

# THESE

présentée par

**Imen BEN CHRAIT**

en vue d'obtenir le grade de

**Docteur de l'Université de Lille**

Discipline : Molécules et Matière Condensée

**Développement de réseaux polyuréthane à base d'oligocarbonates dihydroxytéléchéliques partiellement biosourcés**

Soutenance le 23 Novembre 2018 devant le jury d'examen :

Rapporteur	Stéphane CARLOTTI	Professeur – Université de Bordeaux INP
Rapporteur	Fabrice BUREL	Professeur – INSA de Rouen
Examinatrice	Françoise MECHIN	Chargée de recherche CNRS – INSA de Lyon
Directeur de thèse	Patrice WOISEL	Professeur – ENSCL
Co-directeur de thèse	Philippe ZINCK	Professeur – Université de Lille
Co-encadrant	René SAINT-LOUP	Responsable Chimie des Polymères - Roquette

## Laboratoires d'accueil

Université des Sciences et Technologie de Lille  
Unité Matériaux Et Transformation, UMR 8207  
Unité de Catalyse et Chimie de Solide, UMR 8181  
Ecole Doctorale Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement



# *Remerciements*

Les recherches qui font l'objet de ce mémoire ont été réalisées sur trois sites : au sein d'IFMAS (Institut Français des Matériaux Agro-Sourcés), de l'UMET (Unité Matériaux Et Transformation) dans l'équipe ISP (Ingénierie des Systèmes Polymères) et de l'UCCS (Unité de Catalyse et Chimie de Solide) dans l'équipe CASECO (Catalyse et synthèse éco-compatible) de l'Université de Lille.

Durant ces trois années de thèse passées très majoritairement à IFMAS (deux ans et demi à IFMAS et six mois entre l'UMET et l'UCCS), j'ai eu la chance de rencontrer et de travailler avec un certain nombre de personnes qui ont rendu mon quotidien particulièrement agréable à vivre. Je tiens donc à remercier toutes ces personnes qui m'ont permis, de près ou de loin, de mener à bien ce projet.

Tout d'abord je remercie Jean-Marc Corpart, Antonio Mollina, François Ténégal, Dominique Marie et Anne-Valentine Duffrene et de m'avoir accueillie au sein d'IFMAS durant ces trois années de thèse.

Je tiens également à remercier les membres de mon jury de thèse : Stéphane Carlotti et Fabrice Burel de l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant d'en être les rapporteurs ainsi qu'à Françoise Méchin pour avoir accepté d'en être l'examinatrice.

Je voudrais ensuite exprimer toute ma reconnaissance à l'égard de mes directeur et co-directeur de thèse, respectivement Patrice Woisel et Philippe Zinck ainsi qu'à mes encadrants industriels René Saint-Loup mais aussi Thierry Delauney (qui a dû quitter le projet suite à la fermeture d'IFMAS) pour leur écoute, leur disponibilité et leurs conseils toujours très avisés. Travailler à vos côtés a été un réel plaisir, j'ai énormément appris grâce à vous. Patrice, merci sincèrement pour le temps que tu m'as accordé, même si parfois ça n'a pas été très évident, pour toute l'aide que tu m'as apporté tout au long de ce travail mais aussi pour ta générosité et ta compréhension. Philippe, je te remercie pour ta disponibilité et ton écoute durant ces trois années, pour tes conseils mais aussi pour toutes nos discussions pour tenter d'interpréter certains résultats. Merci d'avoir pris le temps de m'aider à mettre en place un nouveau montage de polycondensation dans les laboratoires du C3. René, merci de m'avoir fait confiance et d'avoir toujours su trouver les bons mots pour m'encourager. Merci pour ta présence et ton encadrement formateur ainsi que pour toute l'aide que tu m'as apporté et qui a été nécessaire à l'accomplissement de cette thèse.

Merci à Anne-Valentine Duffrene et Dominique Mary qui ont toujours fait leur maximum pour que ma thèse se passe dans les meilleures conditions, surtout à la fin de l'IFMAS, mais également pour leur gentillesse et leur bienveillance.

Je tiens également à remercier toutes les personnes qui m'ont aidé à faire certaines expériences en particulier Nicolas Copin et Marion Rousselle. Nicolas, merci de t'être investi dans toutes les manips (surtout en DMA), d'avoir à chaque fois pris le temps de tout mettre en œuvre pour que tout se déroule dans les meilleures conditions. Merci infiniment à Johan Hachani pour toutes les analyses MALDI à l'université d'Artois. Merci à Hélène Amédéo et Grégory Kazubeck pour leur aide précieuse sur des manips à Roquette. Merci à Valérie Gaucher pour les observations AFM et d'avoir pris le temps d'interpréter certains résultats avec moi. Merci également à Grégory Stoclet pour sa disponibilité ainsi que son aide en diffraction et ses conseils en DSC. Merci à Aurélie Malfait d'avoir pris le temps de passer mes échantillons en SEC. Je remercie toutes les autres personnes de l'UMET, en particulier, Frédéric Cazaux, Adeline Marin, Stéphanie Degoutin et David Fournier.

Je souhaite maintenant remercier l'ensemble des personnes d'IFMAS, doctorants, post-doctorants et permanents pour tous les bons moments passés : Adrien, Corentin, Valentin, Théodore, Julie, Andy, Khaled, Sarah, David, Aymeric Lepronier, Charlotte Duval, Florian, Cécile, Chi, Adélina, Chloé, Charlotte Lemesle, Aymeric Champion, Pierre, Kalim, Clément, Amani, Mathilde et bien sûr Nazim. Andy alias « Poup's » ou « le meilleur co-labo ever » comme tu dis, je n'oublierais pas tous les « coucou » et les « AYP » cachés sous ma tasse de café, dans mes chaussures de sécurité ou encore entre les pages de mon cahier de laboratoire. Je me souviendrais aussi de ton enceinte en carton dans les vrais sens du terme, qui a permis d'ambiancer le labo 9. Je remercie également Sarah Moumen, ma copine, pour tous les bons moments passés ensemble à IFMAS et en dehors. Merci à Domenico, mon copain du RU, pour ces fous rires qu'on a eu et désolée pour tous les grains de semoules projetés dans ton assiette. Merci à Aurore et merci à Axel pour sa bonne humeur quotidienne.

J'aimerais aussi remercier les personnes dans mes bureaux au C6 et au C3 : Marie, Florine, Marco, Sami, Franck, Kifah et Petar.

Ces remerciements ne seraient pas complets si je ne mentionnais pas ma famille qui a été un vrai soutien pendant ces trois années, dans les bons comme dans les mauvais moments. Je les remercie

de m'avoir toujours soutenue et laissé la possibilité de suivre les chemins que je voulais emprunter. Un énorme merci à mon père qui s'est toujours surpassé pour nous et sans qui je ne serais probablement pas arrivée où j'en suis aujourd'hui. Merci à ma mère, ma confidente qui a toujours été à mon écoute et qui m'a toujours soutenue et poussé vers l'avant. Je n'oublie bien évidemment pas mes frères Bilel et Youssef que je remercie infiniment d'avoir été là pour moi. Une pensée et un grand merci à ma grand-mère qui a toujours veillé sur moi et qui m'a toujours guidé et soutenu dans toutes mes décisions. Merci à Nazim pour sa bonne humeur en toute circonstance ainsi que d'avoir répondu présent et trouvé les bons mots quand il le fallait.



# TABLE DES MATIERES

---

<b>REMERCIEMENTS</b> .....	<b>I</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I</b> .....	<b>5</b>
<b>ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b> .....	<b>5</b>
I.1. LES POLYURETHANES .....	7
I.1.1. Introduction .....	7
I.1.2. Histoire et développement des polyuréthanes .....	9
I.1.3. Secteurs d'activité et marché des polyuréthanes .....	9
I.1.4. Synthèse des polyuréthanes.....	11
I.1.5. Précurseurs pour la synthèse des polyuréthanes.....	13
I.1.6. Autres réactions possibles de l'isocyanate .....	18
I.1.7. Microstructure des polyuréthanes .....	20
I.1.8. Relations structure-propriétés.....	22
I.1.9. Conclusion.....	30
I.2. LES POLYCARBONATES D'ISOSORBIDE .....	31
I.2.1. Introduction et contexte historique des polycarbonates .....	31
I.2.2. L'isosorbide : généralités et propriétés .....	34
I.2.3. Les procédés phosgène pour la synthèse des polycarbonates d'isosorbide .....	36
I.2.4. Les procédés sans phosgène pour la synthèse des polycarbonates d'isosorbide .....	38
I.2.5. Conclusion.....	50
<b>CHAPITRE II</b> .....	<b>51</b>
<b>MATERIELS ET METHODES</b> .....	<b>51</b>
II.1. MATERIAUX .....	53
II.1.1. Réactifs pour la synthèse des oligocarbonates dihydroxytéléchéliques .....	53
II.1.2. Réactifs pour la synthèse des polyuréthanes.....	53
II.2. TECHNIQUES D'ANALYSE.....	54
II.2.1. Analyses structurales .....	54
II.2.2. La chromatographie en phase gazeuse .....	56
II.2.3. Analyses thermiques.....	57
II.2.4. Propriétés viscoélastiques .....	58
II.2.5. Mesure des épaisseurs des revêtements .....	63
II.2.6. Le brillancemètre micro-gloss.....	63
II.2.7. Le L. a. b.....	63

II.2.8. Résistance aux solvants des revêtements (méthode par taches).....	64
II.3. MISE EN ŒUVRE ET CARACTERISATION DES POLYMERES .....	65
II.3.1. Synthèse des oligocarbonates par réaction de transcarbonatation .....	65
II.3.2. Synthèse des polyuréthanes et application des revêtements .....	72
<b>CHAPITRE III .....</b>	<b>79</b>
<b>SYNTHESE ET CARACTERISATION DES OLIGOCARBONATES</b>	
<b>DIHYDROXYTELECHELIQUES.....</b>	<b>79</b>
III.1. INTRODUCTION .....	81
III.2. SYNTHESE DES OLIGOCARBONATES DIHYDROXY-TELECHELIQUES.....	82
III.2.1. Masses molaires moyennes des oligocarbonates diols.....	83
III.2.2. Influence du ratio molaire DPC : diols.....	85
III.2.3. Influence de la quantité d'isosorbide .....	86
III.2.3. Influence du catalyseur.....	88
III.2.4. Phénol résiduel.....	91
III.3. MICROSTRUCTURE DES OLIGOCARBONATES DIHYDROXYTELECHELIQUES.....	93
III.3.1. Analyses par RMN .....	93
III.3.2. Nature des extrémités de chaînes et dosage des fonctions hydroxyle terminales.....	95
III.3.3. Analyses MALDI-ToF-MS .....	99
III.4. SYNTHESE DE L'OLIGOCARBONATE DIOL A L'ECHELLE PILOTE .....	101
III.5. RELATIONS STRUCTURE - PROPRIETES .....	104
III.5.1. Influence du taux d'Is et de la structure du co-diol sur les propriétés thermiques .	104
III.5.2. Influence de la quantité d'isosorbide et de la structure du co-diol sur la viscosité	109
III.6. CONCLUSION .....	115
<b>CHAPITRE IV .....</b>	<b>118</b>
<b>SYNTHESE ET CARACTERISATION DE POLYURETHANES RETICULES A BASE</b>	
<b>D'OLIGOCARBONATES DIOLS .....</b>	<b>118</b>
IV.1. INTRODUCTION .....	120
IV.2. SYNTHESE DES POLYURETHANES .....	120
IV.3. CINETIQUE DE LA REACTION DE POLYADDITION PAR INFRAROUGE .....	124
IV.4. PROPRIETES THERMIQUES DES POLYURETHANES .....	126
IV.4.1. Stabilité thermique .....	126
IV.4.2. Analyses calorimétrique différentielle .....	129
IV.5. MICROSTRUCTURE DES FILMS POLYURETHANE.....	132
IV.6. PROPRIETES MECANIQUES DES POLYURETHANES .....	137
IV.6.1. Analyse mécanique dynamique .....	137
IV.6.2. Traction uniaxiale .....	145
IV.6.3. Tests de dureté et d'adhérence.....	151
IV.7. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES REVETEMENTS.....	155

IV.7.1. Taux d'insolubles.....	155
IV.7.2. Taux de gonflement dans l'eau.....	156
IV.7.3. Résistance aux solvants.....	158
IV.7.4. Brilliance.....	159
IV.8. CONCLUSION.....	160
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>162</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>168</b>
ANNEXE A : SPECTRE RMN- <sup>1</sup> H DES OLIGOCARBONATES DIOLS.....	168
ANNEXE B : EVOLUTION DE I <sub>OH</sub> EN FONCTION DE MN DES OLIGOCARBONATES DIOLS.....	170
ANNEXE C : SPECTRE RMN- <sup>1</sup> H ET CHROMATOGRAMME SEC D'UN OLIGOCARBONATE SYNTHETISE A PLUS GRANDE ECHELLE.....	171
ANNEXE D : EVOLUTION DE LA VISCOSITE DES OLIGOCARBONATES DIOLS EN FONCTION DU TAUX DE CISAILLEMENT.....	172
ANNEXES E : EVOLUTION DE LA VISCOSITE DES OLIGOCARBONATES DIOLS EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.....	173
ANNEXE F : SPECTRES INFRAROUGE DES POLYURETHANES.....	174
ANNEXE G : SYNTHESE DES POLYCARBONATES A PARTIR DES BIS(ALKYLE CARBONATES) D'ISOSORBIDE.....	175
<b>LISTE DES FIGURES.....</b>	<b>178</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX.....</b>	<b>181</b>
<b>REFERENCES.....</b>	<b>184</b>



# NOMENCLATURE

---

<b>%mol.</b>	Pourcentage molaire	<b>f</b>	Fonctionnalité
<b>1,4-BD</b>	1,4-butanediol	<b>FTIR</b>	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
<b>1,4-CHDM</b>	1,4-cyclohexanediméthanol	<b>GC-FID</b>	Chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme
<b>1,6-HD</b>	1,6-hexanediol	<b>Gly</b>	Glycérol
<b>1,3-PD</b>	1,3-propnediol	<b>H<sub>12</sub>MDI</b>	4,4'-dicyclohexylméthane diisocyanate
<b>1,5-PD</b>	1,5-pentanediol	<b>HDI</b>	Hexaméthylène diisocyanate
<b>AFM</b>	Microscopie à force atomique	<b>I</b>	Intégrale
<b>ATG</b>	Analyse thermogravimétrique	<b>I<sub>c</sub></b>	Indice caractéristique
<b>ATR</b>	Réflectance totale atténuée	<b>I<sub>OH</sub></b>	Indice hydroxyl
<b>bc</b>	Bouts de chaînes	<b>IPDI</b>	Isophorone diisocyanate
<b>BPA</b>	Bisphénol A	<b>IR</b>	Infrarouge
<b>BPCIS</b>	Bisphényl carbonate d'isosorbide	<b>Is</b>	Isosorbide
<b>C<sub>1,6</sub>-HD</b>	Conversion molaire du 1,6-HD	<b>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	Carbonate de potassium
<b>CDCl<sub>3</sub></b>	Chloroforme	<b>KAcac</b>	Acétylacétonate de potassium
<b>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>	Dichlorométhane	<b>KOH</b>	Hydroxyde de potassium
<b>CH<sub>3</sub>(COO)<sub>2</sub>Mg</b>	Acétate de magnésium	<b>L<sub>0</sub></b>	Longueur initiale de l'éprouvette
<b>.4H<sub>2</sub>O</b>	tétrahydrate	<b>l<sub>0</sub></b>	Largeur initiale de l'éprouvette
<b>CO<sub>2</sub></b>	Dioxyde de carbone	<b>LaAcac<sub>3</sub></b>	Acétylacétonate de lanthane
<b>C<sub>phénol</sub></b>	Concentration de phénol	<b>LiAcac</b>	Acétylacétonate de lithium
<b>Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	Carbonate de césium	<b>Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	Carbonate de lithium
<b>d</b>	Densité	<b>LiOH</b>	Hydroxyde de lithium
<b>DA</b>	Diol aliphatique	<b>m</b>	Masse
<b>DBDI</b>	4,4'-dibenzyl-diisocyanate	<b>MD</b>	Macrodiol
<b>DBDTL</b>	Dilaurate de dibutylétain	<b>MDI</b>	Diisocyanate de diphenyl méthylène
<b>DMA</b>	Analyse mécanique dynamique	<b>m<sub>f</sub></b>	Masse finale
<b>DMC</b>	Diméthyl carbonate	<b>M<sub>gonflé</sub></b>	Masse de l'échantillon gonflé
<b>DSC</b>	Analyse enthalpique différentielle	<b>m<sub>i</sub></b>	Masse initiale
<b>DPC</b>	Diphényl carbonate	<b>M<sub>n</sub></b>	Masse molaire moyenne en nombre
<b>e<sub>0</sub></b>	Epaisseur de l'éprouvette	<b>M<sub>R</sub></b>	Masse entre nœuds de réticulation
<b>E'</b>	Module de conservation	<b>m<sub>sec</sub></b>	Masse de l'échantillon sec
<b>E''</b>	Module de perte	<b>M<sub>w</sub></b>	Masse molaire moyenne en masse
<b>E'<sub>c</sub></b>	Module au plateau caoutchoutique	<b>n</b>	Nombre de moles
<b>EG</b>	Ethylène glycol	<b>NaAcac</b>	Acétylacétonate de sodium
<b>EI</b>	Etalon interne	<b>NPG</b>	Néopentylglycol
<b>F</b>	Force		

<b>OIsDC</b>	Oligo(Isosorbide-co-diol)carbonate	<b>T<sub>γ</sub></b>	Température de relaxation gamma
<b>P<sub>atm</sub></b>	Pression atmosphérique	<b>Tanδ</b>	Facteur de perte
<b>PC</b>	Polycarbonate	<b>T<sub>c</sub></b>	Température de cristallisation
<b>PCD</b>	Polycarbonate diol	<b>T<sub>dégradation</sub></b>	Température de dégradation
<b>PCI</b>	Polycarbonate d'isosorbide	<b>T<sub>f</sub></b>	Température de fusion
<b>PCL</b>	Polycaprolactone	<b>T<sub>g</sub></b>	Température de transition vitreuse
<b>PEA</b>	Polyéthylène adipate	<b>THF</b>	Tétrahydrofurane
<b>P<sub>EI</sub></b>	Masse pesée de l'étalon interne	<b>Ti(OBu)<sub>4</sub></b>	Terbutoxyde de titane
<b>PS</b>	Polystyrène	<b>TPh</b>	Triphosgène
<b>PTMG</b>	Polytétraméthylène glycol	<b>TPU</b>	Polyuréthane linéaire
<b>PU</b>	Polyuréthane	<b>UV</b>	Ultraviolet
<b>PUR</b>	Polyuréthane réticulé	<b>WAXS</b>	Diffusion des rayons X à grand angle
<b>Q</b>	Taux de gonflement	<b>η</b>	Viscosité dynamique
<b>R</b>	Constante de gaz parfait	<b>τ</b>	Contrainte de cisaillement
<b>RMN</b>	Résonance magnétique nucléaire	<b>γ̇</b>	Taux de cisaillement
<b>RX</b>	Rayons X	<b>ν</b>	Vibration de valence en infrarouge
<b>SAXS</b>	Diffusion des rayons X aux petits angles	<b>δ</b>	Elongation en infrarouge
<b>SEC</b>	Chromatographie d'exclusion stérique	<b>σ</b>	Contrainte
<b>SR</b>	Segment rigide	<b>σ<sub>n</sub></b>	Contrainte nominale
<b>SS</b>	Segment souple	<b>ε</b>	Déformation
<b>T</b>	Température	<b>ε<sub>n</sub></b>	Déformation nominale
<b>T<sub>50%<i>d</i></sub></b>	Température à 50% de dégradation	<b>τ<sub>ins</sub></b>	Taux d'insoluble
<b>T<sub>5%<i>d</i></sub></b>	Température à 5% de dégradation	<b>Đ</b>	Dispersité
<b>T<sub>α</sub></b>	Température de relaxation alpha	<b>ΔC<sub>p</sub></b>	Variation de la capacité calorifique
<b>T<sub>β</sub></b>	Température de relaxation bêta	<b>ΔT<sub>g</sub></b>	Différence entre la fin et le début de la T <sub>g</sub>

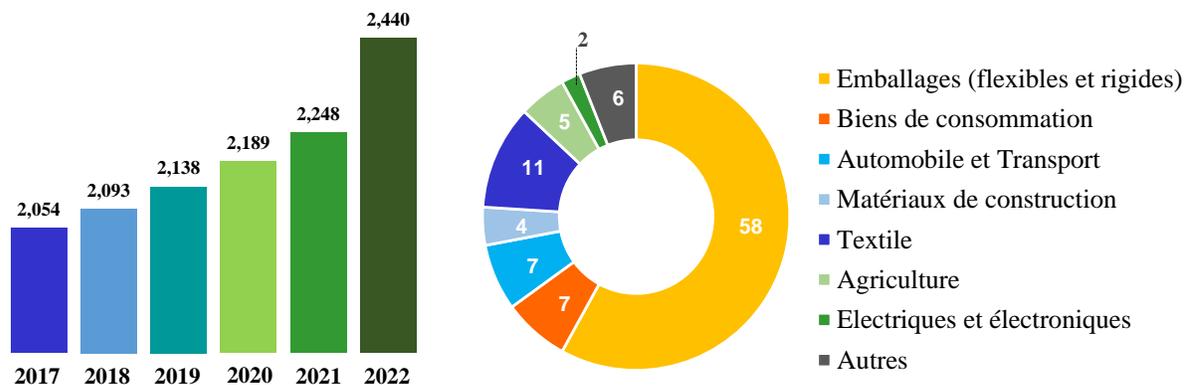
---

# Introduction générale

---

Grâce à leur faible coût et leurs multiples qualités, les plastiques ont envahi notre univers quotidien dans des domaines aussi diversifiés que l’emballage, le bâtiment, le transport, les équipements électriques et électroniques, l’ameublement et le loisir. La hausse de prix du pétrole, la demande croissante de produits responsables et écologiques, l’explosion démographique et la déplétion des matières premières non renouvelables créent une conjoncture propice pour les polymères biosourcés. Par rapport aux plastiques conventionnels pétrosourcés, les plastiques biosourcés ont pour principaux avantages de réduire la dépendance aux ressources fossiles et de réduire les émissions de gaz à effet de serre. Actuellement les plastiques biosourcés ne représentent que moins d’un pourcent des 300 millions de Tonnes de plastiques produits annuellement. Mais avec la demande et l’émergence des matériaux sophistiqués dans diverses applications, le marché des polymères biosourcés connaît une importante croissance.

Selon les dernières données de marché (European-bioplastics.org), les capacités de production mondiale de plastiques biosourcés devraient passer d’environ 2,05 millions de tonnes en 2017 à environ 2,44 millions de tonnes d’ici 2022 (**Figure 1**). Les plastiques biosourcés sont en effet utilisés dans plusieurs secteurs tels que les emballages, l’électronique, l’automobile, l’agriculture ou encore le textile. L’emballage est l’un des plus grands domaines d’application avec une part de près de 60 % du marché total des plastiques biosourcés et ce nombre devrait encore augmenter.



**Figure 1 :** Production globale et secteurs d’activité des plastiques biosourcés

C'est dans ce contexte que l'Institut Français des Matériaux Agro-Sourcés (IFMAS), société privée spécialisée dans la chimie du végétal et les matériaux biosourcés, a été créé en 2012. Labellisé Institut pour la Transition Énergétique (ITE), l'objectif d'IFMAS était de produire et d'utiliser la biomasse en vue d'applications sur le marché industriel. Les activités de recherche d'IFMAS se déclinaient en trois axes : le premier visait à optimiser les bioressources, le second à synthétiser de nouveaux synthons et polymères et le troisième à formuler et à élaborer de nouveaux plastiques biosourcés. Le projet de cette thèse est le fruit d'une collaboration entre IFMAS, la société Roquette, l'Unité Matériaux Et Transformations (UMET) et l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS) de l'Université de Lille Sciences et Technologies.

Les polyuréthanes (PU) occupent aujourd'hui une place importante dans l'industrie des matières plastiques parce qu'ils ont de multiples propriétés telles que leur haute rigidité pour un module donné ainsi que leur bonne résistance à l'abrasion et aux produits chimiques. Ce sont des polymères présents dans plusieurs secteurs tels que les revêtements, les mousses, les semelles de chaussures, les textiles, les adhésifs, etc...<sup>1-3</sup>. Ils sont constitués à partir de segments souples (SS) (macrodiols) et de segments rigides (SR) (isocyanates et allongeurs de chaînes). Les SS les plus utilisés sont les polyesters ou les polyéthers diols mais malgré leurs bonnes propriétés mécaniques, les PU obtenus présentent certains défauts tels que la sensibilité à l'hydrolyse (PU à base de polyesters) ou à la dégradation oxydative (PU à base de polyéthers)<sup>4</sup>. Les polycarbonates diols sont de plus en plus utilisés en tant que SS pour la synthèse de PU. Ils combinent les meilleures caractéristiques des polyesters et des polyéthers. Ceux-ci sont plus résistants à l'hydrolyse que les polyesters et procurent au PU de meilleures propriétés telles qu'une meilleure transparence, une meilleure dureté et des résistances à la traction plus élevées<sup>5,6</sup>.

Le polycarbonate le plus répandu est le polycarbonate de bisphénol A (PC-BPA). Ce dernier a dominé le marché des PC et il est largement utilisé dans les secteurs des emballages alimentaires, des disques compacts, des dispositifs médicaux ou encore dans les équipements de sport<sup>7,8</sup>. Grâce à sa structure aromatique rigide, le BPA procure aux matériaux une excellente stabilité thermique et de bonnes propriétés mécaniques, cependant celui-ci est suspecté d'être un perturbateur endocrinien<sup>9,10</sup>. Remplacer le BPA pour le développement de PC est un défi que les industriels se posent dans le but d'obtenir des nouveaux matériaux avec des propriétés améliorées.

Pour le développement des PU, c'est le poly(hexaméthylène)carbonate diol qui est le plus utilisé en tant que segment souple (par exemple ETERNACOLL<sup>®</sup>)<sup>5,6,11</sup>. Or, il a l'inconvénient d'être très flexible avec une surface sensible aux rayures. Par conséquent, les revêtements ou les peintures en PU obtenus sont rapidement endommagés. Pour résoudre ces problèmes, des polycarbonates diols à base du 1,4-cyclohexanediméthanol (1,4-CHDM) ont été utilisés, apportant ainsi au PU plus de rigidité et une meilleure résistance. Néanmoins, le 1,4-CHDM ne procure pas au PU les propriétés mécaniques suffisantes en termes de dureté et de résistance aux rayures<sup>12</sup>. En effet, malgré sa structure cyclique, le 1,4-CHDM reste tout de même flexible en raison de la présence de ses deux groupements méthylène. L'idée est donc d'utiliser un diol capable d'apporter d'excellentes propriétés à l'oligocarbonate diol et par conséquent aux PU. Le 1,4 : 3,6-dihydro-D-glucitol, également appelé isosorbide (Is), est un monomère diol biosourcé bicyclique dérivé de glucose. C'est le candidat approprié pour, d'une part remplacer le BPA, et d'autre part apporter les propriétés souhaitées aux PU. En effet, l'Is améliore non seulement les propriétés mécaniques du polymère (dureté, résistances aux rayures et à l'abrasion), mais engendre également de très bonnes propriétés optiques (résistance aux UV, excellente transparence et brillance).

Un homopolycarbonate à base d'Is peut être synthétisé par polycondensation à l'état fondu avec l'utilisation du diphenyle carbonate (DPC) comme source carbonate au lieu du phosgène nocif<sup>13-16</sup>. Cependant, les homopolycarbonates à base d'isosorbide ont tendance à avoir de très faibles masses molaires à cause de leur viscosité élevée à l'état fondu due à la structure bicyclique rigide de l'isosorbide. Les matériaux sont très difficiles à mettre en forme, ils sont très fragiles et cassants. Ainsi, l'incorporation d'un co-diol permet d'obtenir des copolycarbonates plus souples avec des propriétés mécaniques améliorées (résistance au choc)<sup>17,18</sup>. Parmi ceux-ci, nous pouvons évoquer le copolycarbonate à base d'isosorbide et du 1,4-CHDM comme co-diol alicyclique commercialisé par Mitsubishi, il s'agit du DURABIO<sup>19</sup>. Il a été démontré que l'incorporation du 1,4-CHDM augmentait la ductilité du polymère, la dureté et la résistance à la traction. Mitsubishi a également développé et commercialisé le BENEBIOL, c'est un oligo(isosorbide-co-diol)carbonate dihydroxytélechélique obtenu par transcarbonatation du DPC, de l'isosorbide et du 1,6-hexanediol ou 1,4-butanediol comme comonomères diols<sup>20</sup>.

Le nombre très faible de brevets et d'études sur les PU à base de polycarbonates et surtout à base de polycarbonate d'isosorbide ainsi que l'intérêt de Roquette pour les polycarbonates à base d'isosorbide ont mené à ce projet de thèse qui a pour premier objectif de synthétiser des

oligo(isosorbide-*co*-diol)carbonates dihydroxytélchéliques en faisant varier notamment la nature du second diol. Le second objectif est de développer des revêtements en polyuréthane à partir des oligocarbonates diols précédemment préparés.

Ce manuscrit s'articule en quatre chapitres. Le premier sera d'abord consacré à l'état de l'art et portera dans un premier temps sur les polyuréthanes, à savoir leurs modes de synthèse, les matières premières utilisées et leur morphologie. Ensuite, nous mettrons en évidence les relations structure-propriétés : i) l'influence du macrodiol qui représente le segment souple, ii) l'influence du segment rigide (isocyanate et allongeur de chaînes) et iii) l'influence du ratio segment rigide / segment souple. La seconde partie de chapitre bibliographique portera sur les polycarbonates d'isosorbide : i) leur histoire et leur développement, ii) les procédés de synthèses et iii) l'étude des relations structure-propriétés en particulier l'impact des ratios des monomères (isosorbide / *co*-diol) et la nature chimique du second diol.

Les matériaux et les techniques expérimentales utilisés tout au long de cette étude seront présentés dans un second chapitre.

Un troisième chapitre aura pour objectifs l'étude des poly(isosorbide-*co*-diol)carbonates dihydroxytélchéliques, tout d'abord leur synthèse et l'analyse de leur microstructure, à savoir, les masses molaires moyennes, les dispersités en masse molaires, l'enchaînement des motifs de répétition et surtout la détermination et la quantification des extrémités de chaînes. Nous nous intéresserons ensuite à l'influence de la structure de l'oligocarbonate sur ses propriétés thermiques et mécaniques.

Ce travail permettra entre autres de sélectionner les formulations d'intérêt pour le développement des revêtements en polyuréthanes. Cette étude sera l'objectif du quatrième chapitre, qui aura pour objectif la compréhension des corrélations entre la morphologie et les propriétés thermiques, mécaniques et thermomécaniques des polyuréthanes obtenus : i) influence de la structure de l'oligocarbonate et ii) influence de la structure de l'isocyanate

Enfin, les principaux résultats seront synthétisés dans une dernière partie où seront présentées les conclusions de ce travail ainsi que les perspectives associées.

# CHAPITRE I

---

## *Etude bibliographique*

---

I.1. LES POLYURETHANES .....	7
I.1.1. Introduction .....	7
I.1.2. Histoire et développement des polyuréthanes .....	9
I.1.3. Secteurs d'activité et marché des polyuréthanes .....	9
I.1.4. Synthèse des polyuréthanes .....	11
I.1.5. Précurseurs pour la synthèse des polyuréthanes .....	13
I.1.5.1. Les isocyanates .....	13
I.1.5.2. Les macrodiols .....	14
I.1.5.3. Les allongeurs de chaînes .....	16
I.1.5.4. Les catalyseurs .....	17
I.1.5.5. Les additifs.....	18
I.1.6. Autres réactions possibles de l'isocyanate .....	18
I.1.7. Microstructure des polyuréthanes .....	20
I.1.8. Relations structure-propriétés .....	22
I.1.8.1. Influence de la structure du segment souple .....	22
I.1.8.2. Influence de la structure du segment rigide .....	26
I.1.8.3. Influence de l'allongeur de chaînes.....	28
I.1.8.4. Influence du ratio segment rigide / segment souple .....	29
I.1.9. Conclusion .....	30
I.2. LES POLYCARBONATES D'ISOSORBIDE .....	31
I.2.1. Introduction et contexte historique des polycarbonates .....	31
I.2.2. L'isosorbide : généralités et propriétés .....	34
I.2.3. Les procédés phosgène pour la synthèse des polycarbonates d'isosorbide.....	36
I.2.4. Les procédés sans phosgène pour la synthèse des polycarbonates d'isosorbide	38
I.2.4.1. Influence du catalyseur .....	39
I.2.4.2. Influence du ratio molaire ester de carbonate/diols .....	42
I.2.4.3. Influence du co-diol aliphatique .....	43
I.2.4.4. Influence du ratio Isosorbide/co-diol aliphatique .....	47
I.2.5. Conclusion .....	50



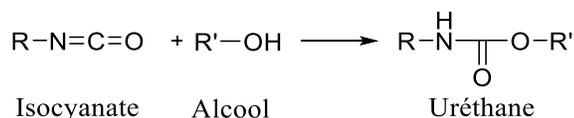
## I.1. LES POLYURETHANES

### I.1.1. Introduction

Les polyuréthanes (PU) occupent une place importante dans l'industrie des matières plastiques parce qu'ils ont de multiples propriétés telles que leur haute rigidité pour un module donné, leur bonne résistance à l'abrasion et aux produits chimiques ainsi que leur très bonnes propriétés mécaniques <sup>1,3,21</sup>. Il est possible de préparer toute une gamme de polymères touchant de nombreux secteurs (revêtements, mousses, semelles de chaussures, textiles, adhésifs, etc...).

Les PU peuvent être linéaires, segmentés (ce sont les thermoplastiques : TPU) ou réticulés (PUR) et outre les segments uréthane, ces polymères contiennent en quantité parfois importante des groupements ester, éther, urée, biuret, allophanate, etc...

Une fonction uréthane est issue de la réaction entre un isocyanate et un alcool (**Figure 2**). Classiquement, l'addition d'un diisocyanate sur un diol conduit à l'allongement linéaire des chaînes polymères et à l'obtention d'un polyuréthane thermoplastique. Dans le cas où la fonctionnalité d'au moins un des deux monomères est strictement supérieure à deux, le produit obtenu est un polymère réticulé. Cette réaction exothermique peut éventuellement être accompagnée d'un dégagement gazeux, par exemple du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) en présence d'humidité. L'utilisation de catalyseurs permet en outre d'accélérer et réguler la réaction et autorise des cycles de fabrication courts et en grandes quantités.

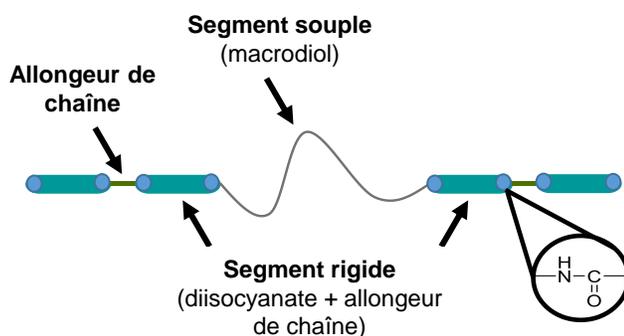


**Figure 2** : Réaction de l'isocyanate avec un alcool

En plus d'un isocyanate et d'un macrodiol, une formulation polyuréthane peut contenir un allongeur de chaînes diol ou un réticulant triol de faibles masses molaires. Le polymère obtenu contient des segments rigides (SR) constitués du diisocyanate et de l'allongeur de chaîne et des segments souples (SS) constitués du macrodiol (**Figure 3**). Généralement, le segment souple a

une température de transition vitreuse très faible (bien inférieure à la température ambiante) tandis que le segment rigide a une température de transition vitreuse élevée (bien au-delà de l'ambiante).

Dans le cadre des TPU, une séparation de phases peut avoir lieu en raison de l'incompatibilité thermodynamique (différence de polarité et nature chimique) entre les segments rigides et souples. Le degré de séparation de phases et de formation de domaines dépendent (i) de la nature et de la longueur des segments rigides et souples (nature de l'isocyanate, du macrodiol et de l'allongeur de chaînes) et (ii) de la structure chimique du segment souple. Cette séparation de phases est d'autant plus marquée par les fortes interactions inter- ou intramoléculaires entre les groupements -NH- et -CO- des segments rigides qui ont tendance à s'auto-assembler en domaines rigides. Ainsi, le degré de séparation de phases et de formation de domaines dépendra également (i) de la formation de liaisons hydrogène entre les fonctions uréthane, (ii) du procédé de fabrication et (iii) des conditions réactionnelles <sup>22-25</sup>. Par ailleurs, des liaisons hydrogène peuvent se produire entre les SR et les SS (dépendant principalement de la nature chimique des segments) entraînant une pseudo-miscibilité de phases.



**Figure 3 :** Structure de l'unité de répétition d'un TPU

Pour un polyuréthane réticulé à travers l'introduction d'un composé trifonctionnel (réseau), la séparation de phases est moindre, voire évitée <sup>26,27</sup>. En effet, la présence de nœuds de réticulations chimiques limite les mouvements segmentaires et ainsi empêche la mobilité des chaînes.

Des différences très importantes au niveau des propriétés peuvent être obtenues en faisant varier le ratio isocyanate : macrodiol changeant ainsi la fraction segments rigides / segments souples dans le copolymère. Les propriétés mécaniques sont également très influencées par la nature

du segment souple. Ainsi, en variant la formulation, les matériaux obtenus peuvent avoir des propriétés allant des élastomères souples aux caoutchoucs renforcés relativement rigides.

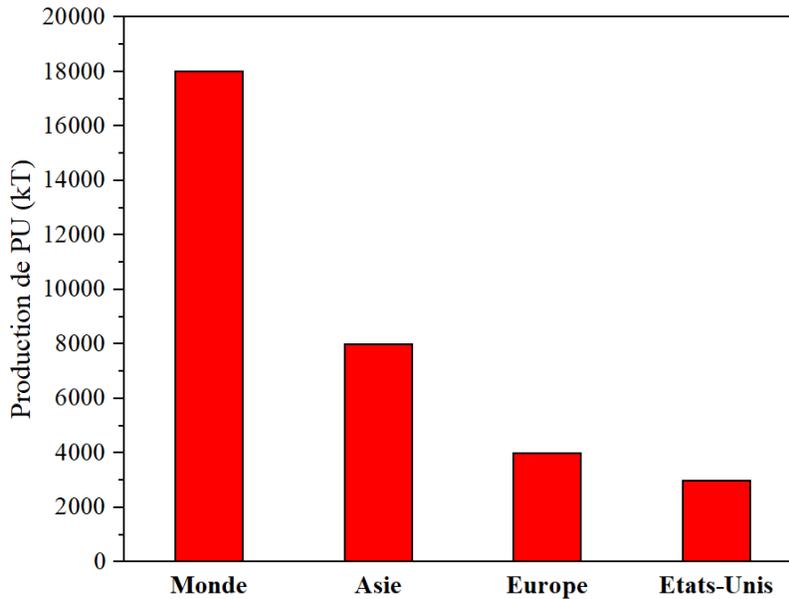
### **I.1.2. Histoire et développement des polyuréthanes**

La première réaction de polyaddition à base de diisocyanate a été décrite par Otto Bayer et ses collaborateurs à I. G. Farben, Allemagne en 1937. Cette découverte a eu lieu suite à de nombreux efforts de recherche pour le développement de matériaux présentant des similarités avec la fibre de polyamide (nylon). Le travail initial consistait à faire réagir un isocyanate avec une diamine pour former des polyurées infusibles mais très hydrophiles. D'autres recherches sur ce sujet ont démontré qu'il était possible d'obtenir des nouveaux matériaux plastiques et fibres avec des propriétés intéressantes suite à une réaction entre un isocyanate aliphatique et du glycérol. Du Pont et ICI ont rapidement observé les propriétés élastiques intéressantes des polyuréthanes. C'est ainsi que la production à l'échelle industrielle des polyuréthanes a commencé en 1940. En 1952, une remarquable amélioration des propriétés élastomères des polyuréthanes a eu lieu lorsque le Diisocyanate de Toluène (TDI) a été commercialisé. Entre 1952 et 1954, Bayer a développé différents polyuréthanes à base de polyesters diols. En 1958, Schollenberger de BF Goodrich développe des élastomères polyuréthanes réticulés. Approximativement à la même période, Du Pont développe la fibre Spandex appelée Lycra, qui est un polyuréthane obtenu à partir du polytétraméthylène glycol (PTMG), du diisocyanate de diphenylméthylène (MDI) et de l'éthylène diamine. Au début de l'année 1960, BF Goodrich produit l'Estane®, Mobay a commercialisé Texin® et Dow a commercialisé Pellethane aux USA. Bayer et BASF ont quant à eux respectivement commercialisé Desmopan® et Elastollan® en Europe. Tous ces matériaux (Estane, Texin, Pellethane, Elstogran, Desmopan et Elastollan) sont des TPU à base de polyester ou de polyéther.

### **I.1.3. Secteurs d'activité et marché des polyuréthanes**

De par leurs multiples propriétés, notamment leurs très bonnes propriétés mécaniques et leur excellente résistance aux produits chimiques, les polyuréthanes occupent une place importante

dans l'industrie des matières plastiques. Comme le montre la **Figure 4**, en 2011, la production mondiale des PU a atteint les 17 565 kT dont environ 4000 kT pour la production européenne. Ceux-ci sont utilisés dans de nombreux domaines sous différentes formes : des mousses rigides ou souples très peu denses, jusqu'à des matières compactes rigides ou souples, en passant par tous les grades de dureté ou de densité (**Figure 5**).



**Figure 4** : Production de polyuréthanes en 2011 par secteur géographique <sup>28</sup>

En 2011, la production européenne est estimée à plus de 1609 kT pour les mousses PU souples et à 1270 kT pour les mousses PU rigides. Dans le segment polyuréthanes non-mousses, la production totale européenne de revêtements était de 593 kT, 381 kT pour les élastomères, 254 kT pour les adhésifs et mastics et 127 kT pour les liants.

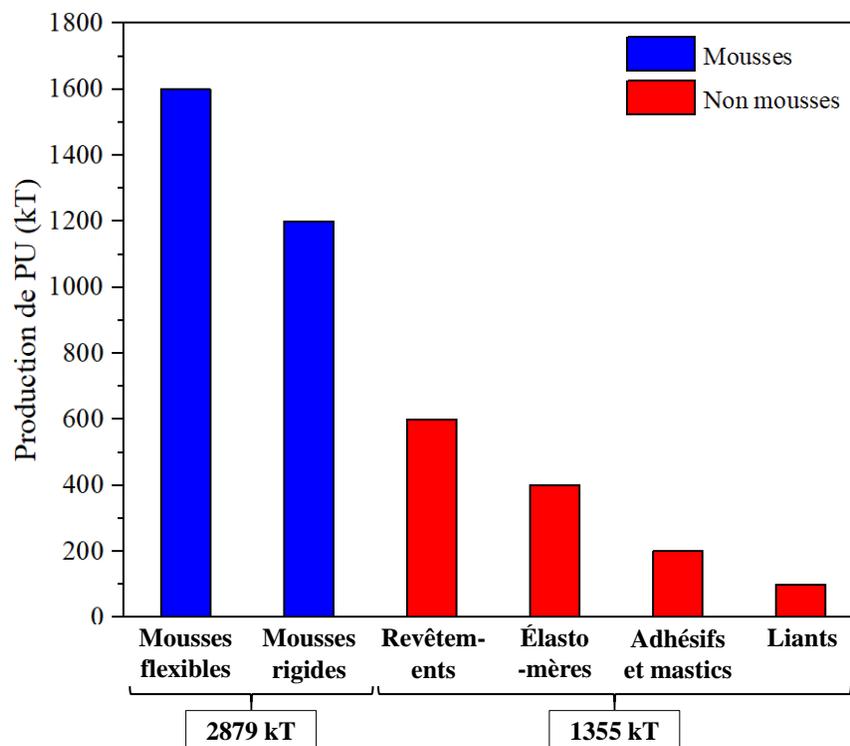
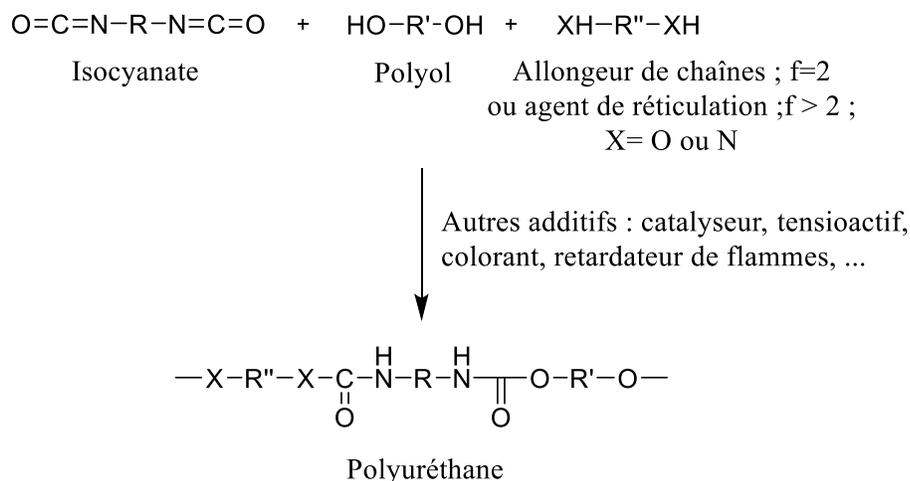


Figure 5 : Production européenne de polyuréthanes en Europe (kT) en 2011 <sup>28</sup>

### I.1.4. Synthèse des polyuréthanes

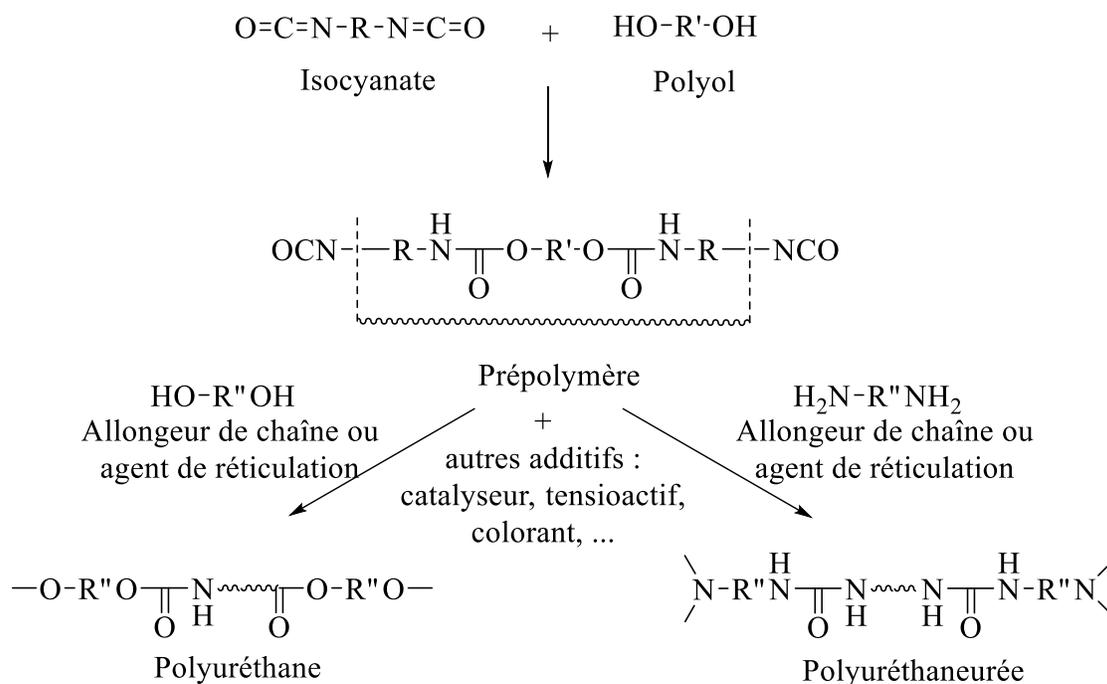
La microstructure des PU et leur comportement mécanique dépendent fortement de la méthode de synthèse utilisée. Les méthodes de synthèse des PU peuvent être différenciées en fonction du milieu de préparation (en masse, en solvant ou dans l'eau) et par le nombre d'étapes (voie de synthèse en une étape ou synthèse d'un pré-polymère). Au cours du procédé en une étape appelée aussi « one-shot », tous les réactifs (macrodiol, diisocyanate et allongeur de chaîne) sont présents au début de la réaction. Il s'agit donc d'un procédé rapide, facile et privilégié par les industriels (**Figure 6**).

Lors du procédé en une étape, la réaction entre l'allongeur de chaîne diol et le diisocyanate est légèrement favorisée produisant ainsi des chaînes mobiles à caractère cristallin.



**Figure 6 :** Synthèse d'un polyuréthane en une étape <sup>29</sup>

Le procédé en deux étapes implique tout d'abord la synthèse d'un pré-polymère à partir d'un polyol et d'un excès de diisocyanate afin de produire un oligo(uréthane) terminé isocyanate (**Figure 7**). Ce pré-polymère a généralement une faible masse molaire et est à l'état liquide visqueux. Au cours de la deuxième étape, celui-ci réagit avec l'allongeur de chaînes de type diol ou diamine produisant ainsi un copolymère multi-bloc de type (AB)<sub>n</sub>.



**Figure 7 :** Synthèse d'un polyuréthane en deux étapes <sup>29</sup>

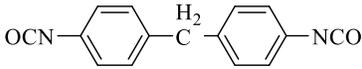
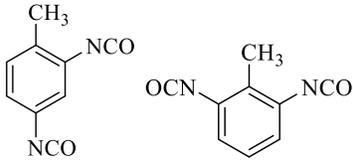
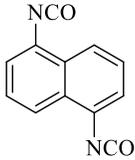
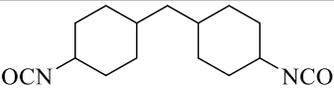
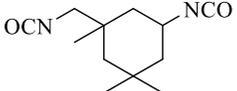
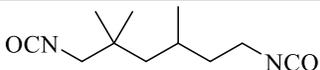
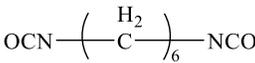
Les PU obtenus par la polyaddition en deux étapes ont une structure plus régulière par rapport à ceux obtenus par la voie en une seule étape. Cela permet notamment d'obtenir des enchaînements SR-SS-SR-SS plus réguliers et peut même minimiser le phénomène de séparation de phases <sup>30</sup>.

## I.1.5. Précurseurs pour la synthèse des polyuréthanes

### I.1.5.1. Les isocyanates

Les isocyanates forment la majeure partie des segments rigides des polyuréthanes. Les isocyanates aliphatiques et aromatiques peuvent être utilisés pour synthétiser des polyuréthanes.

**Tableau 1** : Principaux monomères isocyanates utilisés pour la synthèse de polyuréthanes

	Isocyanate	Symbole	Structure moléculaire
<b>Aromatiques</b>	4,4'-diphényl méthane diisocyanate	MDI	
	2,4- ; 2,6-toluène diisocyanate	TDI	
	1,5-naphtalène diisocyanate	NDI	
	<i>p</i> -phénylène diisocyanate	PPDI	
<b>Cycloaliphatiques</b>	4,4'-dicyclohexylméthane diisocyanate	H <sub>12</sub> MDI	
	Isophorone diisocyanate	IPDI	
<b>Aliphatiques</b>	Triméthyl hexaméthylène diisocyanate	TMDI	
	Hexaméthylène diisocyanate	HDI	

Le **Tableau 1** montre les principaux diisocyanates utilisés. Faire varier l'isocyanate dans la formulation peut avoir un effet sur les propriétés physico-chimiques, thermiques et mécaniques du matériau final <sup>31</sup>.

Par exemple, les isocyanates aliphatiques sont largement plus utilisés pour des applications en revêtements que les isocyanates aromatiques car ces derniers sont instables à la lumière et jaunissent au cours du temps <sup>32-34</sup>. En effet, le HDI permet d'éviter les problèmes d'instabilité à la lumière ou encore de dégradation thermique, comme rencontrés lors de l'utilisation des isocyanates aromatiques <sup>35-37</sup>. En plus d'avoir une grande stabilité à la lumière, les polyuréthanes obtenus à partir des isocyanates aliphatiques possèdent une résistance accrue à l'hydrolyse, à la dégradation thermique, un module d'élasticité plus élevé et une meilleure dureté. Par contre cela peut parfois s'accompagner d'une diminution de l'allongement à la rupture et de la résistance à la traction <sup>38,39</sup>. L'influence de la structure de l'isocyanate sur les propriétés du polyuréthane sera discutée plus tard dans ce chapitre.

### **I.1.5.2. Les macrodiols**

Le choix du macrodiol et de sa masse molaire vont fortement affecter l'état physique du PU. Les principales caractéristiques des macrodiols sont leur masse molaire, le taux de fonctions hydroxyle, leur fonctionnalité et leur viscosité. En effet, les macrodiols vont engendrer les segments souples. Ce sont typiquement des oligomères hydroxytélchéliques : des polyesters diols ou des polyéthers diols, avec des masses molaires comprises entre 500 et 5000 g/mol.

Les segments souples les plus courants sont les polyéthers et les polyesters avec des températures de transitions vitreuse ( $T_g$ ) comprises entre -70 et -30 °C. Les macrodiols les plus utilisés pour la synthèse de PU sont donc :

- les polyéthers diols : polytétrahydrofurane (PTHF ou PTMO) <sup>40-42</sup>, polyéthylène glycol (PEG ou PEO) <sup>43</sup>, polypropylène glycol (PPG) <sup>43</sup> ou des copolymères à blocs PEG-*bloc*-PPG-*bloc*-PEG <sup>44</sup> et PPG-*bloc*-THF <sup>45</sup> ;

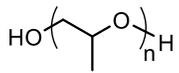
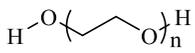
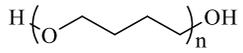
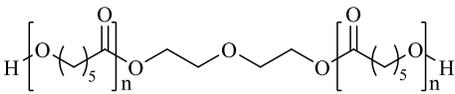
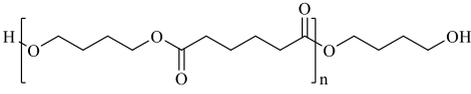
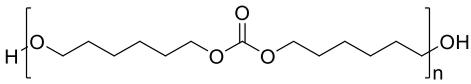
- les polyesters diols : poly(éthylène adipate) (PEA) <sup>23</sup>, poly(butylène adipate) (PBA) <sup>43</sup>, et récemment des polycaprolactones diols (PCL) <sup>46</sup> ;

- et plus récemment, les polycarbonates diols : poly(hexaméthylène carbonate) diol <sup>5</sup> et même le poly(hexaméthylène carbonate-*co*-caprolactone) diol <sup>47</sup>.

Le **Tableau 2** représente la structure de quelques macrodiols.

Les polyuréthanes à base de polyesters ont de très bonnes propriétés mécaniques mais sont sévèrement sensibles à l'hydrolyse des fonctions ester ce qui n'est pas le cas des polyéthers. Par contre, malgré la meilleure résistance de la liaison éther au clivage hydrolytique, les polyuréthanes à base de polyéthers se sont avérés être dans certains cas sujets à une dégradation oxydative, ce qui entraîne une fissuration du matériau polymère lorsqu'il est laissé dans un milieu oxydant pendant des durées prolongées (par exemple en milieu *in vivo* pour des applications médicales) <sup>48</sup>.

**Tableau 2** : Différents polyols utilisés pour la synthèse de polyuréthanes

	Nom	Symbole	M <sub>n</sub> (g/mol)	Structure moléculaire
Polyéthers	Poly(propylène glycol)	PPG	425	
			2000	
	Poly(éthylène glycol)	PEG	400	
600				
			1000	
			2000	
	Poly(tétraméthylène glycol)	PTMG	650 à 2000	
Polyesters	Polycaprolactone diol	PCL	600	
			2000	
	Poly(butylène adipate)	PBAG	1000	
Polycarbo- nates	Poly(hexaméthylène carbonate) diol	PHC	1000	

Le troisième type de macrodiols en tant que segment souple pour le développement de PU sont les polycarbonates. Ces derniers combinent les meilleures caractéristiques des polyesters et des polyéthers, ils sont plus résistants à l'hydrolyse que les polyesters et en plus procurent au

polyuréthane de meilleures propriétés telles qu'une meilleure transparence, une meilleure dureté et des résistances à la traction plus élevées.

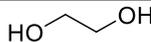
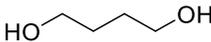
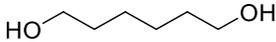
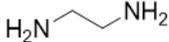
L'influence de la structure chimique du macrodiol sur les propriétés physiques du polyuréthane sera développée plus tard dans ce chapitre.

### I.1.5.3. Les allongeurs de chaînes

Les allongeurs de chaînes sont des composés difonctionnels terminés hydroxyl ou amine avec des faibles masses molaires allant de 40 à 300 g/mol. L'utilisation d'un composé trifonctionnel, appelé durcisseur ou réticulant entraînera la formation d'un réseau. Mais par abus de langage on emploie parfois indifféremment les différents termes (allongeur de chaînes, durcisseur ou réticulant), qu'il s'agisse de TPU ou de PUR. L'allongeur de chaînes réagit avec l'isocyanate pour former les segments rigides, ce qui va favoriser la séparation de phases en créant une certaine cristallinité dans le domaine rigide. Ainsi, la composition du segment rigide du polyuréthane (choix de l'allongeur de chaîne et de l'isocyanate) contrôle les propriétés mécaniques telles que les modules, la dureté en plus des stabilités thermiques et à l'hydrolyse du matériau final.

Les allongeurs de chaînes de type diols les plus utilisés sont l'éthylène glycol, le 1,4-butanediol et le 1,6-hexanediol. Le **Tableau 3** liste quelques allongeurs de chaînes couramment utilisés <sup>49</sup>.

**Tableau 3 :** Différents allongeurs de chaînes utilisés pour la synthèse des polyuréthanes

Nom	Symbole	M <sub>n</sub> (g/mol)	Structure moléculaire
Ethylène glycol	EG	62,07	
1,4-butanediol	1,4-BD	90,1	
1,6-hexanediol	1,6-HD	118,2	
Ethylènediamine	ED	60,1	

### I.1.5.4. Les catalyseurs

Très souvent, le catalyseur est indispensable pour obtenir un matériau dans un temps économiquement viable. De plus la forte réactivité de la liaison isocyanate peut entraîner un certain nombre de réactions secondaires. Ainsi le choix du catalyseur va jouer un rôle important durant la réaction.

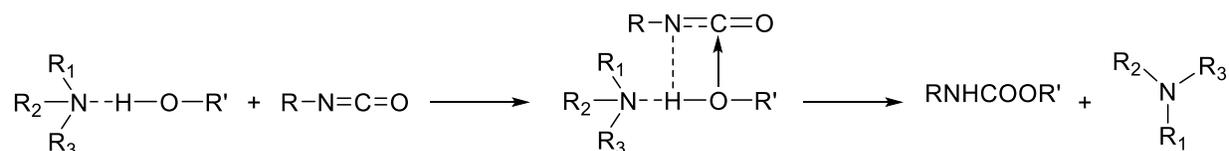
Les catalyseurs les plus utilisés pour la synthèse des polyuréthanes sont des bases et acides de Lewis ou des composés organométalliques <sup>50-52</sup>.

Les amines tertiaires sont les catalyseurs basiques les plus utilisés. Ces composés sont efficaces à la fois pour la réaction isocyanate/alcool et pour la réaction isocyanate/eau. Ils sont donc fréquemment utilisés pour le développement de mousses PU.

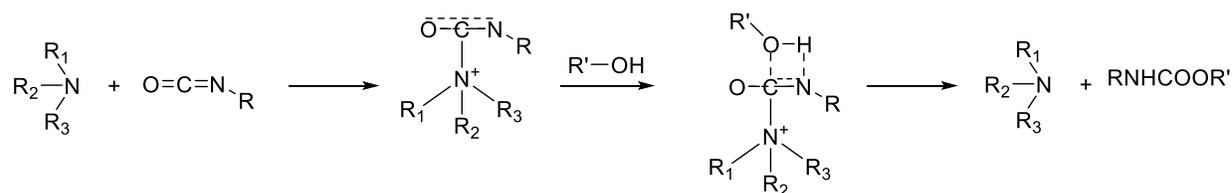
Les catalyseurs de type organométalliques sont utilisés pour favoriser la formation de liaisons uréthane et ainsi éviter le plus possible les réactions secondaires. Les deux catalyseurs organométalliques les plus utilisés sont l'octanoate stanneux et le dilaurate de dibutylétain.

Les **Figure 8**, **Figure 9** et **Figure 10** illustrent les mécanismes d'action d'un catalyseur basique et d'un catalyseur organométallique <sup>53</sup>.

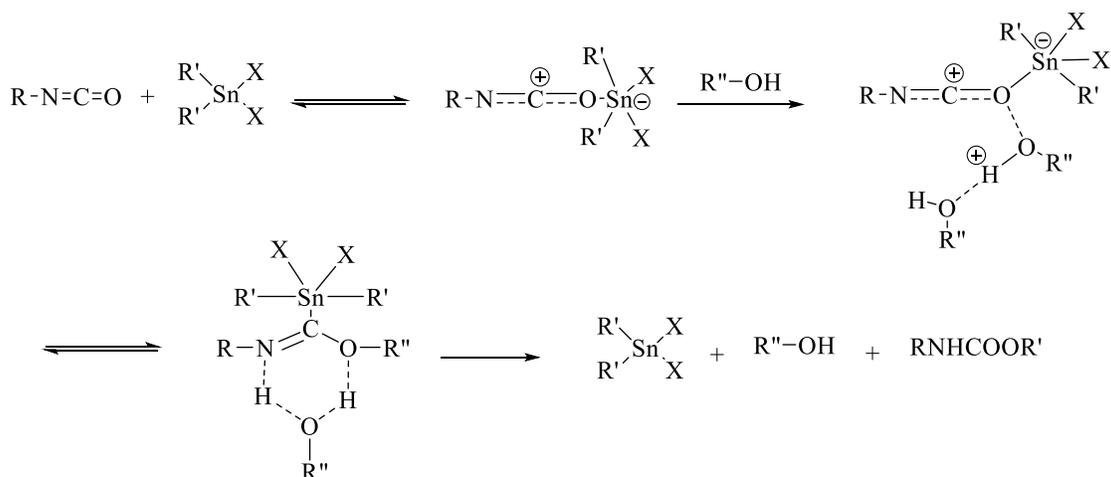
- **Mode d'action des amines (catalyseurs basiques) :**



**Figure 8 :** Activation de l'alcool par une amine <sup>53</sup>



**Figure 9 :** Activation de l'isocyanate par une amine <sup>53</sup>

- **Mode d'action des organométalliques :**

**Figure 10 :** Mécanisme de catalyse de la réaction isocyanate-alcool par le DBDTL <sup>53</sup>

### I.1.5.5. Les additifs

En plus des isocyanates, des polyols et des allongeurs de chaînes, une large gamme de dérivés chimiques peuvent être ajoutés à la formulation de polyuréthanes dans le but de contrôler et/ou modifier les propriétés du polymère final. Par exemple des absorbeurs d'ultraviolets peuvent être ajoutés à la formulation polyuréthane pour diminuer, voire éviter le jaunissement du matériau dû à une oxydation photochimique des liaisons aromatiques. Des agents mouillants ou des promoteurs d'adhérence peuvent également être utilisés pour remédier à des problèmes d'étalement ou de mouillabilité dans le cas de développement de revêtements polyuréthane.

### I.1.6. Autres réactions possibles de l'isocyanate

Les difficultés rencontrées lors de la synthèse des PU proviennent de la grande réactivité des groupements isocyanate. Ces derniers peuvent effectivement donner lieu à un certain nombre de réactions secondaires. La **Figure 11** résume l'ensemble des produits susceptibles d'être obtenus à partir d'isocyanates.

Seules les réactions notées (a) et (b) produisent des polymères linéaires thermoplastiques. Toutes les autres sont des réactions secondaires pouvant dépendre des réactifs et des conditions de synthèse.

Lorsque le groupement isocyanate réagit avec l'hydrogène labile d'une fonction carbamate ou urée déjà formée, on obtient respectivement des allophanates (c) ou des biurets (d). On les rencontre généralement à haute température.

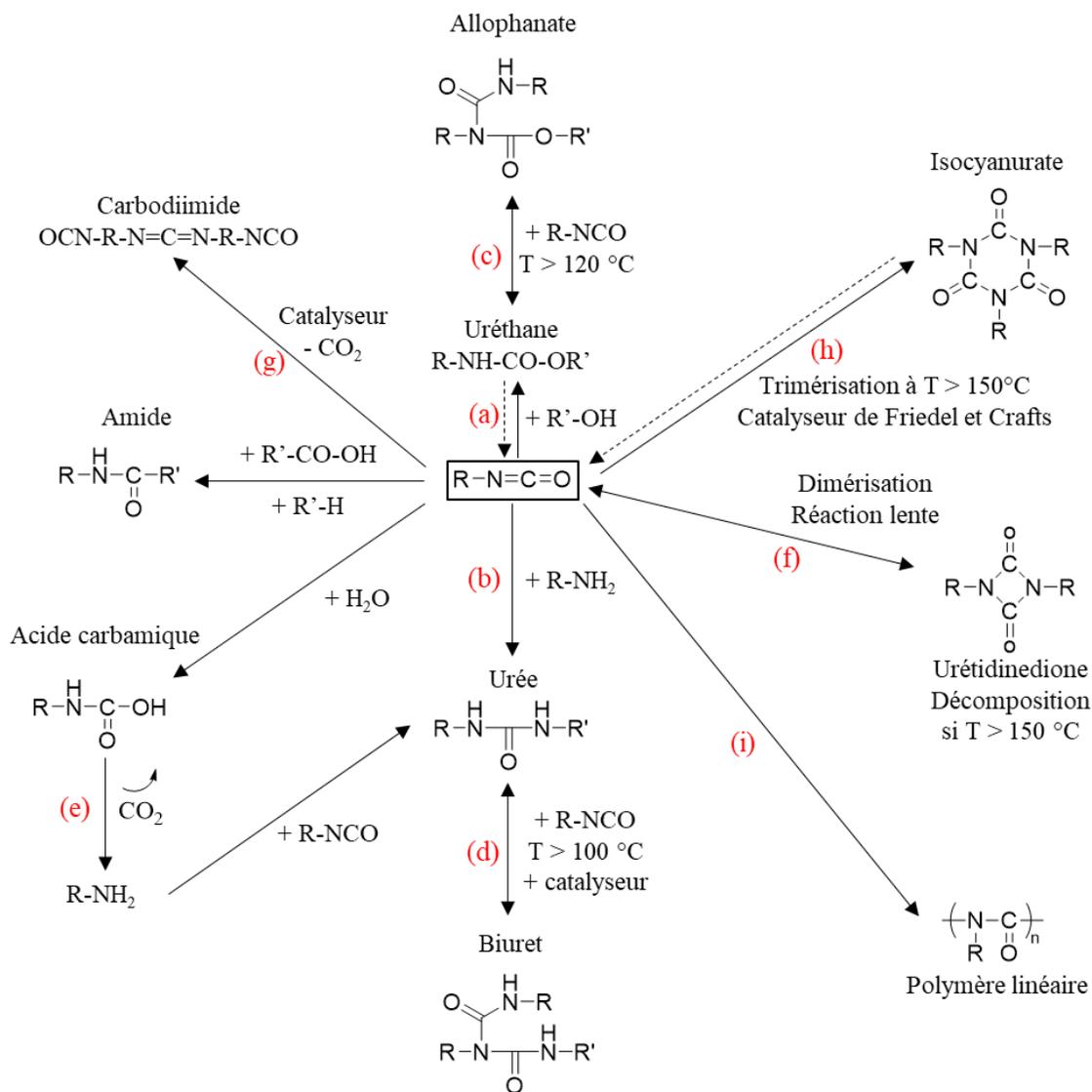


Figure 11 : Schéma de synthèse des réactions possibles sur la fonction isocyanate <sup>2</sup>

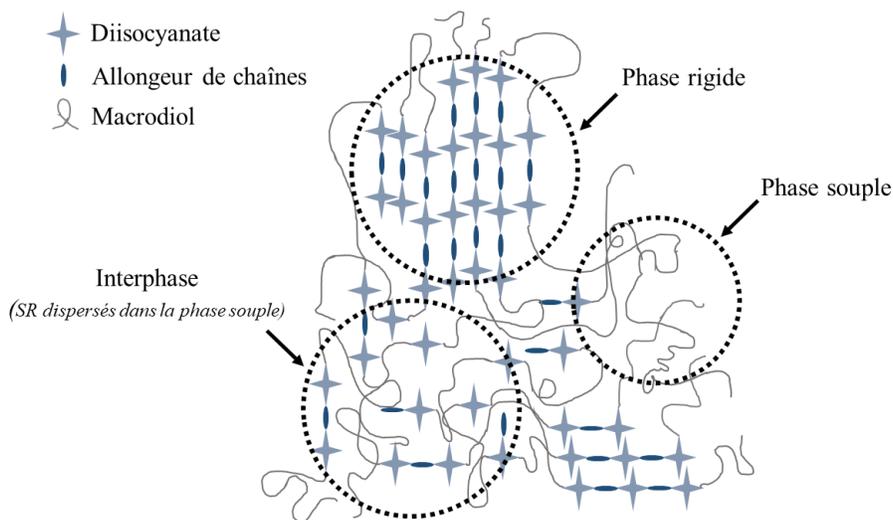
La présence d'eau entraîne la formation d'acide carbonique (e) ; ce produit intermédiaire instable se décompose rapidement en amine et dioxyde de carbone. Les fonctions amine engendrent la formation d'urée puis de biuret. On se retrouve dans les cas (b) et (c) évoqués précédemment. Cette réaction est classiquement employée pour l'obtention de mousses. En effet, le CO<sub>2</sub> agit comme un agent de gonflement.

Les isocyanates ont également la possibilité de réagir entre eux. Ainsi la dimérisation conduit à la formation d'urétidinedione (f). Ce produit se dissocie à partir d'environ 150 °C. À plus hautes températures et en présence de catalyseur, la dimérisation se traduit par l'apparition de carbodiimide (g). L'isocyanurate est quant à lui issu de la réaction de trimérisation de l'isocyanate (h), celui-ci nécessite également une température de réaction élevée. On note enfin la réaction de polymérisation des isocyanates (i).

Ainsi les conditions expérimentales devront par conséquent être choisies avec précaution pour prévenir l'apparition de ces réactions secondaires.

### I.1.7. Microstructure des polyuréthanes

Les polyuréthanes segmentés peuvent être perçus comme des copolymères à blocs avec une alternance de SS et de SR. Les propriétés particulières des PU segmentés reposent sur leur capacité à s'organiser à l'échelle micro- / nanométrique. Ce phénomène appelé microséparation de phases est provoqué par la non miscibilité entre les SS et SR.

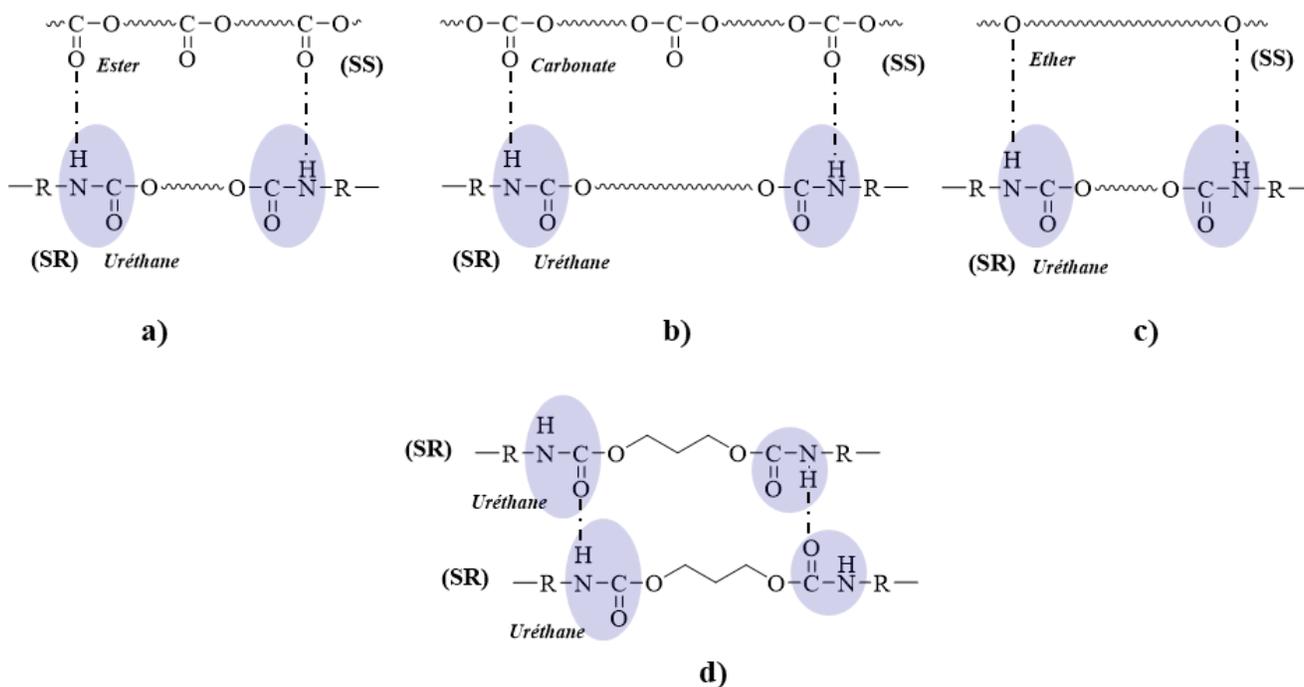


**Figure 12 :** Différents états des segments rigides dans les polyuréthanes segmentés <sup>54</sup>

Les SR ont tendance à s'associer en nodules et créent de ce fait une zone cristalline jouant le rôle de réticulation physique provoquant ainsi une séparation de phases du polymère en régions riches en SR (phase rigide) et d'autres riches en SS (phase souple) <sup>25,26</sup> (**Figure 12**). Deux types de liaisons hydrogène peuvent s'établir (**Figure 13**) :

- entre les groupements donneurs de protons  $-NH-$  de la fonction uréthane et les groupements carbonyle ( $C=O$ ) du macrodiol de type oligoester diol, oligocarbonate diol ou du groupement ( $-O-$ ) pour les oligoéthers diols,
- entre les segments rigides des groupements uréthane, les sites receveurs étant les groupements carbonyle ( $C=O$ ).

Les liaisons hydrogène de type uréthane-uréthane favorisent la séparation des phases tandis que les liaisons hydrogène de type ester-uréthane, carbonate-uréthane ou éther-uréthane favorisent la dispersion des SR dans les domaines souples et ainsi augmentent la miscibilité entre les deux phases. Par exemple l'utilisation d'un macrodiol apolaire tel que le polybutadiène  $\alpha$ ,  $\omega$  dihydroxylé accentue le phénomène de séparation de phases car il est incapable de développer des liaisons hydrogène avec le SR.



**Figure 13 :** Description des liaisons hydrogène entre les (SS) et (SR) **a)** ester-uréthane, **b)** carbonate-uréthane, **c)** éther-uréthane et **d)** uréthane-uréthane

Les PU réticulés par voie chimique (réseaux PU) obtenus à partir de polyols ou d'isocyanates trifonctionnels donnent majoritairement des matériaux homogènes avec une seule phase. En effet, Russo<sup>26</sup> et Oprea<sup>27</sup> ont étudié l'effet de la présence des nœuds de réticulations chimiques sur la séparation de phases. Ces deux auteurs ont observé que l'introduction d'un composé trifonctionnel et ainsi la formation de réticulations chimiques diminuait remarquablement le phénomène de séparation de phases.

Néanmoins, une séparation de phases a été observée par Lagasse dans certains réseaux PU avec une faible densité de réticulation<sup>55</sup>. Le PU était à base d'un polybutadiène diol (fonctionnalité  $\approx 2,3$ ) et comprenait 31 % massique (wt %) de SR à base du 2,4-TDI avec un mélange de 2-éthyl-1,3-hexanediol et le N,N-bis(2-hydroxypropyl)aniline comme allongeurs de chaînes.

## **I.1.8. Relations structure-propriétés**

Les propriétés des PU sont souvent le résultat d'un certain nombre de paramètres liés à leur structure moléculaire. Les paramètres impliqués sont (i) la flexibilité et la masse molaire des segments souples, (ii) la nature des segments ainsi que le rapport des deux types de segments dans le polymère, (iii) le degré de réticulation pour les réseaux et (iv) le type de procédé de synthèse.

### **I.1.8.1. Influence de la structure du segment souple**

Les polyesters et les polyéthers aliphatiques sont couramment utilisés comme segments souples dans les polyuréthanes commerciaux. Ceux-ci ont des températures de transition vitreuse inférieures à la température ambiante. Ce sont des matériaux amorphes et parfois semi-cristallins avec des masses molaires comprises entre 600 et 3000 g/mol. Les segments souples fournissent de la flexibilité au matériau et permettent d'éviter l'utilisation de plastifiants.

Le **Tableau 4** montre l'influence de la masse molaire du macrodiol sur les données contrainte-déformation d'un polyuréthane à base du polyéthylène adipate (PEA), du 4,4'-dibenzoyldiisocyanate (DBDI) et de l'éthylène glycol (EG) comme allongeur de chaînes.

**Tableau 4 :** Influence de la masse molaire du macrodiol sur les données contrainte – déformation d'un PU (PEA : DBDI : EG) <sup>56</sup>

<b>M<sub>w</sub> du polyester (g/mol)</b>	<b>Contrainte à la rupture [MPa]</b>	<b>Elongation à la rupture [%]</b>	<b>Dureté (Shore A)</b>	<b>Module à 300% [MPa]</b>
4000	45	750	74	9
3000	39	670	87	13
2000	34	525	98	19
1000	33	450	99	19.5

En dessous de 2000 g/mol, les PU peuvent devenir très fragiles, tandis qu'au-dessus de cette masse, ils peuvent avoir une tendance à cristalliser. En effet, l'organisation cristalline des SS dépendra de leur longueur, c'est-à-dire de la masse molaire du macrodiol utilisé. Plus elle sera importante, plus elle favorisera la cristallisation de la phase souple.

Les principales conséquences de l'augmentation de la masse molaire des segments souples sont (i) une diminution du module de Young, (ii) une augmentation de l'élongation à la rupture et (iii) une augmentation de la contrainte à la rupture.

Les liaisons éther et ester des domaines souples sont capables de former des liaisons hydrogène avec les groupements uréthane (-NH-CO) des domaines rigides, ce qui peut influencer le degré de séparation de phase. Ainsi, ce dernier est très dépendant du type de segment souple <sup>22,23,56,57</sup>. Les oligoesters diols sont généralement de très bons accepteurs de liaisons hydrogène car la polarité des fonctions ester due aux groupements carbonyle est nettement plus importante que celle des oligoéthers diols. Il y a donc une séparation de phases plus marquée dans les PU à base d'oligoéthers diols. Ce résultat a été observé par Sung et Schneider <sup>58</sup>, Clough et Schneider <sup>25</sup> et par Shibayama <sup>59</sup>. Ainsi, les polyuréthanes à base de polyesters (PU-PEs) sont plus rigides et sont plus résistants que les polyuréthanes à base de polyéthers (PU-PEt) qui eux ont une meilleure aptitude à la déformation et une bonne résistance à l'hydrolyse <sup>29</sup>. Les polyéthers de hautes masses molaires augmentent le phénomène de séparation de phase <sup>22,23,56</sup>. Les polyéthers ont souvent des faibles T<sub>g</sub> et des interactions inter-chaînes plus faibles que les polyesters entraînant ainsi la formation de PU avec des propriétés mécaniques réduites.

Tsai et son équipe ont étudié l'influence de la nature du macrodiol sur les propriétés d'un polyuréthane thermoplastique <sup>60</sup> (**Tableau 5**). Le ratio segment rigide : segment souple (MDI : 1,4-BD : polyol) est maintenu constant à 0,6 : 0,5 : 0,1. Les différents segments souples testés sont : le Poly(tétraméthylène adipate) glycol (PTMAG), le Poly(tétraméthylène éther) glycol (PTMEG), la polycaprolactone diol (PCL) et un polycarbonate diol (PCD). Dans cette étude, il a été démontré que la nature du segment souple, c'est-à-dire la nature du macrodiol, jouait un rôle important sur la transparence et les propriétés thermiques du polyuréthane obtenu. Les analyses DSC et DMA ont démontré que la miscibilité entre les segments rigides et les segments souples augmentait suivant la nature du polyol utilisé.

**Tableau 5** : Effet de la structure du macrodiol sur le polyuréthane (macrodiol/MDI/1,4-BD : 1/6/5) <sup>60</sup>

Diol	M <sub>w</sub> (g/mol)	Module à 100 % [MPa]	Module à 300% [MPa]	Contrainte à rupture en traction (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Dureté (Shore A)
PTMAG	2000	10,4	18,6	56,2	640	97
PTMEG	2000	10,4	16,0	46,7	720	97
PCL	2000	9,9	17,4	52,7	640	97
PCD	2000	22,6	42,1	57,8	400	98

Voici l'ordre de miscibilité en fonction de la structure du polyol : PU(PTMG) < PU(PCL) < PU(PCD). Plus la miscibilité entre les deux segments augmente, plus la transparence du PU augmente. De plus, les PU présentent des meilleures propriétés mécaniques lors de l'utilisation d'un polycarbonate comme segment souple (**Tableau 5**).

Le groupe UBE Industries conçoit et commercialise des PU à base de trois macrodiols (polyesters, polyéthers et polycarbonates) <sup>11</sup>. Les segments rigides sont constitués du 4,4'-MDI et du 1,4-BD. La structure des macrodiols utilisés sont représentés dans le **Tableau 6**.

**Tableau 6 :** Structure des différents composés utilisés pour les formulations PU d'UBE Industries <sup>11</sup>

Composé chimique	Structure
PCD	
Polyester et polycarbonate (UHC)	
Polyéther et polycarbonate (UT)	
PCL	
PTMG	

Pour la synthèse le ratio macrodiol : allongeur de chaînes : diisocyanate est de 1 : 2 : 3. Procédé deux étapes. T= 80°C à P<sub>atm</sub> sous atmosphère d'Argon. Temps de la réaction = 3 à 5h. Obtention de film de 0,2 mm d'épaisseur qui sont séché à 80°C durant 24h.

D'après le **Tableau 7**, nous voyons que les polyuréthanes à base de polycarbonates diol (PU-PCD) présentent de meilleures propriétés mécaniques (une meilleure dureté et des contraintes à 100% et à 200 % de déformation plus élevées) par rapport aux PU-UHC, PU-PCL et PU-PTMG).

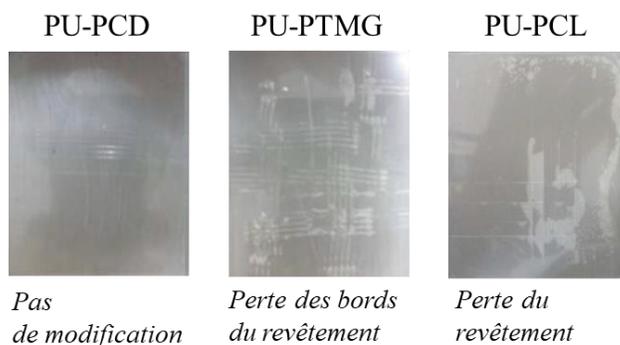
**Tableau 7 :** Propriétés des PU obtenus avec différents macrodiols <sup>11</sup>

Propriétés	PU-PCD	PU-UHC	PU-PCL	PU-PTMG
Dureté (Shore A)	92	81	-	81
Module à 100 % [MPa]	25±1	20±2	15±1	14±1
Module à 200 % [MPa]	35±2	33±3	26±1	22±1
Contrainte à rupture en traction [MPa]	36±3	44±4	47±2	42±3
Allongement à la rupture (%)	235±14	256±147	361±7	382±22

En effet, la liaison carbonate est nettement plus polaire que les liaisons ester et éther, il se forme ainsi plus d'interactions hydrogène entre le SS (PCD) et le SR ce qui entraîne une meilleure miscibilité entre la phase rigide et la phase souple. Ainsi le PU-PCD est plus rigide (dureté plus

élevée) et présente des modules et une contrainte à la rupture en traction plus élevés que ceux des PU-PCL et PU-PTMG. Par ailleurs, la flexibilité des liaisons éther apporte au PU une plus grande élasticité d'où la valeur de l'allongement à la rupture plus importante.

En plus, l'utilisation d'un PCD pour la formulation de revêtements PU permet d'obtenir une meilleure adhérence du revêtement sur le substrat, une meilleure résistance au pelage et au cisaillement (**Figure 14**).



**Figure 14** : Effet de la structure du macrodiol sur un revêtement PU <sup>11</sup>

En effet, les PCD créent plus de liaisons hydrogène avec le substrat métallique qui sont responsables de l'adhérence. Ces liaisons hydrogène s'établissent entre les atomes d'oxygène ou les fonctions hydroxyle présentes à la surface du métal et les fonctions carbonate.

### I.1.8.2. Influence de la structure du segment rigide

Eceiza et son équipe ont étudié l'influence de la nature du diisocyanate sur les propriétés thermiques et mécaniques des PU <sup>38</sup>. Les deux diisocyanates étudiés sont le HDI et le MDI.

Pour un même macrotriol et à des ratios molaires macrotriol : diisocyanate : allongeur de chaîne équivalents, les PU à base de MDI (PU-MDI) présentent une plus grande ductilité, une contrainte à la traction plus importante et un plus faible module d'élasticité que les PU-HDI (**Tableau 8**). Ceci est lié à la différence de morphologie des phases. La contrainte à la traction plus élevée des PU-MDI est due à une séparation de phase moins prononcée. En effet il y a moins de liaisons hydrogène qui se forment entre les SR avec le MDI qu'avec l'HDI, en plus, les SR sont plus dispersés dans la phase souple et ont donc moins tendance à s'agglomérer.

**Tableau 8** : Propriétés mécaniques de PU obtenus avec différents isocyanates <sup>38</sup>

PU	Ratio molaire MT/NCO/BD	Contrainte de traction (MPa)	Allongement (%)	Module d'élasticité (MPa)	Dureté (Shore D)
PU-HDI	1 : 3 : 2	2,90 ± 0,4	260,67 ± 52,43	11 ± 0,72	18,21 ± 0,57
PU-MDI		3,19 ± 0,13	305,33 ± 23,70	2,87 ± 0,18	17,56 ± 0,21

Dans le cas du PU-HDI, la structure hautement cristalline des domaines rigides empêche les SR de se disperser dans la phase souple conduisant à de moins bonnes propriétés mécaniques. La différence au niveau de la microstructure des PU a aussi un effet sur la dureté du matériau. La dureté Shore D des PU-HDI est plus élevée que pour les PU-MDI. En effet, plus la présence de liaisons hydrogène entre les SR est importante, plus la séparation de phases est prononcée, plus le matériau est dur et plus le module d'élasticité est élevé.

Comme discuté dans le paragraphe I.1.7 page 20, la présence de nœuds de réticulations chimiques dans le PU diminue la mobilité des chaînes et donc réduit significativement l'organisation des segments rigides en microdomaines. Ainsi la séparation de phases dans ce type de structure est plus rare.

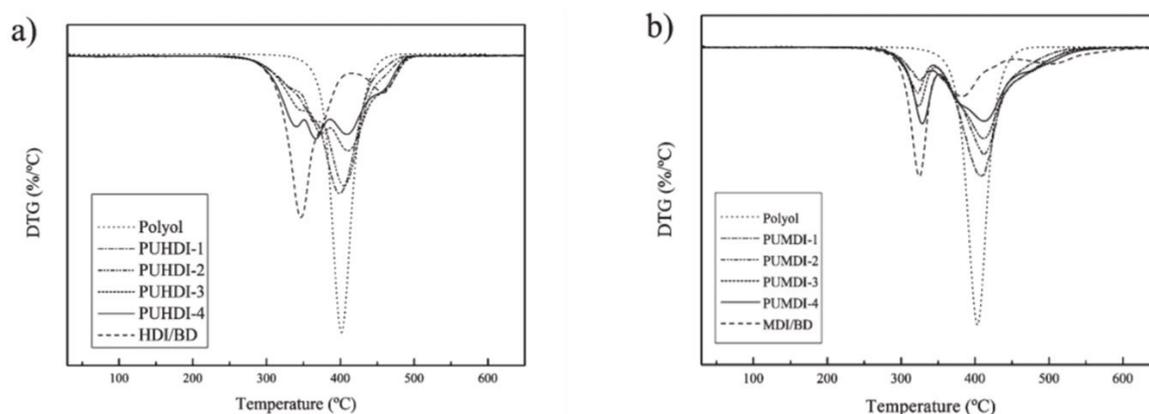
Par ailleurs, l'augmentation de la densité de réticulation, le type de réticulation (physique ou chimique) et l'incorporation de cycles isocyanurate (**Figure 15**) dans le squelette de la chaîne polymère ont un effet positif sur la stabilité thermique des PU.

**Figure 15** : Structure d'un isocyanurate

L'effet de différents isocyanates sur la stabilité thermique d'un élastomère PU a été étudié par Eceiza <sup>38</sup> et Devi <sup>61</sup>. En effet, la stabilité thermique est un facteur important qui permet la détermination des applications finales du PU. Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont

montré que les polyuréthanes avec une plus grande séparation de phases ont de meilleures stabilités thermiques.

La dégradation des PU se déroule en deux voire trois étapes <sup>43,62</sup>. La première étape est due à la décomposition de la liaison uréthane qui entraîne la formation d'isocyanate, d'alcool, d'amine primaire ou secondaire et de dioxyde de carbone. Les deuxième et troisième étapes correspondent à la décomposition thermique du SS (macrodiol). La **Figure 16** présente les différentes étapes de dégradations thermiques de PU-HDI et de PU-MDI.



**Figure 16** : Dérivé de la perte en masse pour **a)** macrodiol pur avec différents PU-HDI et **b)** macrodiol pur avec différents PU-MDI

Nous pouvons observer que les PU-MDI ont une première étape de dégradation entre 260 °C et 345 °C tandis que les PU-HDI commencent à se dégrader entre 270 °C et 370 °C. Ainsi, les PU-HDI présentent une meilleure stabilité thermique (par rapport au PU-MDI) car il y a plus de liaisons hydrogène entre les SR et donc une plus grande séparation de phases.

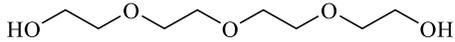
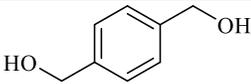
### I.1.8.3. Influence de l'allongeur de chaînes

La structure et la quantité de l'allongeur de chaînes jouent un rôle important sur les propriétés physiques des PU. Des études ont démontré que l'augmentation du taux d'allongeur de chaînes entraînait une diminution du  $\tan\delta$  (max) correspondant à la  $T_\alpha$  <sup>27,63</sup>. Ceci est dû à une séparation de phase plus marquée au niveau de la microstructure du PU où les SR sont moins dispersés dans la phase souple. Par ailleurs, Kébir a comparé l'effet de trois allongeurs de chaînes

différents : 1,6-hexanediol, 1,4-phénylène diméthanol et le tétraéthylène glycol (voir structure dans le **Tableau 9**)<sup>63</sup>.

Il s'est avéré que le PU à base de tétraéthylène glycol présentait les meilleures propriétés, à savoir le module  $E'$  au niveau du plateau caoutchoutique et une température de dégradation les plus élevés. En effet, la polarité des groupements (-O-) permet la formation de liaisons hydrogène entre les SS et les SR et donc une meilleure dispersion des SR dans la phase souple. Le matériau a donc une séparation de phase moins marquée avec le tétraéthylène glycol qu'avec le 1,6-HD et le phénylène diméthanol d'où les meilleures propriétés observées.

**Tableau 9** : Structure des allongeurs de chaînes utilisé pour la synthèse des PU

Allongeur de chaîne	Structure
Tétraéthylène glycol	
Phénylène diméthanol	

#### I.1.8.4. Influence du ratio segment rigide / segment souple

Généralement, la quantité de segments rigides est un paramètre important permettant de contrôler certaines propriétés d'un polyuréthane telles que le module au plateau caoutchoutique, la résistance aux solvants, la dureté, et la résistance à la traction. Lorsque le ratio NCO/OH est élevé, des réticulations chimiques peuvent se former (allophanates) ce qui pourra influencer les propriétés physiques du matériau. Gomez et son équipe ont étudié l'influence du ratio segments rigides/segments souples sur les propriétés mécaniques des polyuréthanes (**Tableau 10**)<sup>6</sup>. Les segments rigides sont le MDI et le 1,4-BD en tant qu'allongeur de chaînes, le segment souple est le poly(hexaméthylène-*co*-pentaméthylène carbonate) diol.

Il a été démontré que les propriétés viscoélastiques sont fortement influencées par la morphologie des micro-domaines. L'augmentation du pourcentage de segments rigides implique une hausse du module de conservation  $E'$ , ainsi qu'un décalage de la  $T_\alpha$  vers les hautes températures. Ceci est également observé par d'autres auteurs<sup>64,65</sup>.

L'augmentation du pourcentage de segments rigides entraîne en fait une augmentation de la longueur moyenne des chaînes des segments rigides et ainsi une augmentation de la taille des

micro-domaines de segments rigides. Ces derniers vont jouer le rôle de nœuds de réticulations physiques améliorant ainsi la rigidité du matériau obtenu, d'où l'augmentation de  $E'$ . La résistance à la traction augmente avec l'augmentation du taux de segments rigides. En effet, la présence de liaisons hydrogène entre les segments rigides et les segments souples augmente leur miscibilité entraînant ainsi une augmentation de la résistance à la traction<sup>66,67</sup>.

**Tableau 10 :** Compositions initiales des polyuréthanes et propriétés mécaniques des matériaux obtenus<sup>6</sup>

PU	Ratio molaire MD/MDI/BD	Contrainte de traction à		Dureté (Shore A)	Contrainte à rupture (MPa)	Allongement (%)
		100 %	200 %			
PU1	1 : 2 : 1	8,4 ± 0,1	14,9 ± 0,3	87	19 ± 2,0	260 ± 36
PU2	1 : 3 : 2	34 ± 1,0	65,7 ± 0,8	91	75 ± 10	222 ± 24
PU3	1 : 5 : 4	37,5 ± 0,9	-	67 Shore D	39 ± 1,0	111 ± 7
PU4	1 : 3 : 2	9,2 ± 0,3	19 ± 1,0	86	50 ± 5,0	401 ± 25
PU5	1 : 6 : 5	24,5 ± 0,5	41,7 ± 0,6	93	46 ± 2,0	232 ± 15
PU5	1 : 9 : 8	38,4 ± 0,3	-	65 Shore D	45 ± 3,0	145 ± 22

*Le MD (Macrodiol) utilisé pour PU1, PU2 et PU3 a une masse molaire égale à 1000 g/mol. Le MD utilisé pour PU4, PU5 et PU6 a une masse molaire égale à 2000 g/mol.*

### I.1.9. Conclusion

Dans cette première partie de l'étude bibliographique nous avons commencé par décrire les aspects généraux des élastomères polyuréthane : (i) leur origine ainsi que leur développement, (ii) les principes et les mécanismes de synthèse (iii) les matières premières utilisés pour leur synthèse et (iv) leur morphologie. Ensuite, nous avons cherché à comprendre les relations structure-propriétés : (i) l'influence du macrodiol qui représente le segment souple, (ii) l'influence du segment rigide (isocyanate et allongeur de chaînes) et (iii) l'influence du ratio segment rigide / segment souple.

Nous avons vu que les PU ont tendance à s'organiser à l'échelle micro- / nanométrique et à former une microséparation de phases provoquée par la non miscibilité entre les SS et SR.

Dans un premier temps nous avons étudié l'effet de la structure du SS. Des études ont démontré que les PU à base de polycarbonates diols présentent de meilleures propriétés mécaniques (une meilleure dureté et des contraintes de déformation plus élevées) par rapport aux PU à base de polyesters diols et de polyéthers diols. Cela est dû aux interactions entre les SR et les SS. En effet, la liaison carbonate est nettement plus polaire que les liaisons ester et éther, il se forme ainsi plus d'interactions hydrogène entre les SS et les SR ce qui entraîne une meilleure miscibilité entre la phase souple et la phase rigide.

Dans un second temps nous avons vu que la structure de l'isocyanate avait une influence sur les propriétés physico-chimiques, thermiques et mécaniques du PU. En effet, les isocyanates aliphatiques évitent les problèmes d'instabilité à la lumière (jaunissement du matériau) comme rencontrés lors de l'utilisation des isocyanates aromatiques. De plus les PU obtenus à partir des isocyanates aliphatiques possèdent une résistance accrue à l'hydrolyse, à la dégradation thermique et possèdent un module d'élasticité plus élevé et une meilleure dureté.

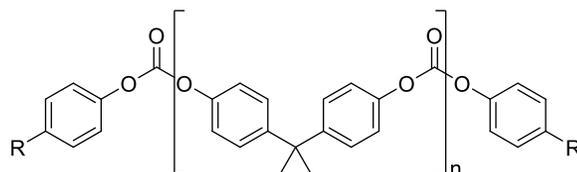
Le ratio SR/SS est lui aussi un paramètre important permettant de contrôler certaines propriétés des PU telles que la résistance aux solvants, la dureté, et la résistance à la traction. L'augmentation de la quantité de SR entraîne une augmentation de la taille des micro-domaines rigides. Cela implique des hausses du module de conservation  $E'$ , de la résistance à la traction et de la dureté. Ces propriétés sont en fait dues à la formation de nœuds de réticulation physiques dispersés dans les SS renforçant ainsi le matériau.

## **I.2. LES POLYCARBONATES D'ISOSORBIDE**

### **I.2.1. Introduction et contexte historique des polycarbonates**

Les polycarbonates (PC) sont, par définition, des polymères qui comportent un groupement carbonate (-O-C(O)-O) au sein de leur unité de répétition. Les PC peuvent être soit de types aliphatiques ou aromatiques<sup>7,68,69</sup>. Ce sont des matériaux plastiques trouvant leur place dans un

large éventail de domaines d'applications, en particulier dans les matériaux de construction et d'emballage, les appareils électroménagers et les composants automobiles, aéronautiques, électriques et électroniques. En effet, les PC se caractérisent par un ensemble de propriétés remarquables : transparence, résistance à la traction, rigidité, ténacité, résistance au choc.



**Figure 17** : Structure chimique d'un polycarbonate de bisphénol A (PC-BPA)

En 1898, Einhorn développe les premiers PC aromatiques par réaction de l'hydroquinone ou du résorcinol avec le phosgène dans la pyridine <sup>70</sup>. Quelques années plus tard, Bischoff a préparé les mêmes polymères par transcarbonatation de diols avec le diphenyl carbonate <sup>71</sup>. Le polymère hydroquinone était cassant, cristallin, insoluble dans la plupart des solvants et avec une température de fusion supérieure à 280 °C, celui de résorcinol était vitreux et cassant avec une température de fusion de l'ordre de 200 °C.

Au début des années 1930, Carothers and Van Natta ont développé la synthèse de polycarbonates aliphatiques à faible masse molaire et basse température de fusion suivant deux approches différentes <sup>72</sup> : (i) une transcarbonatation d'un diol aliphatique avec le diéthyle carbonate, (ii) une polymérisation par ouverture de cycle de carbonates cycliques. Suite à ces travaux, Peterson a développé des films et fibres PC avec des hautes masses molaires et des basses températures de fusion en utilisant le 1,6-hexanediol et le dibutyl carbonate <sup>73</sup>. En 1941, le premier PC utilisé comme revêtement pour des applications fibres ou optiques (CR-39 : carbonate d'allyl diglycol) a été introduit sur le marché par l'entreprise Pittsburgh Plate Glass.

En 1954, Schnell *et al.* <sup>74</sup> ont développé des PC aromatiques linéaires dérivés du bisphénol A avec des hautes masses molaires et hautes températures de fusion. Ces PC aromatiques peuvent être préparés par deux méthodes différentes : une polycondensation interfaciale ou une transcarbonatation en masse en utilisant le diphenyl carbonate (DPC) <sup>75</sup>. Le polycarbonate de bisphénol A (PC-BPA) (**Figure 17**) est un thermoplastique très polyvalent avec des propriétés uniques, y compris la durabilité, la transparence ou encore une température de transition

vitreuse ( $T_g$ ) relativement élevée ( $T_g \sim 150 \text{ }^\circ\text{C}$ ). En 1959, Fox de General Electric (GE) et Bayer AG (Uerdingen, Allemagne) ont commercialisé des PC-BPA. Plus tard en 1960 ce sont les entreprises Mobay Chemical et GE (Indiana) qui commercialisent le PC-BPA.

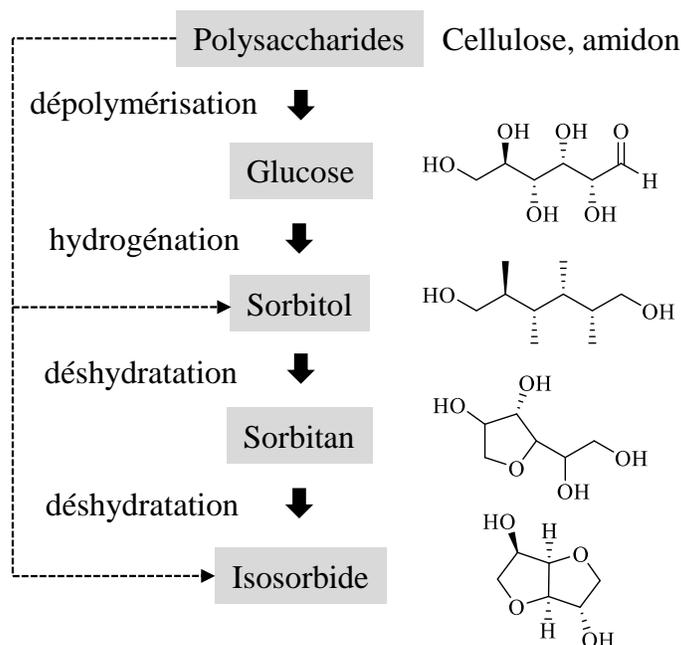
A la fin des années 1980 et au milieu des années 1990, l'optimisation et le contrôle des procédés de fabrication des PC a bien évolué, c'est ainsi que le marché du PC est passé d'une centaine de milliers à des millions de tonnes. L'un des principaux développements a été l'optimisation du procédé de transcarbonatation en masse afin d'éviter l'utilisation de solvant ou de phosgène hautement toxique. Récemment, des recherches ont conduit au nouveau procédé Asahi Kasei permettant de produire un PC-BPA à partir de dioxyde de carbone et de BPA comme matériaux de départ<sup>17,76</sup>.

Plus récemment, les PC aliphatiques ont suscité un intérêt en tant que polymères (bio) dégradables, devenant aux côtés des polyesters, des matériaux de choix pour une large gamme d'applications (emballages, matériaux de constructions,...). La liaison carbonate est elle aussi sensible à une hydrolyse enzymatique mais devrait être plus stable à l'hydrolyse qu'une liaison ester d'un polyester conduisant ainsi à des propriétés mécaniques améliorées. En raison de leur biocompatibilité, biodégradabilité et faible toxicité, les PC sont des polymères ciblés dans le domaine médical, en particulier pour le génie tissulaire et la délivrance contrôlée de principes actifs<sup>7,68,69</sup>.

Grâce à sa structure aromatique rigide, le BPA procure une excellente stabilité thermique et de bonnes propriétés mécaniques aux PC mais celui-ci est cependant suspecté d'être un perturbateur endocrinien<sup>9,10</sup>. Remplacer le BPA pour le développement de PC est un défi que les industriels se posent dans le but d'obtenir des nouveaux PC avec des propriétés améliorées (résistance aux UV, meilleure dureté,...). Ces dernières années, il y a eu un grand intérêt pour la synthèse de polymères contenant du 1,4 :3,6-dianhydro-D-sorbitol communément appelé isosorbide (Is). Grâce à sa structure bicyclique rigide, l'isosorbide pourrait permettre d'obtenir des PC avec de meilleures propriétés telles qu'une meilleure dureté de surface, une meilleure résistance aux UV, une excellente transparence et de meilleures résistances à l'impact<sup>77</sup>.

## I.2.2. L'isosorbide : généralités et propriétés

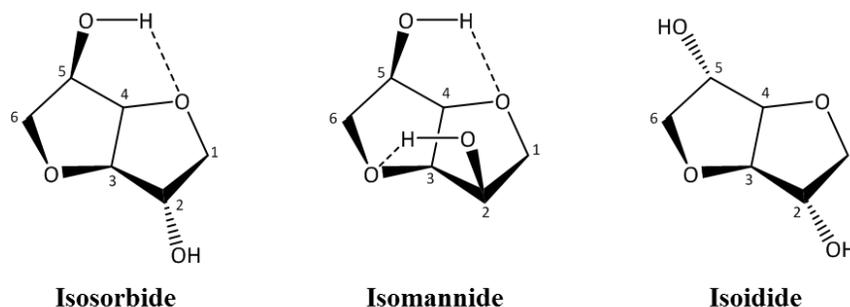
L'isosorbide est un dérivé du glucose, c'est un monomère provenant de ressources naturelles. Il est obtenu par double déshydratation du D-sorbitol qui est un produit hydrosoluble de l'amidon <sup>78</sup> (**Figure 18**). La première synthèse de l'isosorbide ainsi que la mise en évidence de sa structure ont été réalisées en 1946 <sup>79</sup>. Le groupe français Roquette a annoncé la mise en service de la plus grande unité mondiale de production d'isosorbide biosourcé dotée d'une capacité de 20000 tonnes par an <sup>80</sup>. L'isosorbide est thermiquement stable, de coût compatible avec les réalités industrielles, disponible en grande quantité et c'est un monomère prometteur pour la synthèse de polymères tels que les polyesters, <sup>13,81-83</sup> les polyamides <sup>13,84</sup>, les polyuréthanes <sup>13,85</sup> et les résines époxy <sup>86,87</sup>.



**Figure 18** : Schéma réactionnel de la production de l'isosorbide à partir de l'amidon <sup>78</sup>

L'isosorbide également connu comme étant le 1,4:3,6-Dianhydro-D-glucitol et 1,4:3,6-Dianhydro-D-sorbitol possède deux stéréoisomères : l'isomannide et l'isidide. La différence entre les trois molécules est la position relative des deux groupements hydroxyle par rapport à la structure bicyclique. L'isomannide possède deux groupements hydroxyle *endo*, l'isidide des groupements hydroxyle *exo*, tandis que l'isosorbide possède une fonction alcool *endo* (**Figure**

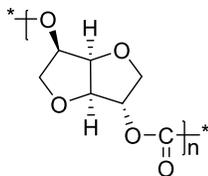
19) et une autre *exo* (position 2). Si la fonction alcool est située en *endo* du bicyclic, l'atome d'hydrogène forme facilement une liaison hydrogène avec l'atome d'oxygène du cycle tétrahydrofurannique voisin. Par contre, si la fonction alcool est exocyclique, l'atome d'hydrogène sera éloigné de l'atome d'oxygène évitant ainsi la formation de liaison hydrogène.



**Figure 19 :** Structures moléculaires de l'isosorbide, l'isomannide et l'isoidide

Le caractère nucléophile de l'atome d'oxygène du groupement hydroxyle en position 5 est augmenté par la présence de la liaison hydrogène. Ainsi, le groupement hydroxyle en position 5 est plus réactif que celui en position 2<sup>88</sup>. Par ailleurs, lors de l'utilisation d'un substituant électrophile volumineux, la substitution peut se faire préférentiellement sur le groupement hydroxyle *exo* qui est moins réactif à cause de la gêne stérique engendrée par le groupement hydroxyle *endo*<sup>78</sup>. Ainsi, grâce à la présence de ses deux groupements hydroxyle et à leur différence de réactivité, l'isosorbide peut être fonctionnalisé<sup>89, 90, 91</sup> et peut participer à la croissance des chaînes pour former des polymères<sup>13</sup>.

Comme mentionné précédemment, l'isosorbide est un candidat de choix pour le remplacement du BPA dans les PC. La méthode de polycondensation interfaciale du BPA avec le phosgène peut potentiellement être appliquée pour la synthèse des polycarbonates d'isosorbide (PCI) (**Figure 20**). Or, contrairement au BPA, l'isosorbide est très hydrophile et a du mal à se dissoudre dans les solvants organiques utilisés pour la polymérisation ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ou toluène). Ainsi la méthode de synthèse des polycarbonates traditionnelle (polycondensation interfaciale) ne peut pas être directement appliquée et nécessite d'être optimisée pour la synthèse de PCI.

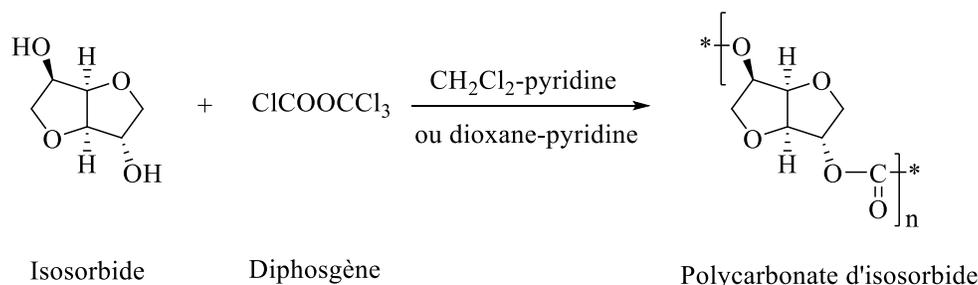


**Figure 20** : Poly(isosorbide carbonate)

Il existe dans la littérature deux principales méthodes pour la synthèse des homo- et copolycarbonates d'isosorbide : (i) la polycondensation en solution avec le diphosgène ou triphosgène et (ii) la polycondensation en masse avec le diphenyl ou diméthyl carbonate.

### I.2.3. Les procédés phosgène pour la synthèse des polycarbonates d'isosorbide

Chatti *et al.* ont étudié la synthèse des PCI par polycondensation de l'isosorbide avec le diphosgène dans la pyridine <sup>14</sup> (**Figure 21**). Dans ce cas la pyridine joue à la fois le rôle du solvant et du catalyseur. Les PCI obtenus sont tous linéaires avec des masses molaires qui varient entre 4500 et 50 000 g/mol. Or l'inconvénient de cette réaction est que la pyridine décompose le diphosgène, c'est pour cette raison qu'il est mis en excès. Il a été démontré que la masse molaire augmentait avec l'excès de diphosgène et qu'un excès de 20% molaire était nécessaire pour obtenir des PCI avec les plus hautes masses molaires.

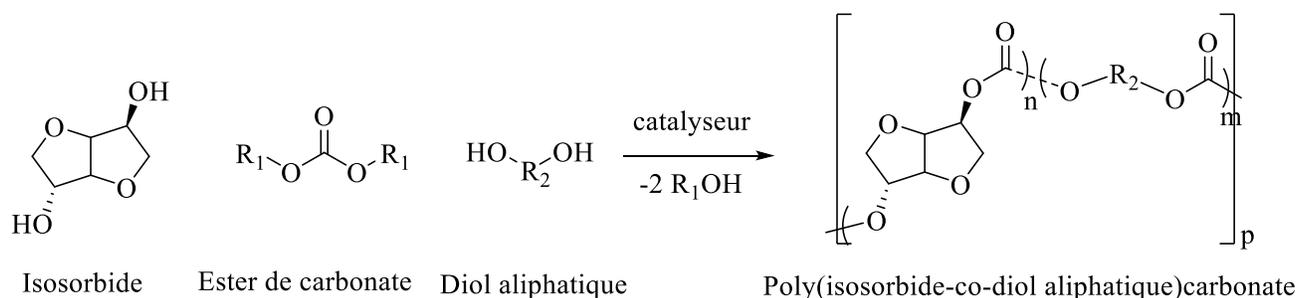


**Figure 21** : Polycondensation de l'isosorbide avec le diphosgène <sup>14</sup>

Afin de remédier à ce problème et d'éviter de travailler en large excès de diphosgène, une seconde voie de synthèse a été mise au point. Elle consiste à solubiliser l'isosorbide dans un autre solvant (le dioxane) puis à ajouter une solution de pyridine. Les polymères obtenus possèdent des  $M_n$  comprises entre 3000 et 30 000  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  et pour un excès en diphosgène de





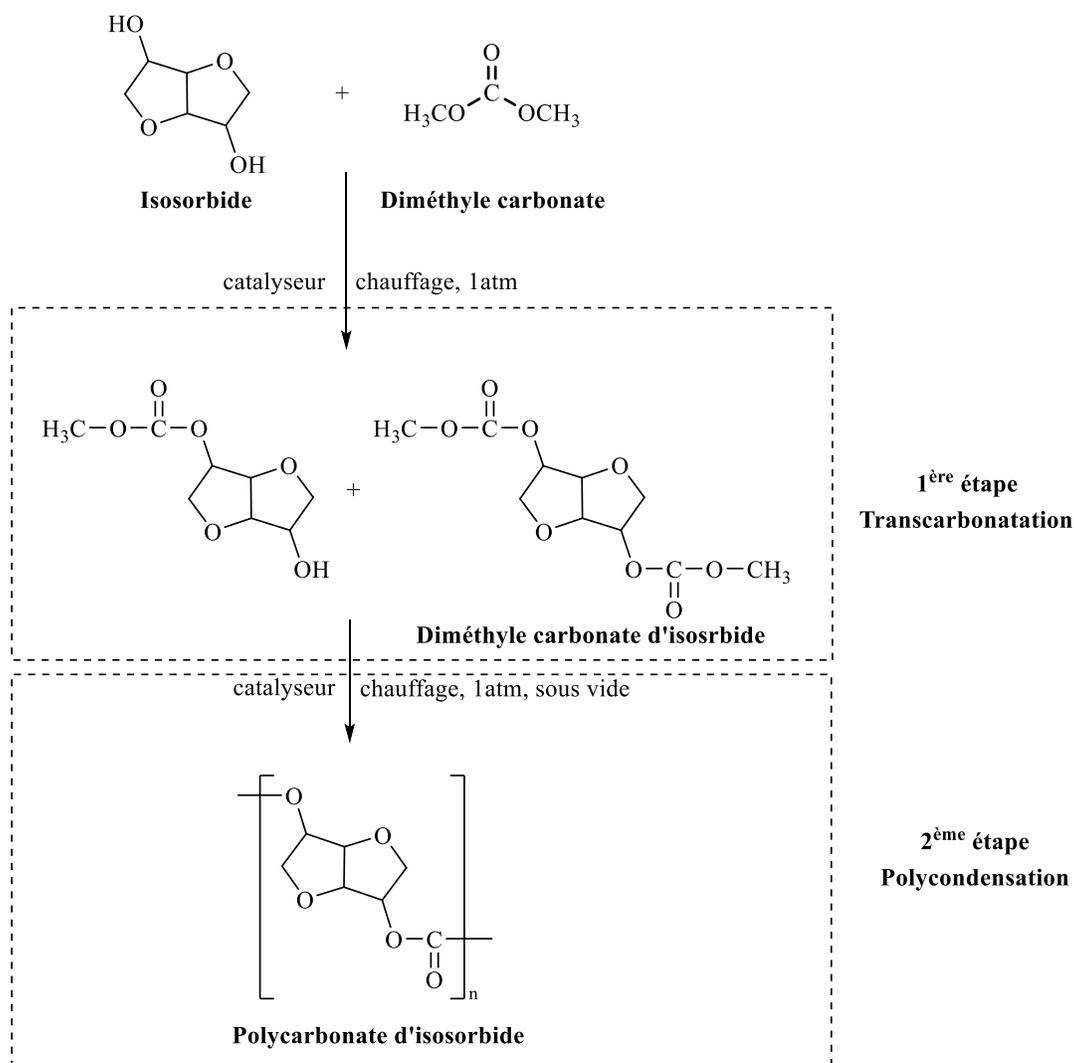


**Figure 24** : Synthèse d'un Poly(isosorbide-co-diols) carbonate

### I.2.4.1. Influence du catalyseur

Li *et al.* ont synthétisé des homopolycarbonates d'isosorbide et des poly(isosorbide-co-diols) carbonate par co-polycondensation en masse du diméthyl carbonate (DMC), de l'isosorbide et une série de diols aliphatiques (1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol et le 1,4-cyclohexanediméthanol<sup>15</sup>. La réaction se fait en deux étapes (**Figure 25**).

Le choix du catalyseur est important pour la réaction entre l'isosorbide et le diméthyle carbonate. Différents catalyseurs ont été testés : ter-butoxyde de titane ( $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ ), acétate de zinc ( $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ ), carbonate de lithium ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) et une série d'acétylacétonate de métaux alcalins ( $\text{LiAcac}$ ,  $\text{NaAcac}$  et  $\text{KAcac}$ ) (**Tableau 12**). Ils ont démontré que les  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ ,  $\text{Zn}(\text{Ac})_2$  et  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  sont inactifs au cours de l'étape de transcarbonatation à l'inverse des acétylacétonates de métaux alcalins. Par ailleurs, le  $\text{LiAcac}$  s'est avéré être le plus efficace et le plus sélectif et a permis la formation du PCI avec la plus haute masse molaire et avec une conversion de l'ordre de 93 % molaire. En effet, les catalyseurs de type acétylacétonate de métaux alcalins ont été décrits comme étant les plus efficaces pour la synthèse des polycarbonates<sup>93,94</sup>. Ceux-ci présentent une activité catalytique élevée lors de la réaction des carbonyles en raison de leur forte coordination avec l'oxygène.



**Figure 25** : Polymérisation en masse du DMC et de l'Is en deux étapes <sup>15</sup>

La bonne activité du LiAcac est due à la forte acidité de l'ion  $\text{Li}^+$  qui lui permet de se dissocier plus facilement de l'Acac<sup>-</sup>. Concernant les autres acétylacétonates de métaux alcalins, les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  ont une plus forte coordination avec l'oxygène du groupement carbonyle pouvant favoriser l'apparition de réactions secondaires, voire même une dépolymérisation.

**Tableau 12** : Résultats de la polycondensation en masse de l'isosorbide et du DMC en présence de différents catalyseurs <sup>15</sup>

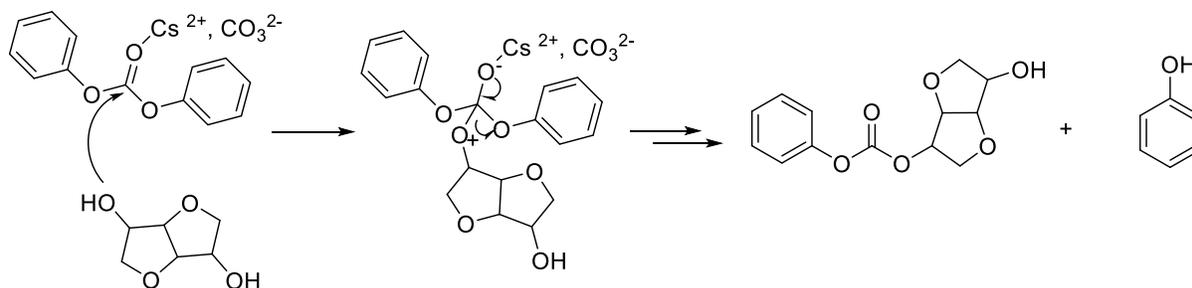
Catalyseur	DMC/Is	Conversion en Is (% mol.)	M <sub>n</sub> (g/mol)	Đ
Ti(OBu) <sub>4</sub>	10/1	-	-	-
Zn(Ac) <sub>2</sub>	5/1	-	-	-
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10/1	-	-	-
LiAcac		93,0	17600	1,69
NaAcac	5/1	93,4	15300	1,66
KAcac		94,5	8800	1,99

Eo *et al.* ont également fait un screening des catalyseurs pour la synthèse de polycarbonates à base d'isosorbide <sup>95</sup> : des carbonates de métaux alcalins et des acétylacétonates de lanthane (LaAcac<sub>3</sub>). D'après les résultats obtenus (**Tableau 13**), le tétra-isopropoxyde de titane (Ti(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>), et l'hydroxyde de lithium (LiOH) qui sont des catalyseurs de type acide et base de Lewis ne se sont pas montrés efficaces lors de la transcarbonatation de l'isosorbide et du diphenyl carbonate, contrairement au LaAcac<sub>3</sub> qui a permis la formation d'un polycarbonate d'isosorbide de haute masse molaire.

**Tableau 13** : Masses molaires, dispersités en masse molaires et températures de transition vitreuses des polycarbonates d'isosorbide synthétisés avec différents catalyseurs <sup>95</sup>

Catalyseur	M <sub>n</sub> (g/mol)	Đ	T <sub>g</sub> (°C)
Ti(OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	5960	1,5	120
LiOH	14 100	1,6	154
LaAcac <sub>3</sub>	21 800	1,4	158
Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	26 700	1,5	164

Parmi tous ces catalyseurs, le Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> génère les PCI avec la plus forte masse molaire et ainsi la plus haute T<sub>g</sub> (164 °C). En effet, l'ion Cs<sup>+</sup> favorise la polarité du groupement carbonyle du diphenyl carbonate en formant une coordination métal-carbonyle (**Figure 26**).



**Figure 26 :** Mécanisme d'action du  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$

Pour comprendre l'effet de l'ion métal alcalin, différents catalyseurs de type carbonate de métaux alcalins ont été testés (carbonate de lithium ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) et carbonate de potassium ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ )) (**Tableau 14**). Parmi ces trois métaux, le  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  donne des PCI avec la plus haute masse molaire avec la plus faible dispersité. Cela veut dire que le  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  minimise la formation de réactions secondaires causées par les conditions de réactions assez difficiles (très hautes températures de polymérisation).

**Tableau 14 :** Masse molaire, dispersités en masse molaire et température de transition vitreuse des polycarbonates d'isosorbide préparés avec différents types de carbonates de métaux alcalins (quantité de catalyseur = 500 ppm)

Catalyseur	$M_n$ (g/mol)	$\mathcal{D}$	$T_g$ (°C)
$\text{Li}_2\text{CO}_3$	17 900	1,8	163
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	14 740	2,1	160
$\text{K}_2\text{CO}_3$	14 970	2,0	161
$\text{Cs}_2\text{CO}_3$	26 700	1,5	164

D'autres études ont montré que la quantité de catalyseur n'avait pas d'influence ni sur la masse molaire ni sur les  $T_g$  mais par contre jouait un rôle sur la coloration du polycarbonate <sup>95</sup>.

#### 1.2.4.2. Influence du ratio molaire ester de carbonate/diols

En plus de l'influence du catalyseur, Li et al. ont étudié l'effet du ratio initial DMC/Is (**Tableau 15**). Il a été observé que l'augmentation du ratio DMC/Is de 1,5/1 à 10/1 entraînait une diminution des taux de groupements hydroxyle ( $I_{\text{OH}}$ ) (passage de 63% à 10%) car il y a plus de

terminaisons méthyl carbonate. D'un autre côté, plus le  $I_{OH}$  est faible, plus la masse molaire est grande, ce qui laisse penser qu'au cours de l'étape de polycondensation, les terminaisons méthyl carbonate sont plus réactives que les terminaisons hydroxyle.

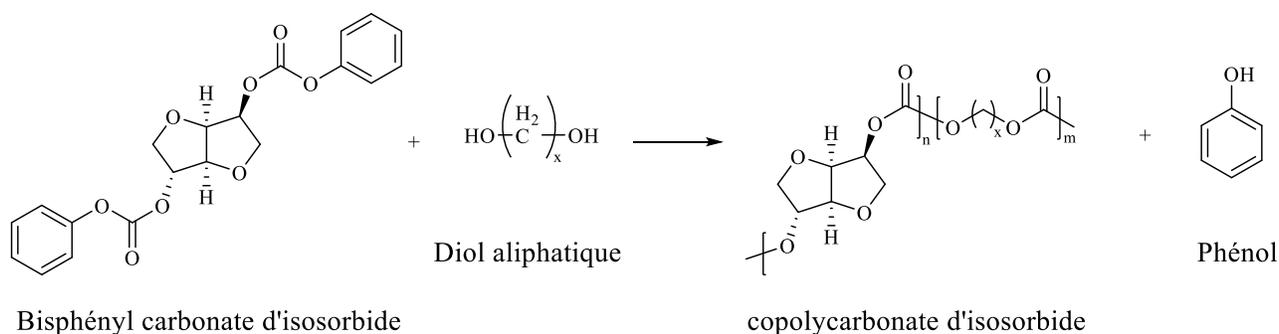
**Tableau 15** : Résultats de la polycondensation en masse de l'Is et du DMC avec différents ratios initiaux <sup>15</sup>

DMC/Is	Conversion en Is (%mol.)	$M_n$ (g/mol)	$\bar{D}$	$T_g$ (°C)	% -OH terminaux
1.5/1	61,9	15700	1,9	162	63
2.5/1	84,3	16400	1,7	161	51
5.0/1	91,5	23000	1,6	165	29
7.5/1	95,1	28700	1,6	166	19
10/1	95,2	28200	1,6	167	10

### I.2.4.3. Influence du co-diol aliphatique

En raison de la rigidité de la structure de l'isosorbide, les PCI obtenus sont très visqueux à l'état fondu et par conséquent difficiles à mettre en forme. L'incorporation d'un co-monomère diol dans la structure du PCI permet d'une part d'obtenir des co-polycarbonates (co-PC) plus souples et d'autre part d'avoir un « pseudo contrôle » des températures de transition vitreuse.

Noordover *et al.* <sup>16</sup> ont synthétisé des poly(isosorbide-co-diol)carbonates par polycondensation de l'isosorbide avec un co-monomère diol (1,3-PD) avec le DPC en présence d'un catalyseur (acétate de zinc). Le co-PC obtenu est un liquide visqueux transparent avec une masse molaire de l'ordre de 3200 g/mol avec une  $T_g$  de 48 °C et indice hydroxyle égal à 57,2 mg KOH/g. Les analyses par spectroscopie de masse ont révélé la présence d'une importante quantité de PC linéaires avec des terminaisons phénylcarbonates et une faible quantité de PC terminées OH. Cet excès de terminaisons phényle est justifié par l'évaporation du 1,3-PD. Afin d'éviter l'évaporation du co-monomère diol, Noordover *et al.* ont également synthétisé des co-PC mais à partir des bisphénylcarbonates d'isosorbide (BPCIS) (**Figure 27**).



**Figure 27 :** Synthèse d'un co-PCI à partir du bisphénylcarbonate d'isosorbide<sup>12</sup>

La polymérisation s'effectue par mélange du BPCIS avec un alcool primaire tel que le glycérol, en présence d'acétate de zinc. Les co-polycarbonates obtenus sont hydroxytéléchéliques et de couleur jaune pâle transparent. Les monomères ont presque totalement réagi car les ratios Is/co-diols finaux correspondent à ceux introduits initialement sauf dans le cas de l'éthylène glycol (EG) (**Tableau 16**). Les auteurs expliquent ce résultat par la formation de carbonate d'éthylène glycol cycliques durant la réaction. Le polymère final présente un  $I_{OH}$  très faible car les chaînes sont majoritairement terminées par des groupements phényl carbonate.

**Tableau 16 :** Copolycarbonates d'isosorbide linéaire en utilisant le bisphényl carbonate d'isosorbide

Composition initiale	Composition finale	$M_n$ (g/mol)	$\bar{D}$	$T_g$ (°C)	$I_{OH}$ (mg KOH/g)
BPCIS/Is/1,3-PD (0,42/0,16/0,42)	Is/1,3-PD (0,57/0,43)	4200	1,9	90	47,3
BPCIS/Is/EG (0,48/0,52)	Is/EG (0,92/0,08)	3600	1,5	124	28,8
BPCIS/Is/1,4-BD (0,45/0,55)	Is/1,4-BD (0,45/0,55)	5000	2,0	38	32,1

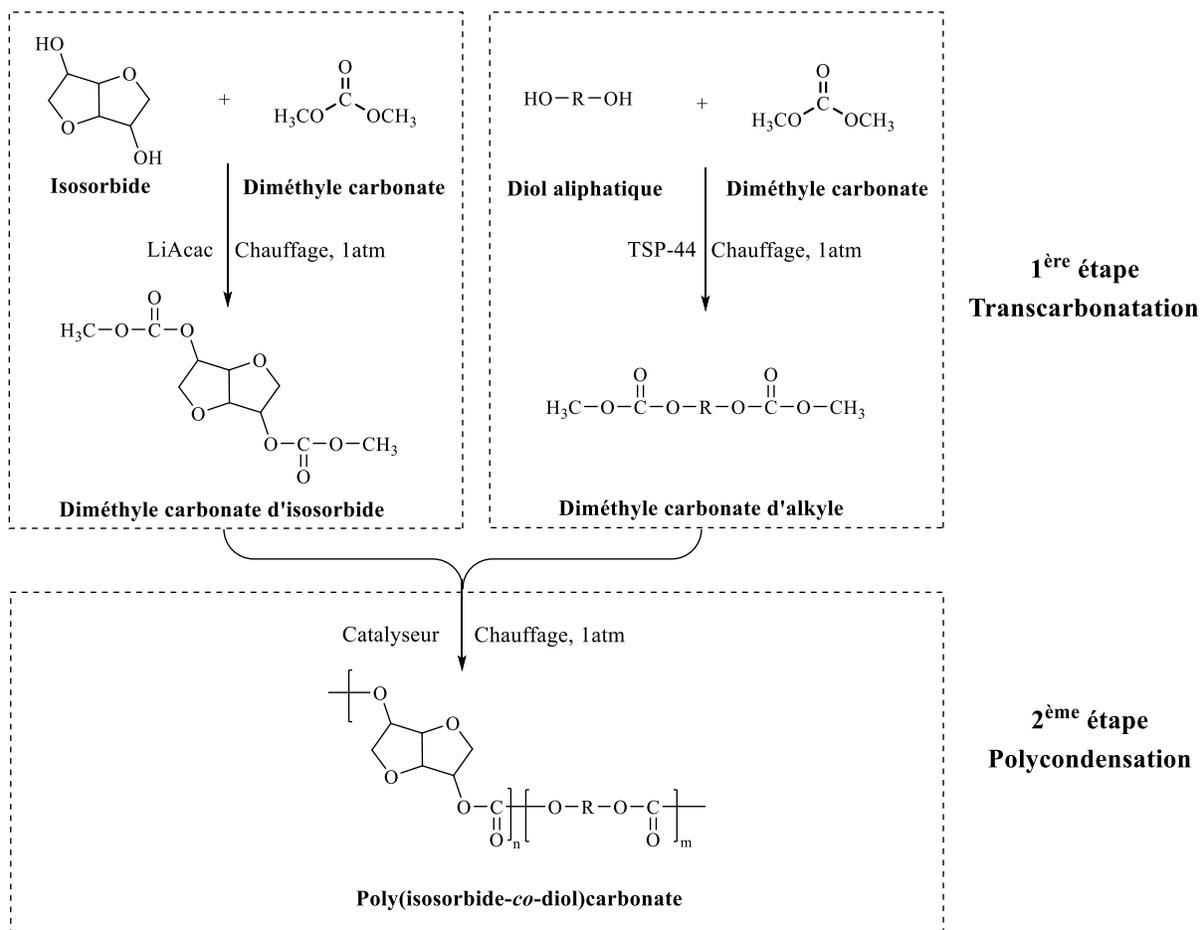
Yokoe *et al.* ont également synthétisé des co-PC totalement amorphes à partir de la polycondensation du BPCIS et d'un diol aliphatique en présence d'un catalyseur (acétate de zinc)<sup>96</sup>. Plusieurs diols aliphatiques avec différentes longueurs de chaînes ont été testés afin d'étudier leur influence sur la température de transition vitreuse et la stabilité thermique du copolycarbonate (**Tableau 17**). Les polymères obtenus sont tous souples et de couleur blanche.

Nous pouvons observer que plus la longueur de la chaîne aliphatique est grande, plus la  $T_g$  est faible et plus la température de dégradation à 50% en masse ( $T_{50\%d}$ ) est élevée.

**Tableau 17** : Synthèse de co-polycarbonate à partir du BPCIS et d'autres diols

Diol	$M_n$ (g/mol)	$\bar{D}$	$T_g$ (°C)	$T_{50\%d}$ (°C)
1,4-propanediol	13700	2,25	65	350
1,6-hexanediol	10000	2,14	26	355
1,8-heptanediol	16100	2,20	12	360
1,10-decanediol	10600	2,01	-1	359

Li *et al.* ont également synthétisé des poly(isosorbide-*co*-diol)carbonates avec différents diols : 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol et 1,4-cyclohexane diméthanol <sup>15</sup>.



**Figure 28** : Polycondensation en deux étapes du diméthyl carbonate avec l'isosorbide et un diol aliphatique

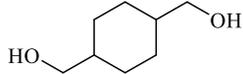
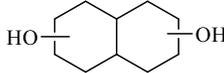
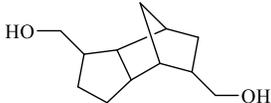
La réaction est décrite sur la **Figure 28**. Tout d’abord, l’isosorbide et un diol aliphatique (DA) en quantités équimolaires réagissent chacun séparément avec le DMC pour former respectivement des oligomères méthyl carbonate avec des terminaisons DA et des oligomères avec des terminaisons isosorbide. Les deux oligomères sont ensuite mélangés, c’est l’étape de transcuration. Il a été démontré que l’ajout d’un DA permet de diminuer les  $T_g$  des PC. L’incorporation de structures linéaires modifie donc les propriétés thermiques des matériaux obtenus. Plus la longueur de la chaîne aliphatique du diol augmente, plus la  $T_g$  du polymère diminue (**Tableau 18**). L’incorporation d’un diol cyclique (le 1,4-cyclohexanediméthanol : 1,4-CHDM) entraîne l’augmentation de la  $T_g$  car il apporte de la rigidité.

**Tableau 18** : Résultats de la copolymérisation de l’isosorbide avec d’autres diols

Diol	Ratio Is/diol	Conversion (%)	$M_n$ (g/mol)	$\bar{D}$	$T_g$ (°C)
1,4-BD	1/0,86	84	34400	1,6	70
1,5-PD	1/1,09	81	27100	1,7	48
1,6-HD	1/0,95	93	29800	1,6	46
1,4-CHDM	1/1,14	54	18700	1,7	88

Mitsubishi Chemical Corporation (Tokyo, Japon) ont développé un copolymère de polycarbonate contenant une unité d’isosorbide et une unité diol alicyclique <sup>97</sup>. Le polycarbonate obtenu possède d’excellentes propriétés mécaniques et de résistance à la température. Celui-ci a également de très bonnes propriétés optiques telles qu’un faible indice de réfraction, un nombre d’Abbe élevé et une excellente transparence.

**Tableau 19** : Structure chimique des diols aliphatiques

Diol	Abréviation	Structure
1,4-cyclohexanediméthanol	1,4-CHDM	
Biscyclohexanediol	BCHD	
Tricyclodecanediméthanol	TCDDM	
Pentacyclopentadecanediméthanol	PCPDM	

Les différents co-monomères diols utilisés sont : 1,4-CHDM, bicyclohexanediol (BCHD), tricyclodécanediméthanol (TCDDM), pentacyclopentadécanediméthanol (PCPDM), 1,4-BD et 1,6-HD (voir structure des diols utilisés sur le **Tableau 19**).

La structure du diol alicyclique modifie les propriétés thermiques des matériaux obtenus. Plus le co-monomère diol contient de cycles dans sa structure (BCHD → TCDDM → PCPDM), plus il va apporter de la rigidité et plus la  $T_g$  et la viscosité réduite vont augmenter (**Tableau 20**).

**Tableau 20** : Influence de la nature du co-monomère diol

Co-monomère	Ratios molaires initiaux Is : co-diol	Catalyseur		Viscosité (dl/g)	$T_g$ (°C)
		Nature	Quantité ( $\mu\text{mol/mol}$ diol)		
BCHD	0,7	$\text{Cs}_2\text{CO}_3$	5	0,260	125
TCDDM				0,640	126
PCPDM				0,730	149

#### 1.2.4.4. Influence du ratio Isosorbide/co-diol aliphatique

Lee *et al.* ont étudié les propriétés mécaniques des copolycarbonates d'isosorbide en variant le ratio des co-monomères (isosorbide et BPA) <sup>18</sup>. Les polycarbonates ont été synthétisés par transcyclocarbonatation de l'isosorbide, du BPA et du diphenyl carbonate en présence de  $n\text{-BuSn(=O)OH}$  comme catalyseur. Les polymères ont des masses molaires comprises entre 17000 et 33000 g/mol. La masse molaire dépend de la quantité de BPA introduite, plus le ratio BPA/Is est faible, plus la  $M_n$  est faible (**Tableau 21**). Ceci peut être dû à la plus faible réactivité de l'isosorbide. Les copolymères obtenus possèdent une bonne stabilité thermique et des rigidités élevées avec des valeurs de  $T_g$  comprises entre 154 et 173°C. Les analyses thermiques démontrent que la  $T_g$  du co-polycarbonate dépend de la quantité d'isosorbide introduite. Plus il y a d'isosorbide dans la composition, plus la  $T_g$  augmente.

**Tableau 21** : Variation de la masse molaire et des  $T_g$  des co-polycarbonates

Ratio BPA/Is	$M_n$ (g/mol)	$\bar{D}$	$T_g$ (°C)
1/20	33000	2,6	173
1/10	32000	2,9	170
1/8	23000	2,9	169
1/6	19000	2,6	165
1/4	17000	2,8	164

Mitsubishi Chemical Corporation (Tokyo, Japon) ont également étudié l'influence du ratio molaire isosorbide : co-diol sur la  $T_g$  du co-polycarbonate (**Tableau 22**). Dans les mêmes conditions opératoires, avec un même co-monomère diol (1,4-CHDM) et avec un même catalyseur ( $Cs_2CO_3$ ), plus le ratio Is/diol augmente, plus la  $T_g$  augmente. En effet, l'isosorbide va apporter de la rigidité au polymère d'où les  $T_g$  plus élevées.

**Tableau 22** : Influence du ratio molaire Is/co-monomère diol <sup>97</sup>

Co-monomère diol	Ratio molaire initial Is : co-diol	Catalyseur		$T_g$ (°C)
		Nature	Quantité ( $\mu\text{mol/mol diol}$ )	
1,4-CHDM	0,89 : 0,11	$Cs_2CO_3$	5	148
	0,78 : 0,22			133
	0,68 : 0,32			124
	0,47 : 0,53			101
	0,37 : 0,63			89
	0,28 : 0,72			74
	0,18 : 0,82			63
	0,09 : 0,91			51

Un autre exemple de synthèse de polycarbonate diol, également de Mitsubishi qui est dans le but de développer des PU. Les polycarbonates diols contiennent une unité isosorbide et une unité 1,6-HD ou le 2,2-Diméthylpropane-1,3-diol (néopentylglycol : NPG).

**Tableau 23** : Influence du ratio Is/1,6-HD sur la  $M_n$  et l'apparence de l'oligocarbonate <sup>98</sup>

Ratio molaire initiaux Is/1,6-HD	Catalyseur		$M_n$ (g/mol)	Aspect
	Nature	Quantité ( $\mu\text{mol/mol}$ diol)		
25/75	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg}$ $\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	6	2100	Solide transparent
50/50		50	982	Solide transparent
75/25		50	900	Liquide visqueux jaune pâle

Le **Tableau 23** permet de mettre en évidence l'influence du ratio Is/1,6-HD initial. Plus la quantité d'isosorbide introduite initialement est importante, plus la masse molaire est faible. En effet, l'isosorbide est un diol secondaire donc pas très réactif, ainsi la croissance des chaînes est limitée, d'où les faibles masses molaires, de plus l'isosorbide apporte de la viscosité au milieu rendant plus difficile la croissance des chaînes.

Lorsque l'isosorbide est remplacé par le NPG, les  $M_n$  sont plus grandes. En effet le NPG est un diol primaire donc plus réactif et donc plus facile à s'insérer dans la chaîne. De plus celui-ci a une structure linéaire contrairement à l'isosorbide d'où le changement d'apparence des oligocarbonates obtenus. Ces derniers sont plus souples, ils passent d'un état solide (avec l'isosorbide) à un état liquide visqueux (avec le NPG) (**Tableau 24**).

**Tableau 24** : Influence de la nature du diol et du catalyseur sur la  $M_n$  et l'apparence de l'oligocarbonate

Ratios molaires			Catalyseur		$M_n$ (g/mol)	Apparence
Is	1,6-HD	NPG	Nature	Quantité ( $\mu\text{mol/mol}$ diol)		
0,50	0,50	0	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	50	982	Solide
0,50		0	$\text{Cs}_2\text{CO}_3$		1190	transparent
0		0,50	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$		3708	Liquide
0		0,50	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ba}$		3252	visqueux jaune pâle

Un autre brevet de Mitsubishi traite de la synthèse de polycarbonates diols<sup>20</sup>. Dans cet exemple, le diol supplémentaire ajouté en plus de l'isosorbide est le 1,4-BD. D'après le **Tableau 25**, nous constatons que plus le ratio Is/diol augmente, plus la  $M_n$  est faible ce qui est en accord avec la faible réactivité de l'isosorbide et sa difficulté à s'incorporer dans les chaînes. Par ailleurs, plus le ratio Is/diol augmente, plus la  $T_g$  et la viscosité augmentent. En effet, l'isosorbide va apporter de la rigidité au polymère d'où les  $T_g$  plus élevées.

**Tableau 25** : Evolution des  $M_n$ ,  $T_g$ , viscosité et apparence des oligocarbonates

Ratios molaires initiaux		$M_n$ (g/mol)	$D$	Ratios molaires finaux		$T_g$ (°C)	Viscosité [Pa.s]	Apparence
Is	1,4-BD			Is	1,4-BD			
0,25	0,75	818	1,99	0,48	0,52	-31	0,356	Solide blanc
0,50	0,50	760	1,99	0,78	0,22	4	2,690	Solide transparent
0,75	0,25	716	2,21	0,94	0,06	32	12	Solide transparent

## I.2.5. Conclusion

La deuxième partie de l'étude bibliographique porte sur les polycarbonates d'isosorbide : (i) leur histoire et leur développement, (ii) les procédés de synthèse et (iii) l'étude des relations structure-propriétés. Les PC à base d'isosorbide sont très visqueux à l'état fondu et par conséquent difficiles à mettre en forme en raison de la rigidité de la structure bicyclique de l'isosorbide. L'incorporation d'un co-diol permet d'obtenir des co-PC plus souples. Plusieurs paramètres ont été étudiés : (i) l'influence des ratios des monomères (ester de carbonate / diols et Is/co-diol) et (ii) l'influence de la structure chimique du co-diol. Il a été démontré que l'incorporation d'un co-diol linéaire modifiait les propriétés thermiques des matériaux obtenus. Plus la longueur de la chaîne aliphatique du diol augmente, plus la  $T_g$  du polymère diminue. Par contre, l'incorporation d'un diol cyclique entraîne l'augmentation de la  $T_g$  car il apporte de la rigidité. Par ailleurs, les propriétés thermiques ( $T_g$  et  $D_{\text{dégradation}}$ ) des co-PC dépendent de la quantité d'isosorbide introduite. Plus il y a de l'isosorbide dans la composition, plus la  $T_g$  et la stabilité thermique augmentent. En effet, l'isosorbide va apporter de la rigidité au polymère d'où les  $T_g$  et  $T_{\text{deg}}$  plus élevées.

# CHAPITRE II

---

## *Matériels et méthodes*

---

II.1. MATERIAUX .....	53
II.1.1. Réactifs pour la synthèse des oligocarbonates dihydroxytélechéliques .....	53
II.1.2. Réactifs pour la synthèse des polyuréthanes .....	53
II.2. TECHNIQUES D'ANALYSE .....	54
II.2.1. Analyses structurales .....	54
II.2.1.1. La Résonnance Magnétique Nucléaire .....	54
II.2.1.2. La chromatographie d'exclusion stérique .....	54
II.2.1.3. La spectroscopie de masse MALDI-ToF-MS .....	54
II.2.1.4. La spectroscopie infrarouge .....	55
II.2.1.5. La diffraction des rayons X .....	55
II.2.1.6. La diffusion des rayons X .....	56
II.2.2. La chromatographie en phase gazeuse .....	56
II.2.3. Analyses thermiques .....	57
II.2.3.1. L'Analyse thermogravimétrique .....	57
II.2.3.2. L'Analyse thermique différentielle .....	57
II.2.4. Propriétés viscoélastiques .....	58
II.2.4.1. La rhéologie dynamique .....	58
II.2.4.2. L'analyse mécanique dynamique .....	59
II.2.4.3. Les essais de traction uniaxiale .....	59
II.2.4.4. Le pendule de dureté de König .....	60
II.2.4.5. Test scratch .....	61
II.2.4.6. Test d'adhérence des revêtements .....	61
II.2.5. Mesure des épaisseurs des revêtements .....	63
II.2.6. Le brillancemètre micro-gloss .....	63
II.2.7. Le L. a. b .....	63
II.2.8. Résistance aux solvants des revêtements (méthode par taches) .....	64
II.3. MISE EN ŒUVRE ET CARACTERISATION DES POLYMERES .....	65
II.3.1. Synthèse des oligocarbonates par réaction de transcaponatation .....	65
II.3.1.1. Détermination de la composition des oligocarbonates .....	67
II.3.1.2. Détermination de l'indice hydroxyle .....	68
II.3.1.3. Dosage de l'isosorbide libre .....	70

II.3.1.4. Dosage du phénol résiduel .....	71
II.3.2. Synthèse des polyuréthanes et application des revêtements .....	72
II.3.2.1. Détermination de la quantité d'isocyanate nécessaire pour la formulation .....	75
II.3.2.2. Détermination des taux de gonflement et d'insoluble .....	76
II.3.2.3. Estimation de la masse entre nœuds de réticulation .....	77
II.3.2.4. Mesure de la densité .....	77

## II.1. MATERIAUX

### II.1.1. Réactifs pour la synthèse des oligocarbonates dihydroxytéléchéliques

L'isosorbide (Is) (polymer grade Polysorb P®, 99,5+ %) est fourni par Roquette. Le Diphényl carbonate (DPC, 99 %) et le 2,2-diméthyl-1,3-propanediol (NPG, 99 %) ont été commandés chez Acros Organics. Le 1,4-butanediol (1,4-BD, 99 %) et le 1,4-cyclohexanediméthanol (1,4-CHDM, 99 %) ont été commandés chez Sigma-Aldrich. Tous les monomères ont été utilisés sans purification supplémentaire.

Les catalyseurs carbonate de césium ( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , 99 %), acétylacétonate de lithium (LiAcac, 97 %) et acétate de magnésium tétrahydrate ( $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\geq 98$  %) ont été commandés chez Sigma-Aldrich et ont également été utilisés sans purification supplémentaire. Les produits chimiques nécessaires au dosage des terminaisons hydroxyle : le  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorotoluène ( $> 95\%$ , Acros Organics) et l'anhydride trifluoroacétique (99+%, Alfa Aesar) ont eux aussi été utilisés sans purification supplémentaire.

### II.1.2. Réactifs pour la synthèse des polyuréthanes

L'isocyanurate d'hexaméthylène diisocyanate Tolonate™ HDT-LV2 (Low viscosity) a été fourni par VencoreX chemicals et l'isocyanurate d'isophorone diisocyanate VESTANAT® T 1890/100 a été fourni par EVONIK. L'agent mouillant BYK-333 (polydiméthylsiloxane modifié polyéther) a été fourni par BYK Additives & Instruments et le dilaurate de dibutylétain (DBDTL, 95%) a été commandé chez Alfa Aesar. Les panneaux en acier Q-Panel R-48 ont été commandés chez Q-Lab et les plaques en verre prédécoupées chez Leroy Merlin.

## II.2. TECHNIQUES D'ANALYSE

### II.2.1. Analyses structurales

#### II.2.1.1. La Résonance Magnétique Nucléaire

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) a été utilisée pour étudier les conversions en monomères au cours de la transcarbonatation ainsi que pour évaluer et doser les terminaisons de chaînes des oligocarbonates obtenus. Les analyses ont été effectuées sur un spectromètre Bruker (400 MHz) en utilisant le chloroforme deutéré ( $\text{CDCl}_3$ ) comme solvant avec le tétraméthylsilane (TMS) en référence interne. Le logiciel TopSpin 3.5pl7 a été utilisé pour traiter les spectres RMN.

#### II.2.1.2. La chromatographie d'exclusion stérique

Les masses molaires moyennes en nombre ( $M_n$ ), les masses molaires moyennes en masse ( $M_w$ ) et les dispersités en masse molaire ( $\mathcal{D} = M_w/M_n$ ) ont été déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). Les oligocarbonates dihydroxytéléchéliques ont été caractérisés dans le THF stabilisé avec 0,025 % d'hydroxytoluène butylé (BHT) à 40 °C avec un débit de 1 mL/min. Les analyses ont été effectuées sur une chaîne Agilent Technology 1260 Infinity équipée d'une précolonne Shodex KF-G et de trois colonnes Shodex (KF-805, KF-803 et KF-802,5) montées en série. La chaîne est équipée d'un détecteur à indice de réfraction différentiel (RI) (Optilab T-rEX) de la marque Wyatt Technology. L'étalonnage a été réalisé par des échantillons standards de polystyrène. Les données ont été analysées à l'aide du logiciel ASTRA 6.1 de Wyatt Technology.

#### II.2.1.3. La spectroscopie de masse MALDI-ToF-MS

La spectrométrie de masse MALDI-ToF-MS a été exploitée dans le but de déterminer l'enchaînement des motifs de répétition au sein des chaînes oligocarbonates. Les spectres de

masse ont été enregistrés sur un appareil Bruker Ultraflex II en mode linéaire positif et en mode reflectron avec une accélération des ions faite sous une tension de 20 kV. Le dithranol (1,8-dihydroxyanthracén-9(10*H*)-one) a été utilisé comme matrice (10 mg/mL dans le chloroforme) et le CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Ag (2 mg/mL dans le chloroforme) comme agent ionisant. Les échantillons sont préparés par dissolution de l'oligomère dans le chloroforme à une concentration de 10 mg/mL. 2 µL de la solution d'oligomère sont mélangés à 16 µL de la solution de matrice et à 2 µL de la solution de CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Ag. Les masses obtenues représentent les masses moyennes des adduits d'Ag<sup>+</sup>. Le spectromètre est calibré avec un mélange externe d'angiotensine I, ACTH 18-39 et d'insuline bovine ou d'un polyéthylène glycol 1500.

#### **II.2.1.4. La spectroscopie infrarouge**

Les analyses infrarouge ont été réalisées dans le but d'étudier la cinétique de formation des réseaux polyuréthanes en suivant, d'une part, la disparition progressive des bandes de vibration des fonctions isocyanate (à 2275 cm<sup>-1</sup>) et hydroxyle secondaire des oligocarbonates (à 3500 cm<sup>-1</sup>) et, d'autre part, l'apparition de la bande de vibration N-H, localisée à 3330 cm<sup>-1</sup> montrant la formation des polyuréthanes.

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre IRTF Bruker Vertex 70 avec un système ATR diamant monoréflexion chauffant. Les spectres obtenus consistent en une moyenne de 32 scans d'une résolution de 4 cm<sup>-1</sup> dans une gamme de nombre d'ondes comprise entre 350 et 4500 cm<sup>-1</sup>.

Le suivi cinétique a été effectué en réalisant un dépôt d'une goutte du mélange oligocarbonate diol + agent mouillant + trimère d'isocyanate + DBTDL dans l'acétone sur le diamant préalablement chauffé à 100 °C et en enregistrant un spectre infrarouge toutes les 10 minutes pendant 2h.

#### **II.2.1.5. La diffraction des rayons X**

Les essais de diffraction des rayons X aux grands angles WAXS (Wide Angle X-Ray Scattering en anglais) nous ont permis d'accéder aux informations concernant la structure des revêtements

polyuréthane à l'échelle moléculaire. C'est une technique largement utilisée afin de détecter une éventuelle présence de phases cristallines et de quantifier les proportions des différentes phases d'un matériau. Des analyses qualitatives ont été effectuées sur un diffractomètre SAXS Xeuss 2.0 (Xenocs) équipé d'un tube à rayons X scellé avec une anticathode de cuivre. Le faisceau produit (taille du faisceau : 300 x 300 mm<sup>2</sup>), de longueur d'onde  $K_{\alpha}$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), est collimaté à l'aide de micromiroirs Osmic. La distance entre l'échantillon et le détecteur est fixée à 10 cm et est calibrée à l'aide du bécénate d'argent comme standard.

Pour obtenir les spectres d'intensité intégrée  $I = f(2\theta)$ , les images ont été intégrées à l'aide du logiciel FIT2D<sup>®</sup>.

### **II.2.1.6. La diffusion des rayons X**

Les analyses de diffusion des rayons X aux petits angles SAXS (Small Angle X-Ray Scattering en anglais) ont été effectuées dans le but de détecter une éventuelle séparation de phases dans les revêtements polyuréthane. Son principe repose sur la différence de densité électronique entre deux objets (par exemple entre une phase rigide et une phase souple). D'un point de vue technique, le dispositif expérimental est semblable à celui de la WAXS, seule la distance entre l'échantillon et le détecteur varie puisqu'elle est de 2m dans le cas de la SAXS. Pour s'affranchir des phénomènes de diffusion par l'air, une section sous vide est placée entre l'échantillon et le détecteur.

### **II.2.2. La chromatographie en phase gazeuse**

Les dosages du phénol issu de la réaction de transcarbonatation et de l'isosorbide libre ont été effectués par chromatographie en phase gazeuse (GC-FID) à l'aide d'un appareil Agilent Technologies 7890B équipé d'un injecteur split-splitless et d'un détecteur à ionisation de flamme. Les analyses se font dans une colonne HP-5 (30 m x 0,320 mm x 0,25  $\mu\text{m}$ ) composée de 5 % phényle, 95 % diméthylpolysiloxane. Les conditions expérimentales sont les suivantes : de 50 à 250 °C à 10 °C/min puis 15 min d'isotherme à 250 °C en présence d'un étalon interne (EI), l'octan-1-ol. Les analyses se font sous flux d'hélium.

## II.2.3. Analyses thermiques

### II.2.3.1. L'Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) mesure les variations de masse d'un matériau en fonction de la température ou du temps sous un flux de gaz défini. Ses utilisations principales comprennent la mesure de stabilité thermique et la décomposition d'un matériau. Dans le cadre de ce travail, l'ATG a été exploitée pour déterminer les températures de dégradation des oligocarbonates dihydroxytélechéliques et des polyuréthanes.

Les essais ont été réalisés sur une ATG NETZSCH TG 209 F1 libre. Pour ces analyses, entre 10 et 20 mg d'échantillon sont placés dans des creusets en silice. Les essais ont été réalisés à une vitesse de chauffe de 10 °C/min sous atmosphère inerte (N<sub>2</sub>) entre 20 et 550 °C. Dans ce travail deux températures de dégradation ont été considérées : i) une première notée T<sub>5% d</sub>, prise à 5 % de perte en masse et ii) une seconde notée T<sub>max d</sub>, prise au maximum de la dérivée du signal perte de masse = f(T). Les résultats ont été analysés à l'aide d'un logiciel NETZSCH-Proteus-61.

### II.2.3.2. L'Analyse thermique différentielle

L'analyse enthalpique différentielle (en anglais, Differential Scanning Calorimetry ou DSC) est une technique permettant de déterminer les transitions de phase telles que la fusion (T<sub>f</sub>) et la température de cristallisation (T<sub>c</sub>), ou les transition vitreuse (T<sub>g</sub>). Dans notre étude, il s'agit de polymères amorphes donc seules les températures de transitions vitreuses sont observées. Dans cette étude les analyses ont été réalisées sous balayage d'azote, pour éviter toute réaction du matériau avec l'atmosphère du four. L'appareil est une DSC à flux de chaleur de type DSC Q2000 (TA Instruments). Cet instrument est calibré selon une procédure standard avec un échantillon d'indium de haute pureté (T<sub>f onset</sub> = 156,6 °C et ΔH° = 28,45 J/g). Afin d'éviter toute perte en masse, environ 5 mg d'échantillon sont placés dans une capsule hermétique. On réalise un cycle thermique à trois étapes : une première chauffe, un refroidissement et une seconde chauffe. Dans la première chauffe (entre -90 °C et 180 °C à 10 °C/min pour les oligocarbonates et entre -90 °C et 230 °C pour les polyuréthanes), on efface l'histoire thermique du polymère

et on le laisse relaxer. Lors du refroidissement, de 180 °C ou de 230 °C à - 90 °C à 10 °C/min, on fait cristalliser le polymère, si cela est possible. C'est lors de la seconde chauffe, de - 90 °C à 180 °C ou 230 °C à 10 °C/min, que l'on relève la valeur de la transition vitreuse et des températures de cristallisation et de fusion si elles existent. Les résultats ont été analysés à l'aide d'un logiciel Universal Analysis (TA Instruments).

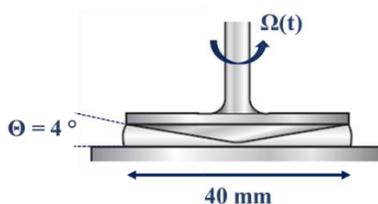
## II.2.4. Propriétés viscoélastiques

### II.2.4.1. La rhéologie dynamique

La viscosité dynamique des oligocarbonates dihydroxytélechéliques a été déterminée à l'aide d'un rhéomètre rotatif Kinexus ultra+ de Malvern. La température des échantillons est contrôlée à l'aide d'un régulateur à effet Peltier à haute performance, qui permet un ajustement rapide et précis (fixé à 0,1 °C près) de la température pendant les phases de chauffage et de refroidissement. Une géométrie cône-plan (diamètre 40 mm, angle 4°) a été utilisée (**Figure 29**). L'échantillon est coulé entre le cône et le plan, avec un entrefer de 1 mm. Le cône est mobile et permet d'appliquer à l'échantillon une déformation par cisaillement simple. Les expériences ont été effectuées dans le régime viscoélastique linéaire qui a été préétabli pour chaque échantillon par des cisaillements à la plus basse fréquence.

L'étude d'un échantillon se décompose en deux étapes :

- évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement allant de  $10^{-2}$  à  $10^3$  s<sup>-1</sup> à une température constante (T = 100 °C)
- évolution de la viscosité en fonction de la température allant de 80 °C à 150 °C à un taux de cisaillement constant ( $\dot{\gamma} = 0,1$  s<sup>-1</sup>).



**Figure 29** : Forme et dimensions de la géométrie cône-plan et rhéomètre rotatif Kinexus ultra+ (Malvern)

### II.2.4.2. L'analyse mécanique dynamique

Les mesures d'analyse mécanique dynamique (DMA) ont été réalisées sur un appareil DMA Q800 de TA Instruments. On décide d'utiliser une géométrie de tension car elle est la plus adaptée dans le cas des films minces. Les échantillons utilisés sont sous forme parallélépipédiques de dimension : 4,5 x 6 x 0,06 mm<sup>3</sup>. Chaque échantillon est clampé par ses deux extrémités à un mors fixe d'une part, et à un mors mobile d'autre part. C'est ce dernier qui, en se déplaçant, va imposer la déformation à l'échantillon à la fréquence choisie. Les conditions opératoires ont été choisies de façon à rester dans le domaine élastique, avec un échantillon soumis à une déformation  $\epsilon_0 = 0,025 \%$ . L'échantillon subit ensuite une rampe de température. Cette dernière est constituée d'un isotherme à -20 °C maintenu pendant 20 min, suivie d'une montée en température jusqu'à 270 °C à 3 °C/min. La régulation thermique se fait par une résistance chauffante et un flux d'azote liquide.

Les variations des modules de conservation  $E'$  et de perte  $E''$ , ainsi que le facteur de perte  $\tan\delta$  ont été tracés en fonction de la température.

$$\tan\delta = \frac{E''}{E'} \quad \text{Eq. 1}$$

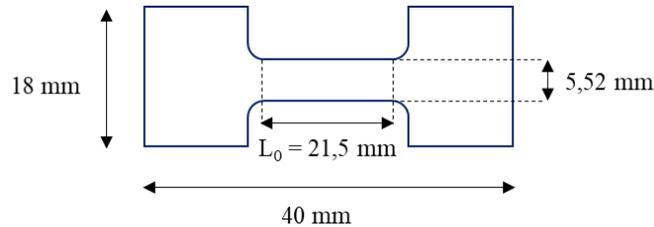
Les valeurs de la température de transition mécanique  $\alpha$  associée à la transition vitreuse ont été mesurées sur la courbe  $\tan\delta = f(T)$  ( $T_\alpha$ ).

Les résultats ont été analysés à l'aide d'un logiciel Universal Analysis (TA Instruments).

### II.2.4.3. Les essais de traction uniaxiale

Le comportement en étirage uniaxial des matériaux a été déterminé au moyen d'une machine de traction Instron 5967 équipée d'un capteur de force de 1 kN. Avant tout essai, les échantillons ont été stockés pendant 48h dans une salle à température et hygrométrie contrôlées (21 °C à 50 % d'humidité) et les analyses ont été effectuées dans les mêmes conditions. Les éprouvettes sont sous formes de films découpés à l'aide d'une presse et d'un emporte-pièce ayant la forme d'un haltère (**Figure 30**). Les dimensions des éprouvettes utilisées sont  $L_0$  (longueur utile) = 21,5 mm,  $l_0 = 5,52$  mm et  $e_0$  (épaisseur) = 60  $\mu\text{m}$ . L'éprouvette est fixée par ses deux extrémités aux mors pneumatiques du bâti. La distance initiale entre les mors est constante à 21,5 mm. Le

mors inférieur est immobile, tandis que le mors supérieur, relié au capteur de force ainsi qu'à la traverse, se déplace verticalement à une vitesse donnée (10 mm/min). Afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats, chaque essai a été réalisé 5 fois.



**Figure 30 :** Dimensions de l'éprouvette en haltère utilisée pour les tests de traction uniaxiale

Au terme de chaque essai, on mesure alors l'évolution de la force en fonction du déplacement. Il faut alors traduire cette mesure en contrainte et en déformation. La contrainte  $\sigma$  est calculée en rapportant la force mesurée,  $F$ , à la section  $S_0$  de l'éprouvette.

$$\sigma = \frac{F}{S_0} = \frac{F}{l_0 * e_0} \quad \text{Eq. 2}$$

Quant à la déformation,  $\varepsilon$ , elle est obtenue par le rapport entre l'allongement de l'éprouvette à l'instant  $t$  ( $L$ ) et sa longueur initiale  $L_0$ .

$$\varepsilon = \frac{L-L_0}{L_0} \quad \text{Eq. 3}$$

La contrainte seuil, l'allongement à la rupture ainsi que le module d'élasticité  $E'$  (module d'Young) sont ensuite déterminés à partir des courbes  $\sigma = f(\varepsilon)$ . L'extraction du module  $E'$  se fait à partir de la pente de cette courbe aux faibles déformations.

#### II.2.4.4. Le pendule de dureté de König

La dureté des revêtements sur les panneaux en acier est évaluée à l'aide du pendule de dureté de König. Ce test repose sur le principe selon lequel l'amplitude de l'oscillation du pendule diminuera plus rapidement sur une surface moins dure. Le test König mesure le temps pour que l'amplitude diminue de  $6^\circ$  à  $3^\circ$ . Le panneau sur lequel est appliqué le revêtement est tout d'abord placé sur la plate-forme du pendule. Il est ensuite levé au moyen d'un levier en utilisant

une poignée, à ce moment les billes du pendule entrent en contact avec la surface d'essai. Le mouvement du pendule est protégé par un carénage en plexiglass pour empêcher les courants d'air tout en permettant un accès visuel complet. Un capteur de mouvements mesure le nombre d'oscillations effectuées par le pendule.

#### **II.2.4.5. Test scratch**

Le test est réalisé sur les revêtements afin de déterminer la charge critique à partir de laquelle il y a fissuration ou décohésion du revêtement par rapport au substrat, et ceci dans le but d'évaluer leurs propriétés d'adhérence et de frottement. Le test a été réalisé à l'aide d'un testeur de dureté scléromètre électromètre 3092 muni d'une pointe en carbure de tungstène et d'un ressort appliquant une charge comprise entre 0 et 20 N. Le principe consiste à effectuer des mouvements courts et droits tout en augmentant progressivement la charge jusqu'au moment où la pointe laisse une marque ou détruit le revêtement.

#### **II.2.4.6. Test d'adhérence des revêtements**

L'adhérence d'un revêtement sur un support est d'une importance primordiale pour le comportement mécanique et pour la protection contre la corrosion.

##### **- Test de quadrillage**

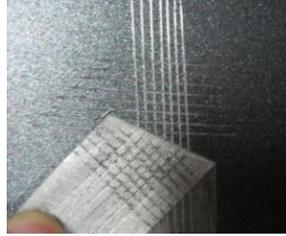
Par cette méthode on détermine l'adhérence en pratiquant des coupes transversales à angle droit sur le revêtement jusqu'à atteindre le support et former ainsi le quadrillage. Ce dernier est appliqué à l'aide d'une plaque en acier inoxydable multifonction MFS 3000 et d'un cutter selon les normes ASTM D3359 (**Figure 31**). Etant donné que l'épaisseur des revêtements secs n'excède pas les 60  $\mu\text{m}$ , l'intervalle entre les entailles est égal à 1 mm.



**Figure 31** : Plaque multifonction MFS 3000

- **Test d'arrachement**

Une fois le quadrillage appliqué, un ruban adhésif normalisé (4,0 N/cm) est collé sur la surface puis arraché sous un angle spécifique (**Figure 32**).



**Figure 32** : Arrachement du ruban adhésif

Le rapport entre la surface détachée et la surface initiale est représentatif de l'adhérence du revêtement. Cette grandeur est estimée par comparaison avec des figures de référence que l'on retrouve dans les normes et auxquelles correspondent des classes d'adhérence (**Tableau 26**).

**Tableau 26** : Classification de l'adhérence des revêtements suivant la surface arrachée selon la norme ASTM D3359

Classification	Zone arrachée (%)	Surface écaillée sur la zone du quadrillage (%)
<b>5B</b>	Les incisions sont nettes, lisses et sans bavures ; aucune partie ne se détache	
<b>4B</b>	Aux intersections du réseau, on observe quelques petits éclats du revêtement représentant une surface mise à nu d'environ 5 %	
<b>3B</b>	Le revêtement est dégradé le long des incisions et/ou aux intersections du réseau : la surface décollée représente entre 5 et 15 % de la surface considérée des carrés	
<b>2B</b>	Le revêtement se détache le long des incisions ou dans les parties quadrillées par morceaux, par larges bandes ou en totalité. Surface dénudée entre 15 et 35%.	
<b>1B</b>	Le revêtement se détache par morceaux parfois entiers: surface dénudée entre 35 et 65%	
<b>0B</b>	Concerne tous les degrés de surface dénudée à plus de 65%.	

## II.2.5. Mesure des épaisseurs des revêtements

La détermination de l'épaisseur des revêtements a été effectuée à l'aide d'un appareil de mesure PosiTector 6000GP (**Figure 33**). C'est une technique rapide, précise (à  $0,1\mu\text{m}$  près) et non destructive du revêtement. Pour chaque essai, dix mesures sur différentes zones du revêtement ont été faites afin d'en déduire une moyenne et valider que le revêtement est homogène en terme d'épaisseur.



**Figure 33** : Jauge de mesure de l'épaisseur des revêtements

## II.2.6. Le brillancemètre micro-gloss

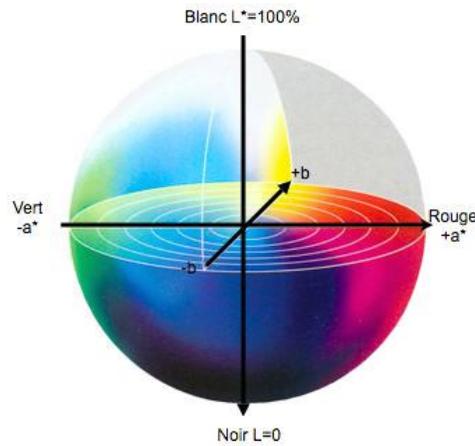
La brillance des revêtements est mesurée à l'aide d'un brillancemètre à trois angles ( $20^\circ$ ,  $60^\circ$  et  $85^\circ$ ) micro-TRI-gloss de BYK. On mesure la brillance en « gloss units » (GU), unités de brillance (UG) par simple dépôt de l'appareil sur le revêtement. La valeur de la brillance est estimée suivant l'angle de mesure choisi. Avec l'angle universel  $60^\circ$ , tous les niveaux de brillance peuvent être mesurés. Il est utilisé en tant qu'angle de référence avec les angles complémentaires de  $85^\circ$  et  $20^\circ$  pour des niveaux de brillance respectivement bas ou hauts. Vu l'aspect brillant des revêtements obtenus, nous avons choisi les valeurs de brillance à  $20^\circ$ .

## II.2.7. Le L. a. b

La couleur en  $L^*a^*b$  des revêtements a été déterminée à l'aide d'un Spectro-Colorimètre 6834 Sphere Gloss BYK Gardner. Trois grandeurs caractérisent les couleurs (**Figure 34**):

- La clarté  $L^*$  qui prend des valeurs entre 0 (noir) et 100 (blanc de référence),

- Le paramètre  $a^*$  représente la valeur sur un axe vert  $\rightarrow$  rouge,
- Le paramètre  $b^*$  représente la valeur sur un axe bleu  $\rightarrow$  jaune



**Figure 34 :** Représentation de l'espace chromatique  $L^*a^*b^*$

Tous les revêtements sont transparents avec des valeurs moyennes de l'ordre de :

$$L^* \approx 93 \quad a^* \approx -0.6 \quad b^* \approx 3.$$

## **II.2.8. Résistance aux solvants des revêtements (méthode par taches)**

Un panneau d'essai revêtu du film PU est placé horizontalement. On applique plusieurs gouttes d'un solvant où les réactifs initiaux sont solubles (acétone) espacées d'au moins 2 cm, et à plus de 1,2 cm du bord. On laisse agir jusqu'à évaporation du solvant. A la fin de la période choisie, le panneau est examiné immédiatement en vue de déceler une variation de l'aspect du revêtement (cloquage, variation de la brillance,...).

## II.3. MISE EN ŒUVRE ET CARACTERISATION DES POLYMERES

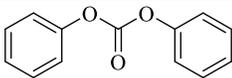
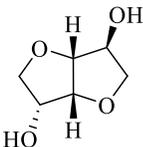
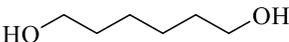
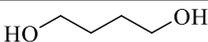
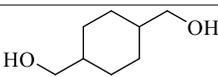
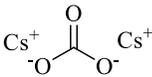
### II.3.1. Synthèse des oligocarbonates par réaction de transcarbonatation

Les oligo(isosorbide-*co*-diol aliphatique)carbonates dihydroxytélchéliques ( $OI_{s_x}D_yC$ ) ont été synthétisés suivant une réaction de transcarbonatation en masse en faisant réagir l'isosorbide (Is) et un diol aliphatique (DA) avec le diphenyl carbonate (DPC) en présence d'un catalyseur ( $Cs_2CO_3$ ). Les DA utilisés sont : le 1,6-HD, le 1,4-BD, le 1,4-CHDM et le NPG. Les  $OI_{s_x}D_yC$  correspondants ont respectivement été nommés :  $OI_{s_x}HD_yC$ ,  $OI_{s_x}BD_yC$ ,  $OI_{s_x}CHDM_yC$ ,  $OI_{s_x}NPG_yC$  ; avec x et y les pourcentages molaires initiaux.

Des oligocarbonates avec différentes compositions ont été synthétisés en faisant varier les valeurs de x et y. Les ratios molaires Is : DA effectués sont 0,25 : 0,75 ; 0,50 : 0,50 et 0,75 : 0,25. Les diols (Is et DA) sont introduits en excès par rapport au DPC afin d'obtenir des terminaisons hydroxyle. Le ratio molaire DPC : diols est de 0,45 : 0,55. La quantité de catalyseur est fixée à 0,03 % mol. par rapport au DPC. Les principales caractéristiques des réactifs utilisés sont représentées dans le **Tableau 27**. La procédure générale pour la synthèse d'un oligocarbonate est la suivante :

Dans un réacteur en verre de 250 mL sont introduits le DPC, l'Is, le DA et le catalyseur. Le réacteur, équipé d'une agitation mécanique, d'une colonne à vigreux et d'un piège pour récupérer le phénol (sous-produit de la réaction), est placé dans un four thermostaté. Une pompe et un système de contrôle de la pression sont raccordés au montage (**Figure 35**).

**Tableau 27** : Propriétés physiques des réactifs utilisés pour la synthèse des oligocarbonates

Réactifs	Structure chimique	Masse molaire (g/mol)	T <sub>fusion</sub> (°C)	T <sub>ébullition</sub> (°C)
DPC		214,22	83	306
Is		146,14	62,5	303
1,6-HD		118,17	40	255
1,4-BD		90,12	20	230
NPG		104,15	129	208
1,4-CHDM		144,21	55	285
Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		325,82	610	-

Avant de commencer la réaction, le milieu est mis sous atmosphère inerte en faisant 5 cycles vide-azote à 100 °C. La réaction de transcarbonatation se déroule en trois étapes :

- i. **homogénéisation du mélange et oligomérisation** : le mélange est chauffé à 100 °C sous flux d'azote pendant 2 h et mis sous agitation à 100 rpm ;
- ii. **transcarbonatation** : la température est augmentée à 160 °C avec une rampe de 5 °C/min. Le mélange est maintenu à cette température pendant 3 h à 20 mbar sous une agitation de 150 rpm. Le phénol commence à être distillé ;
- iii. **élimination du phénol résiduel** : le mélange est ensuite chauffé à 200 °C sous une agitation de 200 rpm et la pression est réduite au maximum de la pompe ( $\approx 5 \cdot 10^{-3}$  mbar) pendant 30 min afin d'éliminer toute trace de phénol résiduel dans le milieu.



**Figure 35 :** Montage de la réaction de transcarbonatation

### II.3.1.1. Détermination de la composition des oligocarbonates

Les compositions molaires des oligomères en isosorbide et en co-diol aliphatique sont déterminées à partir des spectres RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) et suivant les équations 4 et 5. Par exemple pour l'oligocarbonate OIs<sub>50</sub>HD<sub>50</sub>C (% mol. initiaux = 0,50 Is : 0,50 1,6-HD) (**Figure 36**), nous avons calculé le rapport entre les intégrations des protons -CH- de l'isosorbide (**4** à 4.9 ppm et **2bc**, **5bc** vers 4.3 ppm) par rapport à ces même protons plus les protons -CH<sub>2</sub>- (**a** à 1.4 ppm) du 1,6-hexanediol.

$$\% \text{ mol. Is} = \frac{I_{4.9\text{ppm}/1} * I_{4.3\text{ppm}/2}}{(I_{4.9\text{ppm}/1} * I_{4.3\text{ppm}/2}) + I_{1.4\text{ppm}/4}} \quad \text{Eq. 4}$$

$$\% \text{ mol. 1,6-HD} = 1 - \% \text{ mol. Is} \quad \text{Eq. 5}$$

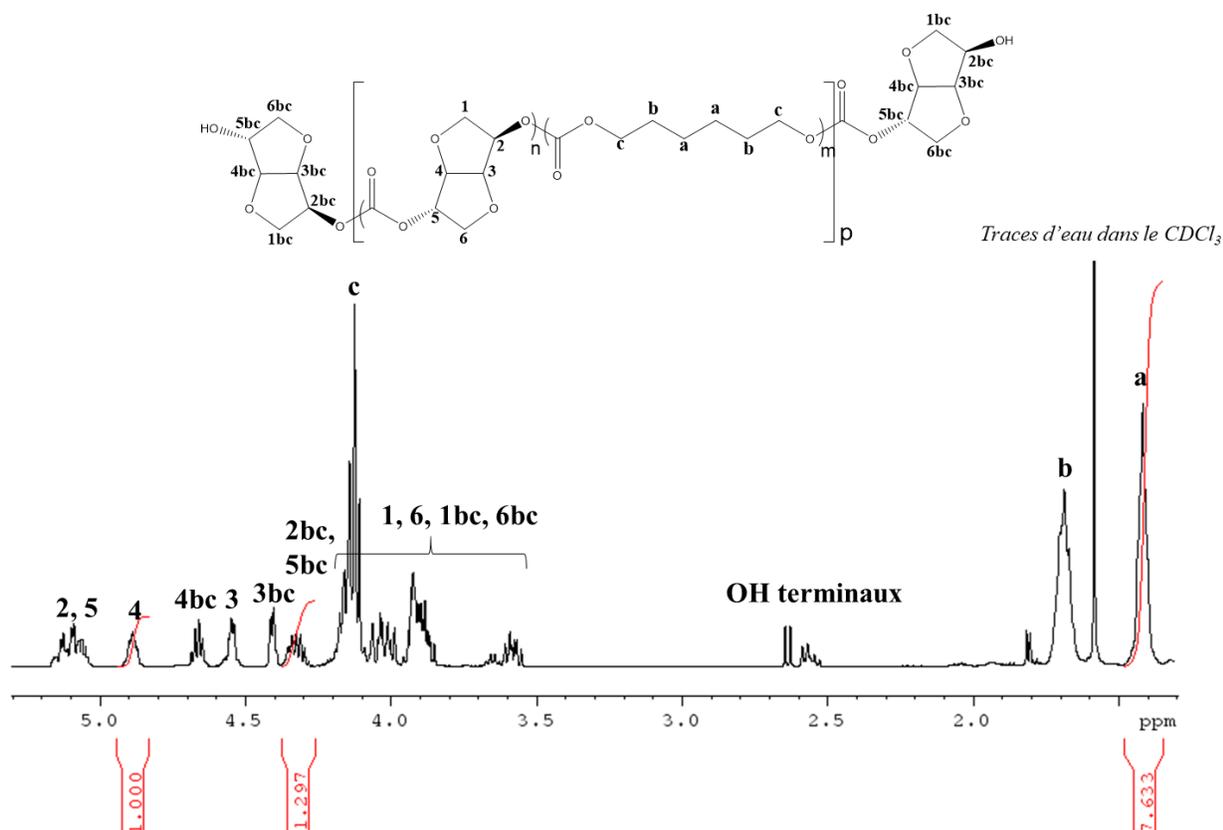
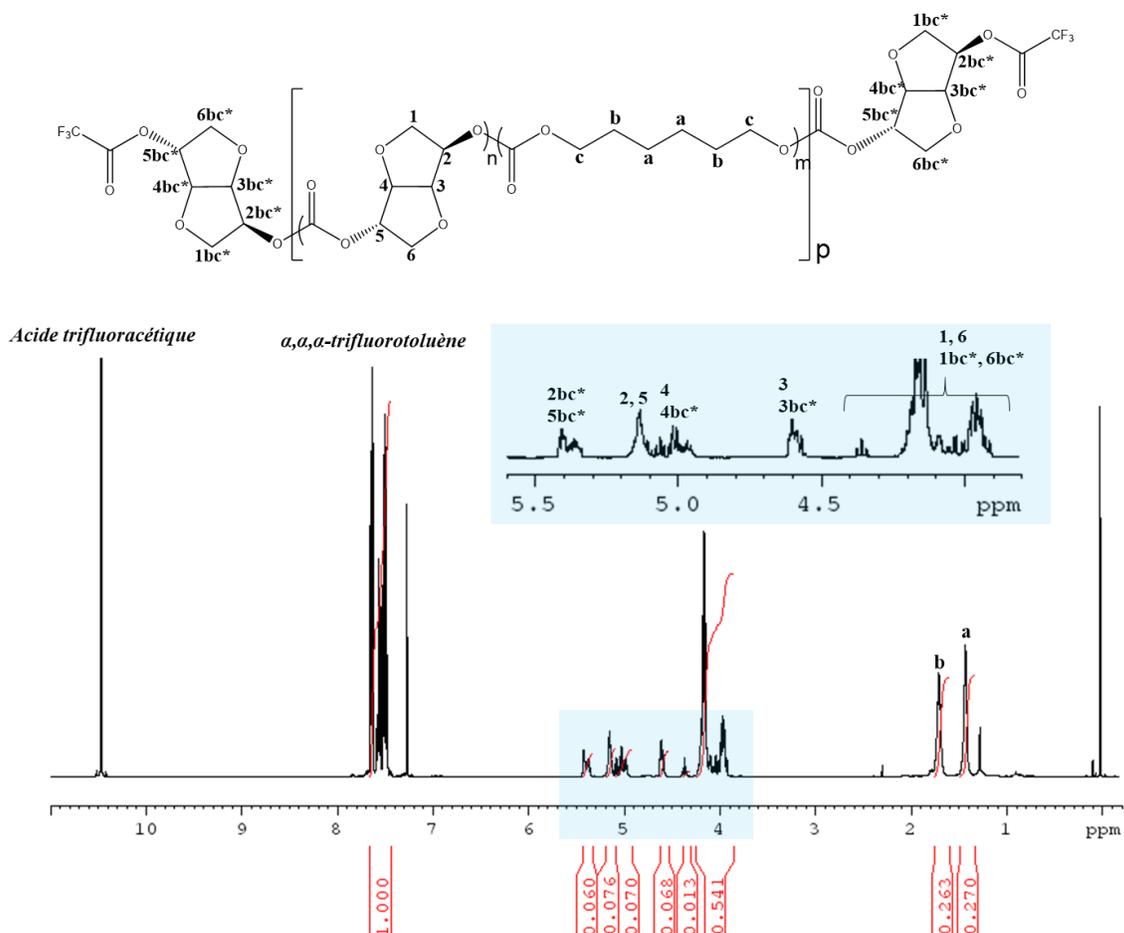


Figure 36 : Spectre RMN-<sup>1</sup>H d'un OI<sub>50</sub>HD<sub>50</sub>C dans le CDCl<sub>3</sub>

### II.3.1.2. Détermination de l'indice hydroxyle

La détermination de la nature des extrémités de chaînes ainsi que de la quantification des groupements hydroxyle terminaux ont été effectuées par RMN-<sup>1</sup>H suivant une technique de dérivation. En présence d'un étalon interne : le  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorotoluène, les terminaisons hydroxyle des oligocarbonates réagissent avec un excès d'anhydride trifluoroacétique. Une liaison ester se forme et de l'acide trifluoroacétique est libéré (Figure 37). La technique détaillée a été développée dans le chapitre 3.



**Figure 37** : Exemple de spectre RMN-<sup>1</sup>H d'un oligo(Is-co-1,6-HD)carbonate après dérivatisation

Pour le calcul nous avons procédé comme suit : les cinq protons aromatiques de l'étalon interne résonnent sous forme d'un multiplet autour de 7,63 ppm ont été normalisés à 1. Les signaux 2bc\* et 5bc\* sont ensuite intégrés. Le nombre de protons contribuant aux signaux  $\delta$  5.33-5.42 ppm est de 2 : un proton *endo* (5bc\*) et un proton *exo* (2bc\*).

Ainsi nous avons considéré que :

- l'intégrale de l'étalon interne ( $I_{EI}$ ) correspond au nombre de moles de l'étalon interne ( $n_{EI}$ ),
- et l'intégrale des bouts de chaînes OH ( $I_{bcOH}$ ) correspond au nombre de moles des bouts de chaînes OH ( $n_{bcOH}$ )

Donc par une simple règle de trois on obtient le nombre de moles de fonctions hydroxyle aux extrémités de chaînes pour la prise d'essai :

$$n_{bcOH} = \frac{I_{bcOH}/2 * n_{EI}/5}{I_{EI}} \quad Eq. 6$$

$I_{bcOH}$  est divisée par 2 car, comme dit précédemment, deux protons contribuent à l'intégrale et  $I_{EI}$  est divisé par 5 car cinq protons contribuent à l'intégrale (les 5 protons du trifluorotoluène).

Le  $n_{bcOH}$  est ensuite reporté par gramme de résine et nous permet d'obtenir l'indice hydroxyle  $I_{OH}$  en mg KOH/g :

$$I_{OH} = n_{bcOH} \text{ (par mg)} * 56.1 \quad Eq. 7$$

avec 56.1 la masse molaire du groupement KOH,

$$I_{OH} = n_{bcOH} \text{ (par g)} * 56100 \quad Eq. 8$$

### II.3.1.3. Dosage de l'isosorbide libre

#### - Calibration – détermination du coefficient de réponse

Le protocole pour déterminer le coefficient de réponse est le suivant :

Solubiliser environ (à 0,1 mg près) 50 mg d'isosorbide et 50 mg d'octan-1-ol dans 20 mL de THF. Laisser sous agitation jusqu'à dissolution complète. Dans un vial de 2 mL à bouchon vissable, déposer 1 mL de la solution standard et 0,3 mL d'agent de silylation (N,O-Bis(triméthylsilyl)trifluoroacetamide : BSTFA). Le BSTFA permet de rendre l'isosorbide plus volatil et plus stable thermiquement. Mettre le flacon dans une étuve à 70 °C pendant 30 min avant d'injecter 1 µL. Le coefficient de réponse est calculé suivant l'équation ci-dessous :

$$K_{IS} = \frac{S_{IS}}{S_{EI}} * \frac{P_{EI}}{P_{IS}} \quad Eq. 9$$

Avec :

$K_{IS}$  = coefficient de réponse de l'isosorbide

$S_{IS}$  = surface du pic de l'isosorbide

$S_{EI}$  = surface du pic de l'étalon interne

$P_{EI}$  = masse pesée de l'étalon interne (mg)

$P_{Is}$  = masse pesée de l'isosorbide (mg)

- **Analyse de l'échantillon**

Solubiliser environ (à 0,1 mg près) 50 mg d'oligocarbonate et 50 mg d'octan-1-ol dans 20 mL de THF. Le reste du protocole est similaire à celui de la calibration.

La teneur de l'isosorbide libre exprimée en g pour 100 g d'oligocarbonate brut et elle est donnée par l'équation suivante :

$$\% \text{ isosorbide} = \frac{S_{Is}}{S_{EI}} * \frac{P_{EI}}{P} * \frac{100}{K_{Is}} \quad \text{Eq. 10}$$

Avec :

$S_{Is}$  = surface du pic de l'isosorbide

$S_{EI}$  = surface du pic de l'étalon interne

$P_{EI}$  = masse pesée de l'étalon interne (mg)

$P$  = masse pesée de l'échantillon oligocarbonate (mg)

$K_{Is}$  = coefficient de réponse de l'isosorbide

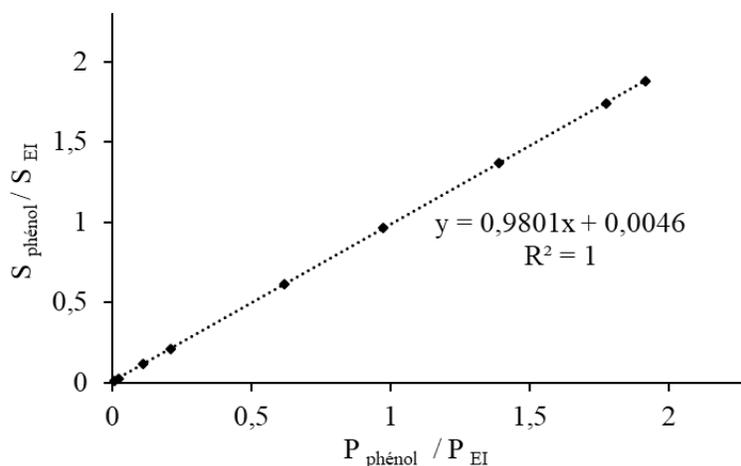
Le temps de rétention de l'isosorbide dans la colonne est de 12,9 min, celui de l'octan-1-ol est de 8,7 min (en présence de BSTFA). Toutes les analyses sont doublées afin de valider le résultat obtenu.

### II.3.1.4. Dosage du phénol résiduel

- **Calibration – courbe d'étalonnage**

Des quantités variables de phénol ( $0,1 \text{ mg} \leq m_{\text{phénol}} \leq 100 \text{ mg}$ ) et 50 mg d'octan-1-ol (pesés à 0,1 mg près) ont été solubilisés dans 10 mL de THF. Le mélange est laissé sous agitation jusqu'à dissolution complète. Dans un vial de 2 mL à bouchon vissable, 1,5 mL de la solution standard est déposée avant d'être injecté (Volume d'injection = 1  $\mu$ L).

En traçant le rapport  $S_{\text{phénol}} / S_{EI}$  en fonction du rapport  $P_{\text{phénol}} / P_{EI}$  on obtient la droite d'étalonnage ci-dessous (**Figure 38**) :



**Figure 38** : Courbe d'étalonnage pour le dosage du phénol résiduel

#### - Analyse de l'échantillon

Environ 50 mg d'oligocarbonate et 50 mg d'octan-1-ol (à 0,1 mg près) sont solubilisés dans 10 mL de THF. Le reste du protocole est similaire à celui de la calibration. La teneur du phénol résiduel est exprimée en mg pour 1 g d'oligocarbonate brut et elle est donnée par l'équation suivante :

$$C_{\text{phénol}} \text{ (mg/g)} = 0,9801 * \frac{S_{\text{phénol}} * P_{\text{EI}}}{S_{\text{EI}}} \quad \text{Eq. 11}$$

Avec :

$C_{\text{phénol}}$  : la concentration de phénol dans l'échantillon en mg/g

$S_{\text{phénol}}$  = surface du pic du phénol

$S_{\text{EI}}$  = surface du pic de l'étalon interne

$P_{\text{EI}}$  = masse pesée de l'étalon interne (mg)

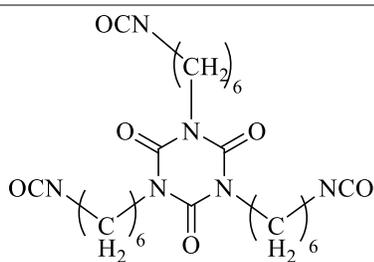
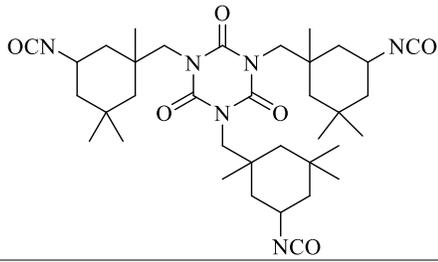
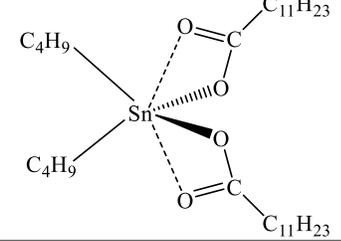
Le temps de rétention du phénol dans la colonne est de 5,9 min, celui de l'octan-1-ol est de 7,18 min. Toutes les analyses sont doublées afin de valider le résultat obtenu.

### II.3.2. Synthèse des polyuréthanes et application des revêtements

Les polyuréthanes réticulés ont été synthétisés suivant une réaction de polyaddition d'un trimère d'isocyanate : l'isocyanurate d'hexaméthylène diisocyanate (trimère d'HDI) ou

l'isocyanurate d'isophorone diisocyanate (trimère d'IPDI), sur un oligocarbonate dihydroxytélechélique. La réaction a été préparée en solution (dans l'acétone anhydre) en présence d'un catalyseur : le dilaurate de dibutylétain (DBDTL). Les principales caractéristiques des réactifs utilisés sont représentées dans le **Tableau 28**.

**Tableau 28** : Propriétés physico-chimiques des isocyanates et du catalyseur utilisés pour la synthèse des polyuréthanes

Réactifs	Structure chimique	% NCO <sup>a</sup>	Poids équivalent NCO <sup>b</sup> (g)	État physique
Trimère d'HDI		23	182	Liquide transparent
Trimère d'IPDI		17,3	243	Solide
DBDTL		-	-	Liquide

<sup>a</sup> Proportion massique de fonctions isocyanate dans 100 g de polyisocyanate

<sup>b</sup> masse de polyisocyanate contenant une mole d'isocyanate

La procédure générale pour la mise en œuvre des revêtements polyuréthanes est la suivante :

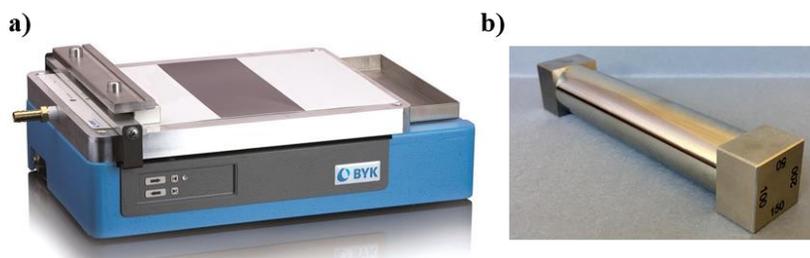
- **Préparation du mélange**

Dans un flacon vissable de 10 mL sont introduits l'oligocarbonate diol, l'agent mouillant (1 % w. par rapport à l'isocyanurate et à l'oligocarbonate) et l'acétone (50 % en masse par rapport à la masse totale des réactifs). Le mélange est laissé sous agitation magnétique jusqu'à solubilisation totale. Une quantité adéquate d'isocyanurate et de DBDTL (0,03 %w. à

l'isocyanurate et à l'oligocarbonate) sont ensuite ajoutées et laissées sous agitation jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène et transparent. Enfin, le mélange est dégazé (flacon fermé) dans un bain à ultrasons pendant 5 min pour éviter la formation de bulles lors de l'application du revêtement. Les polyuréthanes ont été synthétisés avec un excès d'isocyanate (NCO) par rapport à l'oligocarbonate diol pour garantir la réaction de toutes les fonctions hydroxyles. Les ratios NCO/OH utilisés sont de 1,1.

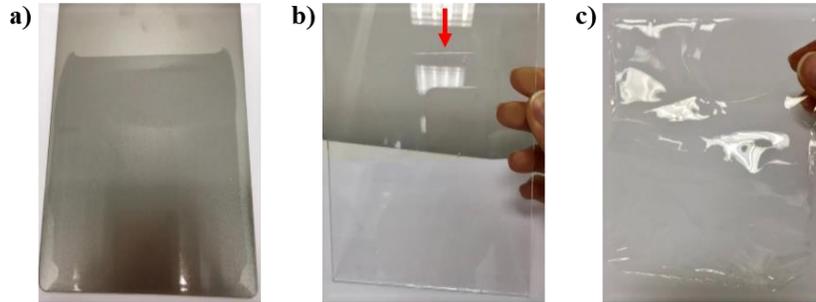
- **Application du revêtement**

Environ 2 mL du mélange sont déposés sur un panneau normalisé en acier (dimensions : 102 x 203 x 0,8 mm) préalablement dégraissé avec de l'éthanol. Le revêtement est ensuite appliqué avec une barre à 4 côtés en inox (largeur du film 80 mm) à l'aide d'un applicateur automatique de films (**Figure 39**). L'épaisseur du film humide est de 200  $\mu\text{m}$ . Le panneau est suite déposé dans une étuve à 50 °C pendant 4h pour l'évaporation de l'acétone, puis pendant 48h à 90 °C pour l'étape de réticulation. L'épaisseur du film sec est d'environ 60  $\mu\text{m}$ .



**Figure 39** : Applicateurs de revêtements **a)** applicateur automatique, **b)** barre à 4 côtés (épaisseurs films possibles = 50, 100, 150 et 200  $\mu\text{m}$ )

Dans les mêmes conditions, les revêtements ont également été déposés sur des plaques en verre (100 x 150 x 2 mm) afin de pouvoir les décoller après la cuisson pour avoir des films et pouvoir analyser leurs propriétés thermiques, thermomécaniques et mécaniques (**Figure 40**).



**Figure 40 :** a) Revêtement sur panneau en acier, b) Revêtement sur plaque en verre et c) Revêtement décollé de la plaque en verre

### II.3.2.1. Détermination de la quantité d'isocyanate nécessaire pour la formulation

Tout d'abord il faut fixer l'indice caractéristique ( $I_c$ ).

$$I_c = \frac{\text{Nombre de fonction NCO}}{\text{Nombre de fonction OH}} \quad \text{Eq. 12}$$

Dans notre cas  $I_c = 1,1$ .

Sur les fiches techniques transmises par les fournisseurs, la teneur en NCO (%NCO) dans l'isocyanate est indiquée en % (en poids). Elle est exprimée par la relation suivante :

$$\% \text{ NCO} = \frac{\text{Nombre de fonctions NCO} \cdot 42 \cdot 100}{\text{masse isocyanate (g)}} \quad \text{Eq. 13}$$

Avec 42 la masse molaire moyenne du groupement NCO en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Donc

$$\text{Nombre de fonctions NCO} = \frac{\% \text{ NCO} \cdot \text{masse isocyanate (g)}}{4200} \quad \text{Eq. 14}$$

Par ailleurs on a également,

$$\text{Nombre de fonction OH} = \frac{I_{OH} \cdot \text{masse oligocarbonate (g)}}{56100} \quad \text{Eq. 15}$$

Dans les conditions stœchiométriques :

$$\text{Nombre de fonctions NCO} = \text{Nombre de fonctions OH} \quad \text{Eq. 16}$$

Donc :

$$\frac{\% \text{ NCO} * \text{masse isocyanate}}{4200} = \frac{I_{OH} * m \text{ oligocarbonate (g)} * I_c}{56100} \quad \text{Eq. 17}$$

Lorsqu'on connaît l'indice hydroxyle  $I_{OH}$  de l'oligocarbonate (calculé précédemment), la teneur en fonctions isocyanate (% NCO) de l'isocyanurate (fournie sur la fiche technique) et l'indice  $I_c$  désiré, cette formule permet de calculer la quantité d'isocyanate nécessaire pour une quantité d'oligocarbonate diol donnée.

Ainsi,

$$\text{Masse isocyanate (g)} = \frac{42 * I_{OH} * m \text{ oligocarbonate} * I_c}{561 * \% \text{ NCO}} \quad \text{Eq. 18}$$

### II.3.2.2. Détermination des taux de gonflement et d'insoluble

#### - Taux de gonflement

Un échantillon de masse connue de film polyuréthane ( $m_{sec}$ ) est immergé dans 20 mL d'eau déminéralisée sous faible agitation pour gonfler jusqu'à l'équilibre. Le gonflement est calculé par la formule ci-dessous :

$$Q = \frac{m_{gonflé} - m_{sec}}{m_{sec}} \quad \text{Eq. 19}$$

#### - Taux d'insolubles

Un échantillon de masse précise de film PU est immergé durant 48h dans un solvant où les réactifs de départ sont solubles (dans notre cas nous avons choisi l'acétone) puis séché dans une étuve sous vide durant 24h (jusqu'à stabilisation de la masse). Le taux d'insoluble est calculé à l'aide de la formule ci-dessous :

$$\tau = \frac{m_f}{m_i} \quad \text{Eq. 20}$$

avec  $m_f$  la masse de l'échantillon immergé puis séché et  $m_i$  la masse pesée initialement.

### II.3.2.3. Estimation de la masse entre nœuds de réticulation

Les PU synthétisés sont des réseaux réticulés dans lesquels de longues chaînes plus ou moins flexibles (oligocarbonates dihydroxytélechéliques) sont reliées entre elles par des nœuds de réticulation dus à la présence des isocyanurates (trimères d'IPDI et trimère d'HDI). Pour ce type de matériaux, il a été démontré que la valeur du module d'Young au plateau caoutchoutique,  $E'_c$  (déterminée par DMA) est relié à la masse molaire entre nœuds de réticulation,  $M_R$ , par l'équation ci-dessous (hypothèse pour les réseaux homogènes) :

$$E'_c = \frac{3 d R T}{M_R} \quad \text{Eq. 21}$$

dans laquelle  $d$  est la densité du réseau à la température  $T$  en Kelvin et  $R$  est la constante des gaz parfaits ( $R=8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ). Le calcul des  $M_R$  a été déterminé pour un module au plateau caoutchoutique à  $T = T_\alpha + 75^\circ\text{C}$ .

Les températures au plateau caoutchoutique étant très élevées, la densité des films PU n'a donc pas pu être déterminée à cette température et la valeur mesurée à  $20^\circ\text{C}$  a été prise en compte pour le calcul.

### II.3.2.4. Mesure de la densité

La densité des films PU a été mesurée par la méthode d'Archimède, aussi appelée double pesée. Cette méthode consiste à mesurer la masse de l'échantillon à la fois dans l'eau et dans l'éthanol. La densité  $d$  est ensuite calculée selon la relation suivante :

$$d = \frac{m_{air}}{m_{air} - m_{éthanol}} * d_{éthanol} \quad \text{Eq. 22}$$

où  $m_{air}$  et  $m_{éthanol}$  représentent respectivement la masse de l'échantillon dans l'air et dans l'éthanol,  $d_{éthanol}$  correspond à la densité de l'éthanol ( $0,786$  à  $20^\circ\text{C}$ ).



# CHAPITRE III

---

## *Synthèse et caractérisation des oligocarbonates dihydroxytéléchéliques*

---

III.1. INTRODUCTION .....	81
III.2. SYNTHÈSE DES OLIGOCARBONATES DIHYDROXY-TELECHELIQUES.....	82
III.2.1. Masses molaires moyennes des oligocarbonates diols.....	83
III.2.2. Influence du ratio molaire DPC : diols.....	85
III.2.3. Influence de la quantité d'isosorbide .....	86
III.2.3. Influence du catalyseur.....	88
III.2.4. Phénol résiduel.....	91
III.3. MICROSTRUCTURE DES OLIGOCARBONATES DIHYDROXYTELECHELIQUES.....	93
III.3.1. Analyses par RMN .....	93
III.3.2. Nature des extrémités de chaînes et dosage des fonctions hydroxyle terminales ....	95
III.3.3. Analyses MALDI-ToF-MS .....	99
III.4. SYNTHÈSE DE L'OLIGOCARBONATE DIOL A L'ECHELLE PILOTE .....	101
III.5. RELATIONS STRUCTURE - PROPRIETES .....	104
III.5.1. Influence du taux d'Is et de la structure du co-diol sur les propriétés thermiques .	104
III.5.1.1. Températures de transition vitreuse.....	105
III.5.1.2. Stabilité thermique.....	107
III.5.2. Influence de la quantité d'isosorbide et de la structure du co-diol sur la viscosité	109
III.5.2.1. Viscosité en fonction du taux de cisaillement.....	109
III.5.2.2. Influence de la température sur la viscosité.....	112
III.5.2.3. Influence d'une structure hyperbranchée sur la viscosité.....	114
III.6. CONCLUSION .....	115



### III.1. INTRODUCTION

De nos jours, les PC sont couramment synthétisés par copolymérisation des époxydes avec le  $\text{CO}_2$ <sup>99</sup> ou par polymérisation par ouverture de cycle (ROP) de monomères carbonates cycliques<sup>100,101</sup>. Malheureusement, ces deux voies de synthèse souffrent de divers inconvénients, tels que la formation d'un carbonate cyclique comme produit secondaire ou une décarboxylation entraînant la formation d'un poly(éther carbonate) plutôt que le PC souhaité, sans compter le coût élevé des matières premières<sup>102</sup>. Les PC ont traditionnellement été préparés par polycondensation interfaciale du phosgène et du BPA ou par polycondensation en masse d'un diarylcarbonate et du BPA. Le défi que se posent les industriels de nos jours est de remplacer le BPA afin d'obtenir des PC avec des propriétés améliorées. Dans ce contexte, l'isosorbide apparait comme un candidat de taille pour remplacer le BPA, il est thermiquement stable, de faible coût, disponible en grande quantité et confère au PC de meilleures propriétés telles qu'une meilleure dureté de surface, une meilleure résistance aux UV, une excellente transparence et de meilleures résistances à l'impact.

La transcarbonatation en masse du diméthyl carbonate (DMC) ( $T_{\text{ébullition}} = 90\text{ °C}$  à 1 atm) avec l'isosorbide a été considérée comme une voie de synthèse propre (sans solvant) pour le développement des PC avec différentes structures<sup>15</sup>. Dans notre étude nous utiliserons le diphenyl carbonate (DPC) ( $T_{\text{ébullition}} = 306\text{ °C}$  à 1 atm). Celui-ci a une température d'ébullition supérieure à celle du DMC ce qui nous permettra de travailler à des températures plus élevées. Certes, lors de l'utilisation du DPC il y a libération de phénol comme sous-produit de la réaction mais celui-ci peut facilement être éliminé et réutilisé pour reformer du DPC en présence d'un mélange monoxyde de carbone/dioxygène ( $\text{CO}/\text{O}_2$ )<sup>103</sup>.

Un oligomère est dit télchélique lorsqu'il possède des groupements fonctionnels (réactifs) à chacune de ses extrémités de chaînes et pouvant subir une polymérisation ultérieure. Si ces dernières sont des groupements hydroxyle, c'est un oligomère hydroxytélchélique.

Dans ce chapitre nous allons d'abord nous intéresser à la synthèse des oligo(isosorbide-*co*-diol)carbonates dihydroxytélchéliques par la méthode de transcarbonatation en masse en faisant varier notamment la nature du second diol. L'incorporation d'un diol supplémentaire se

justifie par le fait que les homopolycarbonates d'isosorbide sont très visqueux à l'état fondu et présentent des températures de transition vitreuse très élevées ( $T_g \approx 160 \text{ }^\circ\text{C}$ <sup>15</sup>) pour notre application finale ; ce sont des matériaux très rigides. De ce fait, l'ajout d'un co-diol devrait permettre d'obtenir des oligocarbonates plus souples. La microstructure des oligomères sera ensuite étudiée (enchaînement des motifs de répétition au sein des chaînes, nature des extrémités de chaîne et leur degré de fonctionnalité). On cherchera ensuite à établir les relations structure-propriétés des oligocarbonates obtenus en faisant varier les proportions des comonomères (Is/diol) et la nature chimique du second diol.

## III.2. SYNTHÈSE DES OLIGOCARBONATES DIHYDROXY-TELECHELIQUES

Les oligo(isosorbide-co-diol)carbonates (OIsDC) dihydroxytéléchéliques ont été synthétisés par transcarbonatation en masse en variant d'une part la nature du co-diol et d'autre part les pourcentages molaires (% mol.) des deux diols (isosorbide et co-diol). Quatre co-diols aliphatiques ont été utilisés : le 1,6-hexanediol (1,6-HD), le 1,4-butanediol (1,4-BD), le 1,4-cyclohexanediméthanol (1,4-CHDM) et le 2,2-diméthyl-1,3-propanediol (NPG). Les OIs<sub>x</sub>D<sub>y</sub>C correspondant ont respectivement été nommés : OIs<sub>x</sub>HD<sub>y</sub>C, OIs<sub>x</sub>BD<sub>y</sub>C, OIs<sub>x</sub>CHDM<sub>y</sub>C, OIs<sub>x</sub>NPG<sub>y</sub>C ; avec x et y les pourcentages molaires initiaux. Pour chaque co-diol utilisé, trois compositions Is : co-diol ont été testés (25 % Is : 75% co-diol, 50 % Is : 50% co-diol et 75 % Is : 25% co-diol).

Afin de favoriser l'obtention des terminaisons hydroxyle, un léger excès de diols (Is + co-diol) a été mis : 45 % molaire de DPC et 55 % molaire de diols total. La quantité de catalyseur (Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) est fixée à 0,03 % mol. par rapport au diphenyl carbonate. Les différentes formulations testées sont répertoriées dans le **Tableau 29**.

Tous les OIsDC ont été analysés sans purification au préalable. Les oligocarbonates obtenus sont translucides de coloration jaune pâle et sont solubles dans le chloroforme (CHCl<sub>3</sub>), le dichlorométhane (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), l'acétone ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO) le tétrahydrofurane (THF) et l'hexafluoroisopropanol (HFIP).

**Tableau 29** : Différents oligocarbonates synthétisés

Echantillon	Is : co-diol initial (%mol.)
OIS <sub>25</sub> HD <sub>75</sub> C	25 : 75
OIS <sub>50</sub> HD <sub>50</sub> C	50 : 50
OIS <sub>75</sub> HD <sub>25</sub> C	75 : 25
OIS <sub>25</sub> BD <sub>75</sub> C	25 : 75
OIS <sub>50</sub> BD <sub>50</sub> C	50 : 50
OIS <sub>75</sub> BD <sub>25</sub> C	75 : 25
OIS <sub>25</sub> NPG <sub>75</sub> C	25 : 75
OIS <sub>50</sub> NPG <sub>50</sub> C	50 : 50
OIS <sub>75</sub> NPG <sub>725</sub> C	75 : 25
OIS <sub>25</sub> CHDM <sub>75</sub> C	25 : 75
OIS <sub>50</sub> CHDM <sub>50</sub> C	50 : 50
OIS <sub>75</sub> CHDM <sub>25</sub> C	75 : 25

### III.2.1. Masses molaires moyennes des oligocarbonates diols

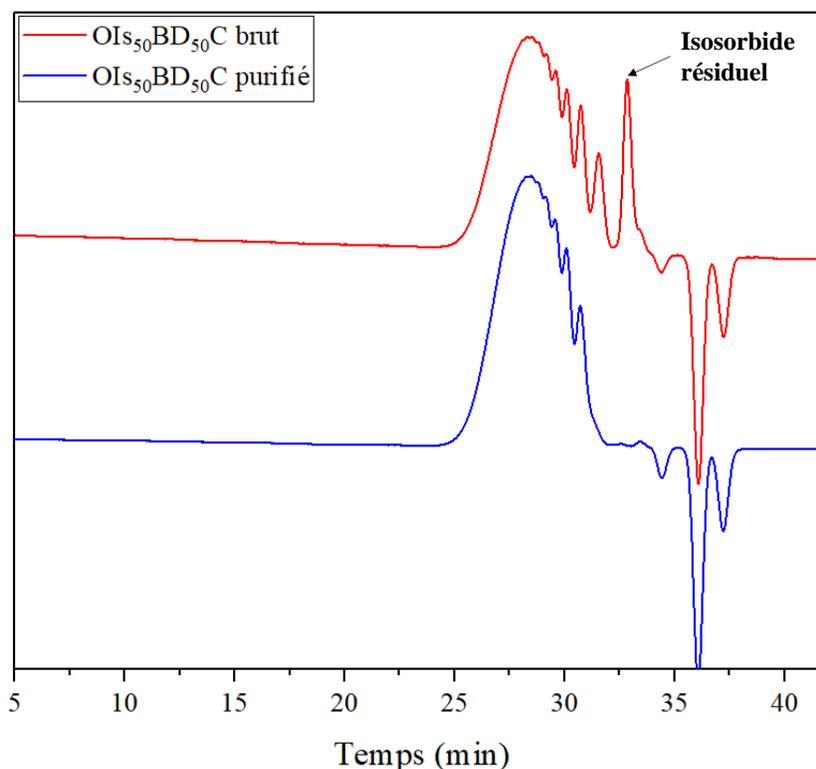
En faisant varier le ratio Is/co-diol et la structure du co-diol, une série d'oligocarbonates de compositions différentes avec des masses molaires relativement proches sont obtenues. Les masses molaires ainsi que les dispersités ont été déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) dans le THF en utilisant une calibration conventionnelle basée sur des standards de polystyrène (PS). Les masses molaires moyennes en nombre ( $M_n$ ) varient entre 750 et 1900 g/mol avec des dispersités comprises entre 2,3 et 2,8 à l'exception de l'OIS<sub>25</sub>CHDM<sub>75</sub>C qui a une  $M_w$  de 6500 g/mol et une dispersité de 3,3. A titre d'exemple, le chromatogramme obtenu par SEC de l'OIS<sub>50</sub>BD<sub>50</sub>C est présenté sur la **Figure 41**. Les résultats de cette analyse pour chaque oligocarbonate sont reportés dans le **Tableau 30**.

**Tableau 30** : Masses molaires moyenne et dispersités des oligocarbonates diols synthétisés \*

Echantillon	Is : co-diol initial (%mol.)	M <sub>n</sub> (g/mol)	Đ
OIS <sub>25</sub> HD <sub>75</sub> C	25 : 75	1300	2,6
OIS <sub>50</sub> HD <sub>50</sub> C	50 : 50	1000	2,3
OIS <sub>75</sub> HD <sub>25</sub> C	75 : 25	780	2,4
OIS <sub>25</sub> BD <sub>75</sub> C	25 : 75	980	2,5
OIS <sub>50</sub> BD <sub>50</sub> C	50 : 50	860	2,5
OIS <sub>50</sub> BD <sub>50</sub> C purifié	50 : 50	1200	2,0
OIS <sub>75</sub> BD <sub>25</sub> C	75 : 25	1100	2,4
OIS <sub>25</sub> NPG <sub>75</sub> C	25 : 75	870	2,3
OIS <sub>50</sub> NPG <sub>50</sub> C	50 : 50	750	2,6
OIS <sub>75</sub> NPG <sub>25</sub> C	75 : 25	1100	2,8
OIS <sub>25</sub> CHDM <sub>75</sub> C	25 : 75	1900	3,3
OIS <sub>50</sub> CHDM <sub>50</sub> C	50 : 50	1200	2,8
OIS <sub>75</sub> CHDM <sub>25</sub> C	75 : 25	1200	2,7

\*Résultats obtenus à l'état brut

A noter que tous les chromatogrammes des OISDC présentent un pic principal avec la présence d'autres populations vers les plus petites masses correspondant aux chaînes oligocarbonates plus courtes et à l'isosorbide résiduel. Suite à une purification des oligocarbonates diols par extraction liquide-liquide (chloroforme – eau), les plus petites chaînes et l'isosorbide résiduel ont pu être éliminés (tracé bleu **Figure 41**) ce qui a entraîné une augmentation de la masse moyenne en nombre (M<sub>n</sub>) et une diminution de la dispersité. A titre d'exemple, M<sub>n</sub> (OIS<sub>50</sub>BD<sub>50</sub>C) avant purification = 860 g/mol et Đ = 2,5, M<sub>n</sub> (OIS<sub>50</sub>BD<sub>50</sub>C purifié) = 1200 g/mol et Đ = 2,0.



**Figure 41** : Superposition des chromatogrammes SEC d'un oligocarbonate avant et après purification

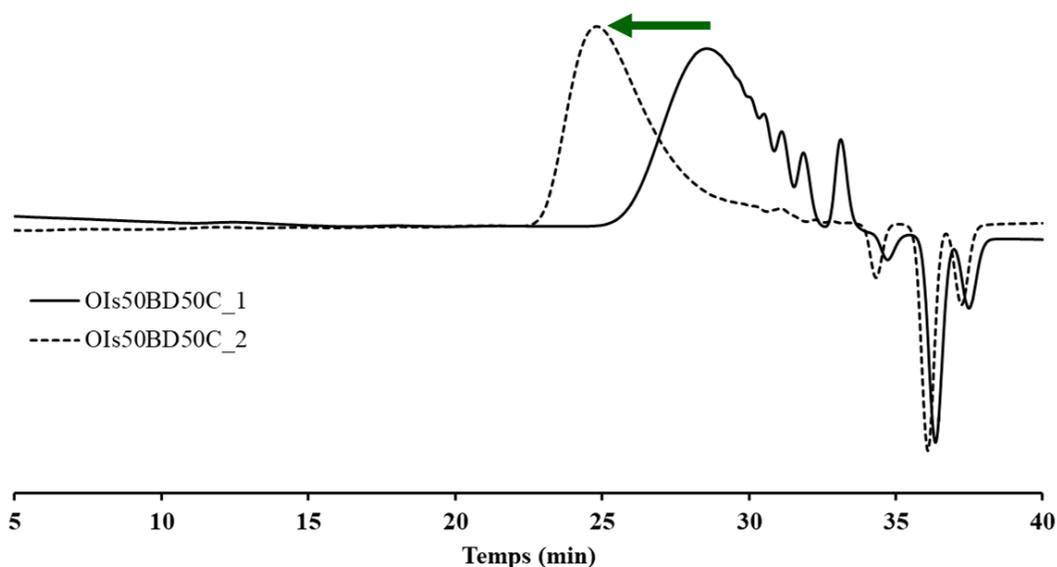
### III.2.2. Influence du ratio molaire DPC : diols

Afin de comprendre l'influence du ratio molaire DPC : diols sur la structure et les propriétés thermiques des oligocarbonates, nous avons effectué la réaction dans les conditions stœchiométriques (ratio molaire DPC : diols = 1:1). Les résultats sont représentés sur le **Tableau 31**.

**Tableau 31** : Influence du ratio molaire DPC : diols sur la masse molaire, la dispersité et la  $T_g$  des oligocarbonates

Echantillon	Iso : 1,4-BD initial (% mol.)	Iso : 1,4-BD final (% mol.)	Is réagi (%mol.)	$M_n$ (g/mol)	$\bar{D}$	$T_g$ (°C)
OIs <sub>50</sub> BD <sub>50</sub> C_1	50 : 50	47 : 53	90	860	2,5	0
OIs <sub>50</sub> BD <sub>50</sub> C_2		50 : 50	100	6300	1,7	52,5

Lorsque le DPC et les diols sont en quantités équimolaires, les deux monomères diols (isosorbide et 1,4-BD) réagissent totalement. Nous remarquons également que l'augmentation de la quantité de DPC entraîne une hausse de la masse molaire et une baisse de la dispersité. En effet, l'OIs<sub>50</sub>BD<sub>50</sub>C<sub>2</sub> (DPC : diols = 50 : 50) présente un temps de rétention plus court avec un pic monomodal bien défini sans la présence de monomères résiduels (**Figure 42**).



**Figure 42** : Influence du ratio DPC : diols sur la masse molaire

Par ailleurs, l'augmentation de la masse molaire entraîne une élévation de la  $T_g$ . Cela peut s'expliquer par une diminution de la concentration des bouts de chaînes avec l'augmentation de la masse molaire. Ces bouts de chaînes seraient à l'origine du « volume libre » et une chaîne plus courte, possède plus de bouts de chaînes et donc plus de volume libre

### III.2.3. Influence de la quantité d'isosorbide

Le pourcentage molaire d'isosorbide qui a réagi ainsi que les proportions des différents monomères dans les oligocarbonates finaux ont été déterminés par RMN-<sup>1</sup>H en combinaison avec la chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (GC-FID) (**Tableau 29**).

Les résultats obtenus montrent qu'il y a une différence entre le pourcentage molaire introduit initialement et celui dans l'OIsDC final. Ceci est dû à la différence de réactivité des monomères. En effet l'isosorbide est un diol secondaire avec des groupements hydroxyle de réactivité différente <sup>104</sup>. Celui-ci est moins nucléophile qu'un diol primaire (ici le 1,6-HD, 1,4-BD, 1,4-CHDM ou le NPG), il s'intègre donc plus difficilement dans les chaînes. Il faut en plus tenir compte de la différence de nucléophilie des atomes d'oxygène des deux groupements hydroxyle de l'isosorbide. En effet, le groupement OH en position *endo* est plus réactif que celui en position *exo* ce qui pourra influencer davantage son insertion dans les chaînes <sup>88</sup>.

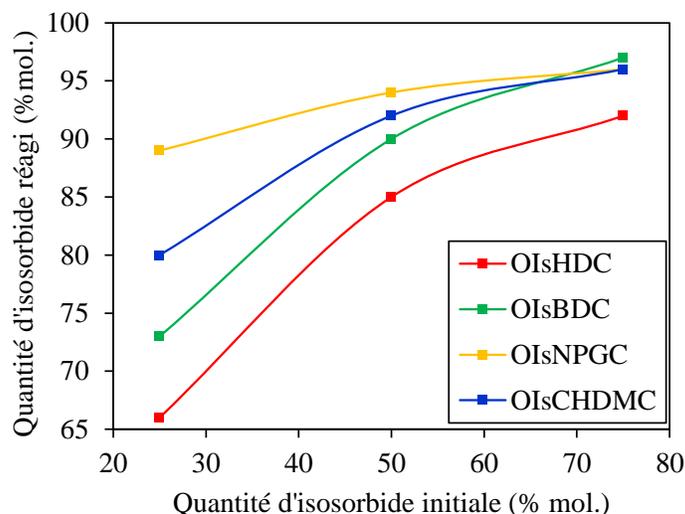
**Tableau 32** : Composition des oligocarbonates synthétisés

Echantillon	Is : co-diol initial (%mol.)	Is réagi (% mol.) <sup>a</sup>	Is : co-diol incorporé (% mol.) <sup>b</sup>
OIs <sub>25</sub> HD <sub>75</sub> C	25 : 75	66	18 : 82
OIs <sub>50</sub> HD <sub>50</sub> C	50 : 50	85	44 : 56
OIs <sub>75</sub> HD <sub>25</sub> C	75 : 25	92	73 : 27
OIs <sub>25</sub> BD <sub>75</sub> C	25 : 75	73	23 : 77
OIs <sub>50</sub> BD <sub>50</sub> C	50 : 50	90	49 : 51
OIs <sub>75</sub> BD <sub>25</sub> C	75 : 25	97	74 : 26
OIs <sub>25</sub> NPG <sub>75</sub> C	25 : 75	89	33 : 67
OIs <sub>50</sub> NPG <sub>50</sub> C	50 : 50	94	58 : 42
OIs <sub>75</sub> NPG <sub>25</sub> C	75 : 25	96	85 : 15
OIs <sub>25</sub> CHDM <sub>75</sub> C	25 : 75	80	20 : 80
OIs <sub>50</sub> CHDM <sub>50</sub> C	50 : 50	92	41 : 59
OIs <sub>75</sub> CHDM <sub>25</sub> C	75 : 25	96	70 : 30

<sup>a</sup> déterminé par GC-FID, <sup>b</sup> déterminé par RMN-<sup>1</sup>H

Ainsi, d'après le **Tableau 32** et la **Figure 43**, nous constatons que pour tous les OIsDCs, le pourcentage molaire d'Is qui a réagi augmente avec l'accroissement de la quantité d'Is introduite initialement. En effet, le fait d'augmenter la quantité d'isosorbide initiale minimise la compétition entre diol primaire (co-diols) et diol secondaire (isosorbide). Ainsi, lorsque l'isosorbide est majoritairement présent, il a plus de chance de réagir d'où les résultats obtenus. Par ailleurs, étant donné qu'un excès de diols total est introduit par rapport au DPC et que le

co-diol a tendance à s'incorporer plus facilement, il restera toujours une quantité d'isosorbide libre qui ne réagira pas, d'où la présence du pic « isosorbide résiduel » sur le chromatogramme SEC.



**Figure 43 :** Evolution du % molaire d'isosorbide réagi en fonction de la quantité d'isosorbide initiale

### III.2.3. Influence du catalyseur

Afin d'étudier l'influence du catalyseur sur la réactivité des monomères et leur incorporation dans les chaînes de l'oligocarbonate, nous avons fait varier la nature du catalyseur : Acétylacétonate de Lithium (LiAcac), Acétate de magnésium tétrahydrate ( $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) et carbonate de césium ( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ). Les résultats sont présentés dans le **Tableau 33** :

**Tableau 33 :** Influence du catalyseur sur la réactivité des monomères et leur incorporation dans les chaînes oligocarbonate.

Catalyseur	Is : 1,4-BD (%mol.) initial	Is : co-diol incorporé (% mol.)*	$M_n$ (g/mol)	$\bar{D}$
$\text{Cs}_2\text{CO}_3$		49 : 51	960	2,3
$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	50 : 50	48 : 52	820	2,5
LiAcac		47 : 53	880	2,3

\* déterminé par RMN- $^1\text{H}$

Les résultats obtenus indiquent que la structure du catalyseur n'a pas d'influence majeure sur la réactivité des monomères et donc sur la structure des oligocarbonates diols. Ce résultat peut sembler curieux au regard des données de la littérature qui montrent généralement une meilleure activité du catalyseur  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , du fait de l'effet polarisant du  $\text{Cs}^{2+}$  sur la liaison carbonyle, pour la synthèse de polycarbonates à partir de l'isosorbide et du diphényl carbonate<sup>95</sup>. Pour la suite de l'étude, nous avons arbitrairement opté pour l'utilisation du  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  comme catalyseur.

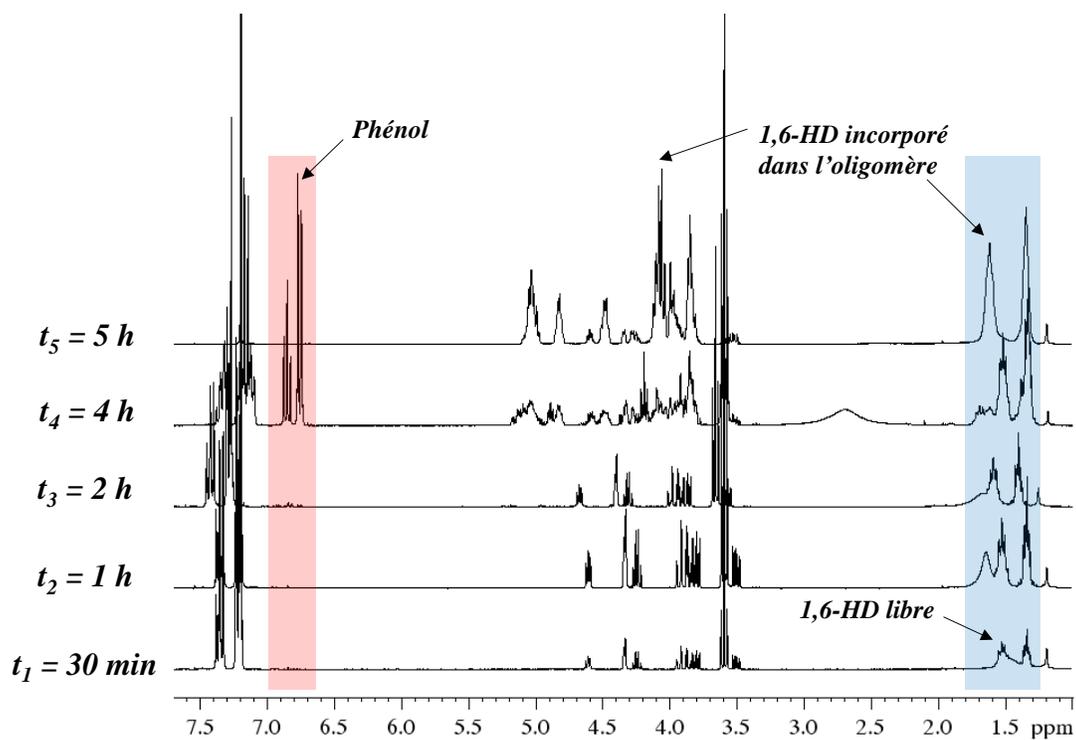
Afin de valider l'utilisation d'un catalyseur pour la réaction de transcarbonatation, nous avons synthétisé l'OIS<sub>50</sub>HD<sub>50</sub>C avec et sans catalyseur. A cet effet, des suivis de la conversion en diols (isosorbide et 1,6-HD) et de la formation du phénol (sous-produit de la réaction) ont également été effectués. Les résultats sont présentés dans le **Tableau 34**.

**Tableau 34** : Influence de la présence de catalyseur sur la réaction de transcarbonatation

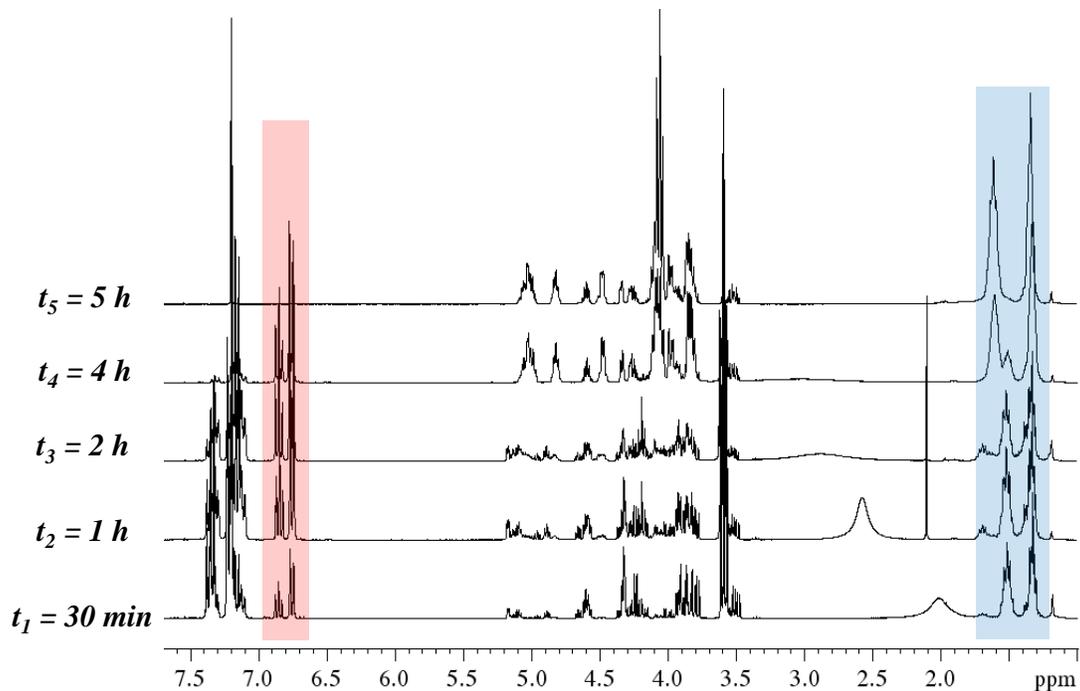
	OIS <sub>50</sub> HD <sub>50</sub> C avec $\text{Cs}_2\text{CO}_3$	OIS <sub>50</sub> HD <sub>50</sub> C sans catalyseur
<b>Is : 1,6-HD (%mol.) initial</b>	50 : 50	50 : 50
<b>Is : 1,6-HD (%mol.) final</b>	44 : 56	57 : 43
<b>M<sub>n</sub> (g/mol)</b>	1800	1600
<b>D</b>	1,9	1,9
<b>Is réagi (% massique)</b>	85	100
<b>Rendement massique (%)</b>	89	84

Nous pouvons observer que l'OIS<sub>50</sub>HD<sub>50</sub>C sans catalyseur contient plus d'isosorbide que l'OIS<sub>50</sub>HD<sub>50</sub>C avec le  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ . Par ailleurs les spectres RMN-<sup>1</sup>H ont été enregistrés afin de suivre la conversion en diols ainsi que la formation de phénol. Les résultats montrent qu'au cours de la première étape (100 °C à P<sub>atm</sub> sous flux d'azote durant 2h) la conversion en diols, notamment celle du 1,6-HD (en bleu) est beaucoup plus lente en absence de  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ . Celui-ci ne réagit quasiment pas au cours de cette étape (**Figure 44**). Du fait de la superposition des signaux des protons  $-\text{CH}_2-$  du 1,6-HD libre et de ces mêmes protons dans l'oligocarbonate, nous n'avons pas pu calculer sa conversion.

a)



b)

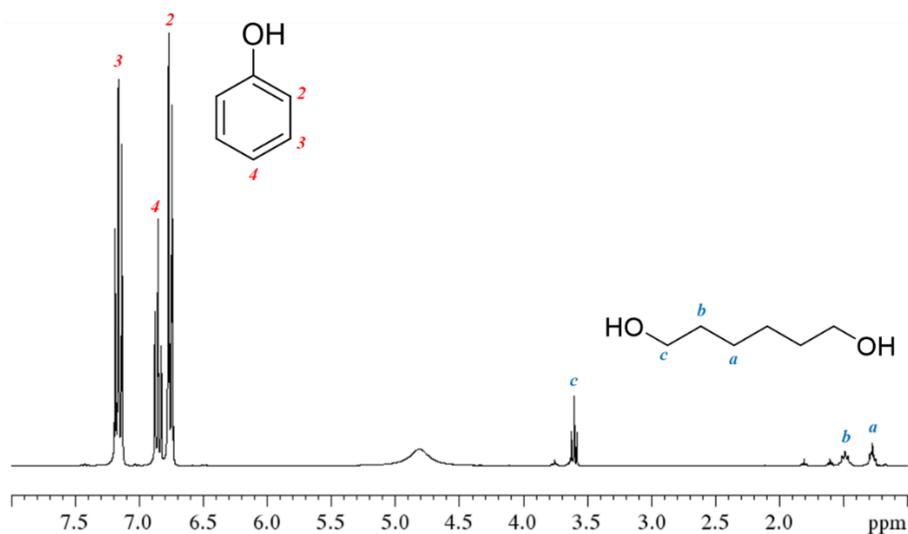


**Figure 44** : Suivi de la réaction de transcarbonatation de a) : OIS<sub>50</sub>HD<sub>50</sub>C sans Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et b) : OIS<sub>50</sub>HD<sub>50</sub>C avec Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

De plus, la superposition des spectres RMN- $^1\text{H}$  montre qu'au bout de deux heures de réaction, uniquement 4,6 % mol. de phénol (en rouge) est formé pour le blanc (sans catalyseur) contre 31,3 % mol. avec catalyseur.

Pour information, à  $t = 5$  h, les signaux des protons correspondant au phénol formé disparaissent suite à son élimination sous vide (cf. protocole expérimental de la réaction de transcarbonatation dans le chapitre 2 : Matériels et méthodes).

Ainsi le taux plus élevé d'isosorbide dans la composition finale de l'OIS<sub>50</sub>HD<sub>50</sub>C sans catalyseur laisse penser que le 1,6-HD a pu être éliminé sous vide lors de la deuxième étape de la réaction (160 °C à 20 mbar durant 3h). L'analyse du piège froid à la fin de la réaction et le calcul d'un bilan massique ont permis de confirmer cette hypothèse. En effet, d'après la **Figure 45**, nous pouvons distinguer les signaux correspondant au phénol et ceux des protons du 1,6-HD qui n'a pas réagi.



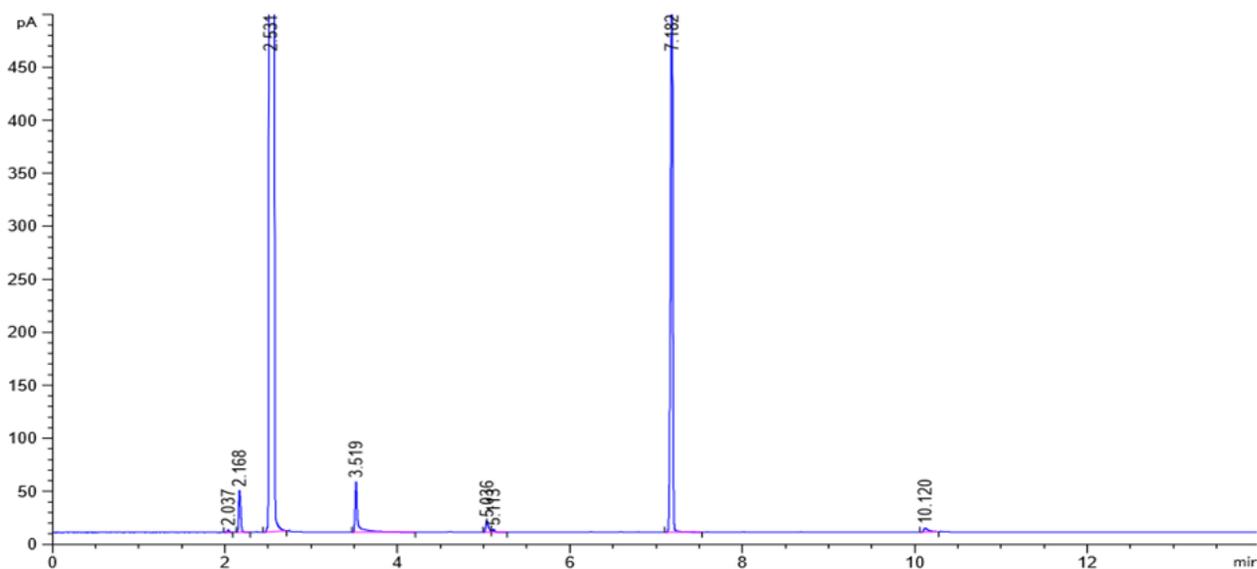
**Figure 45** : Spectre RMN- $^1\text{H}$  dans le  $\text{CDCl}_3$  du piège froid

### III.2.4. Phénol résiduel

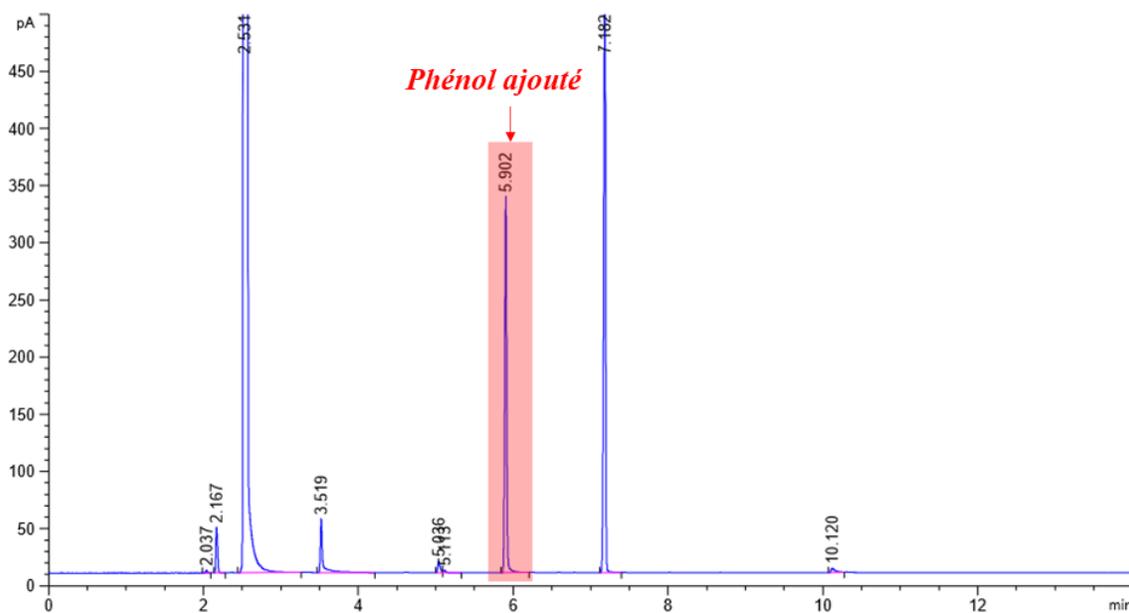
Nous avons ensuite cherché à doser le phénol résiduel (sous-produit de la réaction de transcarbonatation) pouvant être présent dans les oligocarbonates par GC-FID en suivant la norme ISO 8974 (septembre 2002). Le temps de rétention du phénol est de 5,902 min. D'après les résultats obtenus, aucune trace de phénol résiduel n'a été détectée. Afin de valider cette méthode de dosage pour nos oligocarbonates, une masse connue de phénol ( $m_{\text{phénol}} = 2,00$  mg)

a été ajoutée dans un échantillon qui initialement ne contenait pas de phénol résiduel. Ainsi, un pic à 5,902 est apparu (**Figure 46 b**). Selon le mode opératoire décrit dans le chapitre expérimental, la masse calculée de phénol ajouté est de 1,86 mg. Celle-ci se rapproche de la masse de phénol introduite ; nous pouvons donc considérer que la méthode de dosage du phénol libre est fiable.

a)



b)

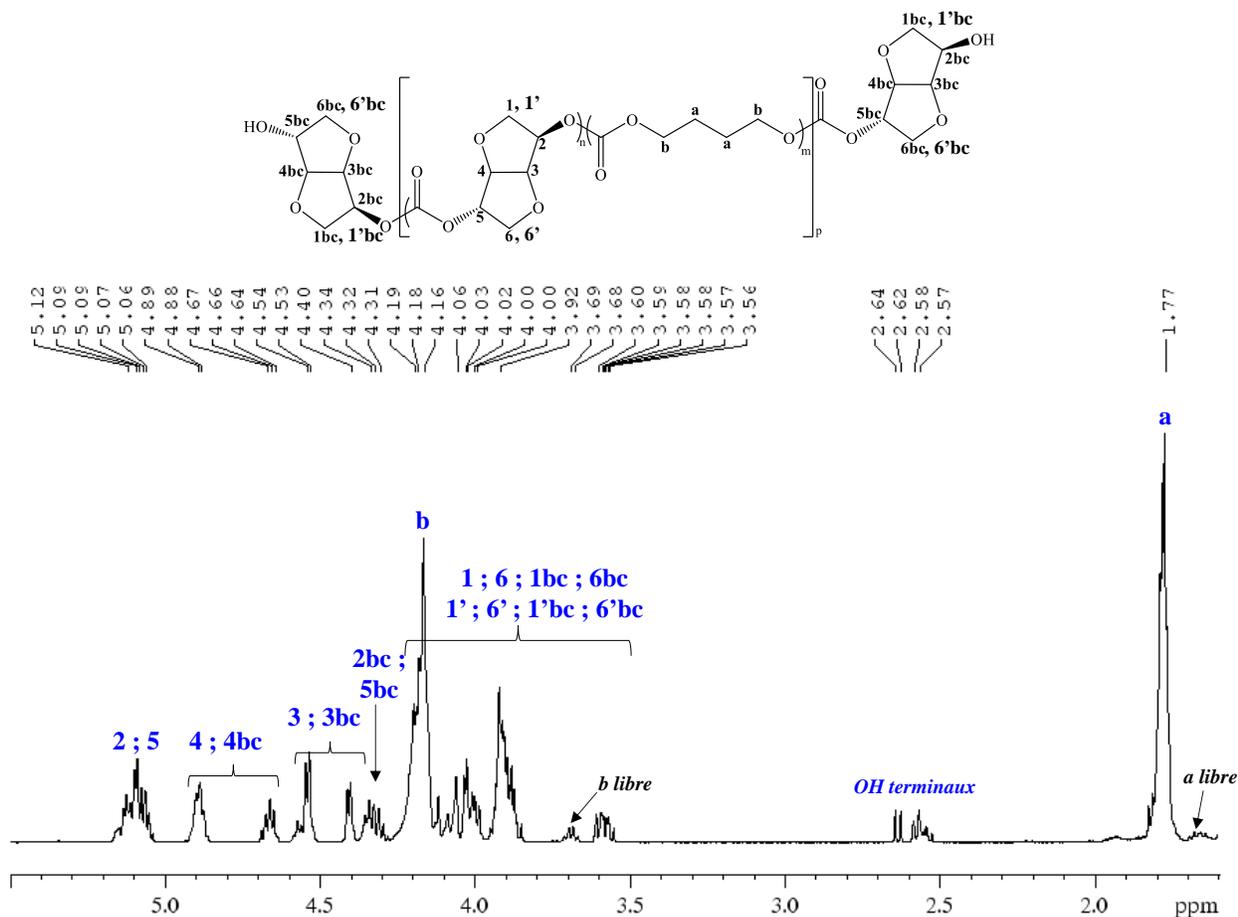


**Figure 46 :** Vérification de la présence de phénol résiduel dans les résines OIDs par GC-FID a) avant ajout de phénol, b) après ajout de phénol

### III.3. MICROSTRUCTURE DES OLIGOCARBONATES DIHYDROXYTELECHELIQUES

#### III.3.1. Analyses par RMN

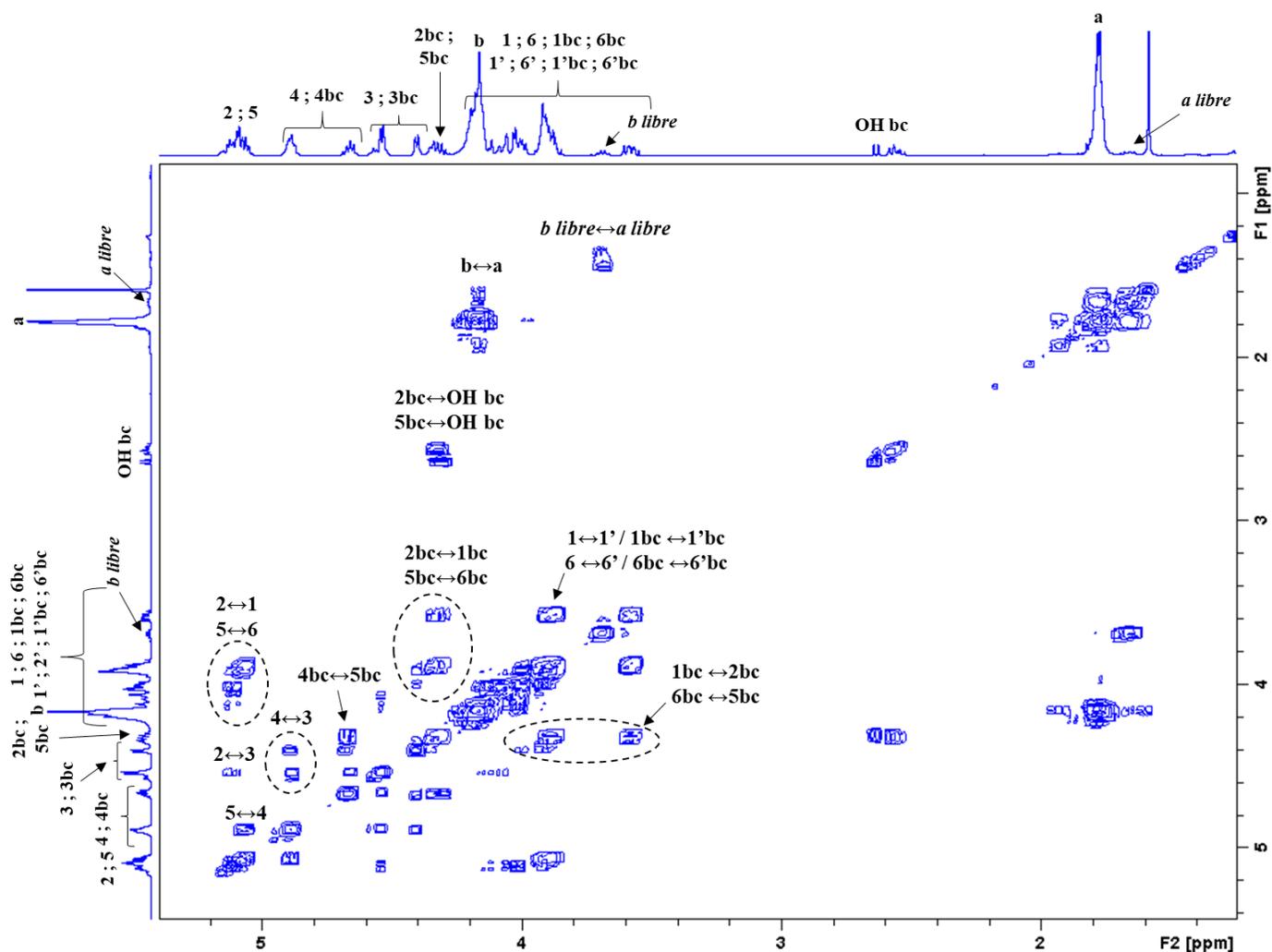
La structure des oligocarbonates diols a été déterminée par RMN-<sup>1</sup>H dans le chloroforme deutéré. A titre d'exemple, l'attribution des signaux des protons de l'oligo(Is-co-1,4-BD) carbonate diol (50% Is : 50% BD) est reportée dans la **Figure 47**. Les spectres des autres oligocarbonates diols à base des différents co-diols ont été regroupés en **ANNEXE A**.



**Figure 47** : Spectre RMN - <sup>1</sup>H d'un l'oligo(Is-co-1,4-BD)carbonate diol

Cette interprétation du spectre RMN-<sup>1</sup>H 1D est sur la base d'une corrélation 2D H-H COSY (**Figure 48**). En effet, les signaux les plus déblindés à 5,1 ppm correspondants aux protons 2

(endo) et 5 (exo) corrèlent comme attendu avec les protons 1, 1', 6 et 6'. Une tache de corrélation est observée entre les protons 3 et 4 et entre les protons 5 et 4. Par ailleurs, l'analyse des spectres laisse penser qu'il y a très majoritairement, voire uniquement, de l'isosorbide aux extrémités des chaînes et non la présence du co-diols aliphatique (ici, le 1,4-BD). En effet, cela se justifie par la présence d'une tache de corrélation entre OH bc et les protons 2bc et 5bc, alors qu'aucune autre corrélation n'est visible entre les OH bc et les protons b. L'analyse détaillée de la nature des extrémités de chaînes sera discutée dans le paragraphe suivant.



**Figure 48** : Spectre COSY d'un oligo(Is-co-1,4-BD)carbonate diol dans le  $\text{CDCl}_3$   
*a libre et b libre correspondent au protons  $-\text{CH}_2-$  du 1,4-BD n'ayant pas réagi*

### III.3.2. Nature des extrémités de chaînes et dosage des fonctions hydroxyle terminales

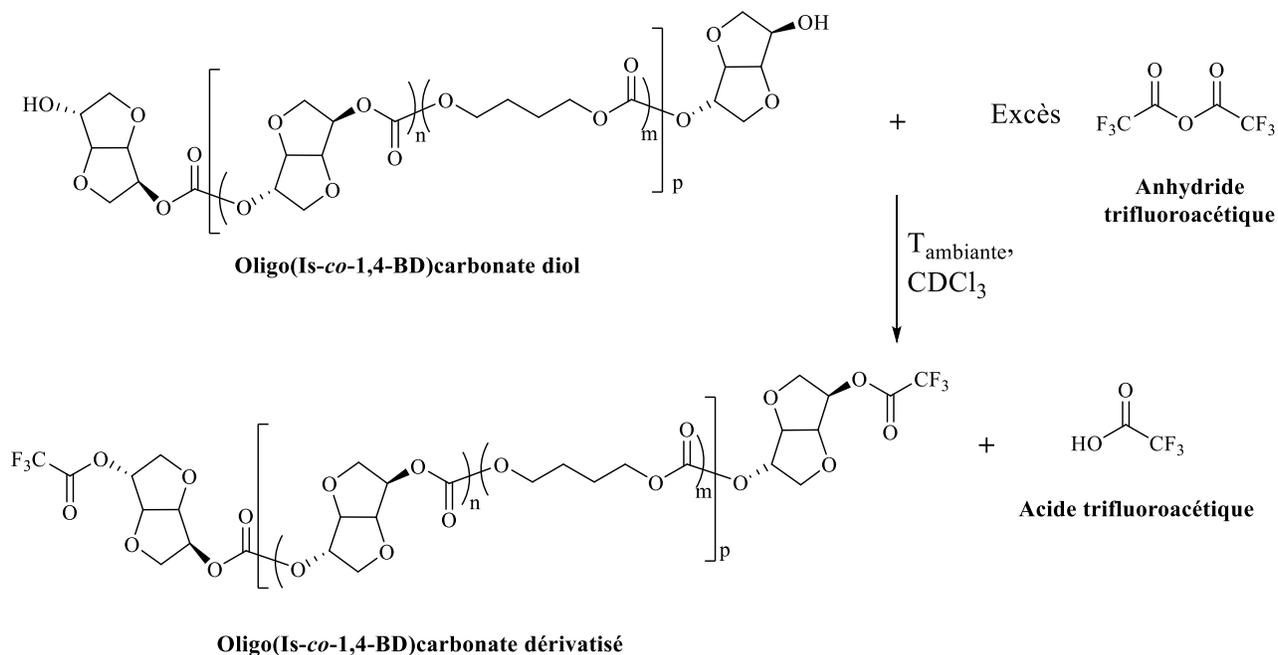
Les polymères contenant des groupements fonctionnels terminaux sont intéressants pour la synthèse de nouvelles structures macromoléculaires. La quantification des groupements hydroxyle est primordiale dans la caractérisation des polymères hydroxytélchéliques, surtout pour notre étude, car l'idée est d'utiliser les oligocarbonates diols synthétisés comme précurseurs pour la synthèse des polyuréthanes. De nombreuses méthodes analytiques ont été utilisées pour la détermination et la quantification des groupements hydroxyle des polyols<sup>105-113</sup>. L'analyse classique pour la détermination de l'indice hydroxyle ( $I_{OH}$ ) pour les polymères hydroxytélchéliques selon les normes DIN 53240-2 : 2007 et ISO 2554 : 1997<sup>106,107</sup> est basée sur une acétylation des groupements hydroxyle d'une solution contenant l'oligomère par un excès d'anhydride acétique. Ce dernier est ensuite hydrolysé par un mélange pyridine / eau et l'acide acétique généré est titré avec une solution d'hydroxyde de potassium.

La RMN est aussi une technique couramment utilisée pour la détermination des groupements terminaux des polymères<sup>113-117</sup>. Or, en RMN-<sup>1</sup>H, les protons des groupements fonctionnels tels que les hydroxyles ou les amines sont labiles et produisent souvent des signaux larges difficiles à intégrer. De plus pour les polymères de hautes masses molaires, les extrémités de chaînes sont quasiment, voire pas du tout discernables. Pour les polymères de faibles masses molaires, il existe un problème supplémentaire, les signaux des groupements terminaux peuvent être confondus avec les signaux des protons à l'intérieur de la chaîne.

Lorsque les groupements fonctionnels (X) sont reliés à un carbone primaire ou secondaire ( $CH_3-X$ ,  $-CH_2-X$ ), la présence des protons adjacents à X permet l'identification et la quantification des bouts de chaînes. La réaction des bouts de chaînes avec le trichloroacétylisocyanate (TAI) puis l'intégration des signaux du groupement imide formé ( $-X-C(O)-NH-COCl_3$ ) est une autre méthode qui a été proposée<sup>116</sup>. La dérivation des groupements terminaux des polymères peut se faire avec des réactifs fluorés<sup>114,117</sup> ou phosphorés<sup>115,118,119</sup>. Ces procédés ont l'avantage que la plupart des polymères ne contiennent pas d'atomes de fluor ou de phosphore dans leur structure ainsi le risque de superposition des signaux est écarté. Kenwright et son équipe ont étudié la cinétique de l'estérification des

groupements hydroxyle du polyéthylène téréphtalate (PET) <sup>120</sup> et ils ont observé que la réaction était très lente et prenait plusieurs jours pour se terminer.

Dans notre étude, nous avons choisi de quantifier les groupements hydroxyle terminaux suivant une méthode de dérivation par l'anhydride trifluoroacétique en présence d'un étalon interne : le  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorotoluène. Au cours de cette réaction, une liaison ester se forme et de l'acide trifluoroacétique est libéré (**Figure 49**).



**Figure 49** : Dérivation d'un oligo(Is-co-1,4-BD)carbonate dihydroxytéléchéliques par ajout d'un excès d'anhydride trifluoroacétique

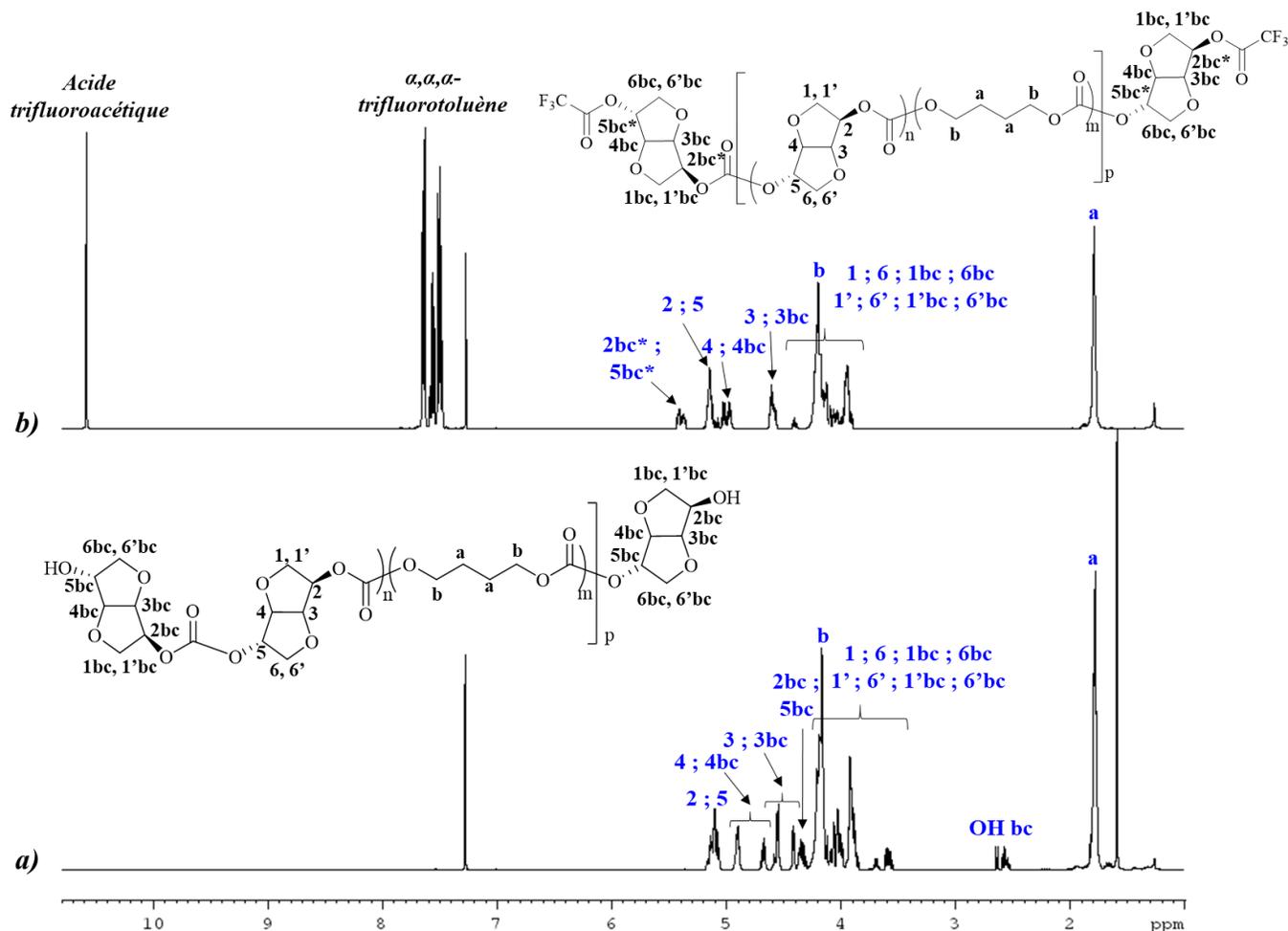
L'anhydride trifluoroacétique et le  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorotoluène ne possèdent pas de protons dans leur structure moléculaire. Ainsi la présence de protons supplémentaires sur le spectre RMN qui risquerait d'être confondus avec les protons des oligocarbonates est évitée. Pour chaque échantillon, l'analyse est répétée trois fois afin de valider la méthode de dosage.

A titre d'exemple, la dérivation d'un oligo(Is-co-1,4-BD)carbonate diol se traduit sur le spectre RMN (**Figure 50**) par :

- i. la disparition des signaux à 2,56 ppm correspondant aux protons des groupements OH de l'isosorbide aux extrémités des chaînes (OH bc) indiquant que toutes les terminaisons

OH ont réagi avec l'anhydride trifluoroacétique entraînant ainsi la formation d'une liaison ester,

- ii. la libération de l'acide trifluoroacétique (10,3 ppm)
- iii. et le déblindage d'environ 1 ppm des protons 2bc et 5bc (2bc\* à 5,40 ppm et 5bc\* à 5,35 ppm)



**Figure 50 :** Spectre RMN- $^1\text{H}$  d'un oligo(Is-co-1,4-BD)carbonate dihydroxytéléchélique **a)** avant dérivatisation et **b)** après dérivatisation

Par ailleurs, les signaux a et b correspondant aux protons du 1,4-BD ne sont pas affectés par l'ajout de l'anhydride trifluoroacétique ce qui confirme qu'ils ne sont probablement pas situés aux extrémités de chaînes.

Grâce à cette méthode, et en tenant compte de l'incertitude de la RMN, la nature du diol aux extrémités des chaînes a pu être déterminée. Ainsi, les chaînes sont majoritairement terminées

par des unités isosorbide, ce qui confirme bien l'interprétation des spectres RMN précédemment discutée. Des résultats similaires sont obtenus pour tous les autres oligocarbonates diols synthétisés. L'intégration des signaux de l'étalon interne (EI) ( $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorotoluène) à 7,63 ppm et ceux des protons en position  $\alpha$  du OH (2bc\* et 5bc\*) a conduit à la détermination de l'indice hydroxyle ( $I_{OH}$ ). Les valeurs des  $I_{OH}$  en mg KOH/g des oligocarbonates diols obtenus sont données dans le **Tableau 35**.

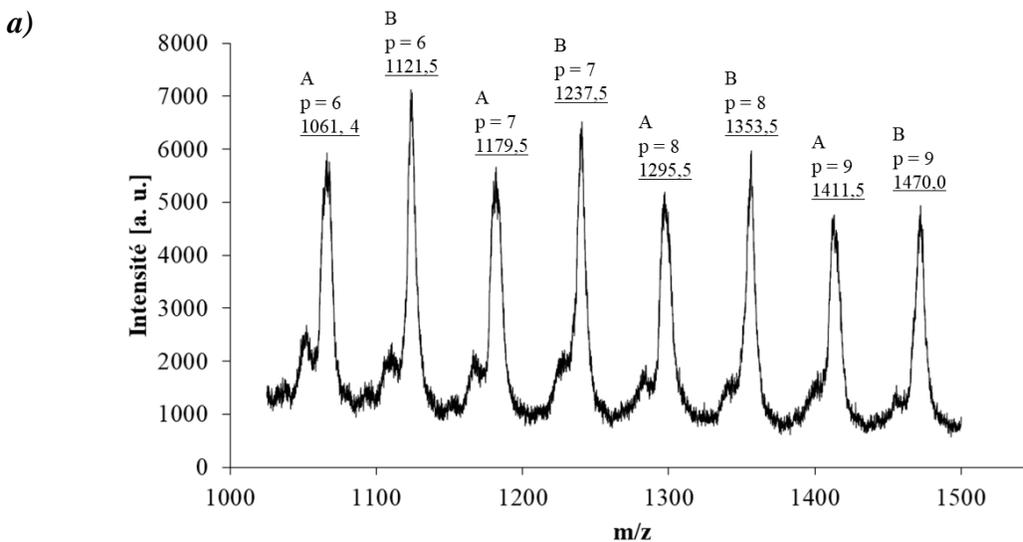
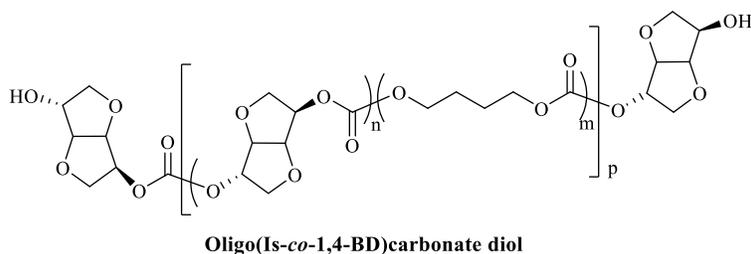
**Tableau 35** : Indice hydroxyle des oligocarbonates dihydroxytéléchéliques synthétisés

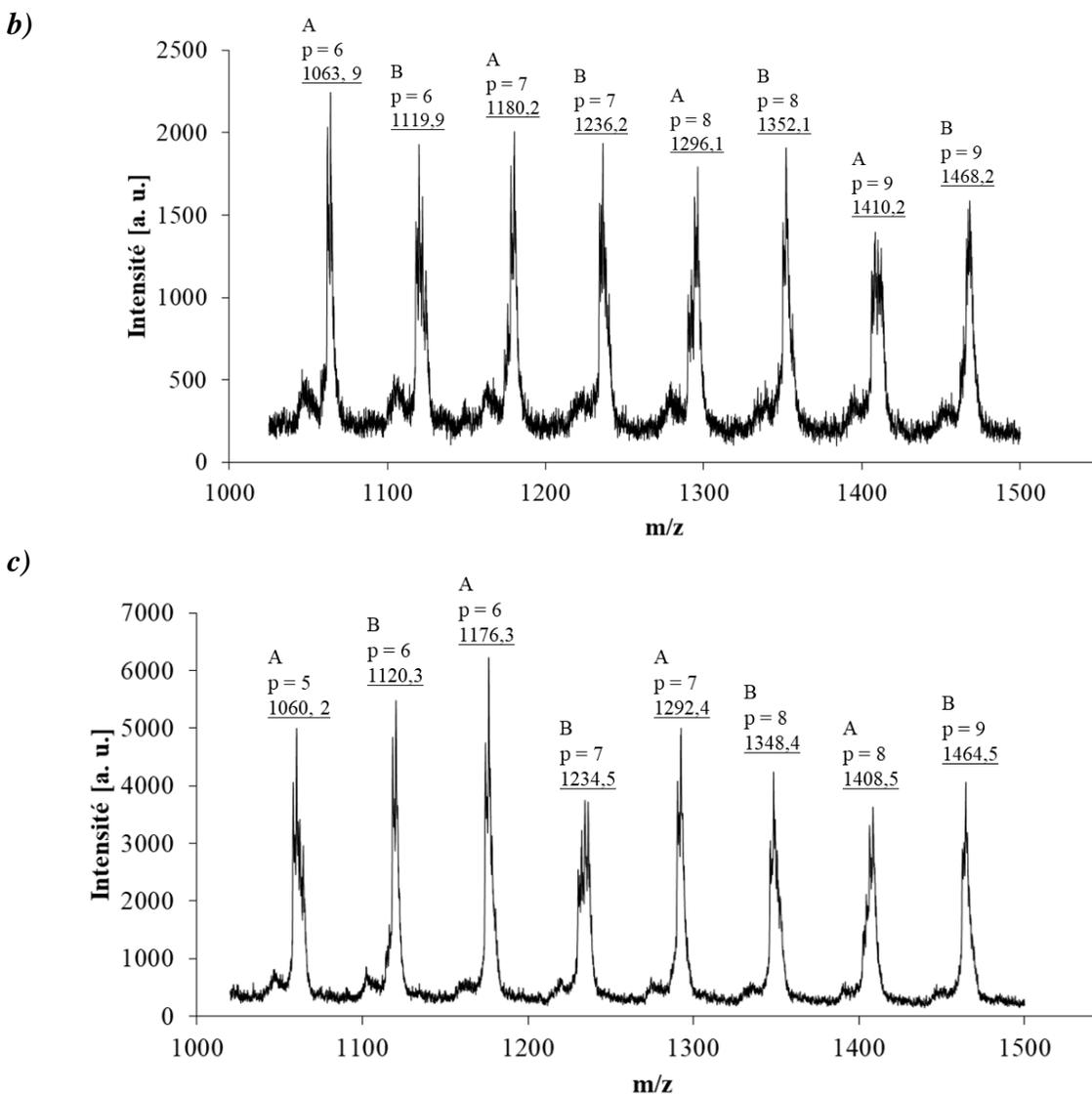
Echantillon	$M_n$ (g/mol)	$\bar{D}$	$I_{OH}$ (mg KOH/g)
OIS <sub>25</sub> HD <sub>75</sub> C	1300	2,6	108
OIS <sub>50</sub> HD <sub>50</sub> C	1000	2,3	137
OIS <sub>75</sub> HD <sub>25</sub> C	780	2,4	143
OIS <sub>25</sub> BD <sub>75</sub> C	980	2,5	105
OIS <sub>50</sub> BD <sub>50</sub> C	860	2,5	114
OIS <sub>75</sub> BD <sub>25</sub> C	1100	2,4	96
OIS <sub>25</sub> NPG <sub>75</sub> C	870	2,3	93
OIS <sub>50</sub> NPG <sub>50</sub> C	750	2,6	102
OIS <sub>75</sub> NPG <sub>725</sub> C	1100	2,8	75
OIS <sub>25</sub> CHDM <sub>75</sub> C	1900	3,3	63
OIS <sub>50</sub> CHDM <sub>50</sub> C	1200	2,8	96
OIS <sub>75</sub> CHDM <sub>25</sub> C	1200	2,7	94

Les valeurs des  $I_{OH}$  varient entre 75 et 143 mg KOH/g (**Tableau 35**). Les résultats obtenus montrent que pour tous les oligocarbonates, l' $I_{OH}$  diminue avec l'augmentation de la masse molaire moyenne, comme attendu. Les OIS<sub>50</sub>CHDM<sub>50</sub>C et OIS<sub>75</sub>CHDM<sub>25</sub>C ont les mêmes  $M_n$  et ainsi les mêmes valeurs des  $I_{OH}$ . En effet, plus les masses sont faibles, plus la concentration en terminaisons de chaînes est élevée, d'où l'augmentation de l' $I_{OH}$ . L'évolution des  $I_{OH}$  en fonction des  $M_n$  est représentée en **ANNEXE B**.

### III.3.3. Analyses MALDI-ToF-MS

L'enchaînement des motifs de répétitions a été déterminé par spectroscopie MALDI-ToF-MS. Les fragments ionisés sont séparés suivant leurs charges et leur poids moléculaire. Dans la **Figure 51** sont reportés les spectres de masse des oligo(Iso-*co*-1,4-BD)carbonates dihydroxytélchéliques OIs<sub>25</sub>BD<sub>75</sub>C, OIs<sub>50</sub>BD<sub>50</sub>C et OIs<sub>75</sub>BD<sub>25</sub>C avec, respectivement, un ratio molaire Iso : 1,4-BD final de 23/77, 47/53 et 74/26.





**Figure 51** : Spectres MALDI-ToF-MS des a) OIs<sub>25</sub>BD<sub>75</sub>C, b) OIs<sub>50</sub>BD<sub>50</sub>C et c) OIs<sub>75</sub>BD<sub>25</sub>C

Pour chaque oligocarbonate deux séries majoritaires ont été détectées (**Tableau 36**) :

- la série A correspondant à la présence d'un motif isosorbide ( $n=1$ ) plus  $m$  motifs 1,4-BD
- et la série B correspondant à un enchaînement de deux motifs isosorbide ( $n=2$ ) et  $m$  motifs 1,4-BD,

Il est important de mentionner que les valeurs de  $n$  (enchaînement des unités isosorbide) ne comprennent pas les unités isosorbides aux extrémités des chaînes. C'est-à-dire que lorsque  $n=1$ , il y a 3 unités isosorbide par chaîne, lorsque  $n=2$ , il y a 4 unités isosorbide et ainsi de suite.

**Tableau 36** : Nombre d'unités de répétitions au sein des chaînes oligo(Is-co-1,4-BD)carbonate diol

Oligocarbonate	M <sub>n</sub> (g/mol)	M <sub>w</sub> (g/mol)	Ratio Is : 1,4-BD initial (% mol.)	m/z	Série A			m/z	Série B		
					n	m	p		n	m	p
<b>OIs<sub>25</sub>BD<sub>75</sub>C</b>	980	2400	25 : 75	1061,4	1	4	5	1121,5	2	3	5
				1179,5		5	6	1237,5		4	6
				1295,5		6	7	1353,5		5	7
				1411,5		7	8	1470		6	8
<b>OIs<sub>50</sub>BD<sub>50</sub>C</b>	860	2100	50 : 50	1063,9	1	4	5	1119,9	2	3	5
				1180,2		5	6	1236,2		4	6
				1296,1		6	7	1352,1		5	7
				1410,2		7	8	1468,2		6	8
<b>OIs<sub>75</sub>BD<sub>25</sub>C</b>	1100	2600	75 : 25	1060,2	1	4	5	1120,3	2	3	5
				1173,3		5	6	1234,5		4	6
				1292,4		6	7	1348,4		5	7
				1408,5		7	8	1464,5		6	8

D'après les résultats de la spectroscopie MALDI-ToF-MS, nous pouvons confirmer les résultats obtenus par RMN-<sup>1</sup>H. En effet, le pourcentage molaire d'isosorbide incorporé dans la chaîne oligocarbonate augmente avec la quantité d'isosorbide introduite initialement. De plus cette analyse confirme bien la présence de l'isosorbide au sein de la chaîne mais également à ses extrémités.

### III.4. SYNTHÈSE DE L'OLIGOCARBONATE DIOL À L'ÉCHELLE PILOTE

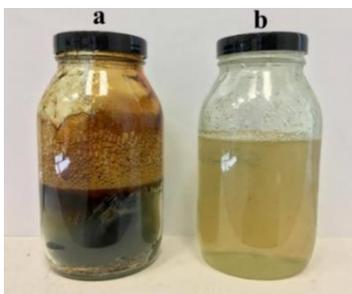
La réaction de transcarbonatation a ensuite été transposée à l'échelle pilote sur une unité de polycondensation de 3 L (**Figure 52**). Seul l'OIs<sub>50</sub>BD<sub>50</sub>C (% mol initiaux : 50% Is : 50% 1,4-

BD) a été synthétisé à l'échelle pilote. Les conditions opératoires ont été optimisées afin d'obtenir des oligocarbonates identiques à ceux obtenus dans le réacteur en verre de 250 mL.



**Figure 52 :** Unité de polycondensation de 3 L

Lors du premier test de transcarbonatation à l'échelle pilote nous avons effectivement obtenu un oligocarbonate dihydroxytélchélique chimiquement similaire à celui obtenu à petite échelle mais la couleur brune foncée laisse penser qu'il y a eu dégradation et/ou l'oxydation de l'isosorbide résiduel. Afin de limiter la dégradation thermique, nous avons baissé les températures de réaction de 10 °C durant l'étape de transcarbonatation et de 20 °C durant l'étape d'élimination du phénol résiduel.



**Figure 53** : OIs<sub>50</sub>BD<sub>50</sub>C synthétisé à l'échelle pilote (**a**) avant optimisation des conditions opératoires ; (**b**) après optimisation des conditions opératoires

Le résultat est concluant, nous avons obtenu un oligocarbonate dihydroxytélechélique translucide de coloration jaune pâle comme celui obtenu dans le réacteur en verre de 250 mL (**Figure 53**). Les caractéristiques macromoléculaires de l'OIs<sub>50</sub>BD<sub>50</sub>C préparé à petite et grande échelles ont été répertoriées dans le **Tableau 37**. Nous pouvons observer que le % mol. d'isosorbide réagi est légèrement supérieur lorsque la réaction s'effectue à grande échelle ; 92 % mol. dans l'unité de polycondensation de 3 L (Oligocarbonate SKID) contre 90 % mol. dans le réacteur en verre de 250 mL (OIs<sub>50</sub>BD<sub>50</sub>C). Ainsi, la composition finale de l'oligocarbonate SKID contient plus d'isosorbide que de 1,4-butanediol contrairement à l'oligocarbonate OIs<sub>50</sub>BD<sub>50</sub>C.

**Tableau 37** : Comparaison des résultats pour un oligo(Is-co-1,4-BD)carbonate dihydroxytélechélique obtenu à l'échelle pilote (SKID) et dans le réacteur en verre de 250 mL (OIBC-2)

Echantillon <sup>a</sup>	Is : co-diol initial (%mol.)	Is réagi (% mol.) <sup>b</sup>	Is : co-diol incorporé (% mol.) <sup>c</sup>	M <sub>n</sub> (g/mol)	Đ	I <sub>OH</sub> (mg KOH/g)
Oligocarbonate SKID	50 : 50	92	54 : 46	1200	1,8	109
OIs <sub>50</sub> BD <sub>50</sub> C	50 : 50	90	47 : 53	860	2,5	114

<sup>a</sup> échantillons à l'état brut, <sup>b</sup> déterminé par GC-FID, <sup>c</sup> déterminé par RMN-<sup>1</sup>H

L'oligocarbonate SKID a une masse molaire moyenne en nombre supérieure à celle de l'OIs<sub>50</sub>BD<sub>50</sub>C et une dispersité plus faible. De plus, I<sub>OH</sub> de l'OIs<sub>50</sub>BD<sub>50</sub>C est légèrement supérieur à l'I<sub>OH</sub> de l'oligocarbonate SKID car les chaînes sont plus courtes et ainsi il y a plus

de terminaisons hydroxyle. Ce résultat est en adéquation avec ce que nous avons précédemment observé, plus la  $M_n$  est élevée, moins il y a de terminaisons hydroxyle et plus l' $I_{OH}$  est faible. Les **Figures C1** et **C2** en **ANNEXE C**, montrent une parfaite superposition des spectres RMN- $^1H$  et des chromatogrammes SEC des oligocarbonates SKID et OIs<sub>50</sub>BD<sub>50</sub>C.

### III.5. RELATIONS STRUCTURE - PROPRIETES

#### III.5.1. Influence du taux d'Is et de la structure du co-diol sur les propriétés thermiques

L'influence de la quantité d'isosorbide et de la structure du co-diol sur le comportement thermique des oligocarbonates dihydroxytélchéliques ont été évaluées par DSC et ATG (**Tableau 38**).

**Tableau 38** : Propriétés thermiques des oligocarbonates diols

Echantillon	Is : co-diol initial (%mol.)	Is réagi (% mol.)	Is : co-diol incorporé (% mol.)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>d5%</sub> <sup>a</sup> (°C)	T <sub>dmax</sub> <sup>b</sup> (°C)
OIs <sub>25</sub> HD <sub>75</sub> C	25 : 75	66	18 : 82	-52	196	387
OIs <sub>50</sub> HD <sub>50</sub> C	50 : 50	85	44 : 56	-15	216	390
OIs <sub>75</sub> HD <sub>25</sub> C	75 : 25	92	73 : 27	28	234	395
OIs <sub>25</sub> BD <sub>75</sub> C	25 : 75	73	23 : 77	-38	202	370
OIs <sub>50</sub> BD <sub>50</sub> C	50 : 50	90	47 : 53	0	228	389
OIs <sub>75</sub> BD <sub>25</sub> C	75 : 25	97	74 : 26	53	264	397
OIs <sub>25</sub> NPG <sub>75</sub> C	25 : 75	89	33 : 67	-0,6	200	384
OIs <sub>50</sub> NPG <sub>50</sub> C	50 : 50	94	58 : 42	17	193	393
OIs <sub>75</sub> NPG <sub>25</sub> C	75 : 25	96	85 : 15	67	248	397
OIs <sub>25</sub> CHDM <sub>75</sub> C	25 : 75	80	20 : 80	21	285	409
OIs <sub>50</sub> CHDM <sub>50</sub> C	50 : 50	92	41 : 59	33	270	408
OIs <sub>75</sub> CHDM <sub>25</sub> C	75 : 25	96	70 : 30	78	280	402

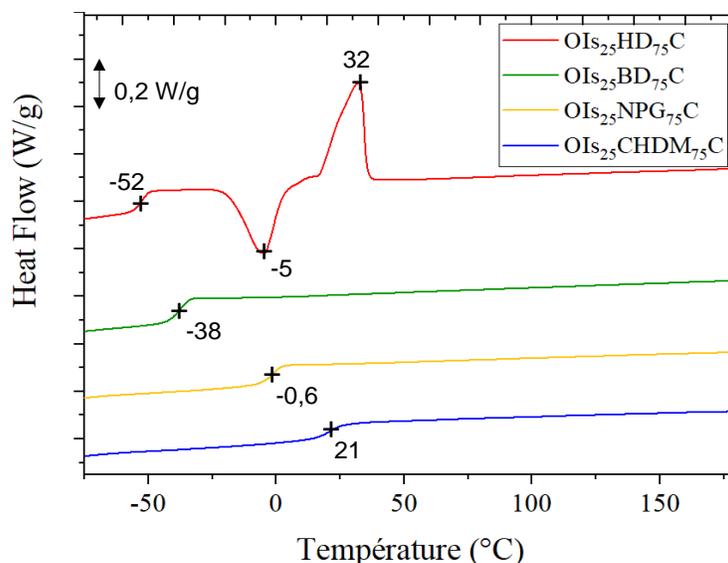
<sup>a</sup> Température à 5% de perte en masse, <sup>b</sup> Température à 95% de perte en masse

### III.5.1.1. Températures de transition vitreuse

Tous les oligocarbonates sont amorphes, ils ne présentent qu'une seule température de transition vitreuse ( $T_g$ ). Seul l' $OIs_{25}HD_{75}C$  est semi-cristallin et présente des températures de cristallisation ( $T_c = -5\text{ °C}$ ) et de fusion ( $T_f = 32\text{ °C}$ ) en plus de sa  $T_g$ . Celui-ci est en effet majoritairement composé de longues chaînes hexaméthylène carbonate susceptibles de s'auto-organiser et de former des zones cristallines.

#### i. Influence de la structure du co-diols

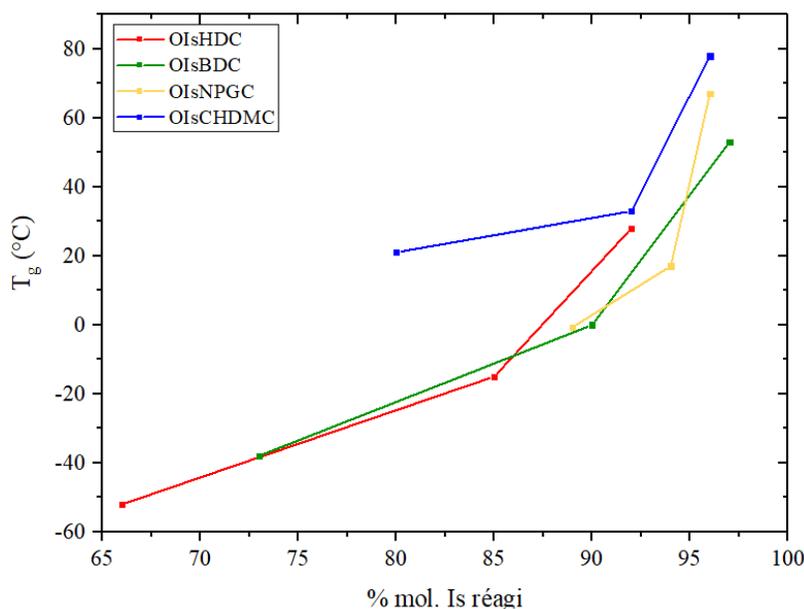
La **Figure 54** regroupe les thermogrammes DSC obtenus lors de la seconde montée en température des oligocarbonates diols avec un ratio molaire initial Is : co-diols de 25 : 75. On peut constater que la structure du co-diols influence fortement la  $T_g$ . Cette dernière a tendance à augmenter avec la diminution du nombre de groupements méthylène du co-diols. La  $T_g$  passe de  $-52\text{ °C}$  avec le 1,6-HD à  $-38\text{ °C}$  avec le 1,4-BD puis à  $-0,6\text{ °C}$  avec le NPG. L'utilisation du 1,4-CHDM augmente encore plus la valeur de la  $T_g$  ( $T_g = 21\text{ °C}$ ) car celui-ci apporte plus de rigidité aux chaînes en raison de sa structure cyclique.



**Figure 54** : Influence de la structure du co-diols sur les transitions thermiques des  $OIs_{25}D_{75}C$

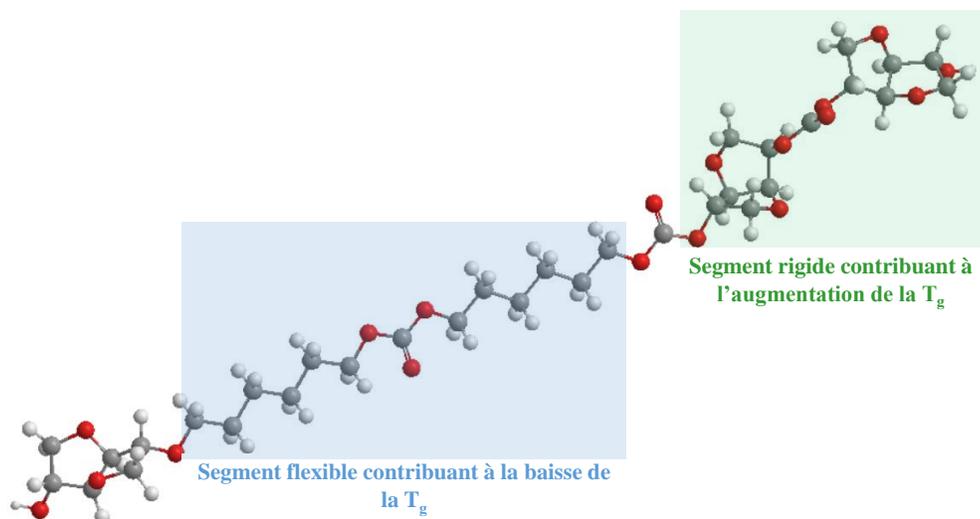
## ii. Influence du ratio Is : co-diol

La  $T_g$  est également influencée par le ratio Is : co-diol. Celle-ci croît avec l'augmentation du %mol. d'isosorbide réagi (**Figure 55**). Ces résultats sont en adéquation avec ce qui a été obtenu dans la littérature notamment pour les brevets de Mitsubishi : le DURABIO<sup>19</sup> qui est un poly(Is-co-1,4-CHDM) carbonate et le BENEBIOL<sup>20</sup> un oligo(Is-co-1,4-BD) dihydroxytélchéliques. En effet la  $T_g$  est sensible à la rigidité de la chaîne, que ce soit la rigidité intrinsèque (due à une prépondérance de groupements rigides tels que le 1,4-CHDM ou l'Is) ou une gêne importante à la rotation autour des liaisons caténares en présence de groupements latéraux tels que des  $-CH_3$  dans le cas du NPG ou un encombrement stérique (succession d'unité isosorbide carbonate).



**Figure 55 :** Influence de la quantité d'isosorbide sur la  $T_g$

Comme observé sur la **Figure 56**, la présence de motifs linéaires favorise la libre rotation et le mouvement des chaînes au sein de la phase amorphe, tandis qu'un enchaînement d'unités isosorbide carbonate rigide et encombré limite les mouvements des chaînes d'où l'augmentation de la  $T_g$ .

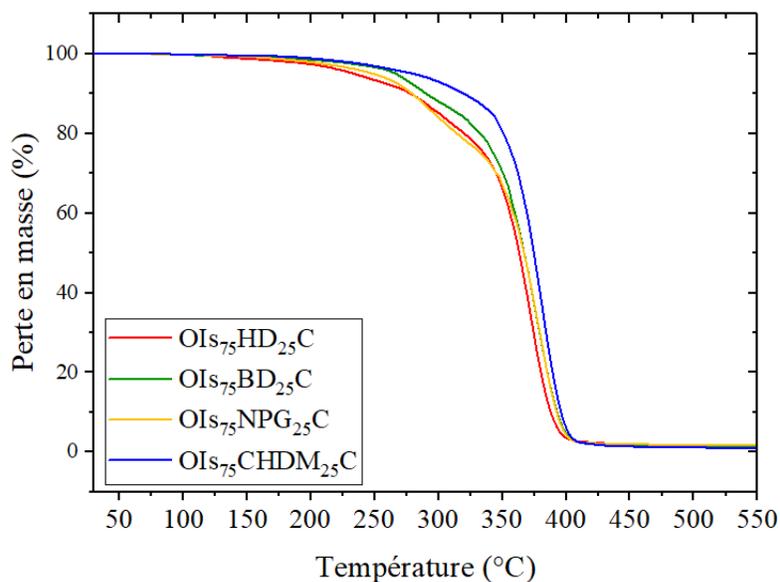


**Figure 56** : Types d'unités responsables de l'augmentation et de la baisse de la  $T_g$

### III.5.1.2. Stabilité thermique

#### i. Influence de la structure du co-diol

La **Figure 57** présente les thermogrammes ATG des oligocarbonates diols avec un ratio Is : co-diol initial de 75 : 25. Aucune évolution notable de la dégradation thermique n'est observée lors de l'utilisation des diols linéaires (1,6-HD, 1,4-HD et NPG).

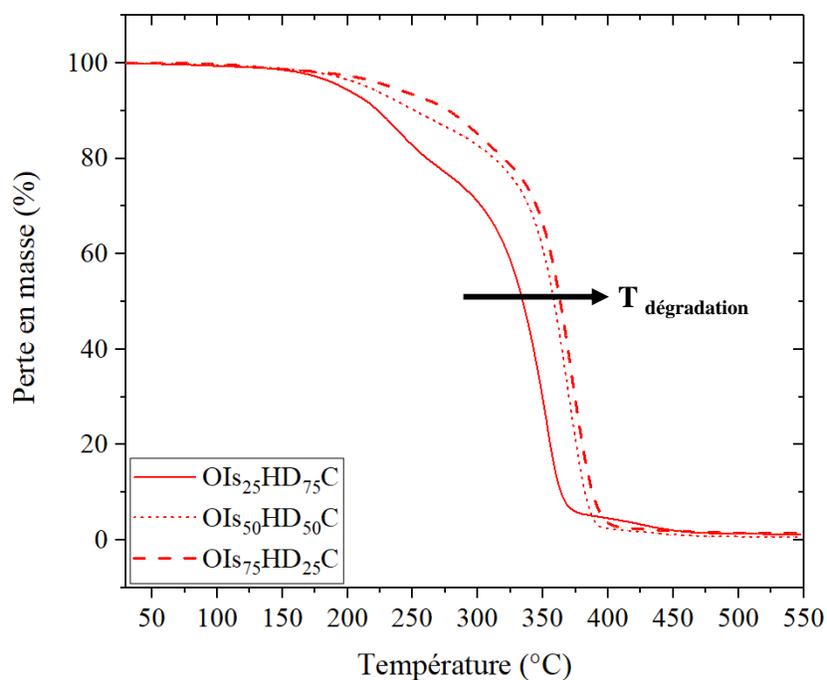


**Figure 57** : Influence de la structure du co-diol sur la stabilité thermique des OIs<sub>75</sub>D<sub>25</sub>C

Par contre une légère augmentation des températures de dégradation est observée lors de l'utilisation du 1,4-CHDM comme co-diols (**Figure 57** et **Tableau 38**). En effet, grâce à sa structure cyclique, celui-ci peut améliorer la stabilité thermique des oligocarbonates.

## ii. Influence de la quantité d'isosorbide

La quantité d'Is joue un rôle important sur la stabilité thermique des oligocarbonates diols. Globalement, pour un même co-diols aliphatique les températures de dégradations augmentent avec l'augmentation du % mol. d'Is introduit (**Figure 58**). En effet la structure bicyclique rigide de l'isosorbide procure d'excellentes stabilités thermiques.



**Figure 58** : Influence du % mol. d'isosorbide sur la stabilité thermique des oligo(Is-co-1,6-HD)carbonates diols

### III.5.2. Influence de la quantité d'isosorbide et de la structure du co-diol sur la viscosité

La viscosité dynamique  $\eta$  est une grandeur couramment utilisée pour décrire le comportement d'un fluide. Par définition, il s'agit du rapport de la contrainte de cisaillement  $\tau$  à la vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma}$  :

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad \text{Eq. 23}$$

La viscosité est l'expression macroscopique (i) des interactions moléculaires à courte distance entre les segments de chaînes et (ii) de l'enchevêtrement des chaînes entre elles. Elle peut donc dépendre :

- i. de la vitesse de cisaillement, qui définit la durée pendant laquelle deux macromolécules situées dans deux couches voisines du fluide sont en interaction l'une par rapport à l'autre ;
- ii. des caractéristiques moléculaires qui influent sur la rigidité des chaînes ;
- iii. de la température, qui définit la plus ou moins grande mobilité des segments.

Dans cette partie nous étudierons l'influence de ces trois paramètres sur la viscosité dynamique des oligocarbonates synthétisés.

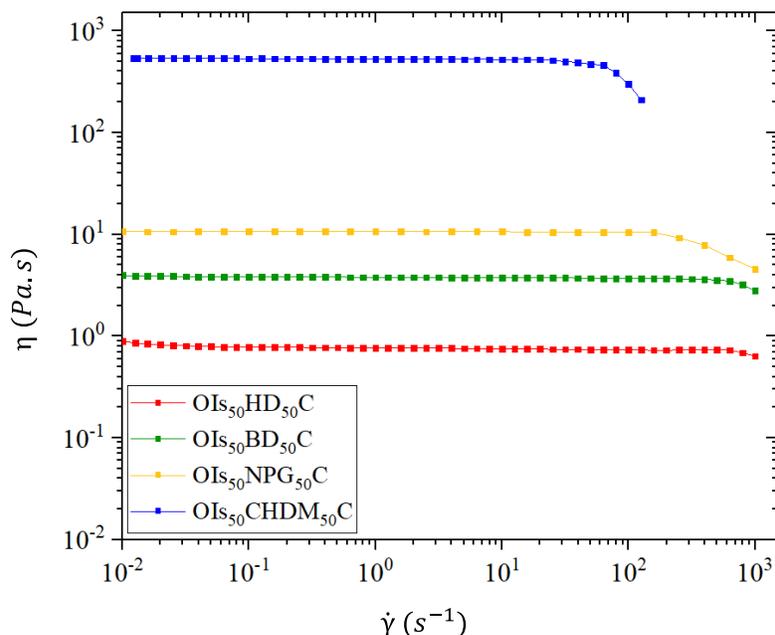
#### III.5.2.1. Viscosité en fonction du taux de cisaillement

Contrairement au cas des fluides moléculaires, tel que l'eau, la viscosité  $\eta$  d'un polymère fondu n'est pas constante et est fonction de la vitesse avec laquelle le cisaillement est appliqué. C'est cette propriété qui confère aux fluides polymères la dénomination de fluides non newtoniens. Dans le cas des polymères pseudoplastiques (ou rhéofluidifiants), la viscosité  $\eta(\dot{\gamma})$  est une fonction décroissante de la vitesse de cisaillement. A l'inverse, lorsque la viscosité augmente en fonction du taux de cisaillement, il s'agit de polymères rhéoépaississants.

##### i. Influence de la structure du co-diol

La **Figure 59** permet de mettre en évidence l'influence de la structure du co-diol sur la viscosité dynamique en fonction du taux de cisaillement. Seules les viscosités des oligocarbonates diols

avec un ratio molaire initial Is : co-diols = 50 : 50 sont représentées sur cette figure. Le profil de viscosité des autres oligocarbonates se trouve en ANNEXE D.



**Figure 59 :** Influence de la structure du co-diols sur la viscosité en fonction du taux de cisaillement à T = 100 °C

Nous avons choisi d'étudier la viscosité à 100 °C afin de pouvoir analyser la majorité des échantillons car en dessous de cette température, les oligocarbonates à base de NPG et de 1,4-CHDM sont trop visqueux pour être correctement caractérisés. A cause de leur viscosité élevée même à 100 °C, les oligocarbonates OIs<sub>75</sub>NPG<sub>25</sub>C et OIs<sub>75</sub>CHDM<sub>25</sub>C n'ont pas pu être analysés dans ces conditions.

Tous les oligocarbonates diols présentent un comportement newtonien pour des faibles taux de cisaillement puis un comportement rhéofluidifiant plus ou moins marqué avec une baisse de la viscosité à des taux de cisaillement plus élevés. Ce comportement particulier trouve son origine physique dans l'existence d'un réseau temporaire de macromolécules dû aux enchevêtrements. Pour des sollicitations lentes en cisaillement, ce réseau est sans cesse détruit sous les effets combinés de la déformation et du temps, puis instantanément reconstruit par le mouvement brownien d'où une viscosité constante. En revanche, pour des sollicitations rapides, le temps de contact intermoléculaire ne permet qu'une reconstitution partielle de ce réseau (lié en particulier au temps de relaxation des molécules), d'où une diminution de la viscosité apparente.

**Tableau 39** : Evolution de la  $T_g$  et de la viscosité newtonienne à 100°C des oligocarbonates diols

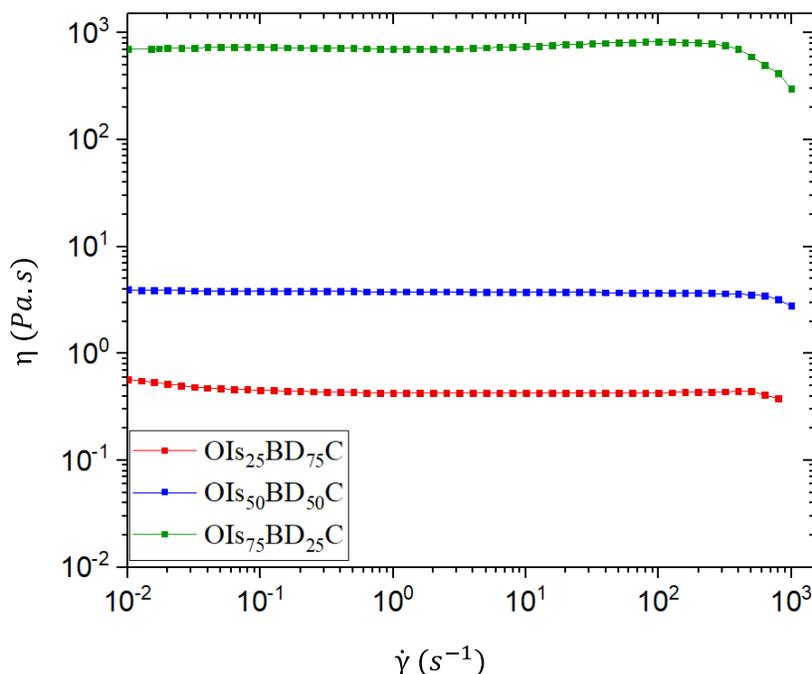
Echantillon	Is : co-diol initial (%mol.)	Is réagi (% mol.)	Is : co-diol incorporé (% mol.)	$T_g$ (°C)	$\eta$ (Pa.s)
OIS <sub>25</sub> HD <sub>75</sub> C	25 : 75	66	18 : 82	-52	0,28
OIS <sub>50</sub> HD <sub>50</sub> C	50 : 50	85	44 : 56	-15	0,75
OIS <sub>75</sub> HD <sub>25</sub> C	75 : 25	92	73 : 27	28	13,33
OIS <sub>25</sub> BD <sub>75</sub> C	25 : 75	73	23 : 77	-38	0,43
OIS <sub>50</sub> BD <sub>50</sub> C	50 : 50	90	47 : 53	0	3,76
OIS <sub>75</sub> BD <sub>25</sub> C	75 : 25	97	74 : 26	53	745
OIS <sub>25</sub> NPG <sub>75</sub> C	25 : 75	89	33 : 67	-0.6	4,68
OIS <sub>50</sub> NPG <sub>50</sub> C	50 : 50	94	58 : 42	17	10,64
OIS <sub>75</sub> NPG <sub>725</sub> C	75 : 25	96	85 : 15	67	nd
OIS <sub>25</sub> CHDM <sub>75</sub> C	25 : 75	80	20 : 80	21	202,9
OIS <sub>50</sub> CHDM <sub>50</sub> C	50 : 50	92	41 : 59	33	522,7
OIS <sub>75</sub> CHDM <sub>25</sub> C	75 : 25	96	70 : 30	78	nd

Le **Tableau 39** permet de comparer la viscosité des oligocarbonates sur le plateau newtonien. L'oligomère fondu est d'autant plus visqueux que la chaîne macromoléculaire est rigide. Ainsi, la structure du co-diol a une forte influence sur la viscosité. Cette dernière a tendance à augmenter avec la diminution du nombre de groupements méthylène du co-diol. Par exemple, la viscosité passe de 0,75 Pa.s pour l'OIS<sub>50</sub>HD<sub>50</sub>C à 3,76 Pa.s pour l'OIS<sub>50</sub>BD<sub>50</sub>C puis à 10,64 Pa.s pour l'OIS<sub>50</sub>NPG<sub>50</sub>C. L'utilisation du 1,4-CHDM augmente encore plus la valeur de la viscosité ( $\eta = 522,7$  Pa.s pour l'OIS<sub>50</sub>CHDM<sub>50</sub>C) car celui-ci apporte plus de rigidité aux chaînes en raison de sa structure cyclique.

## ii. Influence du taux d'isosorbide

La **Figure 60** présente le profil de viscosité des oligo(Is-co-1,4-BD)carbonates diols avec des ratios Is : 1,4-BD de 25 : 75, 50 : 50 et 75 : 25 en fonction du taux de cisaillement à 100 °C. Cette figure permet de mettre en évidence l'influence du taux d'isosorbide sur l'évolution de la

viscosité. Cette dernière augmente avec l'accroissement du % mol. d'Is incorporé car plus il y a de l'isosorbide, plus les chaînes sont encombrées et ont ainsi plus de difficultés à se relaxer.



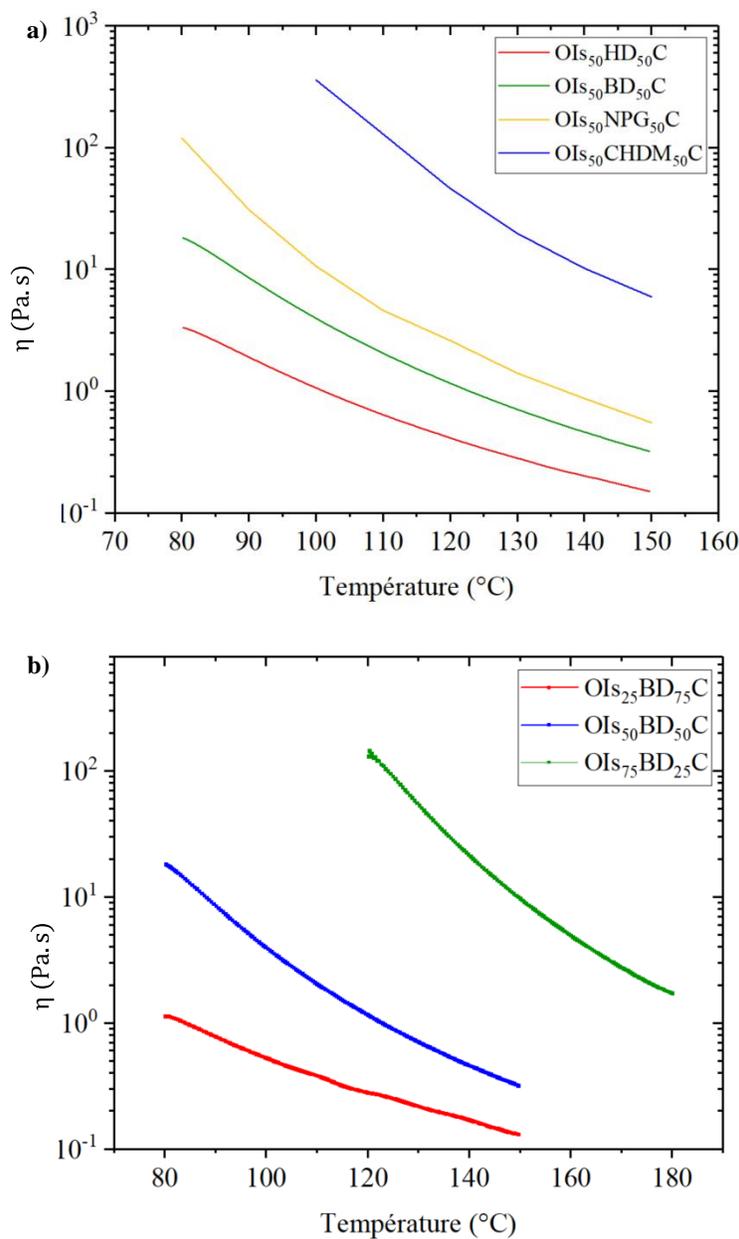
**Figure 60** : Influence du ratio Is : co-diols sur la viscosité en fonction du taux de cisaillement à T=100 °C

La viscosité passe de 0,43 Pa.s avec 25 % d'Is à 3,76 Pa.s avec 50 % d'Is puis à 745 Pa.s 75 % d'Is. Un comportement similaire est observé pour tous les autres oligocarbonates avec les différents co-diols (**Tableau 39**) et **ANNEXE D**.

### III.5.2.2. Influence de la température sur la viscosité

La **Figure 61** décrit l'évolution de la viscosité en fonction de la température à un taux de cisaillement constant  $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$  et met en évidence d'une part l'influence de la structure du co-diols (**a**) et d'autre part l'influence du ratio Is : co-diols (**b**). Le profil de viscosité en fonction de la température des autres oligocarbonates se trouve en **ANNEXE E**. Globalement, pour tous les oligocarbonates, une augmentation de la température résulte en une diminution de la viscosité. Cela est dû au fait que les segments de chaînes sont plus mobiles créant ainsi une augmentation du volume libre. Les résultats obtenus confirment ce que nous avons

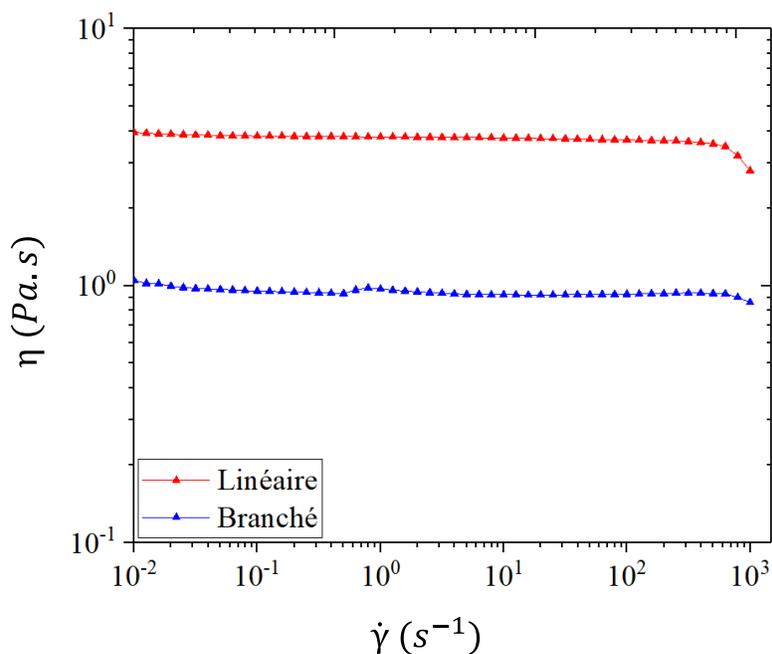
précédemment discuté, à savoir que la viscosité a tendance à baisser avec l'augmentation de la flexibilité de la chaîne.



**Figure 61 :** Evolution de la viscosité en fonction de la température à un taux de cisaillement constant :  $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$  : a) Influence de la structure du co-diols, b) Influence du ratio Is : co-diols pour un OIsBDC

### III.5.2.3. Influence d'une structure hyperbranchée sur la viscosité

Il est bien connu que les polymères branchés présentent une viscosité plus faible que leurs analogues linéaires de même masse molaire. Dans la logique de l'étude des relations structure-propriétés, un oligocarbonate hyperbranché a été synthétisé par ajout de 10 % mol. d'un monomère trifonctionnel : le glycérol (Gly). Sa viscosité a été étudiée puis comparée à celle de son équivalent totalement linéaire. Les résultats obtenus sont reportés sur la **Figure 62** et dans le **Tableau 40**.



**Figure 62** : Influence des branchements sur la viscosité en fonction du taux de cisaillement à  $T=100\text{ °C}$

A masses molaires relativement proches, la viscosité et la  $T_g$  de la formulation contenant le glycérol (oligocarbonate branché) sont plus faibles que celles de son équivalent linéaire. L'incorporation du glycérol va conduire à des ramifications créant ainsi un volume libre plus important ; les chaînes sont donc plus espacées et leurs mouvements sont plus importants.

**Tableau 40** : Caractéristiques d'un oligocarbonate branchés et de son équivalent linéaire

Oligocarbonate	Composition initiale	Composition finale	M <sub>n</sub> (g/mol)	Đ	T <sub>g</sub> (°C)	η (Pa.s)
Linéaire	Is/1,4-BD (0,50/0,50)	Is/1,4-BD (0,47/0,53)	860	2,5	0	3,76
Branché	Is/1,4-BD/Gly (0,50/0,40/0,10)	Is/1,4-BD/Gly (0,40/0,53/0,065)	900	2,8	-12	0,92

### III.6. CONCLUSION

Dans cette étude, différents oligocarbonates ont été synthétisés par une méthode de transcarbonatation à l'état fondu en faisant varier notamment la structure du co-diol aliphatique et les proportions des monomères (Is/co-diol). Une étude de la microstructure des oligocarbonates par RMN et spectroscopie MALDI-ToF-MS a permis de démontrer la présence de l'isosorbide à l'intérieur des chaînes mais également à leurs extrémités. Une méthode de dérivatisation et de quantification de l'indice hydroxyle nous a permis de confirmer que les chaînes comportent à leurs extrémités un motif isosorbide. Nous avons constaté que pour tous les oligocarbonates diols, le pourcentage molaire d'Is incorporé augmente avec l'accroissement de la quantité d'Is introduite initialement.

Les analyses par CG-FID ont démontré l'absence de phénol résiduel (sous-produit de la réaction) et cela sans passer par une étape supplémentaire de purification du produit obtenu.

La réaction de transcarbonatation a ensuite été transposée à plus grande échelle sur une unité de polycondensation de 3 L et sans modification majeure des caractéristiques macromoléculaires des oligocarbonates dihydroxytélchéliques synthétisés dans le réacteur en verre de 250 mL. L'influence de la structure des oligocarbonates dihydroxytélchéliques sur leurs propriétés thermiques et sur la viscosité a été mise en évidence. Les analyses DSC ont montré que tous les oligocarbonates sont amorphes sauf l'OIs<sub>25</sub>HD<sub>75</sub>C qui est semi-cristallin car il est majoritairement composé de longues chaînes hexaméthylène carbonate créant un certain ordre dans la structure et donc la formation de zone cristallines. La T<sub>g</sub> et la viscosité sont fortement influencées par la rigidité de la chaîne. Elles augmentent suite à l'incorporation

d'un diol cyclique ou à l'augmentation de la quantité d'isosorbide. Cela s'explique par le fait que la présence d'unités linaires rend l'oligomère plus souple en favorisant la libre rotation et le mouvement des chaînes tandis qu'un enchaînement d'unités isosorbide carbonate rigide et encombré limite ces mouvements. De plus la structure bicyclique rigide de l'isosorbide procure d'excellentes stabilités thermiques et les températures de dégradation thermique augmentent avec l'augmentation du % mol. d'Is introduit.

La synthèse d'oligocarbonates branchés conduit comme attendu à une baisse de la viscosité car les chaînes sont plus espacées et donc plus libres de relaxer.

Il faut noter que certains systèmes synthétisés (avec 75 % mol. d'Is et avec le 1,4-CHDM comme co-diol) ne correspondent pas à nos attentes en terme de viscosité et de  $T_g$  pour des applications en revêtements ( $T_g$  et viscosité très élevées). En effet, si la  $T_g$  des oligocarbonates diols est très élevée, les revêtements obtenus seront fragiles et cassants. Ainsi, seules les formulations ayant une faible  $T_g$  ( $T_g \leq 0$  °C) seront retenues pour notre application finale.



# CHAPITRE IV

---

## *Synthèse et caractérisation de polyuréthanes réticulés à base d'oligocarbonates diols*

---

IV.1. INTRODUCTION .....	120
IV.2. SYNTHÈSE DES POLYURETHANES .....	120
IV.3. CINÉTIQUE DE LA RÉACTION DE POLYADDITION PAR INFRAROUGE .....	124
IV.4. PROPRIÉTÉS THERMIQUES DES POLYURETHANES .....	126
IV.4.1. Stabilité thermique .....	126
IV.4.2. Analyses calorimétrique différentielle .....	129
IV.4.2.1. Polyuréthanes à base du trimère d'HDI.....	129
IV.4.2.2. Polyuréthanes à base du trimère d'IPDI.....	130
IV.5. MICROSTRUCTURE DES FILMS POLYURETHANE.....	132
IV.6. PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES POLYURETHANES .....	137
IV.6.1. Analyse mécanique dynamique .....	137
IV.6.1.1. Polyuréthane à base du trimère d'HDI .....	140
IV.6.1.2. Polyuréthanes à base du trimère d'IPDI .....	141
IV.6.1.3. Influence de la densité de réticulation .....	143
IV.6.1.4. Transitions secondaires .....	144
IV.6.2. Traction uniaxiale .....	145
IV.6.2.1. Influence de la structure du trimère d'isocyanate .....	147
IV.6.2.2. Influence de la structure de l'oligocarbonate diol.....	149
IV.6.2.3. Mécanismes de déformation des films polyuréthanes.....	149
IV.6.3. Tests de dureté et d'adhérence.....	151
IV.7. PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES REVÊTEMENTS.....	155
IV.7.1. Taux d'insolubles.....	155
IV.7.2. Taux de gonflement dans l'eau .....	156
IV.7.3. Résistance aux solvants .....	158
IV.7.4. Brillance .....	159
IV.8. CONCLUSION .....	160



## IV.1. INTRODUCTION

Plusieurs paramètres comme la structure du macrodiol, la structure de l'isocyanate, le degré de réticulation ou encore le type de procédé de synthèse utilisé, peuvent influencer la structure macromoléculaire et donc les propriétés des polyuréthanes.

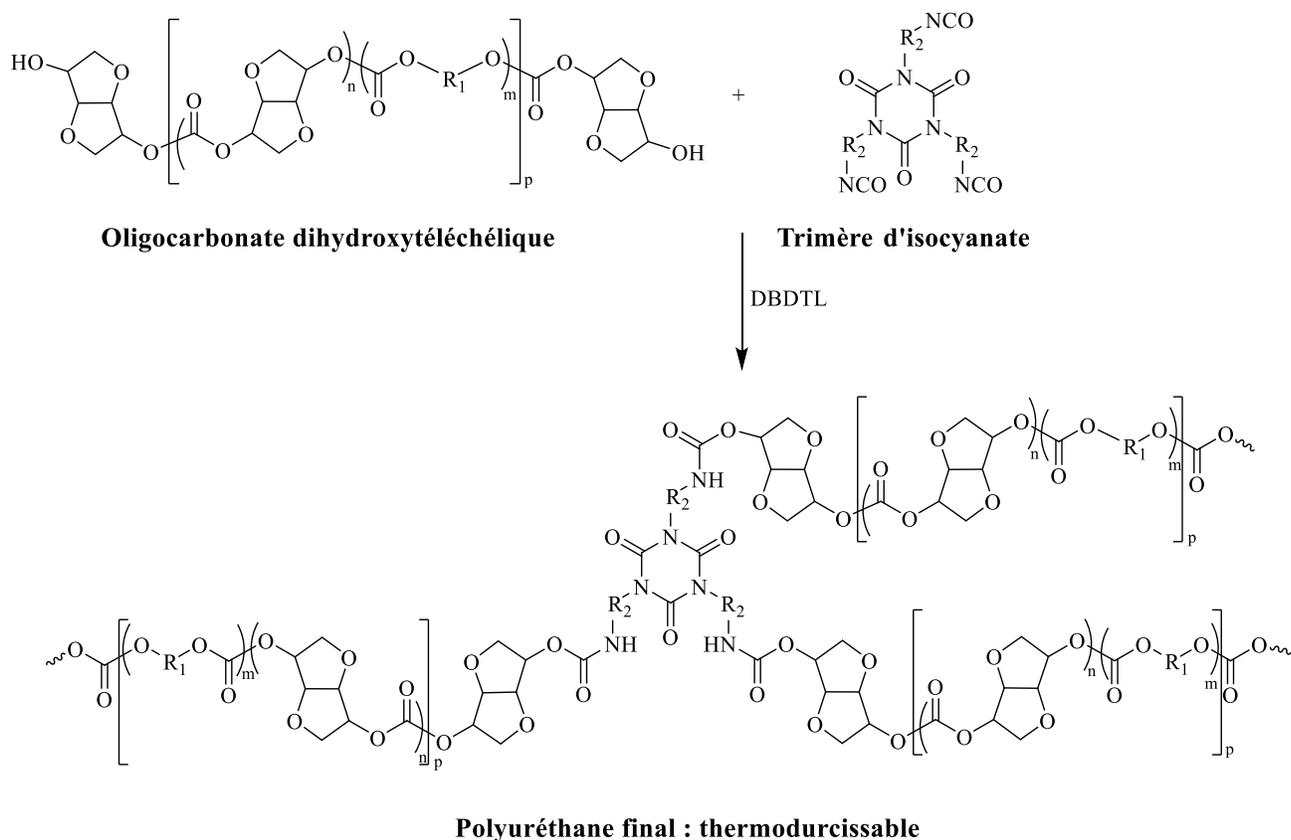
Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord nous intéresser à la synthèse des polyuréthanes réticulés par la méthode de polyaddition via un procédé « one-pot ». Les oligocarbonates synthétisés au laboratoire dont les propriétés ont été étudiées dans le chapitre 3 seront utilisés en tant que « macro-monomères diols » pour élaborer des revêtements polyuréthane. Avant l'élaboration des revêtements, des études cinétiques de réaction de polyaddition seront effectuées. La microstructure des polyuréthanes obtenus sera étudiée dans le but de vérifier s'il y a présence d'une (micro- / nano-) séparation de phase comme il a pu être observé dans les polyuréthanes linéaires et certains polyuréthanes réticulés de la littérature.

On cherchera ensuite à établir les relations structure-propriétés des films et revêtements polyuréthanes obtenus en faisant varier la structure des oligocarbonates ainsi que la nature de l'isocyanate.

## IV.2. SYNTHÈSE DES POLYURETHANES

La synthèse des polyuréthanes (PU) a été effectuée suivant le procédé « one-pot », c'est-à-dire en présence de l'ensemble des réactifs dès le début de la réaction.

Les réseaux PU ont été obtenus en ajoutant un trimère d'isocyanate : l'isocyanurate d'hexaméthylène diisocyanate (trimère d'HDI) ou l'isocyanurate d'isophorone diisocyanate (trimère d'IPDI), sur un oligocarbonate dihydroxytélechélique en présence d'un catalyseur, le dilaurate de dibutylétain (DBDTL). Des nœuds de réticulation rigides de type isocyanurate sont ainsi créés (**Figure 63**). En raison des viscosités élevées des oligocarbonates et des trimères d'isocyanates à température ambiante, la réaction a été effectuée en phase solvant, à savoir dans l'acétone anhydre (50 % en masse par rapport à la masse totale des réactifs).



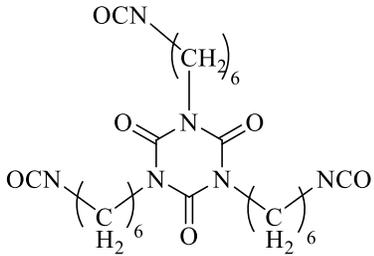
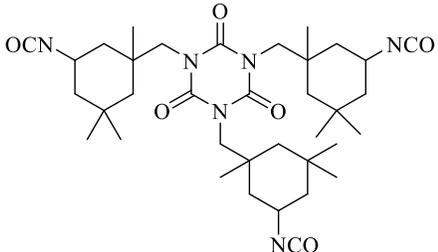
**Figure 63 :** Schéma réactionnel de la réaction entre un trimère d'isocyanate et un oligocarbonate dihydroxytelomérique

La quantité de catalyseur (DBDTL) est fixée à 0,01 % massique par rapport à l'oligocarbonate diol. Le ratio NCO/OH est fixé à 1,1/1 ( $I_c=1,1$ ).

Les revêtements ont été appliqués à l'aide d'un bar-coater automatique afin d'avoir une qualité optimale de revêtement déposé. En effet, manuellement, la vitesse ainsi que la pression exercée sur l'applicateur auront une incidence sur l'apparence du revêtement sec obtenu.

Les caractéristiques essentielles des trimères d'isocyanates et des oligocarbonates utilisés sont résumées dans les tableaux ci-dessous (**Tableau 41** et **Tableau 42**).

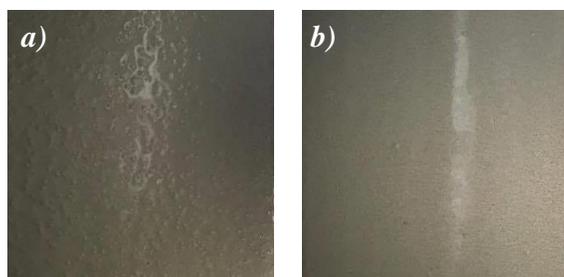
**Tableau 41** : Caractéristiques des trimères d'isocyanates

Réactifs	Structure chimique simplifiée	% NCO <sup>a</sup>	Masse/équivalent <sup>b</sup> (g)	État physique
Trimère d'HDI		23	182	Liquide visqueux transparent
Trimère d'IPDI		17,3	243	Solide

<sup>a</sup> Poids de fonctions isocyanate dans 100 g de polyisocyanate<sup>b</sup> masse de polyisocyanate contenant un gramme d'isocyanate**Tableau 42** : Caractéristiques des oligocarbonates dihydroxytéléchéliques

Oligocarbonate	Is : co-diols initial (%mol.)	M <sub>n</sub> (g/mol)	I <sub>OH</sub> (mg KOH/g)	T <sub>g</sub> (°C)
OIs <sub>25</sub> HD <sub>75</sub> C	25 : 75	1300	108	-52
OIs <sub>50</sub> HD <sub>50</sub> C	50 : 50	1000	137	-15
BENEBIOL HS0850	≈ 50 Is : 50 HD	920	140	-10
OIs <sub>25</sub> BD <sub>75</sub> C	25 : 75	980	105	-38
OIs <sub>50</sub> BD <sub>50</sub> C	50 : 50	860	114	0
BENEBIOL HS0840B	≈ 50 Is : 50 BD	890	140	-8
OIs <sub>25</sub> NPG <sub>75</sub> C	25 : 75	870	93	-0,6

Un agent mouillant de type polydiméthylsiloxane polyéther a été ajouté dans toutes les formulations PU à 1% par rapport à la masse totale des réactifs (oligocarbonate et trimère d'isocyanate). Celui-ci a pour rôle d'améliorer l'étalement du revêtement en réduisant la tension superficielle du mélange. Malgré un dégraissage du substrat avant l'étalement, sans agent mouillant, le revêtement n'avait pas un aspect homogène et présentait des cratères (**Figure 64**).



**Figure 64 :** Aspect du revêtement **a)** sans agent mouillant et **b)** avec agent mouillant

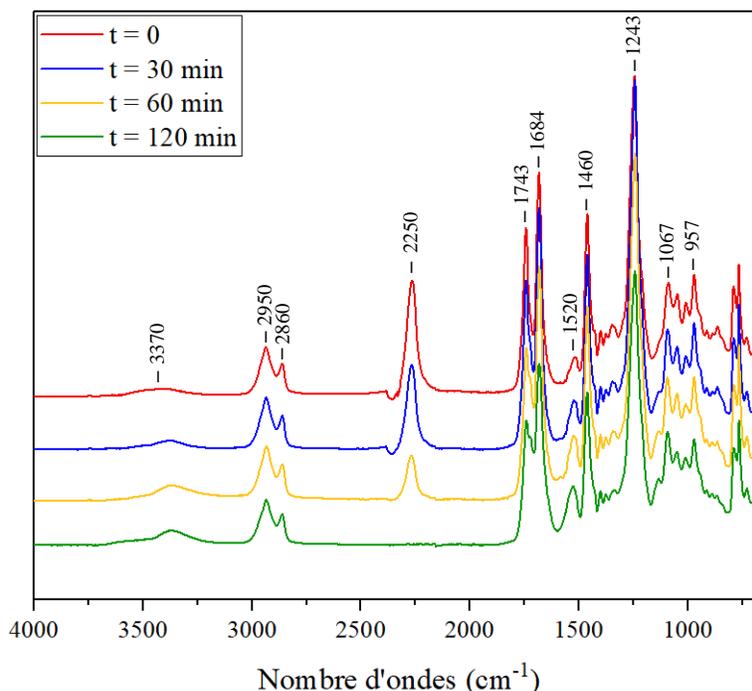
Les différents polyuréthanes synthétisés sont représentés dans le **Tableau 43**.

**Tableau 43 :** Composition des polyuréthanes synthétisés

<b>Polyuréthane</b>	<b>Oligocarbonate / trimère d'isocyanate</b>
PU1	OIS <sub>25</sub> HD <sub>75</sub> C / HDI
PU2	OIS <sub>50</sub> HD <sub>50</sub> C / HDI
PU2bis	BENEBIOL HS0850 / HDI
PU3	OIS <sub>25</sub> BD <sub>75</sub> C / HDI
PU4	OIS <sub>50</sub> BD <sub>50</sub> C / HDI
PU4bis	BENEBIOL HS0840B / HDI
PU5	OIS <sub>25</sub> NPG <sub>75</sub> C / HDI
PU6	OIS <sub>25</sub> HD <sub>75</sub> C / IPDI
PU7	OIS <sub>50</sub> HD <sub>50</sub> C / IPDI
PU7bis	BENEBIOL HS0850 / IPDI
PU8	OIS <sub>25</sub> BD <sub>75</sub> C / IPDI
PU9	OIS <sub>50</sub> BD <sub>50</sub> C / IPDI
PU9bis	BENEBIOL HS0840B / IPDI

### IV.3. CINÉTIQUE DE LA REACTION DE POLYADDITION PAR INFRAROUGE

La cinétique de formation des réseaux polyuréthanes a été étudiée en suivant la disparition progressive de la bande de vibration de la fonction isocyanate :  $\nu$  (NCO) à  $2250 \text{ cm}^{-1}$  par rapport aux bandes de vibration C-H des groupements  $\text{CH}_2$  :  $\nu$  ( $\text{CH}_2$ ) symétriques et asymétriques localisées entre  $2800$  et  $3000 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figure 65** : Spectre IR en cours de polymérisation du PU1 (OIs<sub>25</sub>HD<sub>75</sub>C / trimère d'HDI)

Le suivi cinétique a été effectué par dépôt d'une goutte du mélange oligocarbonate diol + agent mouillant + trimère d'isocyanate + DBTDL dans l'acétone sur le diamant préalablement chauffé à  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Un spectre Infrarouge est enregistré toutes les 10 minutes jusqu'à disparition de la bande NCO.

Les spectres infrarouges des réseaux polyuréthane sont donnés en **ANNEXE F**.

La conversion en isocyanate en fonction du temps est calculée suivant l'équation suivante :

$$\% \text{ conversion} = 100 * \frac{A_{\text{NCO}}(t=0)/A_{\text{CH}}(t=0) - A_{\text{NCO}}(t)/A_{\text{CH}}(t)}{A_{\text{NCO}}(t=0)/A_{\text{CH}}(t=0)} \quad \text{Eq. 24}$$

Avec :

$A_{\text{NCO}(t=0)}$  l'air du pic de  $\nu$  (NCO) à  $t=0$  ;

$A_{\text{CH}(t=0)}$  l'air du pic de  $\nu$  (CH<sub>2</sub>) symétrique et asymétrique à  $t=0$  ;

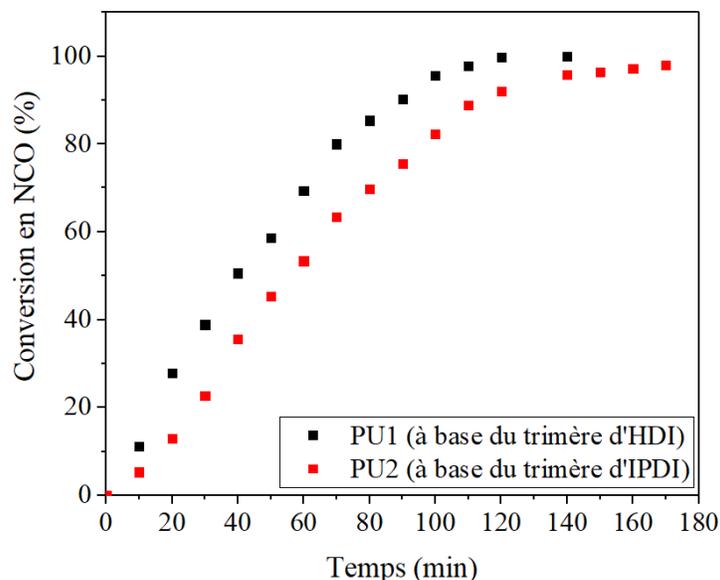
$A_{\text{NCO}(t)}$  l'air du pic de  $\nu$  (NCO) à l'instant  $t$

Un exemple de cinétique où nous pouvons observer la disparition progressive de  $\nu$  (NCO) à 2250 cm<sup>-1</sup> est reporté sur la **Figure 65**. A la fin de réaction, ici à  $t = 120$  min pour le PU1,  $\nu$  (NCO) disparaît totalement indiquant que la conversion en isocyanate est totale pour ce PU, et de manière générale pour les PU à base du trimère d'HDI. Les bandes d'absorption IR caractéristiques des PU sont listées dans le **Tableau 44**.

**Tableau 44** : Bandes caractéristiques FTIR des polyuréthanes

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Groupement	Désignation*
3370	N-H	$\nu$ (N-H)
2950	C-H	$\nu$ (CH <sub>2</sub> ) asymétrique
2860	C-H	$\nu$ (CH <sub>2</sub> ) symétrique
2250	NCO résiduel	$\nu$ (NCO)
1743	C=O	$\nu$ (C=O), C=O (carbonate)
1684	C=O	$\nu$ (C=O), C=O (uréthane)
1520	C-N-H et C-N	$\delta$ (C-N-H) + $\delta$ (C-N)
1460	C-H	$\delta$ (CH <sub>2</sub> )
1243	O-C=O	$\nu$ (O-C=O) (carbonate)
1067	C-O-C	$\delta$ (C-O-C) (uréthane)
957	C=O	$\delta$ (C=O), C=O (uréthane)

Afin d'étudier l'influence de la structure de l'isocyanate sur la cinétique de la réaction de polyaddition, l'évolution de la conversion en NCO en fonction du temps des PU1 (OIS<sub>25</sub>HD<sub>75</sub>C / **Trimère HDI**) et PU6 (OIS<sub>25</sub>HD<sub>75</sub>C / **Trimère IPDI**) a été effectuée (**Figure 66**). Les deux systèmes présentent des cinétiques de réaction différentes. Les PU1 et PU6 atteignent des conversions totales à  $t = 120$  min (100 %) et 170 min (98 %) respectivement.



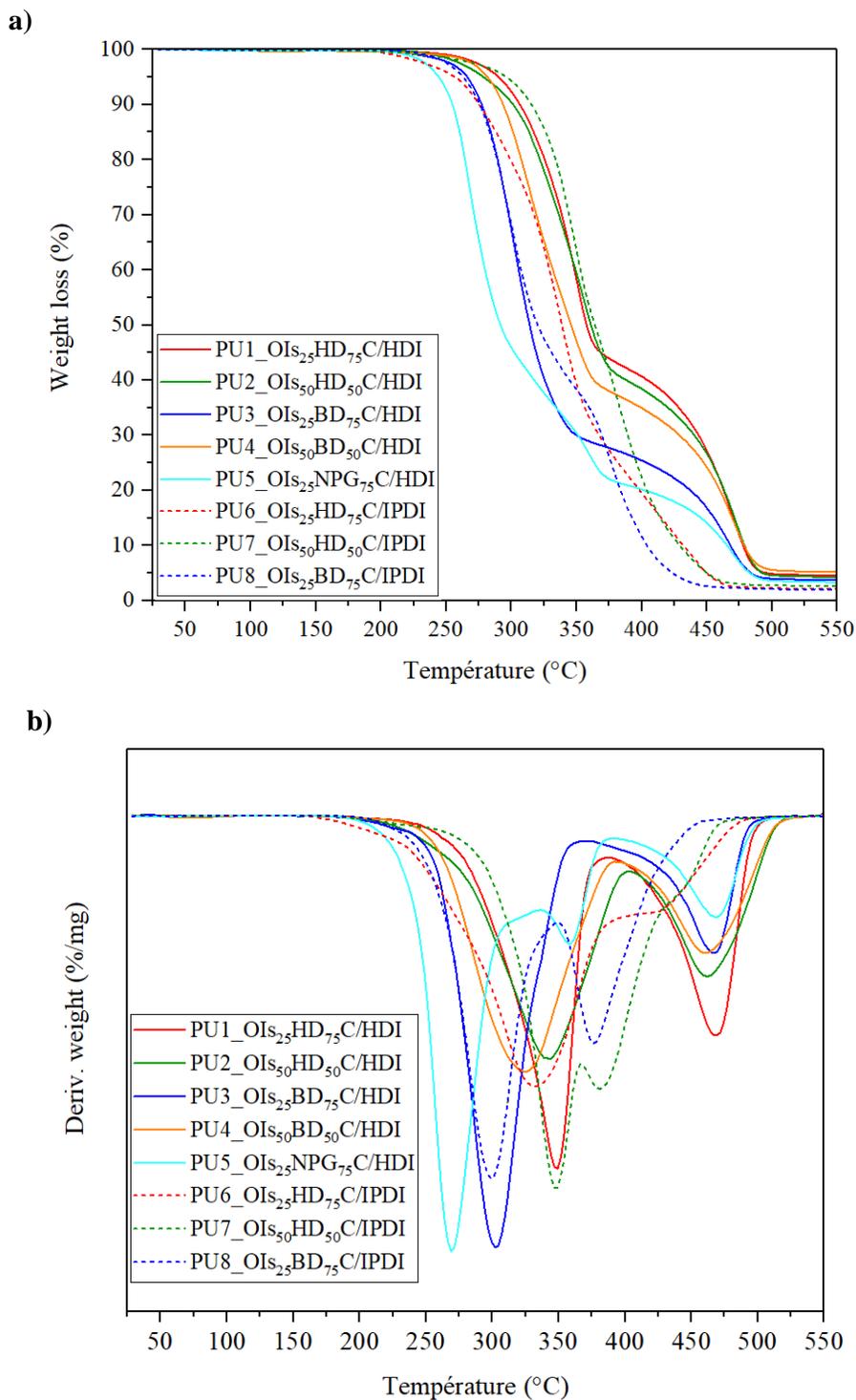
**Figure 66 :** Influence de la structure de l'isocyanate sur la cinétique de la réaction de polyaddition

La réaction est donc plus rapide avec le trimère d'HDI qu'avec le trimère d'IPDI. Une évolution similaire est observée pour les autres PU. En effet, il faut noter que le monomère IPDI présente deux groupements NCO de réactivités différentes. Celui qui est porté par le groupement  $\text{CH}_2$  latéral est 8 à 10 fois plus réactif que celui porté par le cycle. Or c'est le groupement NCO porté par le cycle du trimère d'IPDI qui participe à la réaction de polyaddition pour former les polyuréthanes, d'où les vitesses de réaction plus lentes par rapport à l'HDI. On note également sur cette courbe que la conversion, bien que très élevée, n'est pas totale pour les trimères d'IPDI même après 3h de réaction. Cela est confirmé par les spectres IR visibles à la **Figure 73** et en **ANNEXE F Figure F2**.

## IV.4. PROPRIETES THERMIQUES DES POLYURETHANES

### IV.4.1. Stabilité thermique

La stabilité thermique des films polyuréthane a été évaluée en réalisant des analyses thermogravimétriques et les tracés obtenus sont représentés sur la **Figure 67**.



**Figure 67 :** Tracés de la perte en masse a) et de la dérivé de la perte en masse b) en fonction de la température des différents films polyuréthane

Les températures de décomposition sont présentées dans le **Tableau 45**. La dégradation thermique des polyuréthanes est un processus hétérogène complexe qui se déroule en plusieurs

réactions de décompositions partielles <sup>38</sup>. Une dégradation thermique en deux étapes est observée pour tous les polyuréthanes, à l'exception des PU5 (OIs<sub>25</sub>NPG<sub>75</sub>C/trimère HDI) et PU7 (OIs<sub>50</sub>HD<sub>50</sub>C/trimèreIPDI) qui se dégradent en 3 étapes. La première étape correspond majoritairement à la décomposition de la liaison uréthane qui se traduit par la formation d'isocyanate et d'alcool, d'amine primaire ou secondaire et de dioxyde de carbone. Les deuxièmes et troisièmes étapes peuvent correspondre à la dégradation des chaînes oligocarbonate <sup>121</sup>. Visiblement, la structure du co-diol dans l'oligocarbonate n'a pas d'influence sur les températures de dégradation des PU. De plus aucune tendance n'est observée quant à l'influence de la quantité d'isosorbide sur la stabilité thermique des revêtements. Par ailleurs, les résultats montrent des valeurs de températures de début de décomposition différentes selon la structure de l'isocyanate. Globalement, les PU à base du trimère d'HDI présentent une meilleure stabilité thermique que les PU à base du trimère d'IPDI. Ceci peut s'expliquer par la présence des cycles isophorone qui empêchent l'organisation de la matrice polymère ce qui laisse un certain degré de liberté aux chaînes et ainsi aux produits de dégradation.

**Tableau 45** : Températures de décomposition des revêtements polyuréthanes

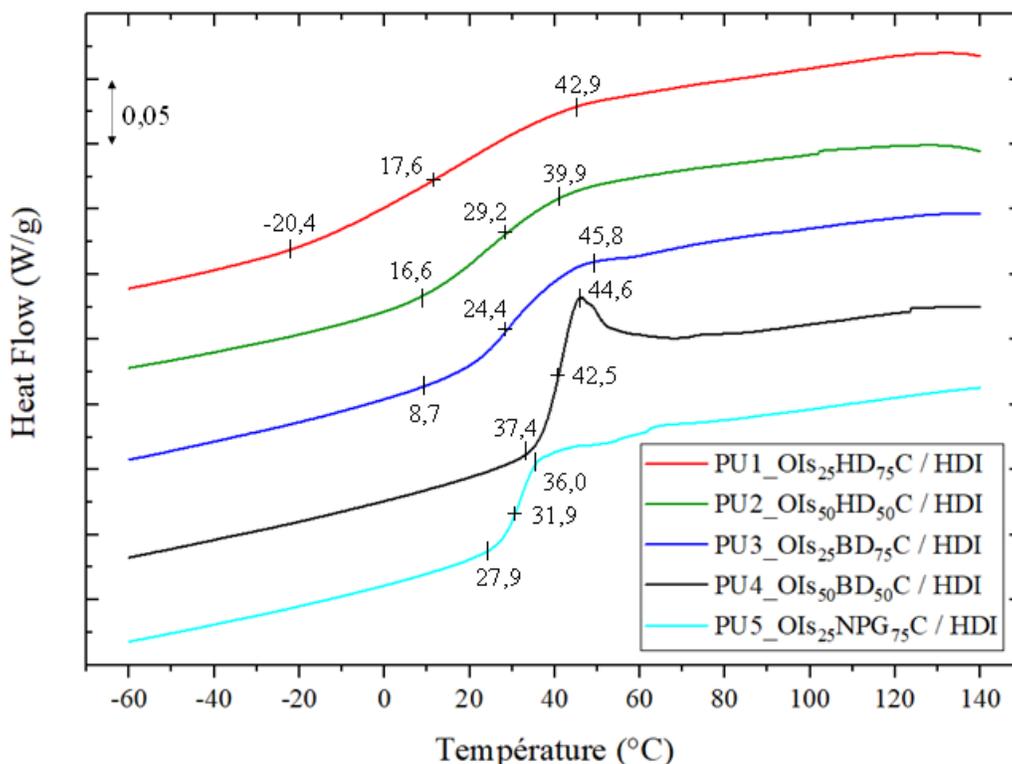
PU	T <sub>début</sub> décomposition (°C)	T <sub>1ère étape</sub> décomposition (°C)	T <sub>2ème étape</sub> décomposition (°C)	T <sub>3ème étape</sub> décomposition (°C)	T <sub>max</sub> décomposition (°C)
PU1	215	348	468	-	498
PU2	213	340	462	-	501
PU2bis	251	358	470	-	494
PU3	205	301	468	-	495
PU4	173	325	461	-	504
PU4bis	246	324	470	-	500
PU5	202	269	358	468	503
PU6	193	332	426	-	481
PU7	154	348	381	435	482
PU7bis	242	360	448	-	473
PU8	198	300	377	-	470

## IV.4.2. Analyses calorimétrique différentielle

### IV.4.2.1. Polyuréthanes à base du trimère d'HDI

Les températures de transition vitreuse des différents polyuréthanes ont été déterminées par analyse calorimétrique différentielle (DSC) et les valeurs des  $T_g$  ont été prises en compte lors de la deuxième chauffe. Les PU à base du trimère d'HDI présentent une  $T_g$  unique lors des deux chauffes avec des variations de capacité calorifique ( $\Delta C_p$ ) très proches (**Figure 68** et **Tableau 46**).

La valeur de  $T_g$  PU a augmenté par rapport à celle des oligomères précurseurs ( $T_{g\text{ OI}_{sCD}}$ ). Ce phénomène s'explique par l'incorporation de groupements rigides (cycles isocyanurate) et par la formation de nœuds de réticulation réduisant ainsi la mobilité des chaînes souples (oligocarbonates) accompagnée d'un déplacement de leur plateau vitreux vers les plus hautes températures.



**Figure 68** : Superposition des thermogrammes des PU à base du trimère d'HDI (1<sup>ère</sup> chauffe)

La  $T_g$  dépend de la structure de l'oligocarbonate, elle passe de 17,6 °C pour le PU1 (à base de l'OIS<sub>25</sub>HD<sub>75</sub>C) à 24,5 °C pour le PU3 (à base de l'OIS<sub>25</sub>BD<sub>75</sub>C) puis à 31,9 °C pour le PU5 (à base de l'OIS<sub>25</sub>NPG<sub>75</sub>C). La  $T_g$  est en effet sensible à la mobilité des chaînes, plus leurs mouvements sont importants, plus elles sont souples, et plus la  $T_g$  est faible. Comme attendu, la  $T_g$  des PU est également influencée par la quantité d'isosorbide dans l'oligocarbonate diol. Celle-ci augmente avec l'augmentation du %mol. d'Is. Par exemple la  $T_g$  passe de 17,6 °C pour le PU1 (à base de l'OIS<sub>25</sub>HD<sub>75</sub>C) à 29,2 °C pour le PU2 (à base de l'OIS<sub>50</sub>HD<sub>50</sub>C). En effet, plus il y a de l'isosorbide, plus le mouvement des chaînes est restreint, d'où l'augmentation des  $T_g$ .

Par ailleurs, il faut noter que la  $T_g$  des PU1 et PU3 est très large ( $\Delta T_{g\text{ PU}}$  élevés) et une telle distribution de la mobilité des chaînes polymères peut être attribuée à une hétérogénéité structurale dans ces systèmes.

**Tableau 46 :** Températures de transition vitreuses des polyuréthanes à base du trimère d'HDI lors de la 1<sup>ère</sup> chauffe

PU	$T_{g\text{ OISCD}}$ (°C)	$T_{g\text{ PU}}$ (°C)	$T_{g\text{ PU, début}}$ (°C)	$\Delta T_{g\text{ PU}}$	$\Delta C_{p\text{ PU}}$
PU1	-52	18	-20,4	63,3	0,19
PU2	-15	29	19,6	17,4	0,20
PU2bis	-10	35	30	10,1	0,21
PU3	-38	24	3,1	42,5	0,18
PU4	0	42	37,4	7,1	0,20
PU4bis	-8	36	30,6	7,0	0,20
PU5	-0,6	32	27,8	8,1	0,21

$\Delta T_g$ : Différence entre la fin et le début de la  $T_g$

$\Delta C_p$ : Variation de la capacité calorifique

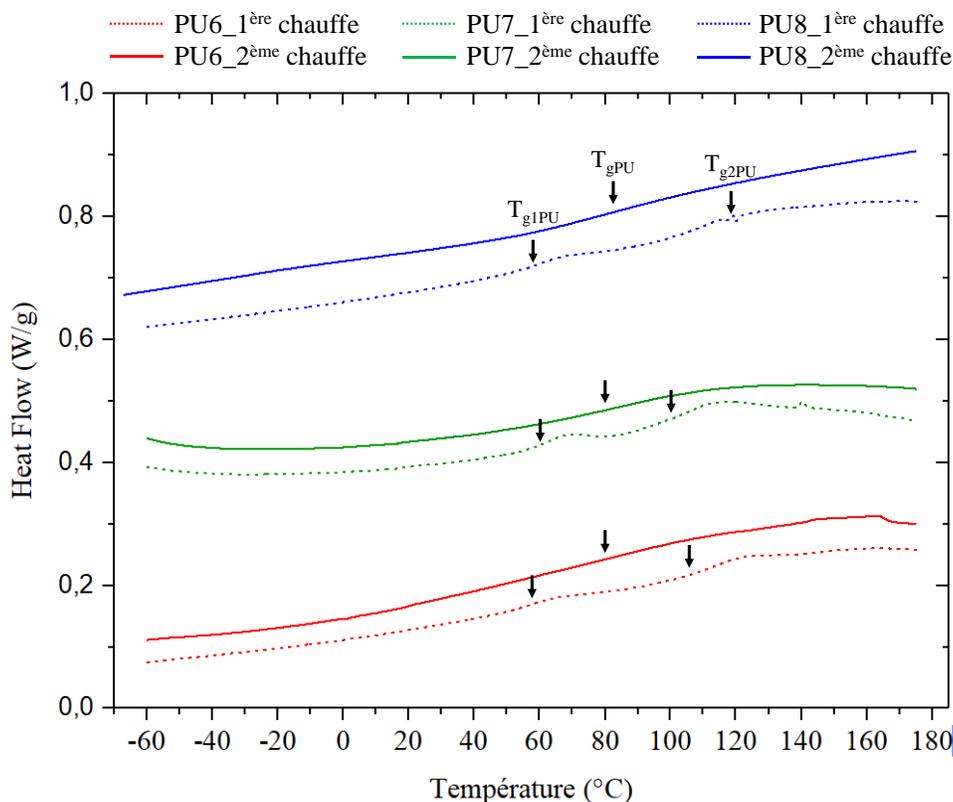
#### IV.4.2.2. Polyuréthanes à base du trimère d'IPDI

Contrairement aux PU à base du trimère d'HDI, au cours de la première chauffe, deux sauts de capacité calorifique caractéristiques de la  $T_g$  sont systématiquement obtenus pour les PU à base du trimère d'IPDI ( $T_{g1\text{ PU}}$  et  $T_{g2\text{ PU}}$ ), puis une seule  $T_g$  est observée lors de la seconde chauffe

(**Figure 69**). Les variations de capacités calorifiques correspondant aux différentes  $T_g$  sont représentées dans le **Tableau 47**. Les résultats révèlent que lors de la première chauffe, le  $\Delta C_p$  de la 1<sup>ère</sup>  $T_g$  est sensiblement plus faible que le  $\Delta C_p$  de la 2<sup>ème</sup>  $T_g$  d'un facteur 2 à 4. Ceci pourrait laisser penser que la quantité de matière qui donne lieu à la  $T_{g1PU}$  est plus faible que celle qui donne lieu à la  $T_{g2PU}$ .

Deux hypothèses peuvent être émises : (i) la présence d'une séparation de phase au sein du polymère où la première  $T_g$  est celle de la phase souple et la seconde  $T_g$  est celle de la phase rigide et (ii) le réseau n'est pas totalement fini. Ainsi, il existe des chaînes latérales pendantes appartenant à la structure infinie du réseau qui conservent une certaine mobilité et qui agissent sur les propriétés macroscopiques du système. Ces deux hypothèses seront discutées plus tard dans ce chapitre.

Si l'on considère les thermogrammes de la seconde chauffe, on peut noter que la transition vitreuse se situe aux alentours de 80 °C (**Tableau 47**). De plus nous pouvons noter que les deux  $T_g$  observées lors de la première chauffe sont comprises dans l'intervalle de la  $T_g$  obtenue lors de la seconde chauffe.



**Figure 69** : Thermogrammes DSC (1<sup>ère</sup> et 2<sup>ème</sup> chauffe) des PU à base du trimère d'IPDI

Contrairement aux résultats obtenus avec le trimère d'HDI, et de manière surprenante, la structure du co-diol et la quantité d'isosorbide n'ont pas d'influence significative sur la  $T_g$ . La rigidité est donc apportée principalement par les structures cycliques de l'isocyanate et dans ce cas de figure nous pouvons noter que les PU obtenus à base du trimère d'IPDI possèdent des  $T_g$  plus élevées que les PU à base du trimère d'HDI. Par exemple, la  $T_{gPU}$  passe de 29,2 °C pour le PU2 (OIs<sub>50</sub>HD<sub>50</sub>C / **Trimère HDI**) à 83 °C pour le PU7 (OIs<sub>50</sub>HD<sub>50</sub>C / **Trimère IPDI**). Cette importante augmentation de la  $T_g$  s'explique par une prépondérance de groupements rigides isophorone du trimère d'IPDI qui créent une gêne stérique importante rendant le mouvement des chaînes très limité.

Par ailleurs, il faut noter qu'après le cycle thermique appliqué par la DSC, la  $T_g$  des PU à base du trimère d'IPDI (à la deuxième chauffe) s'étale sur une gamme de températures extrêmement large ( $\Delta T_{gPU} > 100$  °C) ce qui est dû à une hétérogénéité au niveau de la structure de ces systèmes.

**Tableau 47** : Propriétés thermiques ( $T_g$ ,  $\Delta T_g$  et  $\Delta C_p$ ) des polyuréthanes à base du trimère d'IPDI

PU	$T_{g\text{ OIsCD}}$ (°C)	1 <sup>ère</sup> chauffe					2 <sup>ème</sup> chauffe			
		$T_{g1\text{ PU}}$ (°C)	$\Delta T_{g1\text{ PU}}$	$\Delta C_p$	$T_{g2\text{ PU}}$ (°C)	$\Delta T_{g2\text{ PU}}$	$\Delta C_p$	$T_{g\text{ PU}}$	$\Delta T_{g\text{ PU}}$	$\Delta C_p$
PU6	-52	58	10,4	0,041	114	20,6	0,048	80	150	0,20
PU7	-15	63	10,9	0,038	104	23,4	0,055	83	120	0,10
PU7bis	-10	58	12,9	0,043	94	25,8	0,070	84	110	0,19
PU8	-38	59	12,4	0,052	120	31,2	0,083	84	150	0,21

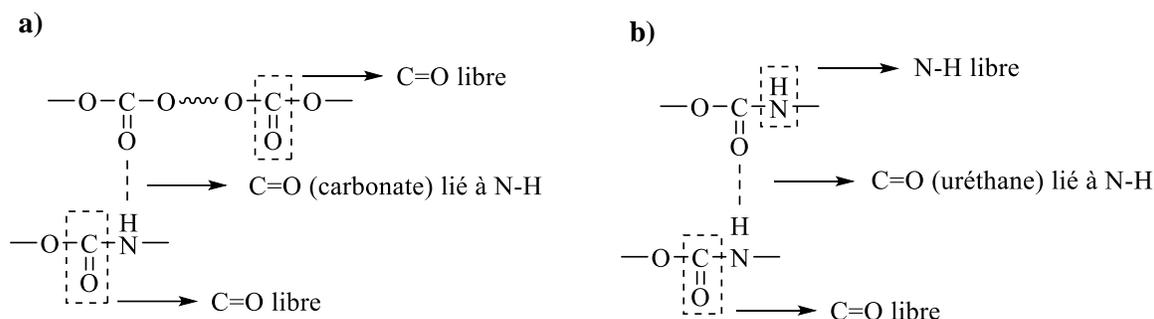
$\Delta T_g$  : Différence entre la fin et le début de la  $T_g$

$\Delta C_p$  : Variation de la capacité calorifique

## IV.5. MICROSTRUCTURE DES FILMS POLYURETHANE

Comme discuté précédemment, les films PU à base du trimère d'IPDI présentent deux transitions vitreuses lors de la première chauffe. Plusieurs raisons peuvent être à l'origine de ce phénomène. La première hypothèse peut être la présence d'une séparation de phase au sein du polymère. En effet, il a été montré que les polyuréthanes (linéaires majoritairement) se

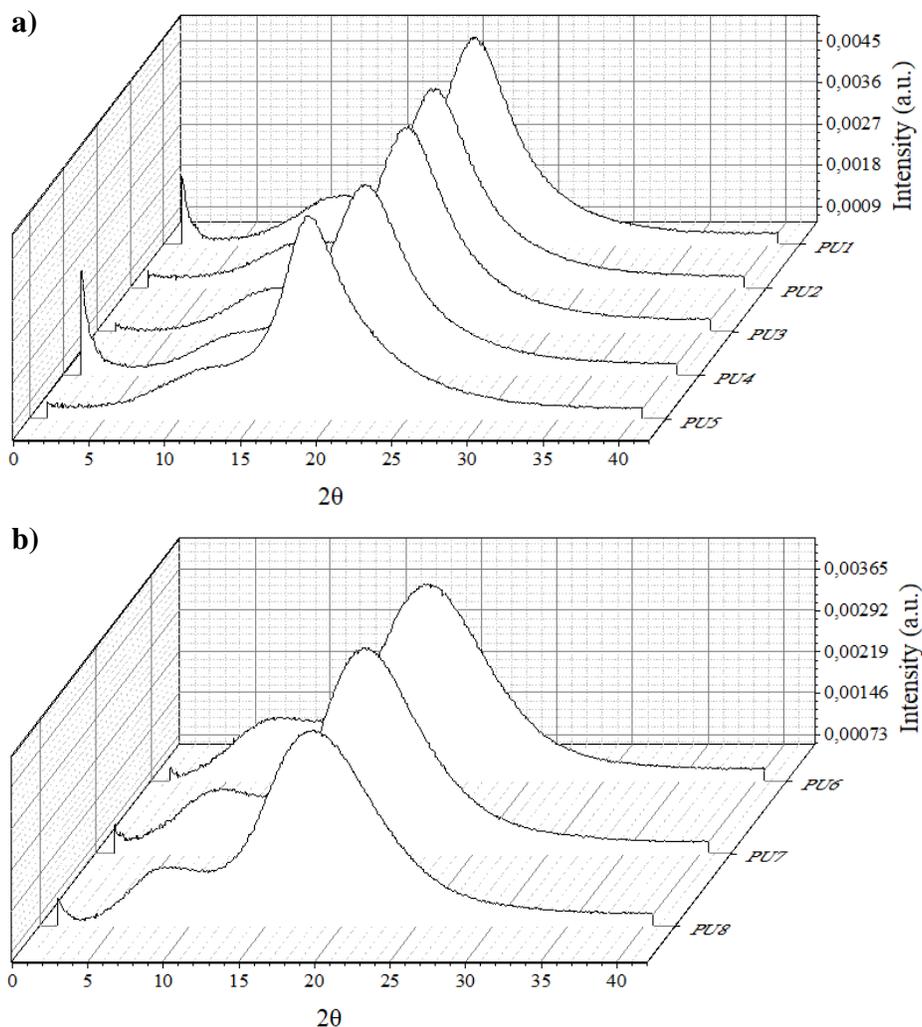
caractérisent par un phénomène de microséparation de phase dû à une incompatibilité thermodynamique entre les séquences souples et des séquences rigides. Les segments rigides ont tendance à s'associer en nodules et de ce fait une réticulation physique au sein de la matrice souple se produit. Cette réticulation physique est renforcée par la formation de liaisons hydrogène largement mise en évidence dans la littérature notamment par infrarouge<sup>122-124</sup>. Elles s'établissent entre les groupements donneurs de protons –NH- de la fonction uréthane et les groupements accepteurs (a) des segments souples et (b) des segments rigides (**Figure 70**).



**Figure 70** : Interactions hydrogène **a)** entre un segment rigide et un segment souple et **b)** entre deux segments rigides

Dans le premier cas il s'agira des groupements carbonyles (C=O), ici des oligocarbonates, et dans le second cas les liaisons hydrogène s'établissent au sein des segments rigides entre groupements uréthane, les sites receveurs étant également des groupements carbonyle (C=O). La rupture de ces liaisons peut être mise en évidence par une élévation de la température. Ainsi dans notre cas, la présence de deux  $T_g$  au cours de la première chauffe pourrait laisser penser à la formation d'une éventuelle microséparation de phases dans les films PU, où (i) la première  $T_g$  pourrait correspondre à la rupture des liaisons hydrogène entre les SR (trimère d'IPDI) et la phase souple (oligocarbonates) et (ii) la seconde  $T_g$  à la rupture des liaisons hydrogène entre SR. D'autant plus qu'un comportement thermique similaire (deux  $T_g$  à la première chauffe et une seule  $T_g$  à la deuxième chauffe) a été observé par d'autres auteurs<sup>122,125</sup>. Cependant il ne faut pas perdre de vue qu'il est commun que les PU réticulés par voie chimique (réseaux PU) obtenus à partir de polyols ou d'isocyanates trifonctionnels, en particulier sans l'ajout d'allongeur de chaînes, donnent majoritairement des matériaux homogènes sans microséparation de phases<sup>26,27</sup>. De plus, la présence d'une  $T_g$  unique à la seconde chauffe,

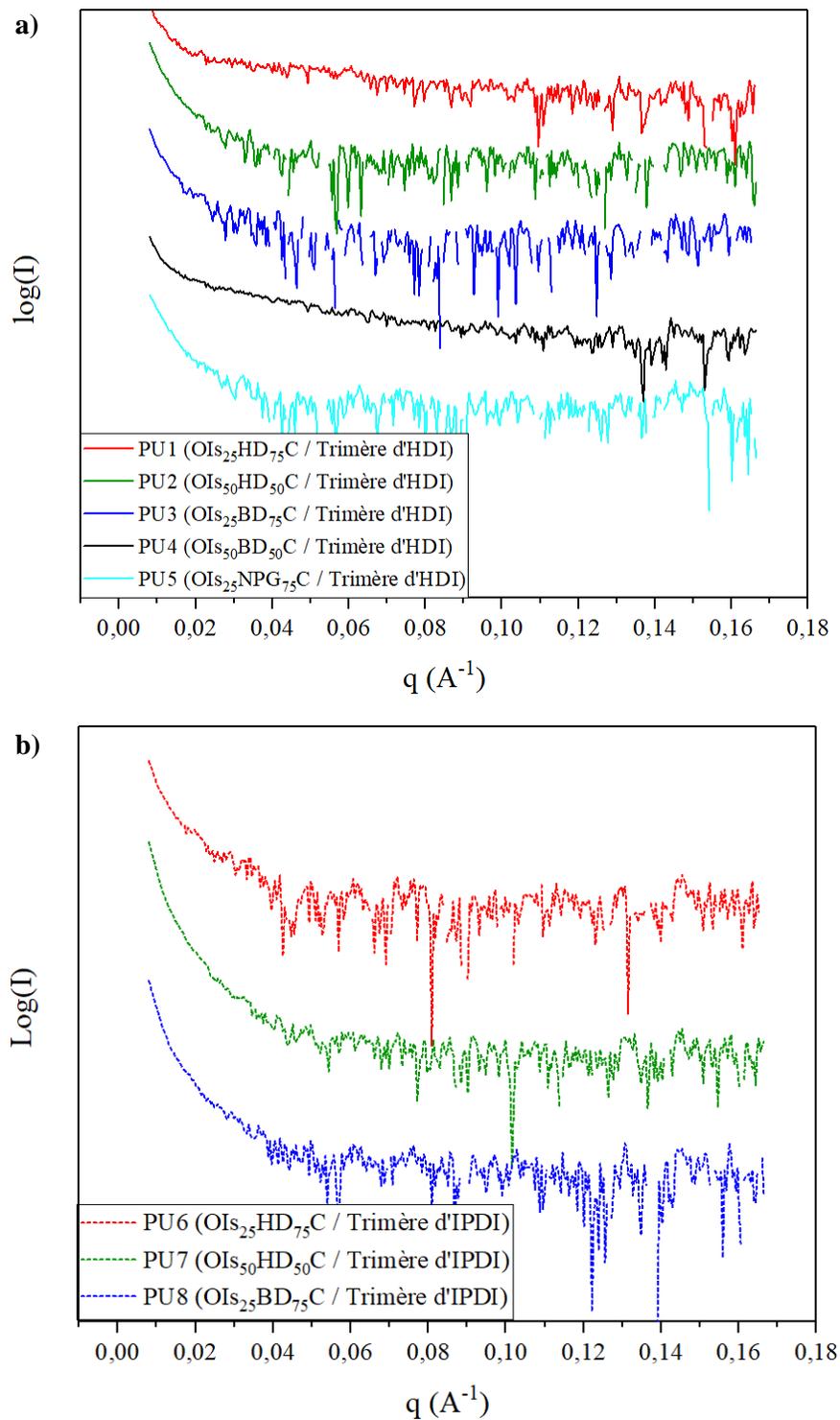
l'absence de pic de cristallisation associé à l'organisation des domaines rigides et le fait que tous les films PU obtenus soient transparents remet en question cette hypothèse. Des mesures de diffraction des rayons X (WAXS) et de diffusion des rayons X (SAXS) ont été effectuées en complément à la DSC de façon à nous renseigner d'un point de vue qualitatif sur l'existence d'une organisation éventuelle au sein des SR. Les courbes de WAXS des films PU sont représentées sur la **Figure 71**.



**Figure 71** : Profils WAXS des films polyuréthanes a) à base du trimère d'HDI et b) à base du trimère d'IPDI

Quelle que soit la structure du trimère d'isocyanate, les diffractogrammes de tous les PU sont caractérisés par deux larges pics de différentes intensités : un pic de forte intensité à des angles

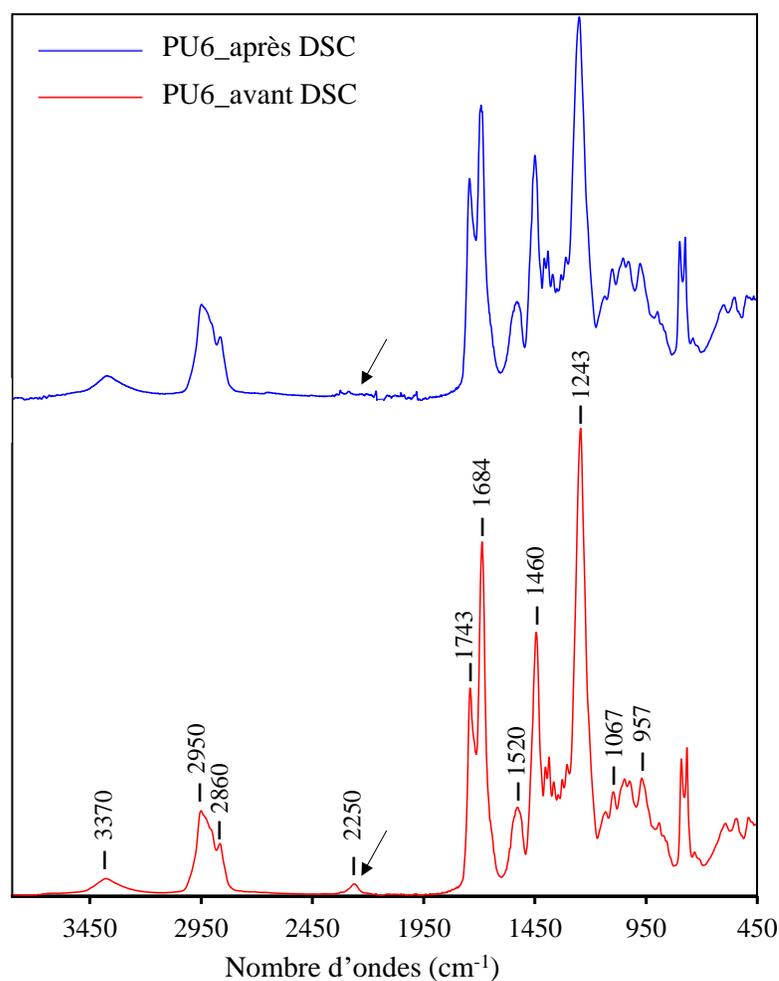
$2\theta$  autour de  $20^\circ$  et un autre pic de plus faible intensité à des angles  $2\theta$  autour de  $10^\circ$  indiquant l'absence de tout degré de cristallinité.



**Figure 72 :** Profils SAXS des films polyuréthanes **a)** à base du trimère d'HDI et **b)** à base du trimère d'IPDI

Ce résultat est en adéquation avec la DSC, aucun pic de cristallisation n'a été observé. Les courbes de SAXS des films PU sont représentées sur la **Figure 72**. Pour rappel, la formulation PU9 avec l'OIS<sub>50</sub>BD<sub>50</sub>C / trimère d'IPDI n'a pas donné de film pouvant être analysé en RX. Aucun pic n'est détecté en SAXS ce qui confirme l'absence de séparation de phase dans les films PU.

La deuxième hypothèse qui pourrait expliquer la présence de deux  $T_g$  à la première chauffe peut être associée à une réaction non totale et ainsi à la présence de chaînes latérales qui appartiennent à la structure infinie du réseau. Ces chaînes latérales conservent une certaine mobilité et agissent sur les propriétés macroscopiques du système en croissance. Afin de vérifier cela une analyse des spectres IR de chaque échantillon avant et après traitement thermique en DSC a été effectuée (**Figure 73**).



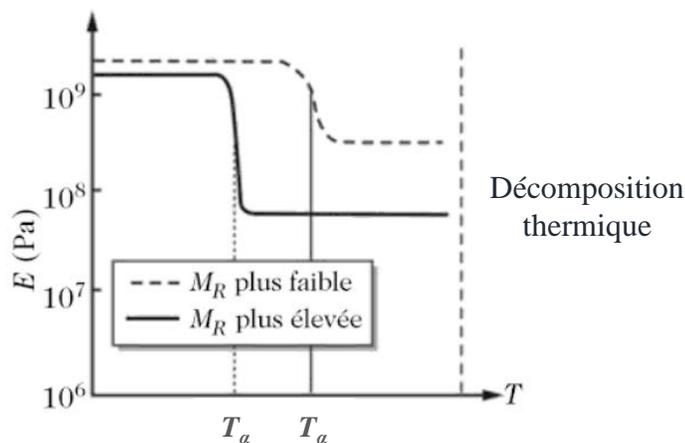
**Figure 73** : Spectres infrarouge avant et après traitement thermique par DSC

Les résultats révèlent que contrairement aux PU à base du trimère d'HDI, dans le cas des polyuréthanes synthétisés avec le trimère d'IPDI, il n'y a pas eu disparition totale de la bande de vibration des groupements NCO à  $2250\text{ cm}^{-1}$ . Cette dernière disparaît après une première chauffe en DSC, ce qui confirme donc la probable réticulation non totale et la présence de chaînes pendantes (terminées NCO et/ou OH) au sein du réseau. Donc, le premier saut de capacité calorifique ( $T_{g1\text{ PU}}$ ) pourrait appartenir à ces chaînes pendantes et le deuxième saut ( $T_{g2\text{ PU}}$ ) appartiendrait au reste du réseau. La première chauffe serait donc une sorte de recuit pour le polymère pendant lequel les chaînes pendantes poursuivront la réaction de polyaddition. A la fin du premier cycle de chauffage, toutes ces chaînes auront réagi et c'est pour cette raison qu'une seule  $T_g$  est visible à la seconde chauffe correspondant au réseau fini.

## IV.6. PROPRIETES MECANIQUES DES POLYURETHANES

### IV.6.1. Analyse mécanique dynamique

De façon générale, les polymères thermodurcissables présentent un diagramme  $E' = f(T)$  schématisé sur la **Figure 74**.



**Figure 74 :** Variation schématique du module d'Young en fonction de la température pour deux réseaux thermodurcissables de même nature chimique différant par la masse molaire entre nœuds de réticulation,  $M_R$ <sup>126</sup>

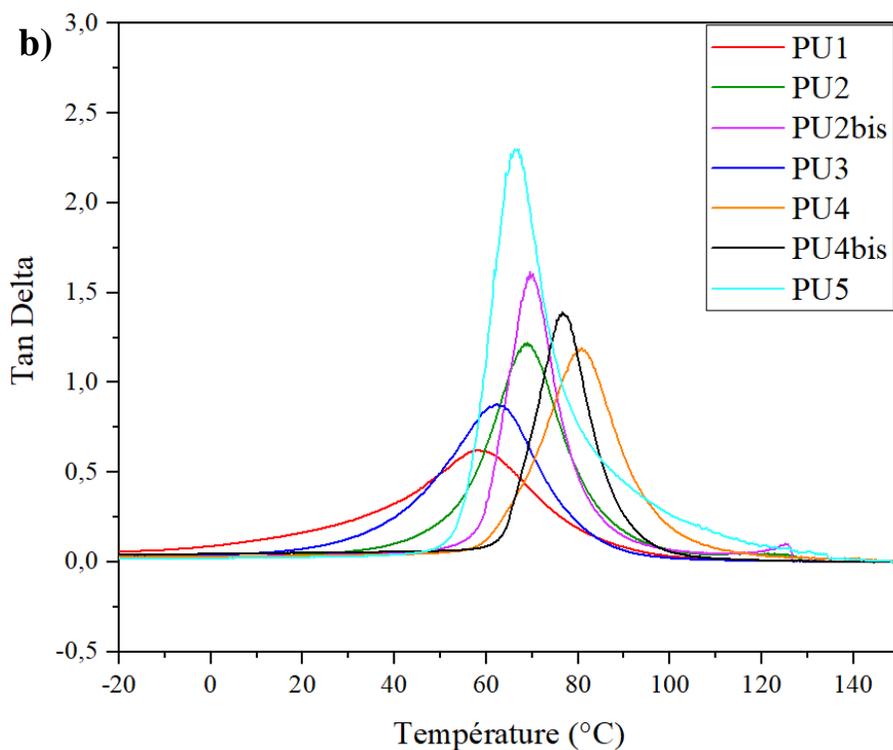
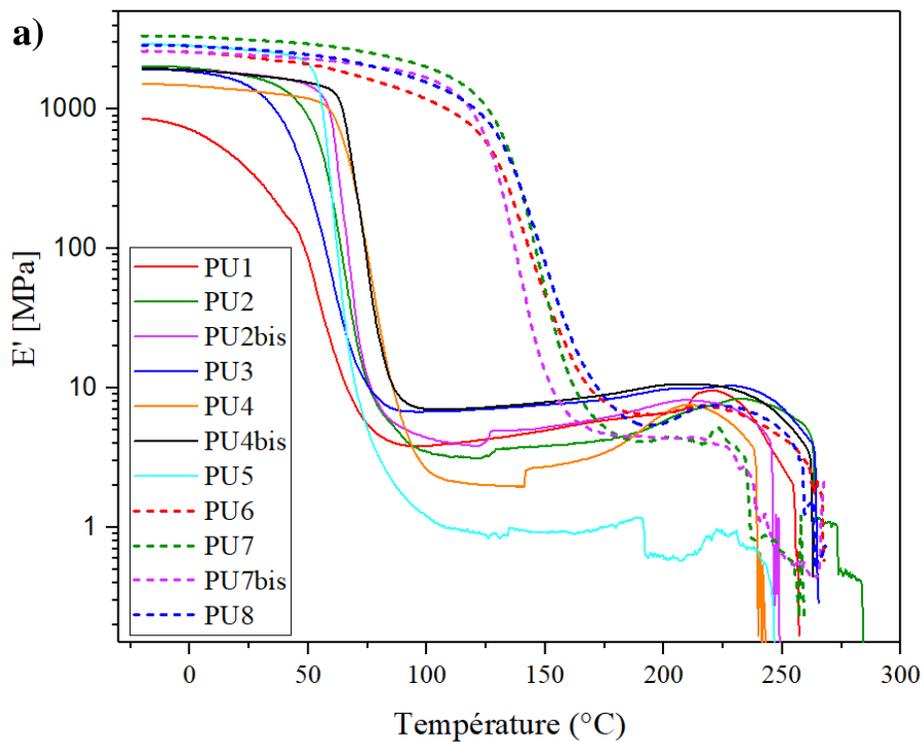
A basse température, le module d'Young ( $E$ ) est de l'ordre de 1 GPa, le matériau se trouve à l'état vitreux et les mouvements moléculaires accessibles au polymère ne peuvent pas amorcer des mouvements coopératifs le long du squelette de la chaîne. Les déformations accessibles sont donc faibles et les modules élevés. Malgré son état vitreux, le polymère n'est pas figé. Il existe toujours des fluctuations de conformation contrôlées par la température : d'autant plus rapides et nombreuses que la température augmente. Vient ensuite la zone de relaxation  $\alpha$ , associée à la transition vitreuse, ou zone viscoélastique qui marque le moment où des changements de conformation globale, c'est-à-dire des mouvements coopératifs le long du squelette de la chaîne, deviennent possibles. Le module décroît donc rapidement et le comportement du polymère est très dépendant de la température. Pour les polymères réticulés, il a été observé que, selon la valeur de la masse molaire moyenne entre nœuds de réticulation, le module d'Young chute différemment pour atteindre un plateau caoutchoutique qui perdure jusqu'à la décomposition thermique du matériau. D'après la **Figure 74** la chute du module ( $E$ ) est plus marquée lorsque la densité de réticulation est plus faible ( $M_R$  plus élevée) <sup>126</sup>. Sur la zone caoutchoutique, la température est suffisante pour que la chaîne balaie spontanément toutes ses conformations possibles. Par contre la température est trop faible pour autoriser une rupture des liaisons à grande échelle. Macroscopiquement, les chaînes apparaissent plus souples, mais l'écoulement est interdit. Après le plateau caoutchoutique, le passage à l'état liquide est impossible en l'absence de rupture de chaînes, puisque toutes les mailles du réseau sont reliées entre elles par des liaisons covalentes.

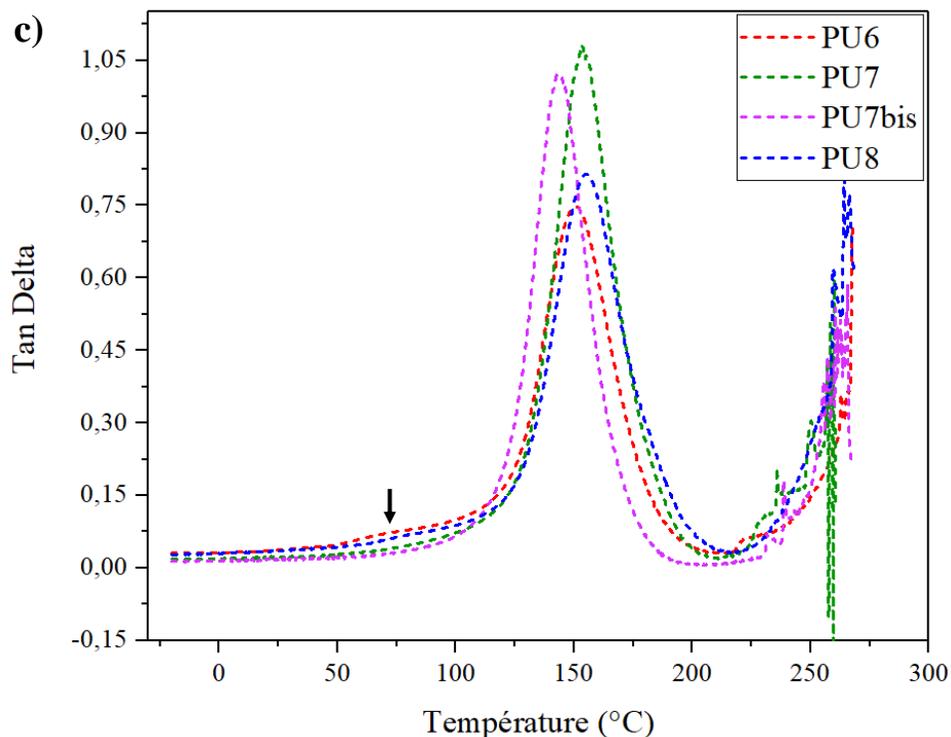
Les variations du module de conservation  $E'$  et du facteur de perte  $\tan\delta$  en fonction de la température des films PU sont illustrées sur la **Figure 75**, où  $E'$  fournit des informations sur la rigidité du matériau, tandis que  $\tan\delta$  mesure le degré des mouvements moléculaires. Nous pouvons également y observer la température de transition alpha ( $T_\alpha$ ).

A partir des essais de DMA réalisés, nous avons également pu estimer la masse molaire entre deux nœuds de réticulations ( $M_R$ ) suivant la formule ci-dessous :

$$E' = \frac{3 d R T}{M_R} \quad \text{Eq. 25}$$

dans la quelle  $d$  est la densité du réseau et  $R$  est la constante des gaz parfaits ( $R=8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ). Le calcul des  $M_R$  a été déterminé pour un module au plateau caoutchoutique à  $T = T_\alpha + 75 \text{ }^\circ\text{C}$ , où  $T$  est en Kelvin (**Tableau 50**).





**Figure 75 :** Evolution du module d'Young en fonction de la température pour tous les films PU (a), évolution de Tan Delta en fonction de la température pour les films PU à base du trimère d'HDI (b) et à base du trimère d'IPDI (c)

Les propriétés thermomécaniques des films PU ont été étudiées par DMA sans recuit au préalable. Pour rappel, la formulation PU9 avec l'OIS<sub>50</sub>BD<sub>50</sub>C / trimère d'IPDI n'a pas donné de film pouvant être analysé par DMA.

#### IV.6.1.1. Polyuréthane à base du trimère d'HDI

Les résultats obtenus donnés dans le **Tableau 48** montrent que la  $T_{\alpha}$  dépend de la structure de l'oligocarbonate, celle-ci est influencée par la quantité d'isosorbide dans l'oligocarbonate diol mais aussi par la structure du co-diol.  $T_{\alpha}$  passe de 17,5 °C pour le PU1 (à base de l'OIS<sub>25</sub>HD<sub>75</sub>C) à 39,5 °C pour le PU3 (à base de l'OIS<sub>25</sub>BD<sub>75</sub>C) puis à 56,0 °C pour le PU5 (à base de l'OIS<sub>25</sub>NPG<sub>75</sub>C). De plus, la  $T_{\alpha}$  augmente avec l'augmentation du %mol. d'Is. Par exemple elle passe de 17,5 °C pour le PU1 (à base de l'OIS<sub>25</sub>HD<sub>75</sub>C) à 53,3 °C pour le PU2 (à base de l'OIS<sub>50</sub>HD<sub>50</sub>C). En accord avec la  $T_g$ , on constate que la  $T_{\alpha}$  est également sensible à la rigidité

des chaînes, plus elles sont souples, plus leurs mouvements sont importants et plus la  $T_\alpha$  est faible (**Tableau 48**).

Par ailleurs, comme observé en DSC, la relaxation  $\alpha$  des PU1 et PU3 est large par rapport à celle des autres PU (voir largeur à mi-hauteur de  $T_\alpha$  dans le tableau ci-dessous) ce qui laisse penser à une certaine hétérogénéité structurale conduisant à une mobilité des mailles du réseau sur une large gamme de température.

**Tableau 48** : Propriétés thermiques des PU à base du trimère d'HDI

PU	Composition	$T_\alpha$ (°C)	Largeur à mi-hauteur de $T_\alpha$	$T_{g\text{ PU}}$ 2 <sup>ème</sup> chauffe
PU1	OIS <sub>25</sub> HD <sub>75</sub> C / trimère HDI	17,5	30,9	18
PU2	OIS <sub>50</sub> HD <sub>50</sub> C / trimère HDI	53,3	15,9	29
PU2bis	BENEBIOL HS0850 / trimère HDI	61,0	11,9	35
PU3	OIS <sub>25</sub> BD <sub>75</sub> C / trimère HDI	39,5	26,8	24
PU4	OIS <sub>50</sub> BD <sub>50</sub> C / trimère HDI	65,6	13,8	42
PU4bis	BENEBIOL HS0840B / trimère HDI	66,6	11,5	36
PU5	OIS <sub>25</sub> NPG <sub>75</sub> C / trimère HDI	56,0	15,01	32

$\Delta T_g$  : Différence entre la fin et le début de la  $T_g$

$\Delta C_p$  : Variation de la capacité calorifique

#### IV.6.1.2. Polyuréthanes à base du trimère d'IPDI

La structure du co-diols et la quantité d'isosorbide n'ont pas d'influence significative sur la  $T_\alpha$ , comme cela était le cas pour la  $T_g$ . Tous les PU à base du trimère d'IPDI présentent une  $T_\alpha$  vers 130 °C (**Tableau 49**). Néanmoins, il est important de noter que pour ces PU, un épaulement de très faible intensité aux alentours de 75 °C est visible sur la courbe  $\tan \Delta = f(T)$  (**Figure 75 c**). Étant donné que les analyses DMA ont été effectuées sans recuit au préalable, cet épaulement pourrait être associé ou lié à la transition vitreuse  $T_{g1\text{ PU}}$  observée pendant la première chauffe en DSC (**Tableau 49**). En effet, comme discuté précédemment, cette relaxation pourrait être due aux mouvements des chaînes latérales appartenant à la structure infinie du réseau (cf. paragraphe IV.5 Microstructure des films polyuréthanes p.131).

Ainsi, des analyses DMA après un recuit seraient à envisager afin de voir s'il y a disparition de l'épaulement observé et si les valeurs de  $T_{\alpha}$  varient.

**Tableau 49** : Propriétés thermiques des PU à base du trimère d'IPDI

PU	Composition	$T_{\alpha}$ (°C)	Largeur à mi-hauteur de $T_{\alpha}$	1 <sup>ère</sup> chauffe		2 <sup>ème</sup> chauffe
				$T_{g1}$ PU	$T_{g2}$ PU	$T_{g\text{ PU}}$
PU6	OIS <sub>25</sub> HD <sub>75</sub> C / trimère IPDI	129,0	31,4	58	114	80
PU7	OIS <sub>50</sub> HD <sub>50</sub> C / trimère IPDI	132,5	28,2	63	104	83
PU7bis	BENEBIOL HS0850 / trimère IPDI	125,4	31,7	58	94	84
PU8	OIS <sub>25</sub> BD <sub>75</sub> C / trimère IPDI	130,1	37,5	59	120	84

Sur le graphe  $E' = f(T)$  de la **Figure 75**, nous pouvons clairement distinguer les PU à base du trimère d'HDI de ceux à base du trimère d'IPDI. Ces derniers présentent des  $T_{\alpha}$  plus élevées, et en conséquence, des plateaux caoutchoutiques moins étendus.

Par exemple,  $T_{\alpha}$  passe de 53,3 °C pour le PU2 (OIS<sub>50</sub>HD<sub>50</sub>C / **Trimère HDI**) à 132,5 °C pour le PU7 (OIS<sub>50</sub>HD<sub>50</sub>C / **Trimère IPDI**). Cette importante augmentation de la  $T_{\alpha}$  s'explique par une prépondérance de groupements rigides isophorone du trimère d'IPDI qui crée une gêne stérique importante rendant le mouvement des chaînes très limité.

Nous avons aussi cherché à comparer les oligocarbonates diols synthétisés au laboratoire par rapport à leurs équivalents commerciaux de Mitsubishi, le BENEBIOL HS0850 et le BENEBIOL HS0840B, qui sont des OIS<sub>50</sub>HD<sub>50</sub>C et OIS<sub>50</sub>BD<sub>50</sub>C respectivement, et qui nous ont servi de benchmarks. Globalement, les PU présentent des propriétés thermomécaniques relativement proches. Seule une différence notable au niveau du module au plateau caoutchoutique est observée entre les PU4 et PU4bis (**Tableau 50**). La chute de  $E'$  est plus importante pour le PU4 (PU à base de l'oligocarbonate diol synthétisé au laboratoire) car ce dernier présente une densité de réticulation plus faible que celle du PU4bis ( $M_{RPU4} = 7600$  g/mol et  $M_{RPU4bis} = 2000$  g/mol). L'influence de la densité de réticulation sur la chute du  $E'$  à la  $T_{\alpha}$  sera discutée dans le paragraphe suivant.

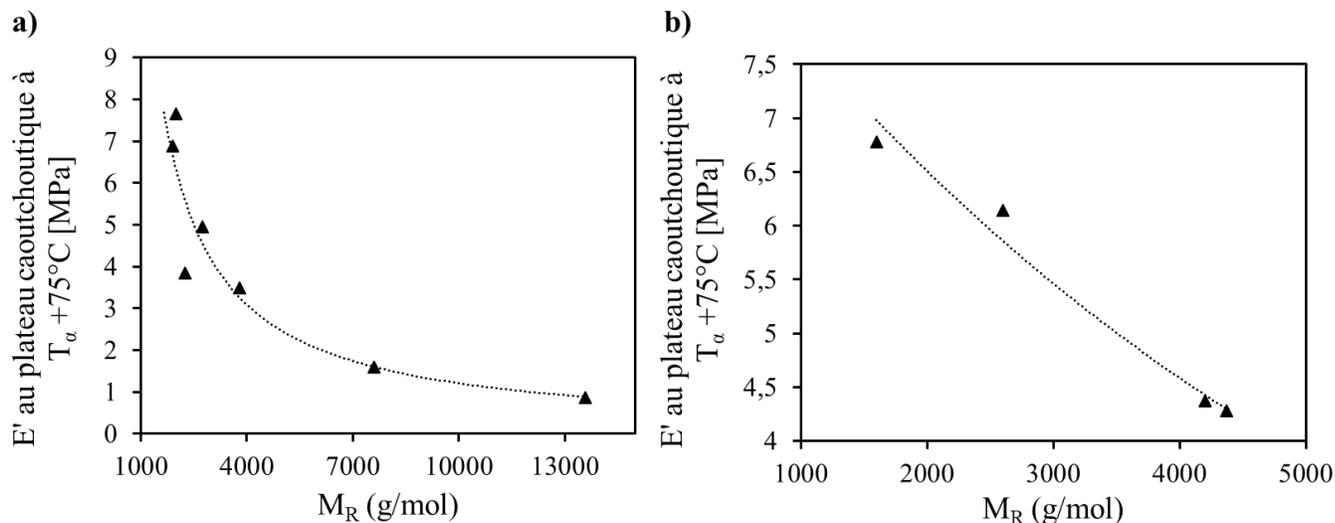
**Tableau 50** :  $T_{\alpha}$ ,  $E'$  au plateau caoutchoutique à  $T_{\alpha} + 75^{\circ}\text{C}$  et  $M_R$  des films PU

PU	T <sub>α</sub> (°C)	E' au plateau caoutchoutique à T <sub>α</sub> + 75 °C [MPa]	M <sub>n</sub> oligocarbonate (g/mol)	M <sub>R</sub> (g/mol)
PU1	17	3,85	1300	2250
PU2	53	3,49	1000	3800
PU2bis	61	4,95	920	2750
PU3	39	6,89	980	1900
PU4	66	1,96	860	7600
PU4bis	67	7,65	800	2000
PU5	56	0,87	870	13570
PU6	129	6,78	1300	1600
PU7	132	4,28	1000	4370
PU7bis	125	4,37	920	4200
PU8	130	6,14	980	2600

#### IV.6.1.3. Influence de la densité de réticulation

Le degré de réticulation a une influence sur le comportement thermomécanique des films PU. La présence d'un grand nombre de liaisons entre les chaînes macromoléculaires limite leurs mouvements, augmente la densité de réticulation et confère aux thermodurcissables un module élastique élevé. Le degré de réticulation est convenablement caractérisé par la masse molaire moyenne entre deux nœuds de réticulations M<sub>R</sub>.

Sur la **Figure 76**, nous avons reporté l'évolution de E' au plateau caoutchoutique à T<sub>α</sub> + 75 °C en fonction de la M<sub>R</sub>. Les valeurs des M<sub>R</sub> des films PU sont listées dans le **Tableau 50**. Il a été observé un comportement similaire à celui obtenu dans la littérature, à savoir, plus la M<sub>R</sub> est élevée (faible densité de réticulation), plus la chute de E' est importante.



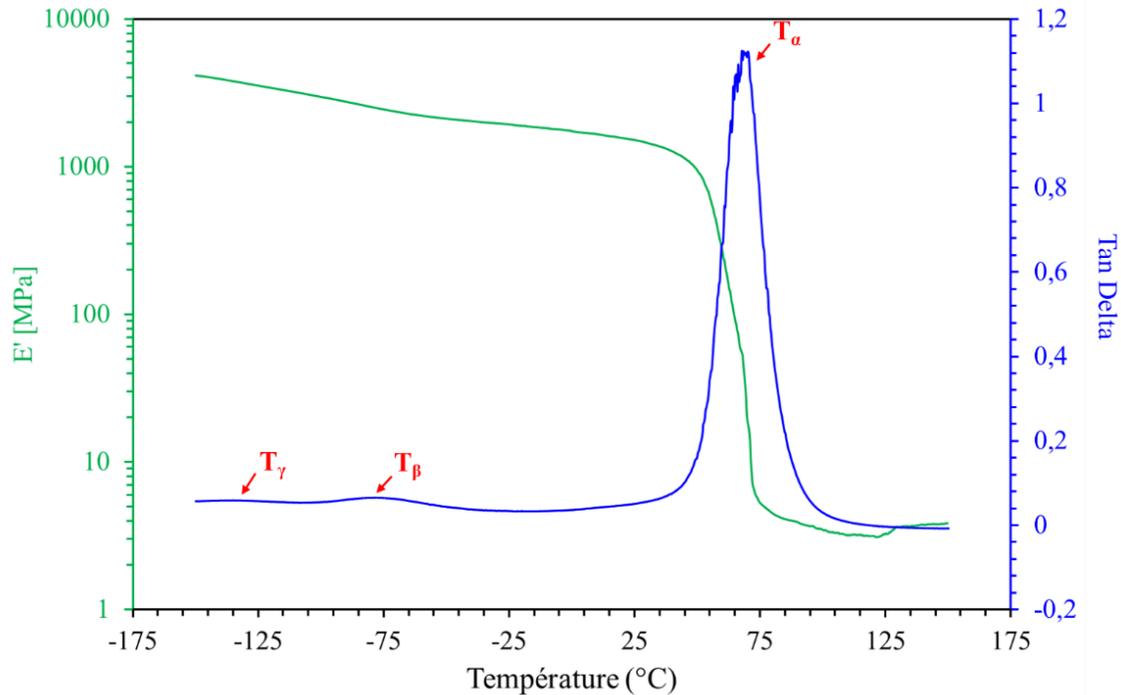
**Figure 76 :** Evolution de  $E'$  au plateau caoutchoutique à  $T_\alpha + 75^\circ\text{C}$  en fonction de  $M_R$  pour les films PU à base du trimère d'HDI (a) et à base du trimère d'IPDI (b)

#### II.6.1.4. Transitions secondaires

En plus de la  $T_\alpha$ , il est également possible d'observer des transitions secondaires qui se manifestent aux températures inférieures à la transition vitreuse : les températures gamma ( $T_\gamma$ ) et bêta ( $T_\beta$ ). Afin d'observer ces transitions secondaires, des analyses DMA commençant à très basse température ( $-150^\circ\text{C}$ ) ont été réalisées pour le PU2 (**Figure 77**).

Deux transitions sont observées avant la  $T_\alpha$  :  $T_\gamma = -135^\circ\text{C}$  et  $T_\beta = -75^\circ\text{C}$ . Celles-ci sont liées à la libération des différents mouvements locaux de la chaîne et des groupements latéraux : mouvements des groupements latéraux, oscillations de la chaîne principale, ...<sup>127</sup> Les mouvements concernés étant de très faible amplitude, la dissipation liée à ces transitions est plus faible que celle liée à la transition vitreuse ; de même la variation du module de conservation est plus faible.

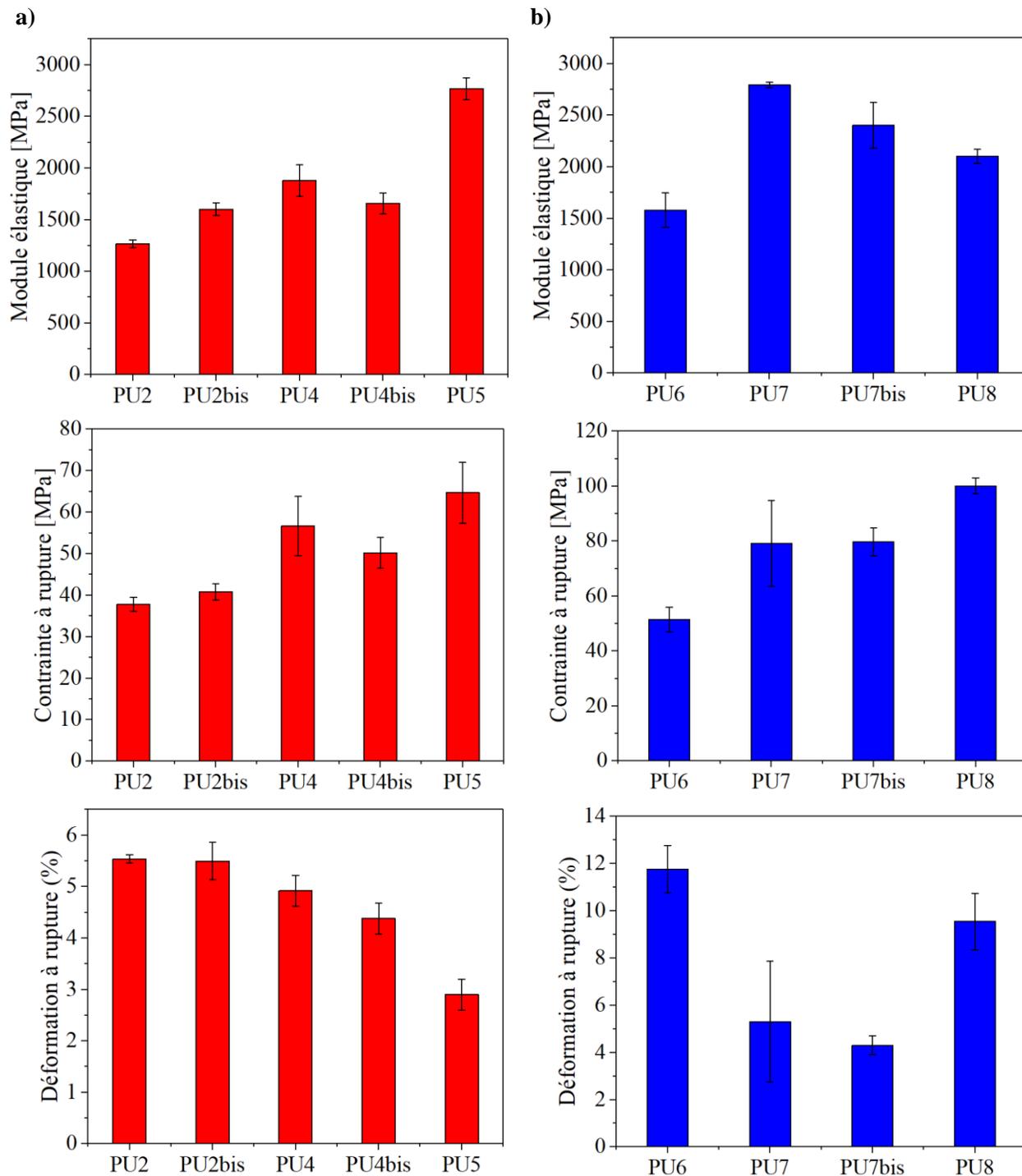
Au vu des résultats actuels en notre possession, il est impossible de conclure sur l'influence de la structure du trimère d'isocyanate et de la structure de l'oligocarbonate diol sur les transitions secondaires des polyuréthanes. Il serait donc intéressant par la suite de poursuivre les analyses en DMA à des très basses températures pour tous les films PU synthétisés afin de déterminer et d'étudier l'évolution de ces transitions secondaire en fonction de la structure du polymère.



**Figure 77** : Module de conservation et transitions secondaires en fonction de la température du PU2

## IV.6.2. Traction uniaxiale

Des essais de traction uniaxiale ont été réalisés sur les différents films obtenus avec différents oligocarbonates et différents trimères d'isocyanate. Ceux-ci ont été conduits à la température ambiante (20 °C) donc en dessous de la  $T_g$  pour les PU2, PU2bis, PU4, PU4bis, PU5, PU6, PU7, PU7bis et PU8 et à la  $T_g$  pour les PU1 et PU3.



**Figure 78 :** Propriétés mécaniques des films polyuréthane à base du trimère d'HDI (a) et à base du trimère d'IPDI (b)

Pour rappel, la formulation avec l'OIs<sub>50</sub>BD<sub>50</sub>C / trimère d'IPDI (PU9) n'a pas donné de film pouvant être analysé en traction uniaxiale.

Les caractéristiques mécaniques, à savoir, le module élastique (E traction), le module de conservation (E' DMA), la contrainte à rupture ( $\sigma_R$ ) et la déformation à rupture ( $\epsilon_R$ ) ont été reportés sur la **Figure 78** et le **Tableau 51**.

Nous ne tiendrons pas compte des résultats obtenus pour les PU1 et PU3 car les essais ont été effectués à  $T_{\text{ambiante}}$ , température à laquelle ces deux échantillons sont dans leur zone de transition vitreuse. En effet, à  $T \approx T_g$ , le module d'Young décroît rapidement et le comportement est très dépendant de la température. Les segments de chaînes macromoléculaires sont en mouvement et le polymère devient souple et se déforme de façon viscoélastique puis plastique avec parfois une déformation à rupture pouvant atteindre plusieurs centaines de pourcent. Dans l'ensemble, on constate que tous les films PU ont un comportement vitreux fragile et rigide avec des déformations très faibles. Néanmoins, les propriétés mécaniques varient suivant la structure de l'oligocarbonate et celle du trimère d'isocyanate.

#### IV.6.2.1. Influence de la structure du trimère d'isocyanate

Pour les formulations composées avec OIs<sub>25</sub>HD<sub>75</sub>C / trimère d'HDI (PU1) et OIs<sub>25</sub>BD<sub>75</sub>C / trimère d'HDI (PU3), les essais ont été conduits à  $T \approx T_g$  ( $T \approx 20$  °C) : on observe un comportement ductile avec de très grandes déformations à rupture (221,7 % pour le PU1 et 184 % pour le PU3) et de très faibles modules d'Young (17 MPa pour le PU1 et 294 MPa pour le PU3). En effet, à des températures proches de la  $T_g$ , les segments des chaînes macromoléculaires sont en mouvement et le polymère devient souple et se déforme de façon viscoélastique puis plastique. Les PU1 et PU6 d'une part ainsi que les PU3 et PU8 d'autre part, ne peuvent donc pas être comparés dans ces conditions. Nous pouvons tout de même constater que lorsqu'on remplace le trimère d'HDI par le trimère d'IPDI, à température ambiante ( $\approx 20$  °C), le polymère n'est plus en phase de transition vitreuse mais à l'état vitreux et il est donc possible d'interpréter ses propriétés mécaniques. Contrairement aux PU1 et PU3, les PU6 (OIs<sub>25</sub>HD<sub>75</sub>C / trimère d'IPDI) et PU8 (OIs<sub>25</sub>BD<sub>75</sub>C / trimère d'IPDI) présentent un comportement fragile avec des modules d'Young et des contraintes à ruptures élevés.

L'influence du trimère d'isocyanate peut être mise en évidence en comparant les PU2 et PU7 qui ont été préparés à partir du même oligocarbonate diol (OIs<sub>50</sub>HD<sub>50</sub>C).

Avec le trimère d'IPDI (PU7), le module d'Young (E' traction) et la contrainte à rupture ( $\sigma_R$ ) ont doublés par rapport au PU2 : E' traction passe de 1268 MPa pour le PU2 à 2794 MPa pour le PU7 et  $\sigma_R$  passe de 37,8 MPa pour le PU2 à 79,3 MPa pour le PU7 (**Tableau 51**).

Cette importante augmentation du module et de la contrainte s'explique par une prépondérance de groupements rigides isophorone du trimère d'IPDI qui rend le matériau plus fragile et plus rigide. Il est cependant difficile de voir une tendance relative à l'influence de la structure de l'isocyanate sur le paramètre de déformation à rupture.

**Tableau 51** : Propriétés mécaniques des films polyuréthanes : contrainte à rupture, déformation à rupture, module d'Young déterminé par traction et module d'Young déterminé par DMA à 20 °C

PU	Composition	T <sub>g</sub> (°C)	$\sigma_R$ [MPa]	$\epsilon_R$ (%)	E traction [MPa]
PU1	OIs <sub>25</sub> HD <sub>75</sub> C/HDI	17,5	29,8 ± 3,4	221,7 ± 12	17 ± 2,0
PU2	OIs <sub>50</sub> HD <sub>50</sub> C/HDI	53,3	37,8 ± 3,7	5,54 ± 0,5	1268 ± 125,2
PU2bis	BENEBIOL HSO850/HDI	61,0	40,8 ± 1,02	5,5 ± 0,57	1602 ± 61,3
PU3	OIs <sub>25</sub> BD <sub>75</sub> C/HDI	39,5	44,4 ± 5,9	184,0 ± 15,4	294 ± 35,0
PU4	OIs <sub>50</sub> BD <sub>50</sub> C/HDI	65,6	56,7 ± 7,1	4,9 ± 0,3	1879 ± 151
PU4bis	BENEBIOL HSO840B/HDI	66,6	50,2 ± 3,7	4,4 ± 0,25	1658 ± 102,6
PU5	OIs <sub>25</sub> NPG <sub>75</sub> C/HDI	56,0	64,7 ± 7,3	2,9 ± 0,28	2771 ± 105,5
PU6	OIs <sub>25</sub> HD <sub>75</sub> C/IPDI	129,0	51,5 ± 6,3	11,8 ± 1,2	1581 ± 80,4
PU7	OIs <sub>50</sub> HD <sub>50</sub> C/IPDI	132,5	79,3 ± 15,6	5,3 ± 2,5	2794 ± 24,9
PU7bis	BENEBIOL HSO850/IPDI	125,4	79,8 ± 5,08	4,3 ± 0,4	2403 ± 223,7
PU8	OIs <sub>25</sub> BD <sub>75</sub> C/IPDI	130,1	100,2 ± 3,5	9,5 ± 1,4	2099 ± 50,5

### IV.6.2.2. Influence de la structure de l'oligocarbonate diol

Les propriétés mécaniques dépendent également de la structure de l'oligocarbonate diol, celles-ci sont influencées par la quantité d'isosorbide mais également par la structure du co-diol. Pour les mêmes raisons qu'évoquées précédemment, nous ne discuterons pas des propriétés mécaniques des PU1 et PU3. On peut notamment remarquer qu'une augmentation de la quantité d'isosorbide entraîne une hausse du module d'Young et de la contrainte à rupture ainsi qu'une baisse de l'allongement à rupture. Par exemple, le module passe de 1581 MPa pour le PU6 (**OIs<sub>25</sub>BD<sub>75</sub>C**/trimère d'IPDI) à 2794 MPa pour le PU7 (**OIs<sub>50</sub>BD<sub>50</sub>C**/trimère d'IPDI). La contrainte à rupture passe de 51,5 MPa pour le PU6 à 79,3 MPa pour le PU7. Le PU6 est moins fragile et présente un allongement à rupture de 11,8 % par rapport à 5,3 % pour le PU7. L'isosorbide apporte donc de la rigidité aux chaînes.

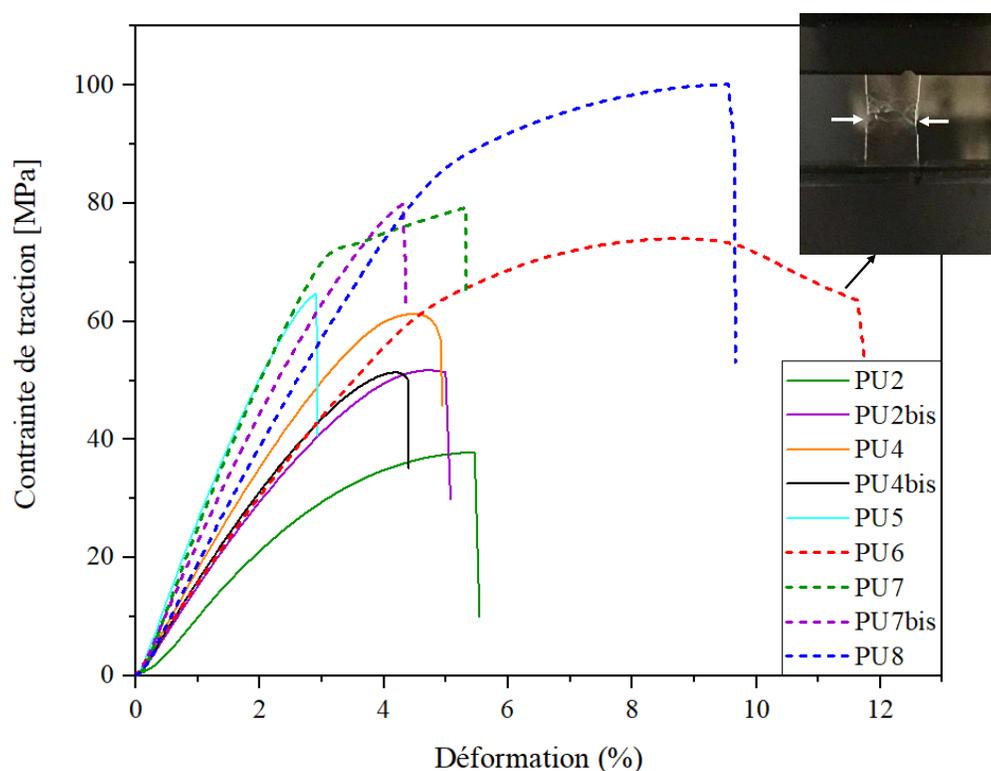
L'utilisation du 1,4-BD comme co-diol dans l'oligocarbonate entraîne une augmentation du module et de la contrainte ainsi qu'une baisse de l'allongement à rupture par rapport au 1,6-HD (**Tableau 51**). Un comportement similaire est observé lors de l'utilisation du NPG en tant que co-diol dans l'oligocarbonate.

Nous avons ensuite cherché à comparer les propriétés des films à base du BENEBIOL et ceux à base des oligocarbonates synthétisés au laboratoire et les résultats mécaniques obtenus sont dans le même ordre de grandeur.

### IV.6.2.3. Mécanismes de déformation des films polyuréthanes

Les courbes de traction dont des exemples représentatifs sont présentés sur la **Figure 79** montrent que les films PU présentent quasiment tous le même profil de rupture, à savoir une rupture plastique fragile <sup>128</sup>, c'est-à-dire qu'ils plastifient légèrement et rompent brutalement pour des faibles déformations. Par ailleurs le PU6 présente un profil de courbe de traction différent des autres échantillons qui pourrait s'expliquer par un mécanisme de déformation spécifique : le phénomène de striction <sup>127</sup>. En effet, lorsque le seuil d'élasticité est franchi, l'éprouvette se déforme plastiquement. Si on relâche l'effort, le module d'élasticité peut être considéré comme non modifié par l'écoulement plastique, la déformation à la décharge est proportionnelle à la contrainte selon le module d'Young. En revanche, l'éprouvette ne retrouve

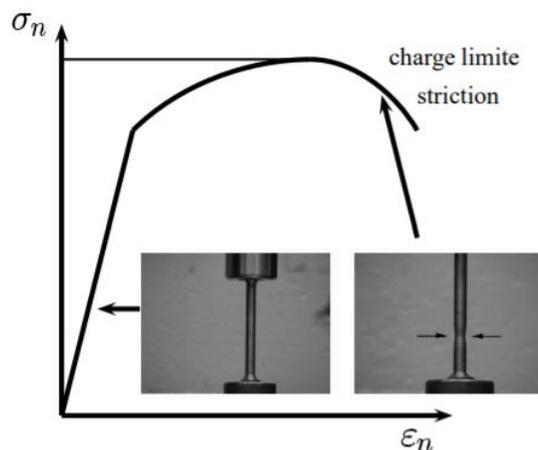
pas sa longueur initiale, elle conserve une déformation permanente et macroscopiquement homogène, c'est-à-dire que toute la partie utile de l'éprouvette se déforme uniformément. Lorsque le matériau est chargé au-delà de sa limite d'élasticité, on atteint une certaine charge dite charge limite, charge à partir de laquelle la contrainte nominale ( $\sigma_n$ ) chute. Au-delà de cette charge limite, la déformation demeure essentiellement plastique et irréversible, mais elle est cette fois hétérogène. Il y a donc striction et la section cesse d'être uniforme sur toute la longueur utile. Finalement, la striction est interrompue au moment de la rupture de l'éprouvette. Selon les cas, le domaine de striction peut être étendu ou restreint, voire inexistant, dans ce dernier cas, cela signifie que le matériau est parfaitement fragile.



**Figure 79 :** Courbes de traction des films polyuréthane

Dans notre cas, le PU6 présente un domaine de striction très peu étendu car le matériau est globalement fragile et plus rigide.

On remarquera que le domaine de striction débute à partir de la charge limite : la tangente est horizontale. Le fait que la déformation plastique se poursuit au-delà de la charge limite bien que la charge appliquée diminue, prouve qu'il se produit un phénomène dit d'instabilité géométrique (**Figure 80**).



**Figure 80** : Traction uniaxiale, phénomène de striction à partir de la charge limite <sup>128</sup>

En effet, l'origine de ce comportement est souvent le développement de bandes de cisaillements très localisées à partir d'un défaut géométrique. De légères bandes de cisaillement sont en effet visibles sur l'échantillon PU6 (photo **Figure 79**).

Au vu des résultats des modes de déformation et de rupture actuels en notre possession, il serait intéressant par la suite de faire des analyses complémentaires de type observation au microscope optique ou électronique des éprouvettes avant et après traction.

### IV.6.3. Tests de dureté et d'adhérence

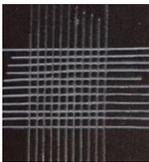
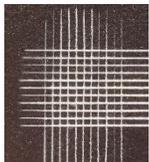
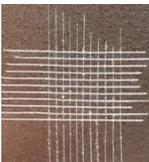
Les formulations PU ont également été appliquées sur des plaques Q-Panel en acier normalisées et les propriétés physiques des revêtements secs obtenus ont été étudiées. Tous les revêtements présentent une épaisseur moyenne de 60  $\mu\text{m}$ . Nous avons d'abord cherché à déterminer la dureté des revêtements à l'aide d'un pendule de dureté de König. Le comportement viscoélastique du revêtement détermine sa dureté. Le principe de ce test repose sur la mesure du temps d'amortissement d'un mouvement pendulaire où l'amplitude de l'oscillation du pendule diminue plus rapidement lorsqu'il passe sur une surface plus molle.

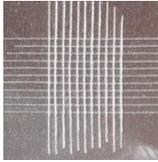
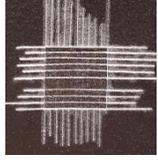
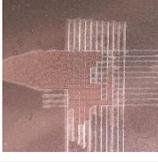
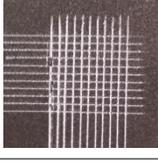
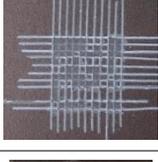
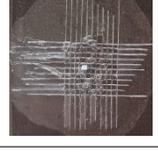
Les résultats obtenus démontrent que la dureté est influencée par la structure de l'oligocarbonate, notamment par la quantité d'isosorbide et par la structure du co-diol. Ainsi plus l'oligocarbonate est riche en isosorbide, plus la dureté du revêtements PU est élevée et cela est dû à la structure bicyclique rigide de l'isosorbide (**Tableau 52**). La grande différence de

dureté observée entre les PU1 (**OIs<sub>25</sub>HD<sub>75</sub>C**/trimère d'HDI) et PU2 (**OIs<sub>50</sub>HD<sub>50</sub>C**/trimère d'HDI) ainsi qu'entre les PU3 (**OIs<sub>25</sub>BD<sub>75</sub>C**/trimère d'HDI) et PU4 (**OIs<sub>50</sub>BD<sub>50</sub>C**/trimère d'HDI) s'explique également par le fait que les PU1 et PU3 sont à leur température de transition vitreuse pendant l'essai ( $T_{\text{ambiante}} \approx 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ), température pendant laquelle le polymère commence à se ramollir. Ils sont donc plus souples et les oscillations du pendule sont amorties, d'où les très faibles valeurs de dureté. De plus, la dureté est d'autant plus élevée que le nombre de groupements méthylène du co-diol est faible. Celle-ci passe de 13 pour le PU1 (co-diol : 1,6-HD) à 26 pour le PU3 (co-diol : 1,4-BD) puis à 102 pour le PU6 (co-diol : NPG).

La structure du trimère d'isocyanate a elle aussi une forte influence sur la dureté du revêtement. L'utilisation du trimère d'IPDI augmente la dureté. Par exemple la dureté du PU7 à base du trimère d'IPDI est quasiment 2 fois plus élevée que celle du PU2 qui est à base du trimère d'HDI.

**Tableau 52** : Propriétés mécaniques : dureté et adhérence des revêtements sur substrat métallique

PU	Dureté (nombre d'oscillations)	Résistance au scratch (N)	Surface écaillée sur la zone du quadrillage (%)	Classification*
<b>PU1</b>	13	7		5B
<b>PU2</b>	101	> 20		5B
<b>PU2bis</b>	118	> 20		4B

<b>PU3</b>	26	> 20		5B
<b>PU4</b>	152	nd		0B
<b>PU4bis</b>	130	nd		0B
<b>PU5</b>	102	> 20		4B
<b>PU6</b>	153	nd		0B
<b>PU7</b>	178	7		1B
<b>PU7bis</b>	146	nd		0B
<b>PU8</b>	107	5		0B

\* Les valeurs sont estimées par comparaison avec des figures de référence que l'on retrouve dans les normes et auxquelles correspondent des classes d'adhérence (cf. Chapitre 2 : Matériel et méthodes)

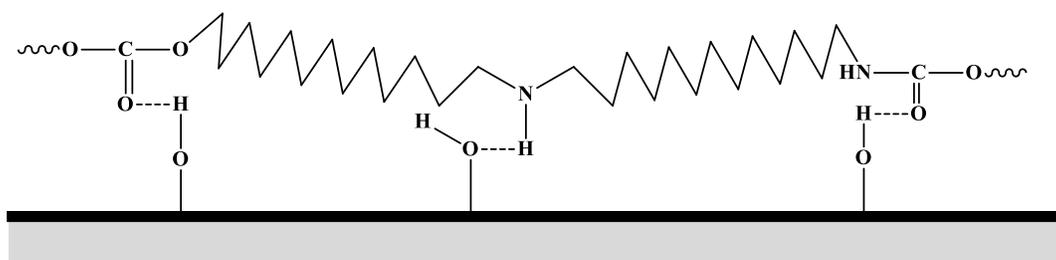
L'adhérence des revêtements sur les plaques Q-Panel a été estimée suivant deux méthodes :

- la résistance au scratch qui a été mesurée à l'aide d'un testeur de dureté muni d'une pointe en carbure de tungstène afin de déterminer la charge critique à partir de laquelle

il y a fissuration ou décohésion du revêtement par rapport au substrat et ceci dans le but d'évaluer leurs propriétés d'adhérence et de frottement.

- le test de quadrillage et d'arrachement.

Aucun des revêtements à base du trimère d'IPDI ne présente une bonne adhérence sur le substrat. Au moment de l'application du quadrillage et avant l'arrachement au scotch normalisé, le revêtement est déjà détruit et se décolle de la plaque (**Tableau 52**). En effet, en plus du fait que la structure alicyclique du trimère d'IPDI apporte de la rigidité au revêtement et le fragilise, la présence des groupements  $-CH_3$  réduit la formation de liaisons hydrogène en augmentant la distance revêtement-substrat. En effet, l'adhésion est l'ensemble des phénomènes physico-chimiques qui se produisent lorsque l'on met en contact intime deux matériaux. Les différentes théories de l'adhésion prévoient l'établissement de liaisons ou d'interactions spécifiques <sup>129</sup>. Ainsi, des liaisons hydrogène peuvent s'installer entre le polymère et le substrat métallique et elles sont responsables de l'adhérence. Elles s'établissent entre les atomes d'oxygène ou les fonctions hydroxyle présentes à la surface du métal et les fonctions carbonates ou uréthane du revêtement (**Figure 81**).



**Figure 81** : Liaisons hydrogène possibles entre le substrat et le revêtement

La quantité d'isosorbide dans l'oligocarbonate a elle aussi influencé l'adhérence du revêtement. Nous pouvons l'observer en comparant les PU2 et PU4. Plus l'oligocarbonate est riche en isosorbide, moins l'adhérence est bonne. En effet la structure en « livre ouvert » de l'isosorbide minimise la formation de liaisons hydrogène entre le revêtement et le substrat. La structure du co-diols n'a visiblement pas d'influence sur l'adhérence des revêtements.

L'adhérence des revêtements à base du BENEBIOL et ceux à base des oligocarbonates synthétisés au laboratoire sont similaires.

De manière générale, contrairement aux revêtements à base du trimère d'HDI, les matériaux préparés à base du trimère d'IPDI ne présentent pas des propriétés mécaniques adéquates pour des applications en revêtement. Ces derniers sont très fragiles et n'ont aucune adhérence sur le support métallique. Un moyen d'améliorer l'adhérence peut être l'emploi d'un autre isocyanurate (TMDI par exemple) ou encore, dans certaines circonstances, l'ajout de promoteurs d'adhésion du type trialkoxysilanes qui réagissent avec les hydroxyles du substrat en donnant des liaisons siloxane. La partie silane de ces composés est généralement fonctionnelle : double liaison, alcool, acide, amine, époxydique, ...

Pour conclure, la formulation offrant un bon compromis applicatif entre contrainte, déformation, dureté et adhérence est celle le polyuréthane avec l'OIS<sub>50</sub>HD<sub>50</sub>C / trimère d'HDI (PU2).

## IV.7. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES REVETEMENTS

### IV.7.1. Taux d'insolubles

La solubilité d'un polymère dépend de la taille des macromolécules et de la nature du solvant. Un polymère se dissout quand les segments de chaînes sont maintenus éloignés les uns des autres en présence de solvant, les interactions polymère/solvant doivent être suffisamment fortes pour casser les interactions faibles de type Van der Waals sans casser les liaisons covalentes. Selon la théorie de Flory, lorsque le polymère réticule, à partir d'une certaine masse critique, il forme un gel. Ce gel peut désigner le réticulât. Les polymères fortement réticulés sont insolubles dans tous les solvants, même ceux qui dissolvaient les précurseurs de départ. Un échantillon de masse connue de film PU est immergé durant 48h dans l'acétone (bon solvant des réactifs de départ) puis séché dans une étuve sous vide durant 24h (jusqu'à stabilisation de la masse). Le taux d'insolubles est calculé par la formule ci-dessous :

$$\tau_{\text{ins}} = \frac{m_f}{m_i} \quad \text{Eq. 26}$$

avec  $m_f$  la masse de l'échantillon immergé puis séché et  $m_i$  la masse pesée initialement.

Les polyuréthanes présentent des taux de réticulation moyen de 98% ce qui signifie que la réaction de polymérisation est quasi-totale (**Tableau 53**). Les liaisons covalentes du réseau de type uréthane rendent le polymère insoluble dans le solvant qui initialement solubilise les précurseurs de départ, à savoir les trimères d'isocyanate et les oligocarbonates.

**Tableau 53** : Taux d'insolubles des films PU après immersion 48h dans l'acétone et séchage

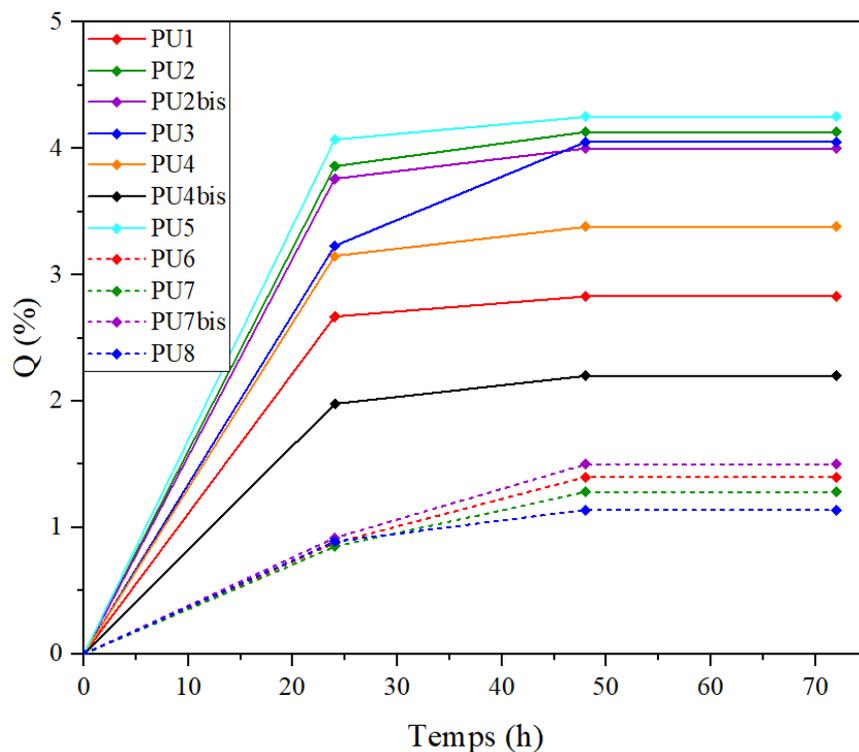
Polyuréthane	$\tau_{ins}$ (%)
PU1	99
PU2	98
PU2bis	99
PU3	99
PU4	99
PU4bis	100
PU5	99
PU6	98
PU7	97
PU7bis	97
PU8	97

### IV.7.2. Taux de gonflement dans l'eau

Un échantillon de masse précise ( $\approx 12$  mg) de film polyuréthane est immergé dans 20 mL d'eau déminéralisée sous faible agitation pour gonfler jusqu'à l'équilibre. Le gonflement est calculé par la formule ci-dessous :

$$Q = \frac{m_{gonflé} - m_{sec}}{m_{sec}} \quad Eq. 27$$

L'évolution du taux de gonflement en fonction du temps est représentée sur la **Figure 82**. Les résultats montrent que tous les films PU atteignent un gonflement maximal au bout de 24h d'immersion dans l'eau. Le **Tableau 54** résume les valeurs des taux de gonflement à l'équilibre en fonction des masses entre nœuds de réticulation pour chaque film PU.



**Figure 82 :** Evolution du taux de gonflement des films PU en fonction du temps

Dans l'ensemble, on constate que les revêtements à base du trimère d'IPDI gonflent moins que les PU à base du trimère d'HDI. En effet, le trimère d'IPDI a une structure plus encombrée que le trimère d'HDI, le solvant a donc moins d'espace pour s'infiltrer dans les mailles du réseau. L'isosorbide n'a pas d'influence sur le gonflement. Cela pourrait paraître surprenant compte tenu de son caractère très hydrophile. En effet, on pouvait s'attendre à ce que les revêtements à base des oligocarbonates diols riches en isosorbide (PU2, PU4 et PU7) gonflent plus dans l'eau. De même, la masse entre nœuds de réticulation n'a visiblement pas d'influence sur le taux de gonflement car on pouvait s'attendre à un gonflement plus important pour les films PU ayant une faible densité de réticulation ( $M_R$  élevée).

**Tableau 54** : Taux de gonflement à l'équilibre dans l'eau à 20 °C et  $M_R$  des films PU

<b>Polyuréthane</b>	<b>Q (%)</b>	<b><math>M_R</math> (g/mol)</b>
PU1	2,8	2250
PU2	4,1	3800
PU2bis	4,0	2750
PU3	4,0	1900
PU4	3,4	7600
PU4bis	2,2	2000
PU5	4,2	13570
PU6	1,4	1600
PU7	1,3	4370
PU7bis	1,5	4200
PU8	1,1	2600

### IV.7.3. Résistance aux solvants

Afin d'évaluer la résistance des revêtements aux solvants, nous avons appliqué plusieurs gouttes de quatre solvants différents (acétone, chloroforme, tétrahydrofurane et eau) sur les panneaux revêtus des polyuréthanes. Tous les revêtements présentent une excellente résistance à ces quatre solvants. En effet, après séchage, les gouttes de solvants laissent une fine trace du contour de la goutte pouvant être dues à des impuretés dans les solvants (cf. photo ci-dessous) sans altérer la brillance ni l'aspect du revêtement.

**Figure 83** : Aspect du revêtement après dépôt d'une goutte de solvant

### IV.7.4. Brillance

La couleur en  $L^*a^*b^*$  des revêtements a été déterminée et les résultats montrent que ceux-ci sont transparents avec des valeurs moyennes de l'ordre de :  $L^* \approx 93$   $a^* \approx -0.6$   $b^* \approx 3$ .

**Tableau 55** : Brillance des revêtements à 20 °

Polyuréthane	Oligocarbonate diol	Brillance (UG)
PU1	OIs <sub>25</sub> HD <sub>75</sub> C	85
PU2	OIs <sub>50</sub> HD <sub>50</sub> C	92
PU2bis	BENEBIOL HS0850	89
PU3	OIs <sub>25</sub> BD <sub>75</sub> C	84
PU4	OIs <sub>50</sub> BD <sub>50</sub> C	90
PU4bis	BENEBIOL HS0840B	90
PU5	OIs <sub>25</sub> NPG <sub>75</sub> C	86
PU6	OIs <sub>25</sub> HD <sub>75</sub> C	83
PU7	OIs <sub>50</sub> HD <sub>50</sub> C	89
PU7bis	BENEBIOL HS0850	90
PU8	OIs <sub>25</sub> BD <sub>75</sub> C	90

Le **Tableau 55** liste les valeurs de brillance pour chaque revêtement PU. Vu l'aspect brillant des revêtements obtenus, les mesures ont été effectuées à 20 °. Les résultats montrent que la brillance dépend du % molaire d'isosorbide dans l'oligocarbonate diol. La brillance est d'autant plus élevée que le % mol. d'isosorbide est important. Par exemple la brillance passe de 85 UG pour le PU1 à 92 UG pour le PU2, de même, elle passe de 83 UG pour le PU3 à 90 UG pour le PU4. L'isosorbide améliore donc la brillance des revêtements.

## IV.8. CONCLUSION

Dans cette étude, différents polyuréthanes ont été synthétisés suivant le procédé « one-pot » en faisant varier la structure de l'isocyanate (trimère d'HDI ou trimère d'IPDI) et la structure de l'oligocarbonate diol. Une étude de la cinétique de la formation des réseaux polyuréthane par infrarouge a été effectuée et les résultats ont révélé que la réaction de polyaddition est plus rapide avec le trimère d'HDI qu'avec le trimère d'IPDI.

L'influence de la structure des polyuréthanes sur leurs propriétés thermiques a été mise en évidence. Les analyses thermogravimétriques ont révélé que les polyuréthanes à base du trimère d'HDI présentent une meilleure stabilité thermique par rapport aux films à base du trimère d'IPDI.

Les analyses DSC ont montré que tous les polyuréthanes sont amorphes. Il a été observé que les PU à base du trimère d'IPDI présentent des  $T_g$  plus élevées que celles des PU à base du trimère d'HDI car les groupements isophorone créent une gêne stérique importante rendant le mouvement des chaînes très limité. Concernant les PU à base du trimère d'HDI, il a été observé que la  $T_g$  est influencée par la quantité d'isosorbide dans l'oligocarbonate. Celle-ci augmente avec l'augmentation du % molaire d'isosorbide. La  $T_g$  est également sensible à la structure du co-diol dans l'oligocarbonate, plus celui-ci est souple, plus la  $T_g$  du PU est faible. Les propriétés thermiques des polyuréthanes sont donc très dépendantes de la structure de l'oligocarbonate diol pour les formulations à base du trimère d'HDI. Par contre la  $T_g$  des PU à base du trimère d'IPDI n'est pas influencée par la structure de l'oligocarbonate, tous les PU présentent une  $T_g$  aux alentours de 80 °C.

Des études de la microstructure des réseaux PU par WAXS et SAXS ont révélé l'absence de séparation de phase quelle que soit la structure de l'isocyanate.

Les analyses mécaniques dynamiques ont démontré que les PU à base du trimère d'HDI présentent des  $T_\alpha$  plus faibles que les PU à base du trimère d'IPDI, car avec ce dernier, le mouvement des chaînes macromoléculaires est très limité. Comme la  $T_g$ , la  $T_\alpha$  est aussi dépendante de la structure de l'oligocarbonate, celle-ci est influencée par la quantité d'isosorbide et par la structure du co-diol. La masse entre nœuds de réticulation a elle aussi impacté les propriétés thermomécaniques des revêtements PU. Il a été observé que plus la

densité de réticulation est faible ( $M_R$  élevée), plus la chute du module d'Young à la  $T_\alpha$  est importante et ainsi plus la valeur de  $E'$  au plateau caoutchoutique est faible.

Des transitions secondaires de type  $T_\beta$  et  $T_\gamma$  ont été détectées à des très basses températures mais le manque de résultats ne nous permet pas d'avoir des informations sur l'influence des structures de l'oligocarbonate et du trimère d'isocyanate sur leur évolution.

Tous les PU ont un comportement fragile et rigide avec des faibles déformations qui varient suivant les structures de l'oligocarbonate et du trimère d'isocyanate. Le module élastique, la contrainte à rupture et la dureté des PU à base du trimère d'IPDI sont plus élevés que ceux des PU à base du trimère d'HDI. De plus l'augmentation de la quantité d'isosorbide dans l'oligocarbonate entraîne une hausse du module, de la contrainte et de la dureté ainsi qu'une baisse de l'allongement à rupture.

Tous les revêtements obtenus sont transparents, brillants et ont une très bonne résistance aux solvants.

Des tests d'adhérence ont révélé que les revêtements préparés à base du trimère d'IPDI n'adhèrent pas sur les plaques. Le trimère d'IPDI n'est donc pas un candidat de choix pour des applications en revêtement.

Globalement les propriétés des polyuréthanes à base du BENEBIOL (notre oligocarbonate diol benchmark) sont très proches de celles des polyuréthanes à base des oligocarbonates synthétisés au laboratoire.

Enfin, la formulation offrant le meilleur compromis entre contrainte, déformation, dureté et adhérence pour une application en revêtements est celle le polyuréthane avec l'OIS<sub>50</sub>HD<sub>50</sub>C / trimère d'HDI (PU2)

---

## *Conclusion générale et perspectives*

---

Le principal objectif de ce travail de thèse a été de synthétiser des oligocarbonates diols à base d'isosorbide qui serviront de macro-monomères diols pour l'élaboration de revêtements en polyuréthane.

Ce travail de thèse a donc été divisé en deux parties expérimentales :

- La première partie a été consacrée à la synthèse des oligo(isosorbide-*co*-diol)carbonates dihydroxytéléchéliques par transcarbonatation en masse. Nous avons ensuite étudié la microstructure des oligomères obtenus, c'est-à-dire l'enchaînement des motifs de répétition au sein des chaînes ainsi que la détermination de la nature des extrémités de chaînes et leur quantification. Enfin nous avons cherché à établir les relations structure-propriétés des oligocarbonates obtenus en faisant varier les proportions des co-monomères (Isosorbide / *co*-diol) et la nature chimique du second diol.
- La seconde partie de ce travail a porté sur la synthèse des polyuréthanes réticulés à partir des oligocarbonates diols précédemment synthétisés et une étude de la microstructure des PU obtenus a été effectuée. Enfin nous avons cherché à établir les relations structure-propriétés des films et revêtements polyuréthanes en faisant varier la structure des oligocarbonates ainsi que celle de l'isocyanate.

Dans la première partie, l'étude de la microstructure des oligocarbonates a permis de démontrer la présence de l'isosorbide à l'intérieur des chaînes mais également à leurs extrémités. Une méthode de dérivation et de quantification de l'indice d'hydroxyle nous a permis de confirmer qu'il y a principalement de l'isosorbide aux extrémités des chaînes. Nous avons constaté que pour tous les oligocarbonates diols, le pourcentage molaire d'Is incorporé augmente avec l'augmentation de la quantité d'Is introduite initialement. Des analyses par CG-FID ont démontré l'absence de phénol résiduel (sous-produit de la réaction) et cela sans passer par une étape supplémentaire de purification du produit obtenu.

En termes de relations structure-propriétés, il a été observé que la  $T_g$  et la viscosité sont fortement influencées par la rigidité de la chaîne. Elles augmentent suite à l'incorporation d'un diol cyclique ou à l'augmentation de la quantité d'isosorbide. Cela s'explique par le fait que la présence d'unités linéaires rend l'oligomère plus souple en favorisant la libre rotation et le mouvement des chaînes tandis qu'un enchaînement d'unités isosorbide carbonate rigide et encombré limite ces mouvements. De plus, la structure bicyclique rigide de l'isosorbide procure d'excellentes stabilités thermiques et les températures de dégradations augmentent avec l'augmentation du % mol. d'Is introduit.

Dans la seconde partie qui concerne les polyuréthanes, il a été démontré que la structure du réseau avait un rôle important sur les propriétés thermiques, mécaniques et physico-chimiques des revêtements et films obtenus. Les analyses thermogravimétriques ont révélé que les polyuréthanes à base du trimère d'HDI présentent une meilleure stabilité thermique par rapport aux films à base du trimère d'IPDI. De plus, il a été observé que les PU à base du trimère d'IPDI présentent des  $T_g$  plus élevées que celles des PU à base du trimère d'HDI, car les groupements isophorone créent une gêne stérique importante rendant le mouvement des chaînes très limité. Pour les PU à base du trimère d'HDI, la  $T_g$  est influencée par la quantité d'isosorbide dans l'oligocarbonate. Celle-ci augmente avec l'augmentation du % molaire d'isosorbide. La  $T_g$  est également sensible à la structure du co-diols dans l'oligocarbonate, plus celui-ci est souple, plus la  $T_g$  du PU est faible. A l'inverse, la  $T_g$  des PU à base du trimère d'IPDI n'est pas influencée par la structure de l'oligocarbonate, tous les PU présentent une  $T_g$  aux alentours de 80 °C. Néanmoins, deux  $T_g$  ont été observées lors de la première chauffe puis une seule lors de la seconde chauffe pour cette famille de polymères. Nous avons cherché des explications qui pourraient justifier ce comportement et deux hypothèses ont été émises. La première est l'éventuelle présence d'une séparation de phases où la première  $T_g$  est celle des blocs souples et la seconde  $T_g$  est celle des blocs rigides. Or les analyses SAXS et WAXS n'ont révélées aucune séparation de phase dans les films PU quelle que soit la structure de l'isocyanurate utilisé. La deuxième hypothèse est la présence de chaînes pendantes qui appartiennent à la structure infinie du réseau. Ceci est corroboré par la présence de groupements isocyanate n'ayant pas réagi.

Les analyses mécaniques dynamiques ont démontré que les PU à base du trimère d'HDI présentent des  $T_\alpha$  plus faibles que les PU à base du trimère d'IPDI, car avec ce dernier, le mouvement des chaînes macromoléculaires est très limité.  $T_\alpha$  est aussi dépendante de la structure de

l'oligocarbonate, celle-ci est influencée par la quantité d'isosorbide et par la structure du co-diol. La masse entre nœuds de réticulation a elle aussi impacté les propriétés thermomécaniques des revêtements PU. Il a été observé que plus la densité de réticulation est faible ( $M_R$  élevée –  $E'$  au plateau caoutchoutique faible), plus la chute du module d'Young à la  $T_\alpha$  est importante.

Tous les PU ont un comportement fragile et rigide avec des faibles déformations qui varient suivant les structures de l'oligocarbonate et du trimère d'isocyanate. Le module élastique, la contrainte à rupture et la dureté des PU à base du trimère d'IPDI sont plus élevés que ceux des PU à base du trimère d'HDI. De plus l'augmentation de la quantité d'isosorbide dans l'oligocarbonate entraîne une hausse du module, de la contrainte et de la dureté ainsi qu'une baisse de l'allongement à rupture. Les revêtements préparés à base du trimère d'IPDI n'adhèrent pas sur les plaques. Le trimère d'IPDI n'est donc pas un candidat de choix pour des applications en revêtement.

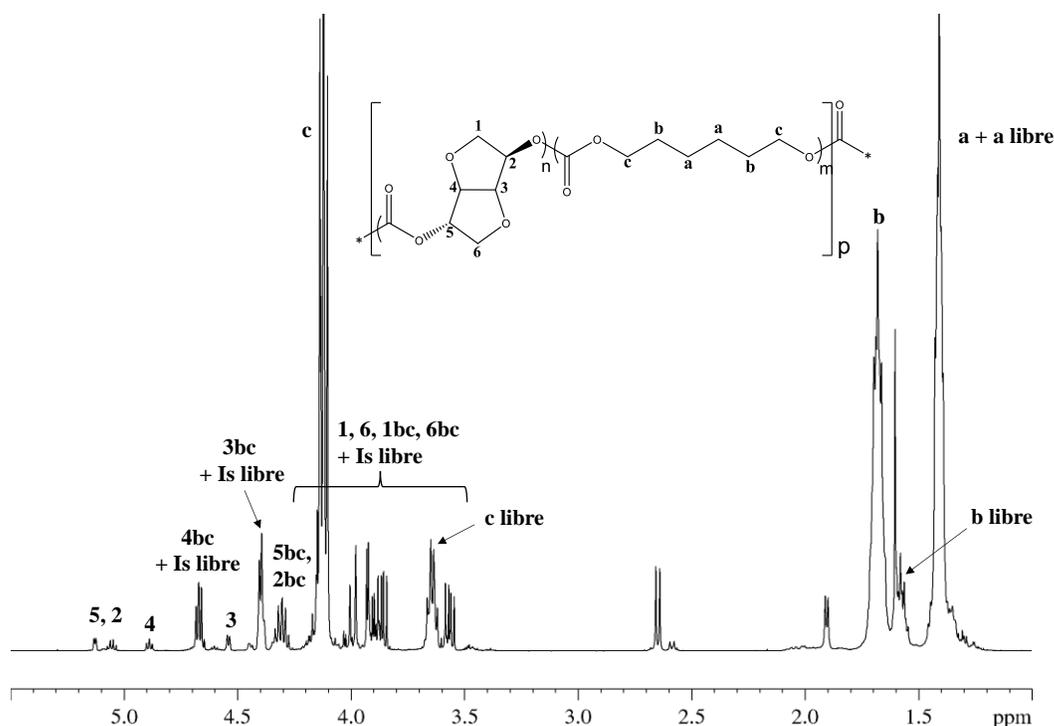
La formulation offrant le meilleur compromis entre contrainte, déformation, dureté et adhérence pour une application en revêtements est celle le polyuréthane avec l'OIs<sub>50</sub>HD<sub>50</sub>C / trimère d'HDI (PU2).

En termes de **perspectives**, plusieurs pistes seraient intéressantes à explorer. Tout d'abord concernant les polyuréthanes il serait judicieux d'approfondir les recherches pour mieux comprendre pourquoi deux  $T_g$  sont observées à la première chauffe et qu'une seule à la seconde chauffe pour les PU à base du trimère d'IPDI. En effet des analyses DMA après recuit seraient à envisager afin de voir s'il y a ou non disparition de l'épaule observé sur la courbe  $\text{Tan}\delta = f(T)$ . Il serait également intéressant d'étudier les transitions secondaires  $T_\beta$  et  $T_\gamma$  observées en DMA pour tous les films PU afin de déterminer l'évolution de ces transitions secondaires en fonction de la structure de l'oligocarbonate et du trimère d'isocyanate.

Concernant les propriétés mécaniques des polyuréthanes, il faudrait envisager d'effectuer les analyses de traction uniaxiale à  $T < T_g$  pour les PU1 (OIs<sub>25</sub>HD<sub>75</sub>C / trimère d'HDI) et PU3 (OIs<sub>25</sub>BD<sub>75</sub>C / trimère d'HDI) afin de pouvoir interpréter judicieusement leurs propriétés mécaniques et les comparer aux autres PU. Il serait également intéressant de faire des analyses complémentaires sur les mécanismes de déformation des films PU de type observation au microscope optique ou électronique des éprouvettes avant et après traction.

Concernant les polycarbonates diols, une autre façon de les synthétiser peut être envisagée : à partir d'un bis(alkyl carbonate) d'isosorbide. C'est une technique qui permet d'éviter la libération de

phénol comme sous-produit de la réaction. En effet, le bis(éthyl carbonate) d'isosorbide (BECI) est un dérivé d'isosorbide peu étudié jusqu'à présent et qui peut potentiellement être utilisé en tant que monomère pour la synthèse de polymères biosourcés<sup>130,131</sup>. Ainsi une étude préliminaire a pu être effectuée afin de vérifier s'il est possible d'utiliser un dialkyl carbonate d'isosorbide pour synthétiser des polycarbonates d'isosorbide. Nous avons tenté de synthétiser un poly(Is-co-1,6-HD)carbonate suivant une réaction de polycondensation en masse en faisant réagir les BECI avec le 1,6-HD en quantité stœchiométrique (50% BECI et 50% 1,6-HD) en présence d'un catalyseur (3% mol.). Les conditions opératoires ainsi que les résultats obtenus figurent en ANNEXE G. Dans tous les cas, un oligo(Is-co-1,6-HD)carbonate est obtenu mais avec des conversions en 1,6-HD ( $C_{1,6-HD}$ ) et des masses molaires variables (ANNEXE G, Tableau G2). La Figure 84 confirme la formation d'un oligocarbonate mais aussi la présence de 1,6-HD n'ayant pas réagi. Il est également possible d'observer la présence importante de signaux correspondant à l'isosorbide libre qui s'est formé pendant la réaction. En effet, deux voies réactionnelles sont possibles (Figure 85).

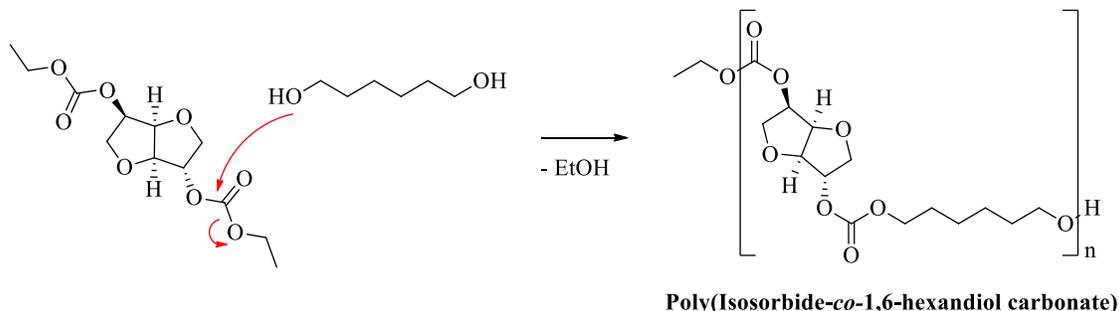


**Figure 84** : Spectre RMN  $^1\text{H}$  dans le  $\text{CDCl}_3$  de l'oligocarbonate 3

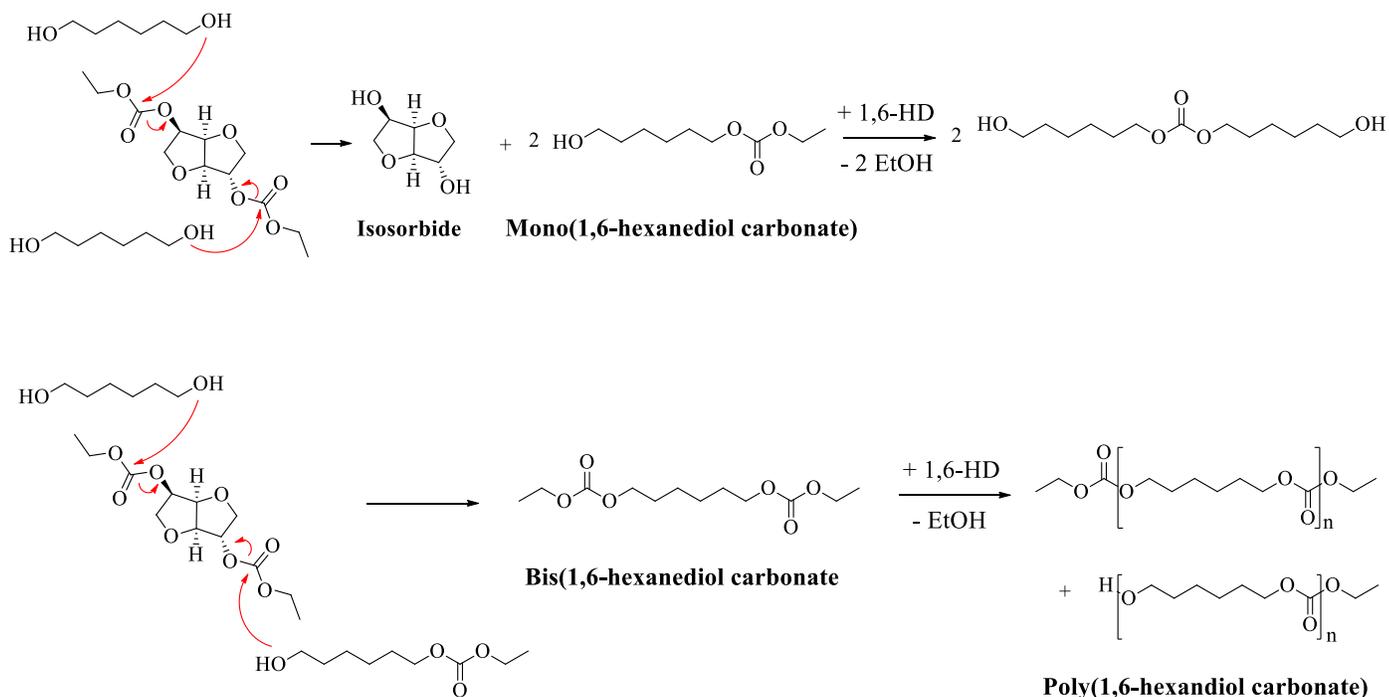
La voie II entraîne la formation d'isosorbide libre ou de mono(1,6-hexanediol carbonate) et du bis(1,6-hexanediol carbonate) qui à son tour peut former du poly(1,6-hexanediol carbonate). La voie I quant à elle entraîne la formation du poly(Is-co-1,6-HD)carbonate.

Un dosage de l'Is par GC-FID (voir protocole expérimentale dans le chapitre 4 matériel et méthode) révèle la présence d'une quantité d'Is libre comprise entre 62 et 87 % mol. suivant le catalyseur utilisé, ce qui confirme bien la prépondérance de la voie II. Le % mol. d'Is libre est en accord avec les résultats SEC, à savoir que plus le % mol. d'Is libre est grand, plus la masse molaire est faible (ANNEXE G, Tableau G2).

### Voie I



### Voie II



**Figure 85 :** Voies de polycondensation possibles du BECI et du 1,6-HD en catalyse basique

La voie II non désirée qui entraîne la formation d'isosorbide est visiblement fortement influencée par la nature du catalyseur. En effet, d'après les résultats obtenus, le %mol. d'Is libéré est plus

faible avec le DBU comme catalyseur. Il est difficile de déterminer si cela est lié à la différence de basicité ou à un effet stérique car le DBU présente une structure plus volumineuse que les autres catalyseurs. Par conséquent, des études supplémentaires sur la basicité et sur l'effet stérique des catalyseurs dans les conditions de polymérisation seraient utiles pour comprendre les résultats obtenus et orienter la réaction vers la formation de polycarbonates d'isosorbide.

# Annexes

## ANNEXE A : SPECTRE RMN-<sup>1</sup>H DES OLIGOCARBONATES DIOLS

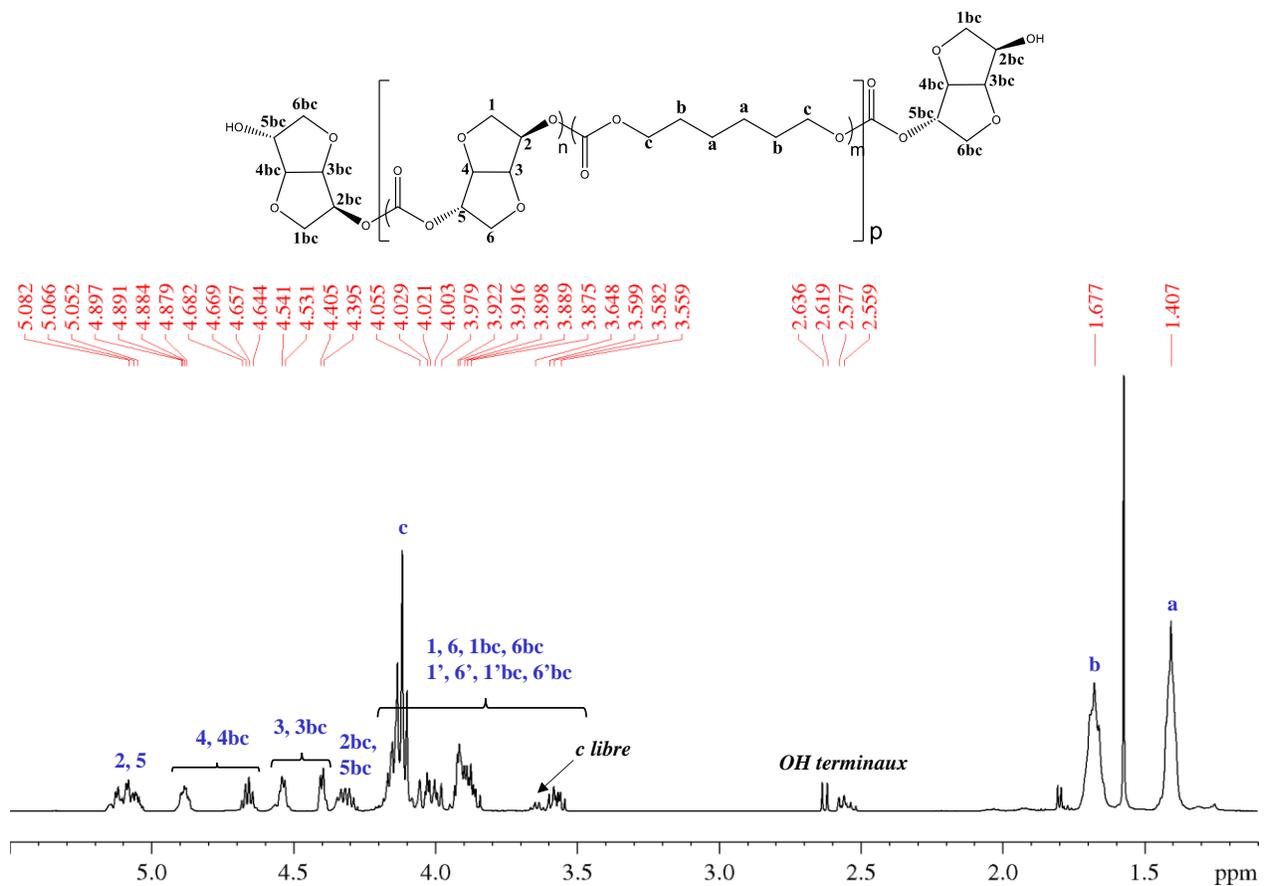


Figure A1 : Spectre RMN-<sup>1</sup>H d'un oligo(Is-co-1,6-HD)carbonate diol

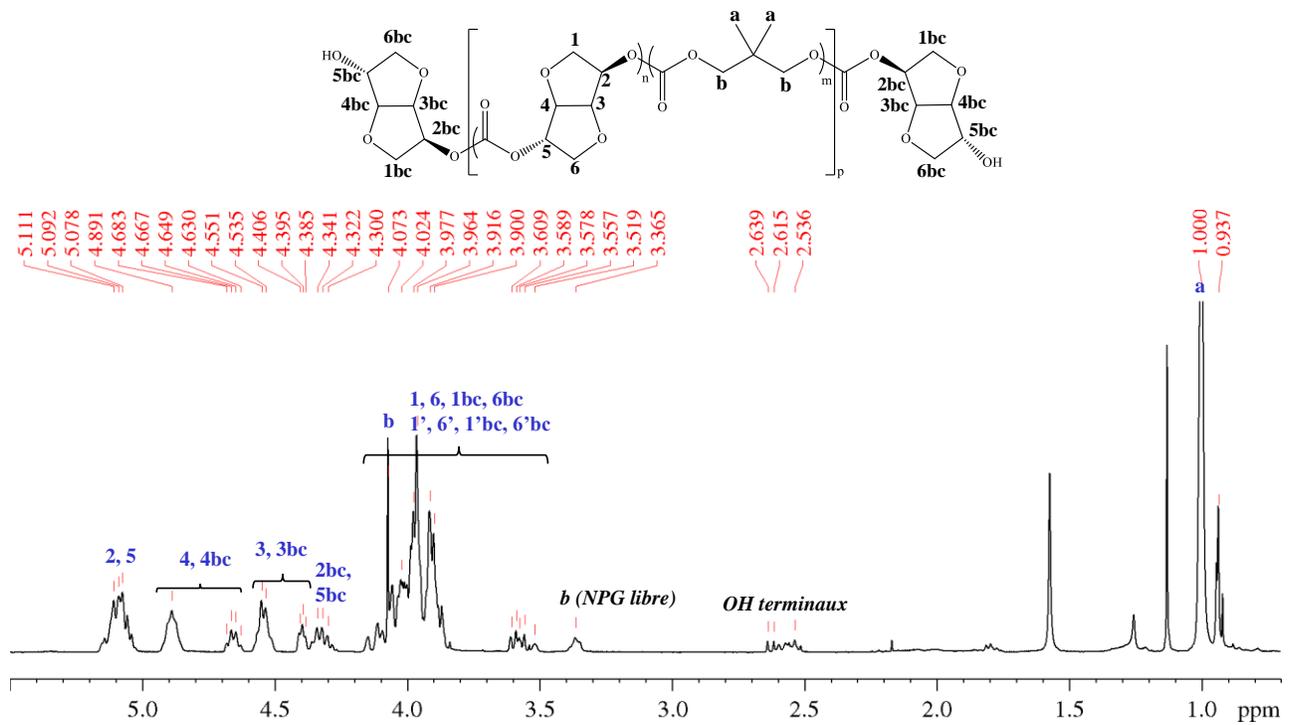


Figure A2 : Spectre RMN- $^1\text{H}$  d'un oligo(Is-co-NPG)carbonate diol

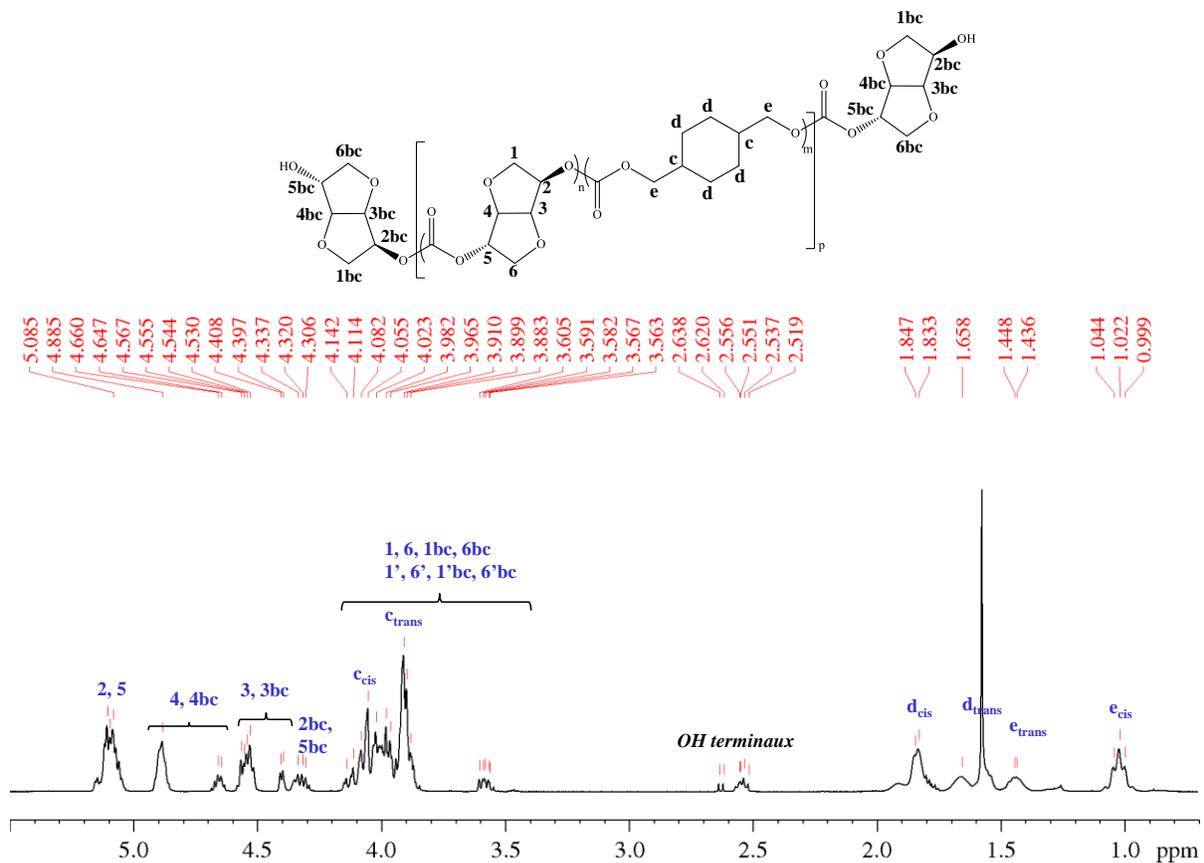
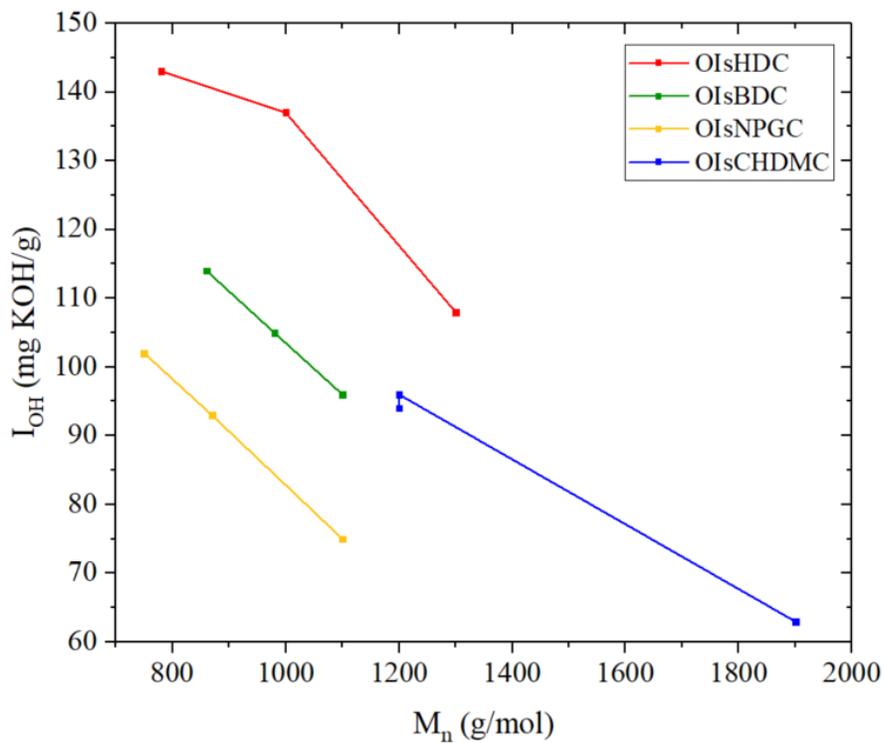


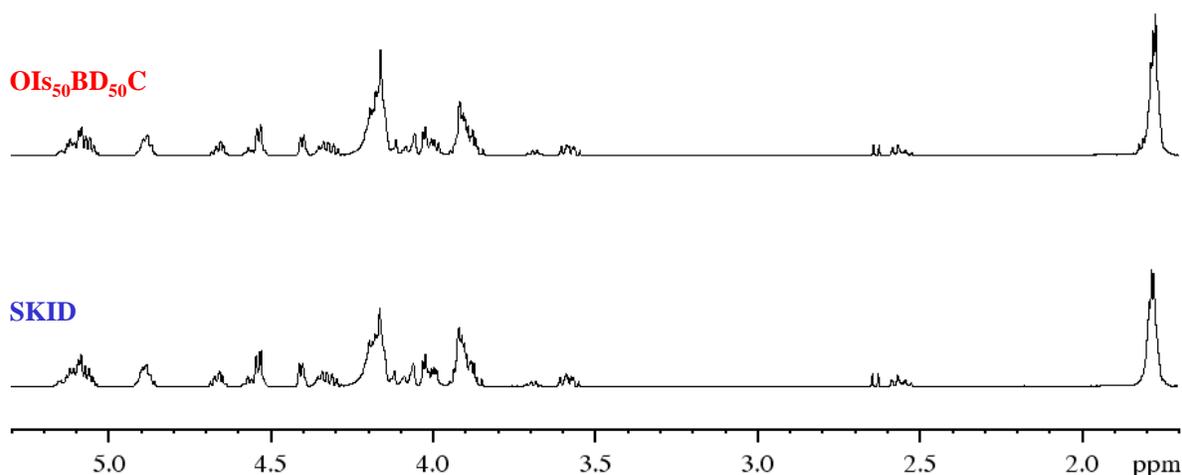
Figure A3 : Spectre RMN- $^1\text{H}$  d'un oligo(Is-co-1,4-CHDM)carbonate diol

## ANNEXE B : EVOLUTION DE $I_{OH}$ EN FONCTION DE $M_n$ DES OLIGOCARBONATES DIOLS

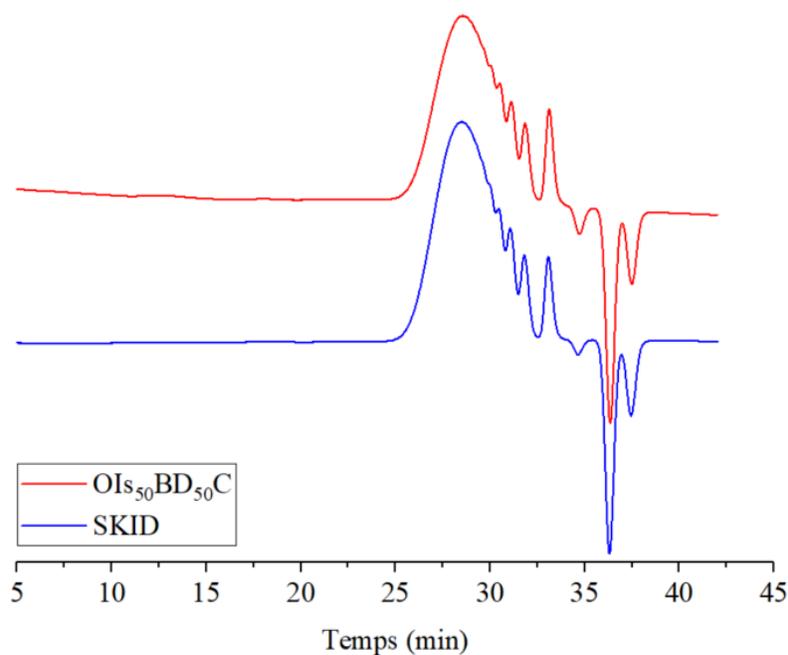


**Figure B :** Evolution de l'indice d'hydroxyle en fonction de la masse molaire des oligocarbonates diol. OIsHDC : oligo(Is-co-1,6-HD)carbonate, OIsBDC : oligo(Is-co-1,4-BD)carbonate, OIsNPGC : oligo(Is-co-NPG)carbonate, OIsCHDMC : oligo(Is-co-1,4-CHDM)carbonate

## ANNEXE C : SPECTRE RMN-<sup>1</sup>H ET CHROMATOGRAMME SEC D'UN OLIGOCARBONATE SYNTHETISE A PLUS GRANDE ECHELLE

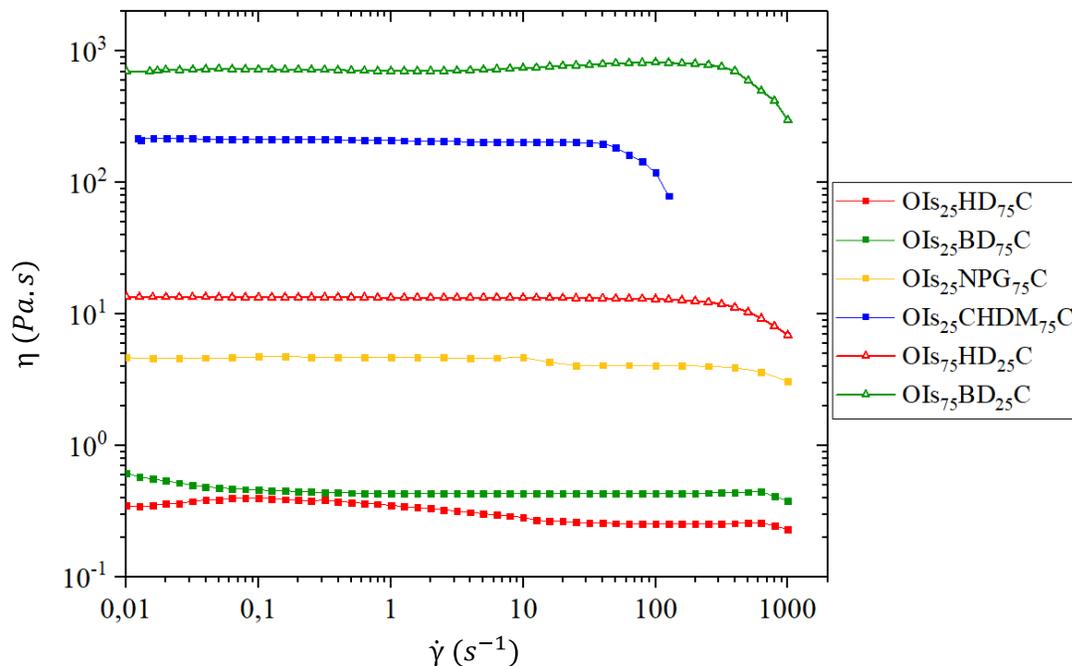


**Figure C1 :** Superposition des spectres RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) de l'oligo(Is<sub>50</sub>-co-1,4-BD<sub>50</sub>)carbonate synthétisé dans le réacteur en verre de 250 mL et son équivalent synthétisé dans le SKID (unité de polycondensation de 3L)



**Figure C2 :** Superposition des chromatogrammes SEC dans le THF de l'oligo(Is<sub>50</sub>-co-1,4-BD<sub>50</sub>)carbonate synthétisé dans le réacteur en verre de 250 mL et son équivalent synthétisé dans le SKID (unité de polycondensation de 3L)

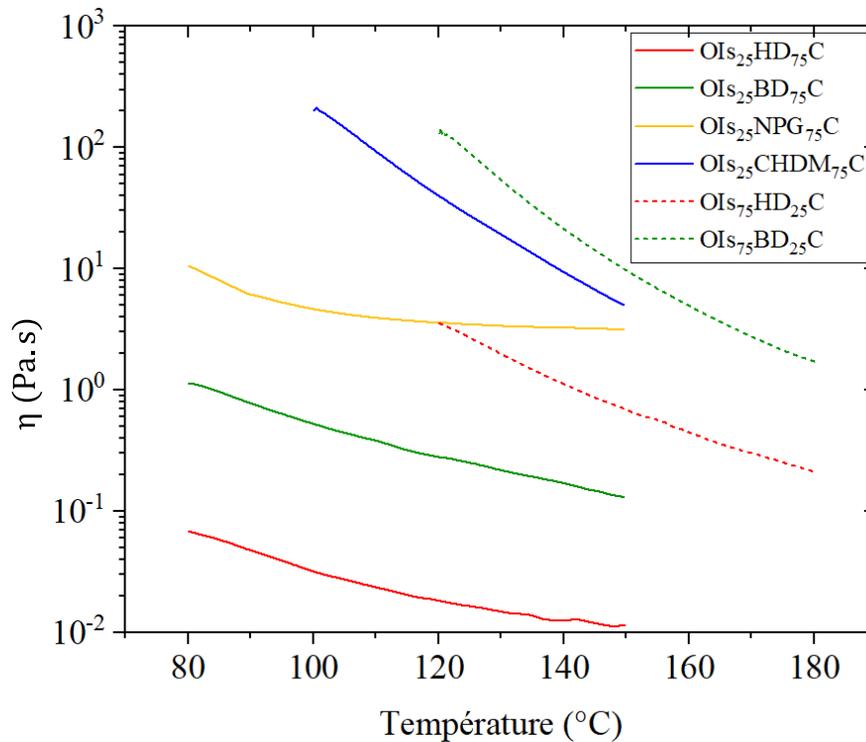
## ANNEXE D : EVOLUTION DE LA VISCOSITE DES OLIGOCARBONATES DIOLS EN FONCTION DU TAUX DE CISAILLEMENT



**Figure D :** Evolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement à T = 100 °C

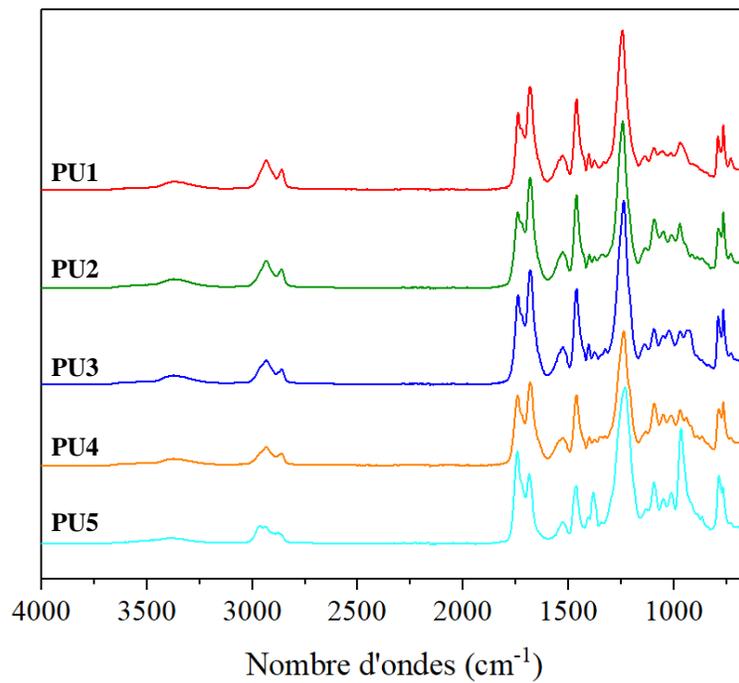
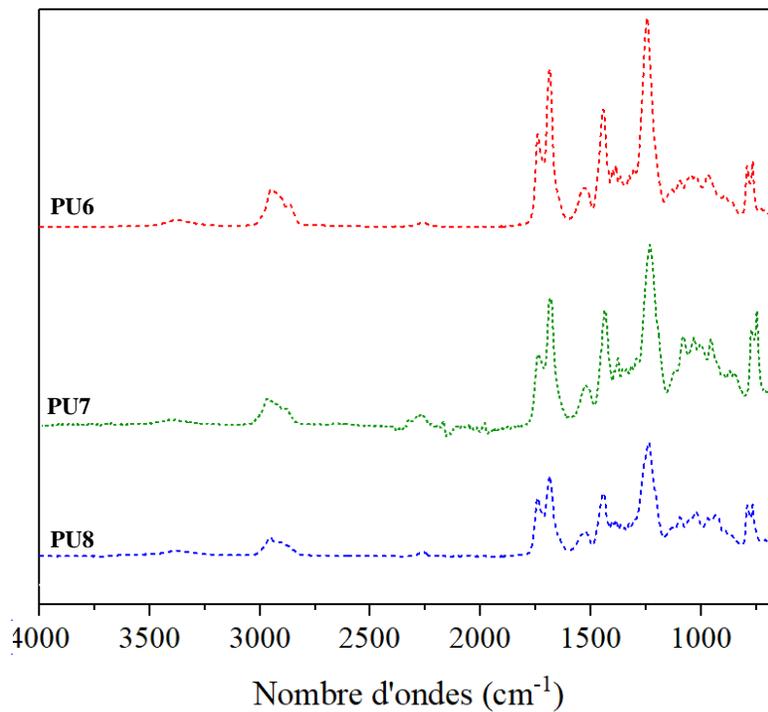
Les viscosités des OIs<sub>75</sub>NPG<sub>25</sub>C et OIs<sub>75</sub>CHDM<sub>25</sub>C en fonction du taux de cisaillement n'ont pas pu être mesurées car les oligocarbonates sont très visqueux et le cône mobile du rhéomètre rotatif a beaucoup de difficultés à tourner. En effet la présence prépondérante d'unités isosorbide (75% mol.), de groupements latéraux -CH<sub>3</sub> dans le cas du NPG et d'une structure cyclique dans le cas du 1,4-CHDM entraîne une gêne importante à la rotation et les chaînes ont ainsi plus de difficultés à se relaxer, d'où les hautes viscosités de ces formulations.

## ANNEXES E : EVOLUTION DE LA VISCOSITE DES OLIGOCARBONATES DIOLS EN FONCTION DE LA TEMPERATURE



**Figure E :** Evolution de la viscosité en fonction de la température à un taux de cisaillement constant :  $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$

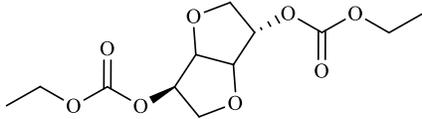
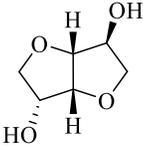
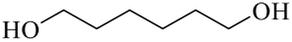
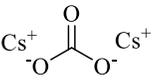
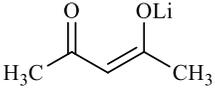
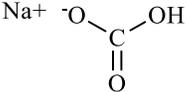
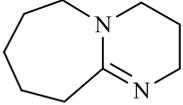
Les viscosités des  $\text{OIS}_{75}\text{NPG}_{25}\text{C}$  et  $\text{OIS}_{75}\text{CHDM}_{25}\text{C}$  en fonction de la température n'ont pas pu être mesurées car les oligocarbonates sont très visqueux dans cette gamme de température.

**ANNEXE F : SPECTRES INFRAROUGE DES POLYURETHANES****Figure F1** : Spectres IR des PU à base du trimère d'HDI**Figure F2** : Spectres IR des PU à base du trimère d'IPDI

## ANNEXE G : SYNTHÈSE DES POLYCARBONATES A PARTIR DES BIS(ALKYLE CARBONATES) D'ISOSORBIDE

La réaction a été effectuée dans un tricol de 50 mL équipé d'un montage de distillation afin de récupérer l'éthanol (sous-produit de la réaction). Sous agitation magnétique, le tricol est placé dans un bain d'huile thermostaté afin de réguler la température. La réaction se fait d'abord à 60 °C pendant 30 min sous flux d'azote afin d'homogénéiser le mélange puis à 160 °C toujours sous flux d'azote à pression atmosphérique pendant 3 h.

**Tableau G1** : Propriétés physiques des réactifs utilisés pour la synthèse des polycarbonates

Réactifs	Structure chimique	Masse molaire (g/mol)	T <sub>f</sub> (°C)	T <sub>ébullition</sub> (°C)
Bis(éthyl carbonate) d'isosorbide (BECI)		290	≈ 60	≈180
Isosorbide (Is)		146,14	62,5	303
1,6-Hexanediol (1,6-HD)		118,17	40	255
Carbonate de césium (Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )		325,82	610	-
Acétylacétonate de Lithium (LiAcac)		106,05	250	-
Bicarbonate de sodium (NaHCO <sub>3</sub> )		84,01	270	-
1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène (DBU)		152,3	-70	261 °C à 1,013 hPa

Les résultats de la polycondensation en masse du BECI et du 1,6-HD en fonction du catalyseur utilisé sont représentés dans le tableau ci-dessous. Dans tous les cas, un oligo(Is-co-1,6-HD)carbonate est obtenu mais avec des conversions en 1,6-HD ( $C_{1,6-HD}$ ) et des masses molaires variables.

**Tableau G2** : Transcarbonatation en masse du BECI et du 1,6-HD

Oligocarbonate	Catalyseur	$C_{1,6-HD}$ (%) <sup>a</sup>	Is libre (%) <sup>b</sup>	$M_n$ (g/mol)	$\bar{D}$
1	$CS_2CO_3$	63	80	820	2,0
2	LiAcac	59	87	650	1,9
3	Na ( $HCO_3$ )	64	70	940	2,2
4	DBU	86	62	1000	2,4

<sup>a</sup>  $C_{1,6-HD}$  : Conversion molaire du 1,6-HD déterminé par RMN-<sup>1</sup>H dans le  $CDCl_3$

<sup>b</sup> % mol. d'isosorbide libre déterminé par GC-FID



---

# Liste des figures

---

<b>Figure 1</b> : Production globale et secteurs d'activité des plastiques biosourcés.....	1
<b>Figure 2</b> : Réaction de l'isocyanate avec un alcool.....	7
<b>Figure 3</b> : Structure de l'unité de répétition d'un TPU.....	8
<b>Figure 4</b> : Production de polyuréthanes en 2011 par secteur géographique .....	10
<b>Figure 5</b> : Production européenne de polyuréthanes en Europe (kT) en 2011 .....	11
<b>Figure 6</b> : Synthèse d'un polyuréthane en une étape.....	12
<b>Figure 7</b> : Synthèse d'un polyuréthane en deux étapes .....	12
<b>Figure 8</b> : Activation de l'alcool par une amine .....	17
<b>Figure 9</b> : Activation de l'isocyanate par une amine.....	17
<b>Figure 10</b> : Mécanisme de catalyse de la réaction isocyanate-alcool par le DBDTL .....	18
<b>Figure 11</b> : Schéma de synthèse des réactions possibles sur la fonction isocyanate .....	19
<b>Figure 12</b> : Différents états des segments rigides dans les polyuréthanes segmentés .....	20
<b>Figure 13</b> : Description des liaisons hydrogène entre les (SS) et (SR) <b>a</b> ) ester-uréthane, <b>b</b> ) carbonate-uréthane, <b>c</b> ) éther-uréthane et <b>d</b> ) uréthane-uréthane .....	21
<b>Figure 14</b> : Effet de la structure du macrodiol sur un revêtement PU .....	26
<b>Figure 15</b> : Structure d'un isocyanurate.....	27
<b>Figure 16</b> : Dérivé de la perte en masse pour <b>a</b> ) macrodiol pur avec différents PU-HDI et <b>b</b> ) macrodiol pur avec différents PU-MDI .....	28
<b>Figure 17</b> : Structure chimique d'un polycarbonate de bisphénol A (PC-BPA) .....	32
<b>Figure 18</b> : Schéma réactionnel de la production de l'isosorbide à partir de l'amidon .....	34
<b>Figure 19</b> : Structures moléculaires de l'isosorbide, l'isomannide et l'isoidide.....	35
<b>Figure 20</b> : Poly(isosorbide carbonate) .....	36
<b>Figure 21</b> : Polycondensation de l'isosorbide avec le diphosgène .....	36
<b>Figure 22</b> : Polycondensation de l'isosorbide avec ses bischloroformiates .....	37
<b>Figure 23</b> : Polycondensation de l'isosorbide et d'un comonomère diol (avec $0 < x \leq 1$ et $x+y=1$ ) en utilisant le triphosgène comme source de carbonyle .....	38
<b>Figure 24</b> : Synthèse d'un Poly(isosorbide-co-diols aliphatique)carbonate.....	39
<b>Figure 25</b> : Polymérisation en masse du DMC et de l'Is en deux étapes.....	40
<b>Figure 26</b> : Mécanisme d'action du $Cs_2CO_3$ .....	42
<b>Figure 27</b> : Synthèse d'un co-PCI à partir du bisphénylcarbonate d'isosorbide.....	44
<b>Figure 28</b> : Polycondensation en deux étapes du diméthyl carbonate avec l'isosorbide et un diol aliphatique....	45
<b>Figure 29</b> : Forme et dimensions de la géométrie cône-plan et rhéomètre rotatif Kinexus ultra+ (Malvern).....	58

<b>Figure 30</b> : Dimensions de l'éprouvette en haltère utilisée pour les tests de traction uniaxiale .....	60
<b>Figure 31</b> : Plaque multifonction MFS 3000.....	61
<b>Figure 32</b> : Arrachement du ruban adhésif.....	62
<b>Figure 33</b> : Jauge de mesure de l'épaisseur des revêtements.....	63
<b>Figure 34</b> : Représentation de l'espace chromatique $L^*a^*b^*$ .....	64
<b>Figure 35</b> : Montage de la réaction de transcarbonatation.....	67
<b>Figure 36</b> : Spectre RMN- <sup>1</sup> H d'un OI <sub>50</sub> HD <sub>50</sub> C dans le CDCl <sub>3</sub> .....	68
<b>Figure 37</b> : Exemple de spectre RMN- <sup>1</sup> H d'un oligo(Is-co-1,6-HD)carbonate après dérivatisation.....	69
<b>Figure 38</b> : Courbe d'étalonnage pour le dosage du phénol résiduel .....	72
<b>Figure 39</b> : Applicateurs de revêtements <b>a</b> ) applicateur automatique, <b>b</b> ) barre à 4 côtés (épaisseurs films possibles = 50, 100, 150 et 200 μm).....	74
<b>Figure 40</b> : <b>a</b> ) Revêtement sur panneau en acier, <b>b</b> ) Revêtement sur plaque en verre et <b>c</b> ) Revêtement décollé de la plaque en verre .....	75
<b>Figure 41</b> : Superposition des chromatogrammes SEC d'un oligocarbonate avant et après purification.....	85
<b>Figure 42</b> : Influence du ratio DPC : diols sur la masse molaire .....	86
<b>Figure 43</b> : Evolution du % molaire d'isosorbide réagi en fonction de la quantité d'isosorbide initiale .....	88
<b>Figure 44</b> : Suivi de la réaction de transcarbonatation de <b>a</b> ) : OI <sub>50</sub> HD <sub>50</sub> C sans Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> et <b>b</b> ) : OI <sub>50</sub> HD <sub>50</sub> C avec Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	90
<b>Figure 45</b> : Spectre RMN- <sup>1</sup> H dans le CDCl <sub>3</sub> du piège froid.....	91
<b>Figure 46</b> : Vérification de la présence de phénol résiduel dans les résines OIDs par GC-FID <b>a</b> ) avant ajout de phénol, <b>b</b> ) après ajout de phénol.....	92
<b>Figure 47</b> : Spectre RMN - <sup>1</sup> H d'un l'oligo(Is-co-1,4-BD)carbonate diol.....	93
<b>Figure 48</b> : Spectre COSY d'un oligo(Is-co-1,4-BD)carbonate diol dans le CDCl <sub>3</sub> .....	94
<b>Figure 49</b> : Dérivatisation d'un oligo(Is-co-1,4-BD)carbonate dihydroxytéléchélique par ajout d'un excès d'anhydride trifluoroacétique .....	96
<b>Figure 50</b> : Spectre RMN- <sup>1</sup> H d'un oligo(Is-co-1,4-BD)carbonate dihydroxytéléchélique <b>a</b> ) avant dérivatisation et <b>b</b> ) après dérivatisation .....	97
<b>Figure 51</b> : Spectres MALDI-ToF-MS des <b>a</b> ) OI <sub>25</sub> BD <sub>75</sub> C, <b>b</b> ) OI <sub>50</sub> BD <sub>50</sub> C et <b>c</b> ) OI <sub>75</sub> BD <sub>25</sub> C.....	100
<b>Figure 52</b> : Unité de polycondensation de 3 L.....	102
<b>Figure 53</b> : OI <sub>50</sub> BD <sub>50</sub> C synthétisé à l'échelle pilote ( <b>a</b> ) avant optimisation des conditions opératoires ; ( <b>b</b> ) après optimisation des conditions opératoires .....	103
<b>Figure 54</b> : Influence de la structure du co-diol sur les transitions thermiques des OI <sub>25</sub> D <sub>75</sub> C.....	105
<b>Figure 55</b> : Influence de la quantité d'isosorbide sur la T <sub>g</sub> .....	106
<b>Figure 56</b> : Types d'unités responsables de l'augmentation et de la baisse de la T <sub>g</sub> .....	107
<b>Figure 57</b> : Influence de la structure du co-diol sur la stabilité thermique des OI <sub>75</sub> D <sub>25</sub> C.....	107
<b>Figure 58</b> : Influence du % mol. d'isosorbide sur la stabilité thermique des oligo(Is-co-1,6-HD)carbonates diols .....	108
<b>Figure 59</b> : Influence de la structure du co-diol sur la viscosité en fonction du taux de cisaillement à T = 100 °C .....	110
<b>Figure 60</b> : Influence du ratio Is : co-diol sur la viscosité en fonction du taux de cisaillement à T=100 °C .....	112

<b>Figure 61</b> : Evolution de la viscosité en fonction de la température à un taux de cisaillement constant : $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$ : a) Influence de la structure du co-diol, b) Influence du ratio $I_s$ : co-diol pour un OIsBDC .....	113
<b>Figure 62</b> : Influence des branchements sur la viscosité en fonction du taux de cisaillement à $T=100 \text{ °C}$ .....	114
<b>Figure 63</b> : Schéma réactionnel de la réaction entre un trimère d'isocyanate et un oligocarbonate dihydroxytélechélique .....	121
<b>Figure 64</b> : Aspect du revêtement <b>a)</b> sans agent mouillant et <b>b)</b> avec agent mouillant .....	123
<b>Figure 65</b> : Spectre IR en cours de polymérisation du PU1 (OIs <sub>25</sub> HD <sub>75</sub> C / trimère d'HDI).....	124
<b>Figure 66</b> : Influence de la structure de l'isocyanate sur la cinétique de la réaction de polyaddition .....	126
<b>Figure 67</b> : Tracés de la perte en masse a) et de la dérivé de la perte en masse b) en fonction de la température des différents films polyuréthane .....	127
<b>Figure 68</b> : Superposition des thermogrammes des PU à base du trimère d'HDI (1 <sup>ère</sup> chauffe).....	129
<b>Figure 69</b> : Thermogrammes DSC (1 <sup>ère</sup> et 2 <sup>ème</sup> chauffe) des PU à base du trimère d'IPDI .....	131
<b>Figure 70</b> : Interactions hydrogène <b>a)</b> entre un segment rigide et un segment souple et <b>b)</b> entre deux segments rigides.....	133
<b>Figure 71</b> : Profils WAXS des films polyuréthanes a) à base du trimère d'HDI et b) à base du trimère d'IPDI	134
<b>Figure 72</b> : Profils SAXS des films polyuréthanes <b>a)</b> à base du trimère d'HDI et <b>b)</b> à base du trimère d'IPDI.	135
<b>Figure 73</b> : Spectres infrarouge avant et après traitement thermique par DSC.....	136
<b>Figure 74</b> : Variation schématique du module d'Young en fonction de la température pour deux réseaux thermodurcissables de même nature chimique différant par la masse molaire entre nœuds de réticulation, $M_R$ 126 .....	137
<b>Figure 75</b> : Evolution du module d'Young en fonction de la température pour tous les films PU (a), évolution de Tan Delta en fonction de la température pour les films PU à base du trimère d'HDI (b) et à base du trimère d'IPDI (c).....	140
<b>Figure 76</b> : Evolution de $E'$ au plateau caoutchoutique à $T_g+75^\circ\text{C}$ en fonction de $M_R$ pour les films PU à base du trimère d'HDI (a) et à base du trimère d'IPDI (b).....	144
<b>Figure 77</b> : Module de conservation et transitions secondaires en fonction de la température du PU2.....	145
<b>Figure 78</b> : Propriétés mécaniques des films polyuréthane à base du trimère d'HDI (a) et à base du trimère d'IPDI (b).....	146
<b>Figure 79</b> : Courbes de traction des films polyuréthane.....	150
<b>Figure 80</b> : Traction uniaxiale, phénomène de striction à partir de la charge limite <sup>128</sup> .....	151
<b>Figure 81</b> : Liaisons hydrogène possibles entre le substrat et le revêtement .....	154
<b>Figure 82</b> : Evolution du taux de gonflement des films PU en fonction du temps.....	157
<b>Figure 83</b> : Aspect du revêtement après dépôt d'une goutte de solvant .....	158
<b>Figure 84</b> : Spectre RMN <sup>1</sup> H dans le CDCl <sub>3</sub> de l'oligocarbonate 3 .....	165
<b>Figure 85</b> : Voies de polycondensation possibles du BECI et du 1,6-HD en catalyse basique.....	166

---

## Liste des tableaux

---

<b>Tableau 1</b> : Principaux monomères isocyanates utilisés pour la synthèse de polyuréthanes.....	13
<b>Tableau 2</b> : Différents polyols utilisés pour la synthèse de polyuréthanes.....	15
<b>Tableau 3</b> : Différents allongeurs de chaînes utilisés pour la synthèse des polyuréthanes.....	16
<b>Tableau 4</b> : Influence de la masse molaire du macrodiol sur les données contrainte – déformation d’un PU (PEA : DBDI : EG).....	23
<b>Tableau 5</b> : Effet de la structure du macrodiol sur le polyuréthane (macrodiol/MDI/1,4-BD : 1/6/5).....	24
<b>Tableau 6</b> : Structure des différents composés utilisés pour les formulations PU d’UBE Industries.....	25
<b>Tableau 7</b> : Propriétés des PU obtenus avec différents macrodiols .....	25
<b>Tableau 8</b> : Propriétés mécaniques de PU obtenus avec différents isocyanates .....	27
<b>Tableau 9</b> : Structure des allongeurs de chaînes utilisé pour la synthèse des PU .....	29
<b>Tableau 10</b> : Compositions initiales des polyuréthanes et propriétés mécaniques des matériaux obtenus.....	30
<b>Tableau 11</b> : Co-polycarbonate d’isosorbide préparés à partir du triphosgène .....	38
<b>Tableau 12</b> : Résultats de la polycondensation en masse de l’isosorbide et du DMC en présence de différents catalyseurs.....	41
<b>Tableau 13</b> : Masses molaires, dispersités en masse molaires et températures de transition vitreuses des polycarbonates d’isosorbide synthétisés avec différents catalyseurs .....	41
<b>Tableau 14</b> : Masse molaire, dispersités en masse molaire et température de transition vitreuse des polycarbonates d’isosorbide préparés avec différents types de carbonates de métaux alcalins (quantité de catalyseur = 500 ppm) .....	42
<b>Tableau 15</b> : Résultats de la polycondensation en masse de l’Is et du DMC avec différents ratios initiaux.....	43
<b>Tableau 16</b> : Copolycarbonates d’isosorbide linéaire en utilisant le bisphényl carbonate d’isosorbide.....	44
<b>Tableau 17</b> : Synthèse de co-polycarbonate à partir du BPCIS et d’autres diols .....	45
<b>Tableau 18</b> : Résultats de la copolymérisation de l’isosorbide avec d’autres diols .....	46
<b>Tableau 19</b> : Structure chimique des diols aliphatiques.....	46
<b>Tableau 20</b> : Influence de la nature du co-monomère diol.....	47
<b>Tableau 21</b> : Variation de la masse molaire et des $T_g$ des co-polycarbonates .....	48
<b>Tableau 22</b> : Influence du ratio molaire Is/co-monomère diol .....	48
<b>Tableau 23</b> : Influence du ratio Is/1,6-HD sur la $M_n$ et l’apparence de l’oligocarbonate .....	49
<b>Tableau 24</b> : Influence de la nature du diol et du catalyseur sur la $M_n$ et l’apparence de l’oligocarbonate.....	49
<b>Tableau 25</b> : Evolution des $M_n$ , $T_g$ , viscosité et apparence des oligocarbonates .....	50
<b>Tableau 26</b> : Classification de l’adhérence des revêtements suivant la surface arrachée selon la norme ASTM D3359.....	62
<b>Tableau 27</b> : Propriétés physiques des réactifs utilisés pour la synthèse des oligocarbonates.....	66

<b>Tableau 28</b> : Propriétés physico-chimiques des isocyanates et du catalyseur utilisés pour la synthèse des polyuréthanes .....	73
<b>Tableau 29</b> : Différents oligocarbonates synthétisés .....	83
<b>Tableau 30</b> : Masses molaires moyenne et dispersités des oligocarbonates diols synthétisés .....	84
<b>Tableau 31</b> : Influence du ratio molaire DPC : diols sur la masse molaire, la dispersité et la $T_g$ des oligocarbonates .....	85
<b>Tableau 32</b> : Composition des oligocarbonates synthétisés .....	87
<b>Tableau 33</b> : Influence du catalyseur sur la réactivité des monomères et leur incorporation dans les chaînes oligocarbonate.....	88
<b>Tableau 34</b> : Influence de la présence de catalyseur sur la réaction de transcarbonatation .....	89
<b>Tableau 35</b> : Indice hydroxyle des oligocarbonates dihydroxytéchéliques synthétisés.....	98
<b>Tableau 36</b> : Nombre d'unités de répétitions au sein des chaînes oligo(Is-co-1,4-BD)carbonate diol.....	101
<b>Tableau 37</b> : Comparaison des résultats pour un oligo(Is-co-1,4-BD)carbonate dihydroxytéchélique obtenu à l'échelle pilote (SKID) et dans le réacteur en verre de 250 mL (OIBC-2).....	103
<b>Tableau 38</b> : Propriétés thermiques des oligocarbonates diols .....	104
<b>Tableau 39</b> : Evolution de la $T_g$ et de la viscosité newtonienne à 100°C des oligocarbonates diols.....	111
<b>Tableau 40</b> : Caractéristiques d'un oligocarbonate branchés et de son équivalent linéaire.....	115
<b>Tableau 41</b> : Caractéristiques des trimères d'isocyanates .....	122
<b>Tableau 42</b> : Caractéristiques des oligocarbonates dihydroxytéchéliques.....	122
<b>Tableau 43</b> : Composition des polyuréthanes synthétisés .....	123
<b>Tableau 44</b> : Bandes caractéristiques FTIR des polyuréthanes .....	125
<b>Tableau 45</b> : Températures de décomposition des revêtements polyuréthanes .....	128
<b>Tableau 46</b> : Températures de transition vitreuses des polyuréthanes à base du trimère d'HDI lors de la 1 <sup>ère</sup> chauffe .....	130
<b>Tableau 47</b> : Propriétés thermiques ( $T_g$ , $\Delta T_g$ et $\Delta C_p$ ) des polyuréthanes à base du trimère d'IPDI.....	132
<b>Tableau 48</b> : Propriétés thermiques des PU à base du trimère d'HDI.....	141
<b>Tableau 49</b> : Propriétés thermiques des PU à base du trimère d'IPDI .....	142
<b>Tableau 50</b> : $T_\alpha$ , $E'$ au plateau caoutchoutique à $T_\alpha + 75^\circ\text{C}$ et $M_R$ des films PU.....	142
<b>Tableau 51</b> : Propriétés mécaniques des films polyuréthanes : contrainte à rupture, déformation à rupture, module d'Young déterminé par traction et module d'Young déterminé par DMA à 20 °C .....	148
<b>Tableau 52</b> : Propriétés mécaniques : dureté et adhérence des revêtements sur substrat métallique .....	152
<b>Tableau 53</b> : Taux d'insolubles des films PU après immersion 48h dans l'acétone et séchage.....	156
<b>Tableau 54</b> : Taux de gonflement à l'équilibre dans l'eau à 20 °C et $M_R$ des films PU .....	158
<b>Tableau 55</b> : Brillance des revêtements à 20 ° .....	159



---

## Références

---

- (1) C. Hepburn. *Polyurethane Elastomers*; London, 1982.
- (2) C. Hepburn. *Polyurethane Elastomers -2nd Ed.*, Elsevier Science Publishers LTD.; London and New York, 1992.
- (3) G. Oertel. *Polyurethane Handbook*; Hanser Publishers: Munich, 1985.
- (4) Khatua, S.; Hsieh, Y. Chlorine Degradation of Polyether-based Polyurethane.
- (5) Eceiza, A.; Martin, M. d.; de la Caba, K.; Kortaberria, G.; Gabilondo, N.; Corcuera, M. a.; Mondragon, I. Thermoplastic Polyurethane Elastomers Based on Polycarbonate Diols with Different Soft Segment Molecular Weight and Chemical Structure: Mechanical and Thermal Properties. *Polym Eng Sci* **2008**, *48* (2), 297–306. <https://doi.org/10.1002/pen.20905>.
- (6) Victor Costa; Andres Nohales; Paula Felix; Carmen Guillem; David Gutierrez; Clara Maria Gomez. Structure–Property Relationships of Polycarbonate Diol-Based Polyurethanes as a Function of Soft Segment Content and Molar Mass. *Journal of Applied Polymer Science* **2015**, 41704. <https://doi.org/10.1002/APP.41704>.
- (7) Keul, H. *Polycarbonates*. In: *Dubois, P., Coulembier, O., and Raquez, J.-M., Eds. Handbook of Ring-Opening Polymerization*; Wiley-VCH; Weinheim, 2009.
- (8) Hoekstra, E. J.; Simoneau, C. Release of Bisphenol A from Polycarbonate—A Review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* **2013**, *53* (4), 386–402. <https://doi.org/10.1080/10408398.2010.536919>.
- (9) Bondesson, M.; Jönsson, J.; Pongratz, I.; Olea, N.; Cravedi, J.-P.; Zalko, D.; Håkansson, H.; Halldin, K.; Di Lorenzo, D.; Behl, C.; et al. A CASCADE of Effects of Bisphenol A. *Reproductive Toxicology (Elmsford, N.Y.)*. December 2009, pp 563–567.
- (10) Muncke, J. Exposure to Endocrine Disrupting Compounds via the Food Chain : Is Packaging a Relevant Source ? *Science of the Total Environment*. 2009, pp 4549–4559.
- (11) V. Costa; A. Nohales; D. Gutiérrez; C. Gomez. Improving Polyurethane Durability by Choosing the UBE PCD : Elastomers and Coatings, 2012.
- (12) Kusaka, H.; Wakabayashi, K.; Yamamoto, M.; Kusano, K.; Ito, H.; Komatani, T.; Ohara, T.; Uchino, K.; Iizuka, H. Polycarbonate Diol, Process for Producing the Same, and Polyurethane and Actinic-Energy-Ray-Curable Polymer Composition Both Formed Using the Same. JP2012072350 (A), 2012.
- (13) Fenouillot, F.; Rousseau, A.; Colomines, G.; Saint-Loup, R.; Pascault, J.-P. Polymers from Renewable 1,4:3,6-Dianhydrohexitols (Isosorbide, Isomannide and Isoidide): A Review. *Progress in Polymer Science* **2010**, *35* (5), 578–622. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.10.001>.
- (14) Chatti, S.; Schwarz, G.; Kricheldorf, H. R. Cyclic and Noncyclic Polycarbonates of Isosorbide (1,4:3,6-Dianhydro-d-Glucitol). *Macromolecules* **2006**, *39* (26), 9064–9070. <https://doi.org/10.1021/ma0606051>.
- (15) Li, Q.; Zhu, W.; Li, C.; Guan, G.; Zhang, D.; Xiao, Y.; Zheng, L. A Non-Phosgene Process to Homopolycarbonate and Copolycarbonates of Isosorbide Using Dimethyl

- Carbonate: Synthesis, Characterization, and Properties. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2013**, *51* (6), 1387–1397. <https://doi.org/10.1002/pola.26507>.
- (16) Noordover, B. A. J.; Haveman, D.; Duchateau, R.; van Benthem, R. A. T. M.; Koning, C. E. Chemistry, Functionality, and Coating Performance of Biobased Copolycarbonates from 1,4:3,6-Dianhydrohexitols. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *121* (3), 1450–1463. <https://doi.org/10.1002/app.33660>.
- (17) Fukuoka, S.; Kawamura, M.; Komiya, K.; Tojo, M.; Hachiya, H.; Hasegawa, K.; Aminaka, M.; Okamoto, H.; Fukawa, I.; Konno, S. A Novel Non-Phosgene Polycarbonate Production Process Using by-Product CO<sub>2</sub> as Starting Material. *Green Chem.* **2003**, *5* (5), 497–507. <https://doi.org/10.1039/B304963A>.
- (18) Lee, C.-H.; Takagi, H.; Okamoto, H.; Kato, M. Improving the Mechanical Properties of Isosorbide Copolycarbonates by Varying the Ratio of Comonomers. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *127* (1), 530–534. <https://doi.org/10.1002/app.37838>.
- (19) Fuji, M.; Akita, M.; Tanaka, T. Polycarbonate Copolymer and Method of Producing the Same. EP2033981B1, 2013.
- (20) Kanamori Y.; Kusano K.; Nakagawa Y.; Yano K.; Yamanaka T. Polycarbonate diol. JP2014080590A, 2014.
- (21) J. H. Saunders; K. C. Frisch. Polyurethanes, Chemistry and Technology. *Angewandte Chemie* **1963**, *75* (21), 1039–1039. <https://doi.org/10.1002/ange.19630752150>.
- (22) G. Oertel. *Polyurethane Handbook*; Hanser Publishers: Munich, 1985.
- (23) Zoran Petrovic. *Chapter 8 (Polyurethanes) From Handbook of Polymer Synthesis*, Marcel Dekker, Inc.; New York, 2005.
- (24) Bonart, R. X-Ray Investigations Concerning the Physical Structure of Cross-Linking in Segmented Urethane Elastomers. *Journal of Macromolecular Science, Part B* **1968**, *2* (1), 115–138. <https://doi.org/10.1080/00222346808212867>.
- (25) Clough, S. B.; Schneider, N. S. Structural Studies on Urethane Elastomers. *Journal of Macromolecular Science, Part B* **1968**, *2* (4), 553–566. <https://doi.org/10.1080/00222346808212458>.
- (26) Russo, R.; Thomas, E. L. Phase Separation in Linear and Cross-Linked Polyurethanes. *Journal of Macromolecular Science* **1983**, *Part B: Vol 22* (4), 553–575.
- (27) S. Oprea. Structure and Properties of Cross-linked Polyurethane Copolymers. *Advances in Polymer Technology* **2009**, *28* (3), 165–172.
- (28) ADEME. Panorama Du Marché Du Polyuréthane et État de l'art de Ses Techniques de Recyclage. 2014.
- (29) Nina M.K. Lamba; Kimberly A. Woodhouse; Stuart L. Coope. Polyurethanes in Biomedical Applications. *CRC Press*. 1997.
- (30) L. L. Harrell. Segmented Polyurethanes. Properties as a Function of Segment Size and Distribution. *Macromolecules* **1969**, *2* (6), 607–612.
- (31) Hablot, E.; Zheng, D.; Bouquey, M.; Avérous, L. Polyurethanes Based on Castor Oil: Kinetics, Chemical, Mechanical and Thermal Properties. *Macromolecular Materials and Engineering* **2008**, *293* (11), 922–929. <https://doi.org/10.1002/mame.200800185>.
- (32) Frisch, K. C. Recent Advances in the Chemistry of Polyurethanes. *Rubber Chemistry and Technology* **1972**, *45* (5), 1442–1466. <https://doi.org/10.5254/1.3544751>.
- (33) Schollenberger, C. S.; Stewart, F. D. Thermoplastic Polyurethane Elastomer UV Stabilization. *Journal of Elastomers & Plastics* **1976**, *8* (1), 11–29. <https://doi.org/10.1177/009524437600800102>.

- (34) Brauman, S. K.; Mayorga, G. D.; Heller, J. Light Stability and Discoloration of Segmented Polyether Urethanes. *Annals of Biomedical Engineering* **1981**, *9* (1), 45–58. <https://doi.org/10.1007/BF02584557>.
- (35) White, E. F. T. Polyurethane Handbook. *Brit. Poly. J.* **1986**, *18* (6), 403–404. <https://doi.org/10.1002/pi.4980180626>.
- (36) Li, Y.; Liu, J.; Yang, H.; Ma, D.; Chu, B. Multiphase Structure of Segmented Polyurethanes: Its Relation with Spherulite Structure. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **1993**, *31* (7), 853–867. <https://doi.org/10.1002/polb.1993.090310713>.
- (37) Honeychuck, R. V.; Ho, T.; Wynne, K. J.; Nissan, R. A. Preparation and Characterization of Polyurethanes Based on a Series of Fluorinated Diols. *Chem. Mater.* **1993**, *5* (9), 1299–1306. <https://doi.org/10.1021/cm00033a020>.
- (38) Corcuera Ma. Angeles; Rueda Lorena; Saralegui Ainara; Martín Ma. Dolores; Fernández-d'Arlas Borja; Mondragon Iñaki; Eceiza Arantxa. Effect of Diisocyanate Structure on the Properties and Microstructure of Polyurethanes Based on Polyols Derived from Renewable Resources. *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, *122* (6), 3677–3685. <https://doi.org/10.1002/app.34781>.
- (39) Desai, S.; Thakore, I. M.; Sarawade, B. D.; Devi, S. Effect of Polyols and Diisocyanates on Thermo-Mechanical and Morphological Properties of Polyurethanes. *European Polymer Journal* **2000**, *36*, 711–725.
- (40) Forcier, P. G.; Blackwell, J. The Structure of Bis(4-Hydroxybutyl) 4,4'-Methylenebis(Phenylcarbamate): A Model Compound for DioI-Linked MDI Units in Polyurethane Elastomers. **1981**, *B37*, 286–289.
- (41) Yeh, F.; Hsiao, B. S.; Sauer, B. B.; Michel, S.; Siesler, H. W. In-Situ Studies of Structure Development during Deformation of a Segmented Poly(Urethane-urea) Elastomer. *Macromolecules* **2003**, *36* (6), 1940–1954. <https://doi.org/10.1021/ma0214456>.
- (42) Knaub, P.; Camberlin, Y. New Linear Polyurethaneureas Based on Polyoxytetramethylene, Aliphatic Diisocyanates, and Aromatic Diamines. *Journal of Applied Polymer Science* **1986**, *32* (6), 5627–5645. <https://doi.org/10.1002/app.1986.070320629>.
- (43) Petrović, Z. S.; Zavargo, Z.; Flynn, J. H.; Macknight, W. J. Thermal Degradation of Segmented Polyurethanes. *Journal of Applied Polymer Science* **1994**, *51* (6), 1087–1095. <https://doi.org/10.1002/app.1994.070510615>.
- (44) Waletzko, R. S.; Korley, L. T. J.; Pate, B. D.; Thomas, E. L.; Hammond, P. T. Role of Increased Crystallinity in Deformation-Induced Structure of Segmented Thermoplastic Polyurethane Elastomers with PEO and PEO-PPO-PEO Soft Segments and HDI Hard Segments. *Macromolecules* **2009**, *42* (6), 2041–2053. <https://doi.org/10.1021/ma8022052>.
- (45) Y. Liu; C. Y. Pan. Relationship Between Phase Structure and Mechanical Properties of Polyurethane Prepared from Copoly(PPO-THF) Diols. *European Polymer Journal* **1998**, *34* (5), 621–624. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(97\)00154-7](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(97)00154-7).
- (46) Kloss, J.; Munaro, M.; De Souza, G. P.; Gulmine, J. V.; Wang, S. H.; Zawadzki, S.; Akcelrud, L. Poly(Ester Urethane)s with Polycaprolactone Soft Segments: A Morphological Study. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2002**, *40* (23), 4117–4130. <https://doi.org/10.1002/pola.10499>.

- (47) Fernández d'Arlas, B.; Rueda, L.; de la Caba, K.; Mondragon, I.; Eceiza, A. Microdomain Composition and Properties Differences of Biodegradable Polyurethanes Based on MDI and HDI. *Polym Eng Sci* **2008**, *48* (3), 519–529. <https://doi.org/10.1002/pen.20983>.
- (48) Stokes, K.; McVenes, R.; Anderson, J. M. Polyurethane Elastomer Biostability. *J Biomater Appl* **1995**, *9* (4), 321–354. <https://doi.org/10.1177/088532829500900402>.
- (49) P. J. Vipin. Studies on Synthesis & Characterization of Thermoplastic Polyurethane-Urea Copolymers. Doctoral Dissertation, University Of Pune, 2009.
- (50) Okada, H.; Iwakura, Y. The Kinetics of the Polyurethane-Forming Reaction between Organic Diisocyanates and Glycols. II. *Die Makromolekulare Chemie* **66** (1), 91–101. <https://doi.org/10.1002/macp.1963.020660109>.
- (51) Wong, S.-W.; Frisch, K. C. Catalysis in Competing Isocyanate Reactions. I. Effect of Organotin–Tertiary Amine Catalysts on Phenyl Isocyanate and N-Butanol Reaction. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1986**, *24* (11), 2867–2875. <https://doi.org/10.1002/pola.1986.080241115>.
- (52) Lima, V. de; Pelissoli, N. da S.; Dullius, J.; Ligabue, R.; Einloft, S. Kinetic Study of Polyurethane Synthesis Using Different Catalytic Systems of Fe, Cu, Sn, and Cr. *Journal of Applied Polymer Science* **2010**, *115* (3), 1797–1802. <https://doi.org/10.1002/app.31298>.
- (53) Frisch, K. C.; Klempner, D. *Advances in Urethane: Science & Technology*; CRC Press, 1992.
- (54) Macosko, C. W. *Rim: Fundamentals of Reaction Injection Molding*; Hanser Pub Inc, 1989.
- (55) Lagasse R. R. Domain Structure and Time-dependent Properties of a Crosslinked Urethane Elastomer. *Journal of Applied Polymer Science* **1977**, *21* (9), 2489–2503. <https://doi.org/10.1002/app.1977.070210917>.
- (56) Prisacariu, C.; Scortanu, E. Influence of Macrodiol on Phase Separation and Crystallization Processes in Hard-Phase Reinforced Polyurethane Elastomers Based on Isocyanates of Variable Conformational Mobility. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization* **2010**, *15* (5), 277–286. <https://doi.org/10.1080/1023666X.2010.493268>.
- (57) C. Hepburn. *Polyurethane Elastomers*; London, 1982.
- (58) Sung, C. S. P.; Schneider, N. S. Infrared Studies of Hydrogen Bonding in Toluene Diisocyanate Based Polyurethanes. *Macromolecules* **1975**, *8* (1), 68–73. <https://doi.org/10.1021/ma60043a015>.
- (59) Shibayama, K.; Kodama, M. Effects of Concentration of Urethane Linkage, Crosslinking Density, and Swelling upon the Viscoelastic Properties of Polyurethanes. *J. Polym. Sci. A-1 Polym. Chem.* **1966**, *4* (1), 83–108. <https://doi.org/10.1002/pol.1966.150040106>.
- (60) Lee, D.-K.; Tsai, H.-B.; Tsai, R.-S.; Chen, P. H. Preparation and Properties of Transparent Thermoplastic Segmented Polyurethanes Derived from Different Polyols. *Polym Eng Sci* **2007**, *47* (5), 695–701. <https://doi.org/10.1002/pen.20742>.
- (61) Desai, S.; Thakore, I. M.; Sarawade, B. D.; Devi, S. Effect of Polyols and Diisocyanates on Thermo-Mechanical and Morphological Properties of Polyurethanes. *European Polymer Journal* **2000**, *36*, 711–725.

- (62) Javni, I.; Petrović, Z. S.; Guo, A.; Fuller, R. Thermal Stability of Polyurethanes Based on Vegetable Oils. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *77* (8), 1723–1734. [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20000822\)77:8<1723::AID-APP9>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20000822)77:8<1723::AID-APP9>3.0.CO;2-K).
- (63) Kébir, N.; Campistron, I.; Laguerre, A.; Pilard, J.-F.; Bunel, C.; Couvercelle, J.-P. Use of New Hydroxytelechelic Cis-1,4-Polyisoprene (HTPI) in the Synthesis of Polyurethanes (PUs): Influence of Isocyanate and Chain Extender Nature and Their Equivalent Ratio on the Mechanical and Thermal Properties of PUs. *e-Polymers* **2006**, No. 48, 1–14.
- (64) Kim, H. D.; Huh, J. H.; Kim, E. Y.; Park, C. C. Comparison of Properties of Thermoplastic Polyurethane Elastomers with Two Different Soft Segments. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *69* (7), 1349–1355. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19980815\)69:7<1349::AID-APP10>3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19980815)69:7<1349::AID-APP10>3.0.CO;2-P).
- (65) Eceiza, A.; Larrañaga, M.; de la Caba, K.; Kortaberria, G.; Marieta, C.; Corcuera, M. A.; Mondragon, I. Structure–Property Relationships of Thermoplastic Polyurethane Elastomers Based on Polycarbonate Diols. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *108* (5), 3092–3103. <https://doi.org/10.1002/app.26553>.
- (66) Martin, D. J.; Meijs, G. F.; Renwick, G. M.; Gunatillake, P. A.; Mccarthy, S. J. Effect of Soft-Segment CH<sub>2</sub>/O Ratio on Morphology and Properties of a Series of Polyurethane Elastomers. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *60* (4), 557–571. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19960425\)60:4<557::AID-APP9>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19960425)60:4<557::AID-APP9>3.0.CO;2-N).
- (67) Kultys, A.; Rogulska, M.; Pikus, S. New Thermoplastic Segmented Polyurethanes with Hard Segments Derived from 4,4'-Diphenylmethane Diisocyanate and Methylenebis(1,4-Phenylene methylene thio)Dialcanols. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *123* (1), 331–346. <https://doi.org/10.1002/app.34102>.
- (68) Rokicki, G.; Parzuchowski, P. G. *4.12-ROP of Cyclic Carbonates and ROP of Macrocycles*. In: *Matyjaszewski, K., and Moller, M., Eds. Polymer Science: A Comprehensive Reference*; Elsevier, Amsterdam; 2012.
- (69) Rokicki, G. Aliphatic Cyclic Carbonates and Spiroorthocarbonates as Monomers. *Progress in Polymer Science* **2000**, *25* (2), 259–342. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(00\)00006-X](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(00)00006-X).
- (70) Einhorn, A. Ueber Die Carbonate Der Dioxybenzole. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1898**, *300* (2), 135–155. <https://doi.org/10.1002/jlac.18983000202>.
- (71) Bischoff, C. A.; von Hedenström, A. Ueber Aromatische Ester Der Kohlensäure Und Oxalsäure. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1902**, *35* (3), 3431–3437. <https://doi.org/10.1002/cber.190203503158>.
- (72) Carothers, W. H.; Natta, F. J. V. Studies on Polymerization and Ring Formation. III. Glycol Esters of Carbonic Acid. *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, *52* (1), 314–326. <https://doi.org/10.1021/ja01364a045>.
- (73) W. R. Peterson, U.S. Pat. 2,210,817 Assigned to E. I. Du Pont de Nemours & Co, 1940.
- (74) H. Schnell, L. Bottenbruch, and H. Krimm, Bel. Pat. 532,543 Assigned to Farbenfabriken Bayer AG., 1954.
- (75) Schnell, H. Polycarbonate, Eine Gruppe Neuartiger Thermoplastischer Kunststoffe. Herstellung Und Eigenschaften Aromatischer Polyester Der Kohlensäure. *Angewandte Chemie* **1956**, *68* (20), 633–640. <https://doi.org/10.1002/ange.19560682002>.
- (76) Fukuoka, S.; Tojo, M.; Hachiya, H.; Aminaka, M.; Hasegawa, K. Green and Sustainable Chemistry in Practice: Development and Industrialization of a Novel Process for

- Polycarbonate Production from CO<sub>2</sub> without Using Phosgene. *Polymer Journal* **2007**, 39 (2), 91–114. <https://doi.org/10.1295/polymj.PJ2006140>.
- (77) New Bio-based Engineering Plastic “DURABIO” | Products [https://www.m-chemical.co.jp/en/products/departments/mcc/sustainable/product/1201026\\_7964.html](https://www.m-chemical.co.jp/en/products/departments/mcc/sustainable/product/1201026_7964.html) (accessed Apr 9, 2018).
- (78) Flèche, G.; Huchette, M. Isosorbide. Preparation, Properties and Chemistry. *Starch/Stärke* **1986**, 38 (1), 26–30. <https://doi.org/10.1002/star.19860380107>.
- (79) Fletcher, H. G.; Goepf, R. M. Hexitol Anhydrides; 1,4,3,6-Dianhydro-L-Iditol and the Structures of Isomannide and Isosorbide. *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 939–941.
- (80) Roquette Launches ‘World’s Largest’ Isosorbide Production Unit. *Additives for Polymers* **2015**, 2015 (6), 8–9. [https://doi.org/10.1016/S0306-3747\(15\)30073-7](https://doi.org/10.1016/S0306-3747(15)30073-7).
- (81) Jasinska, L.; Koning, C. E. Waterborne Polyesters Partially Based on Renewable Resources. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2010**, 48 (24), 5907–5915. <https://doi.org/10.1002/pola.24402>.
- (82) Ristić, I. S.; Vukić, N.; Cakić, S.; Simendić, V.; Ristić, O.; Budinski-Simendić, J. Synthesis and Characterisation of Polyester Based on Isosorbide and Butanedioic Acid. *Journal of Polymers and the Environment* **2012**, 20 (2), 519–527. <https://doi.org/10.1007/s10924-012-0414-9>.
- (83) Sadler, J. M.; Toulan, F. R.; Nguyen, A.-P. T.; Kayea, R. V.; Ziaee, S.; Palmese, G. R.; La Scala, J. J. Isosorbide as the Structural Component of Bio-Based Unsaturated Polyesters for Use as Thermosetting Resins. *Carbohydrate Polymers* **2014**, 100, 97–106. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.04.036>.
- (84) Caouhar, A. A.; Loupy, A.; Bortolussi, M.; Blais, J.; Dubreucq, L.; Meddour, A. Synthesis and Characterization of New Polyamides Based on Diphenylaminoisosorbide. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2005**, 43 (24), 2480–2491. <https://doi.org/10.1002/pola.21116>.
- (85) Oprea, S.; Potolinca, V.-O.; Oprea, V. Synthesis and Properties of New Crosslinked Polyurethane Elastomers Based on Isosorbide. *European Polymer Journal* **2016**, 83, 161–172. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.08.020>.
- (86) Łukaszczyk, J.; Janicki, B.; Kaczmarek, M. Synthesis and Properties of Isosorbide Based Epoxy Resin. *European Polymer Journal* **2011**, 47 (8), 1601–1606. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2011.05.009>.
- (87) Hong, J.; Radojčić, D.; Ionescu, M.; Petrović, Z. S.; Eastwood, E. Advanced Materials from Corn: Isosorbide-Based Epoxy Resins. *Polym. Chem.* **2014**, 5 (18), 5360–5368. <https://doi.org/10.1039/C4PY00514G>.
- (88) Rose, M.; Palkovits, R. Isosorbide as a Renewable Platform Chemical for Versatile Applications-Quo Vadis? *ChemSusChem* **2012**, 5 (1), 167–176. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100580>.
- (89) Thiem, J.; Lüders, H. Synthesis and Properties of Polyurethanes Derived from Diaminodianhydroalditols. *Makromol. Chem.* **1986**, 187 (12), 2775–2785. <https://doi.org/10.1002/macp.1986.021871204>.
- (90) Thiem, J.; Bachmann, F. Synthesis and Properties of Polyamides Derived from Anhydro- and Dianhydroalditols. *Makromol. Chem.* **1991**, 192 (9), 2163–2182. <https://doi.org/10.1002/macp.1991.021920922>.
- (91) Wu, J.; Eduard, P.; Thiyagarajan, S.; van Haveren, J.; van Es, D. S.; Koning, C. E.; Lutz, M.; Fonseca Guerra, C. Isohexide Derivatives from Renewable Resources as Chiral

- Building Blocks. *ChemSusChem* **2011**, *4* (5), 599–603. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100076>.
- (92) Noordover, B. A. J.; Haveman, D.; Duchateau, R.; van Benthem, R. A. T. M.; Koning, C. E. Chemistry, Functionality, and Coating Performance of Biobased Copolycarbonates from 1,4:3,6-Dianhydrohexitols. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *121* (3), 1450–1463. <https://doi.org/10.1002/app.33660>.
- (93) N. Ignatov, V.; Tartari, V.; Carraro, C.; Pippa, R.; Nadali, G.; Berti, C.; Fiorini, M. New Catalysts for Bisphenol A Polycarbonate Melt Polymerisation, 2. Polymer Synthesis and Characterisation. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2001**, *202* (9), 1946–1949.
- (94) Pastusiak, M.; Dobrzynski, P.; Kaczmarczyk, B.; Kasperczyk, J. Polymerization Mechanism of Trimethylene Carbonate Carried out with Zinc(II) Acetylacetonate Monohydrate. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2011**, *49* (11), 2504–2512. <https://doi.org/10.1002/pola.24683>.
- (95) Eo, Y. S.; Rhee, H.-W.; Shin, S. Catalyst Screening for the Melt Polymerization of Isosorbide-Based Polycarbonate. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2016**, *37*, 42–46. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.03.007>.
- (96) Yokoe, M.; Aoi, K.; Okada, M. Biodegradable Polymers Based on Renewable Resources. VII. Novel Random and Alternating Copolycarbonates from 1,4:3,6-Dianhydrohexitols and Aliphatic Diols. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2003**, *41* (15), 2312–2321. <https://doi.org/10.1002/pola.10772>.
- (97) M. Fuji, M. Akita, T. Tanaka, E.P. Pat. 2,033,981 (B1) Assigned to Mitsubishi Chemical Corp., 2013.
- (98) Polycarbonate Diol-Containing Composition, Process for Producing the Same, and Polyurethane Formulated from a Polycarbonate Diol-Containing Composition. JP2013-18979.
- (99) Taherimehr, M.; Pescarmona, P. P. Green Polycarbonates Prepared by the Copolymerization of CO<sub>2</sub> with Epoxides. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131* (21), n/a-n/a. <https://doi.org/10.1002/app.41141>.
- (100) Brignou, P.; Priebe Gil, M.; Casagrande, O.; Carpentier, J.-F.; Guillaume, S. M. Polycarbonates Derived from Green Acids: Ring-Opening Polymerization of Seven-Membered Cyclic Carbonates. *Macromolecules* **2010**, *43* (19), 8007–8017. <https://doi.org/10.1021/ma1014098>.
- (101) Chan, J. M. W.; Zhang, X.; Brennan, M. K.; Sardon, H.; Engler, A. C.; Fox, C. H.; Frank, C. W.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L. Organocatalytic Ring-Opening Polymerization of Trimethylene Carbonate To Yield a Biodegradable Polycarbonate. *J. Chem. Educ.* **2015**, *92* (4), 708–713. <https://doi.org/10.1021/ed500595k>.
- (102) Mespouille, L.; Coulembier, O.; Kawalec, M.; Dove, A. P.; Dubois, P. Implementation of Metal-Free Ring-Opening Polymerization in the Preparation of Aliphatic Polycarbonate Materials. *Progress in Polymer Science* **2014**, *39* (6), 1144–1164. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.02.003>.
- (103) Haba, O.; Itakura, I.; Ueda, M.; Kuze, S. Synthesis of Polycarbonate from Dimethyl Carbonate and Bisphenol-a through a Non-Phosgene Process. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1999**, *37* (13), 2087–2093. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(19990701\)37:13<2087::AID-POLA23>3.0.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(19990701)37:13<2087::AID-POLA23>3.0.CO;2-5).
- (104) Lemieux, R. U.; McInnes, A. G. The Preferential Tosylation of the Endo-5-Hydroxyl Group of 1,4:3,6-Dianhydro-d-Glucitol. *Canadian Journal of chemistry* **1960**, *38*.

- (105) ASTM E 1899-02 Standard Test Method : Hydroxyl Number of Raw Polyols. ASTM Committee on Standards, 2009.
- (106) DIN 53240-2:2007-11 Stanrd Test Method : Method for Determination of the Hydroxyl Value of Polyols. DIN Commitee on Standards, November 2007.
- (107) ISO 2554:1997 Standart Test Method : Détermination de l'indice d'hydroxyle Des Résines de Polyesters Non Aturés. ISO Commitee on Standards, 1997.
- (108) H. J. Räder; W. Schrepp. MALDI-TOF Mass Spectrometry in the Analysis of Synthetic Polymers.Pdf. *Acta Polymer* **1998**, *49*, 272–293.
- (109) Michel W.F. Nielen. Maldi Time-of-Flight Mass Spectrometry of Synthetic Polymers. *Mass Spectrometry Reviews* **1999**, *18*, 309–344.
- (110) Harry J.A. Philipsen. Determination of Chemical Composition Distributions in Synthetic Polymers. *Journal of Chromatography A* **2004**, *1037*, 329–350.
- (111) Xulin Jiang; Peter J. Schoenmakers; Xianwen Lou; Vincent Lima; Joost L.J. van Dongen; José Brokken-Zijp. Separation and Characterization of Functional Poly(n-Butyl Acrylate) by Critical Liquid Chromatography. *Journal of Chromatography A* **2004**, *1055*, 123–133.
- (112) H.W. SIESLER. Fourier Transform Infrared (Ftir) Spectroscopy in Polymer Research. *Journal of Molecular Structure* **1980**, *59*, 15–37.
- (113) A. K. Bose; P. R. Srinivasan. NMR Spectral Studies. XII. Trichloroacetyl Isocyanate as an in Situ Derivatizing Reagent for Carbon-13 NMR Spectroscopy of Alcohols, Phenols, and Amines. *Tetrahedron* **1975**, *31*, 3025–3029.
- (114) Merina Rajan; Irina Cotiuga; Yunqian Ma; Francesco Picchioni; Uday S. Agarwal. Determination of Acid and Hydroxyl End-Groups in Endfunctionalized Polystyrenes Using 19F NMR. *e-Polymer* **2003**.
- (115) A. Spyros; D. S. Argyropoulos; R. H. Marchessault. A Study of Poly(Hydroxyalkanoate)s by Quantitative 31P NMR Spectroscopy: Molecular Weight and Chain Cleavage. *Macromolecules* **1997**, *30*, 327–329.
- (116) Almar Postma; Thomas P. Davis; A. Richard Donovan; Guoxin Li. A Simple Method for Determining Protic End-Groups of Synthetic Polymers by 1H NMR Spectroscopy. *Polymer* **47** **2006**, 1899–1911.
- (117) Abolghasem Moghimi; Ismail Omrani; Mohammad Reza Nabid; Mehrdad Mahmoodi. Quantification of Hydroxyl Group in Polymers Containing Trace Water by 19F NMR Spectroscopy. *European Polymer Journal* **2013**, *49*, 228–234.
- (118) A. Spyros. Quantitative Determination of the Distribution of Free Hydroxylic and Carboxylic Groups in Unsaturated Polyester and Alkyd Resins by 31P-NMR Spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, *83*, 1635–1642.
- (119) A. Spyros. Characterization of Unsaturated Polyester and Alkyd Resins Using One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, *88*, 1881–1888.
- (120) Kenwright, A. M.; Peace, S. K.; Richards, R. W.; Bunn, A.; MacDonald, W. A. End Group Modification in Poly(Ethylene Terephthalate). *Polymer* **1999**, *40* (8), 2035–2040. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00433-9](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00433-9).
- (121) G. Oertel. Polyurethane Handbook (2nd Ed.). *Acta Polym.* **1993**. <https://doi.org/10.1002/actp.1994.010450518>.
- (122) Kultys, A.; Rogulska, M.; Pikus, S.; Skrzypiec, K. The Synthesis and Characterization of New Thermoplastic Poly(Carbonate-Urethane) Elastomers Derived from HDI and

- Aliphatic–Aromatic Chain Extenders. *European Polymer Journal* **2009**, *45* (9), 2629–2643. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2009.06.003>.
- (123) Špírková, M.; Pavličević, J.; Strachota, A.; Poreba, R.; Bera, O.; Kaprálková, L.; Baldrian, J.; Šlouf, M.; Lazić, N.; Budinski-Simendić, J. Novel Polycarbonate-Based Polyurethane Elastomers: Composition–Property Relationship. *European Polymer Journal* **2011**, *47* (5), 959–972. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2011.01.001>.
- (124) Fernández d’Arlas, B.; Rueda, L.; de la Caba, K.; Mondragon, I.; Eceiza, A. Microdomain Composition and Properties Differences of Biodegradable Polyurethanes Based on MDI and HDI. *Polym Eng Sci* **2008**, *48* (3), 519–529. <https://doi.org/10.1002/pen.20983>.
- (125) V. Costa; A. Nohales; P. Felix; C. Guillem; D. Gutierrez; C. M. Gomez. Structure–Property Relationships of Polycarbonate Diol-Based Polyurethanes as a Function of Soft Segment Content and Molar Mass. *Journal of Applied Polymer Science* **2015**, 41704. <https://doi.org/10.1002/APP.41704>.
- (126) Halary, J.-L.; Lauprêtre, F. *Mécanique des matériaux polymères*; Humensis, 2015.
- (127) Kausch, H.-H. *Matériaux Polymères : Propriétés Mécaniques et Physiques*; Traité des matériaux; PPUR presses polytechniques, 2001.
- (128) Gourgues-Lorenzon, A.-F.; Haudun, J.-M. *Matériaux pour l’ingénieur*; TRANSVALOR; Ecole des Mines, 2010.
- (129) Petit, J.; Roire, J.; Valot, H. *Encyclopédie de La Peinture : Formuler, Fabriquer, Appliquer. Tome I*; Annik Chauvel, 1999.
- (130) Ochoa-Gómez, J. R.; Gil-Río, S.; Maestro-Madurga, B.; Gómez-Jiménez-Aberasturi, O.; Río-Pérez, F. Synthesis of Isosorbide Bis(Methyl Carbonate) by Transesterification of Isosorbide with Dimethyl Carbonate, and Evidence of Its Usefulness as a Monomer for Manufacturing Polycarbonates. *Arabian Journal of Chemistry* **2016**. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.09.017>.
- (131) Fuertes, P.; Ibert, M.; Josien, E.; Tundo, P.; Arico, F. Method for Preparing a Dialkyl Carbonate of Dianhydrohexitol. US Patent 8,339,601 B2, 2013.

## **Développement de réseaux polyuréthane à base d'oligocarbonates dihydroxytélechéliques partiellement biosourcés**

Des oligocarbonates dihydroxytélechéliques partiellement biosourcés ont été synthétisés par transcarbonatation en masse en faisant réagir l'isosorbide comme principal diol biosourcé et un diol aliphatique en tant que co-monomère avec du diphenylcarbonate en présence d'un catalyseur. Les oligomères ont été préparés en faisant varier le rapport des deux monomères diols. Les conditions de réaction ont été optimisées pour parvenir à une conversion totale en monomères tout en éliminant le phénol résiduel (sous-produit de la réaction). Les oligomères résultants portent des unités d'isosorbide à leurs deux extrémités de chaînes. La teneur en terminaisons hydroxyles a été déterminée par RMN-<sup>1</sup>H suivant une méthode de dérivation. Tous les oligocarbonates sont amorphes et leur T<sub>g</sub> augmente avec l'augmentation de la teneur en isosorbide et avec la rigidité du co-monomère diol. Ces oligocarbonates ont été utilisés pour développer des revêtements polyuréthane en ajoutant un polyisocyanate. Tous les revêtements obtenus sont transparents, brillants et présentent de très bonnes résistances aux solvants. Les propriétés thermiques, mécaniques et physico-chimiques des polyuréthanes dépendent à la fois de la structures de l'oligocarbonate et de celle du trimère d'isocyanate.

**Mots-clés:** oligocarbonate dihydroxytélechélique, isosorbide, biosourcé, polyuréthane, revêtements

---

## **Development of polyurethane network based on partially biosourced dihydroxytelechelic oligocarbonates**

Partially bio-based dihydroxytelechelic oligocarbonates were synthesized by melt transcarbonatation polymerization using isosorbide as the principal bio-sourced diol and an aliphatic diol as co-monomer with diphenyl carbonate in the presence of a catalyst. The oligomers were prepared by varying the ratio of the two diol monomers. The reaction conditions were optimized to reach full conversion whilst also removing any residual phenol (by-product of the reaction). The resulting oligomers bear isosorbide units at both extremities. The hydroxyl group content is further determined by <sup>1</sup>H-NMR according to a derivatization method. All the oligocarbonate diols were amorphous and their T<sub>g</sub> increases with increasing isosorbide content and rigidity of the co-monomer diol. These oligocarbonates were used to develop polyurethane coatings by adding a polyisocyanate. All the coatings obtained are transparent, glossy and have a very good solvents resistance. The thermal, mechanical and physicochemical properties of polyurethanes depend on the structures of the oligocarbonate and the polyisocyanate used.

**Keywords:** Dihydroxytelechelic oligocarbonate, isosorbide, biobased, polyurethane, coatings