

THÈSE

50376
1995
425

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE
LILLE

par

Jean-Louis LEMAIRE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

Spécialité : SPECTROCHIMIE, MOLÉCULES, RÉACTIVITÉ, SOLIDES.

Synthèse de polymères industriels pour décor à coller

Soutenue le 18 Mai 1995 devant le jury composé de :

Président	D. COUTURIER, Professeur, Université LILLE I
Rapporteurs	G. LHOMMET, Professeur, Université PARIS VI J-P. GUETTE, Professeur, C.N.A.M. PARIS
Membres	B. HASIAK, Maître de conférences, Université LILLE I F. WALLART, Professeur, D2RT Nord-Pas De Calais
Invité	F. DOURDIN, Société DOURDIN

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué conjointement au laboratoire de chimie organique et environnement de l'Université des Sciences et Technologies de Lille et au laboratoire de recherche et développement de la société DOURDIN.

Monsieur COUTURIER, professeur à LILLE I, a dirigé l'ensemble des travaux présentés dans ce mémoire. Je tiens à lui rendre hommage pour ses compétences scientifiques et sa grande disponibilité dans les moments cruciaux. Ses grandes qualités humaines ont été très réconfortantes.

Je remercie monsieur GUETTE, professeur au C.N.A.M. à Paris, et monsieur LHOMET, professeur à PARIS VI, qui malgré leurs nombreuses occupations, ont accepté de juger ce travail.

Monsieur HASIAK, maître de conférence à LILLE I, m'a fait le grand honneur de participer à ce jury, je lui en suis vivement reconnaissant.

Tous mes remerciements vont également à monsieur WALLART, professeur détaché à la D.R.R.T., qui a accepté mon invitation.

Ce travail n'aurait pas existé sans monsieur Franck DOURDIN, responsable du département recherche et développement de la société DOURDIN, je le remercie de sa confiance.

Enfin je ne saurais oublier monsieur ODENT, aujourd'hui retraité, qui a favorisé mon intégration au sein de la société DOURDIN, je lui exprime toute ma gratitude.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
1. PREMIÈRE PARTIE : SYNTHÈSE DU REVÊTEMENT POLYURÉTHANE.....	3
1.1 LES RÉACTIONS DE LA POLYADDITION.....	4
1.1.1 Généralités.....	4
1.1.2 Mécanisme de la réaction d'addition d'un composé a hydrogène mobile sur une fonction isocyanate	7
1.1.3 Relations structure-propriétés	8
1.1.4 Étude des isocyanates utilisés pour la synthèse de systèmes polyuréthanes.....	8
1.1.4.1 Choix du monomère polyisocyanate	8
1.1.4.2 Choix du partenaire hydroxylé.....	13
1.2 SYNTHÈSE DU PRÉPOLYMÈRE À FONCTIONS ISOCYANATES	16
1.2.1 Introduction.....	16
1.2.2 Choix des monomères.....	16
1.2.2.1 Cahier des charges du film reticulé	16
1.2.2.2 Contraintes de formulation	17
1.2.2.3 Synthèse des prépolymères isocyanates	17
1.2.2.4 Catalyse de la réaction.....	19
1.2.2.5 Influence du polyol.....	21
1.2.3 Interprétation	22
1.2.4 Conclusion concernant la synthèse du prépolymère isocyanate.....	23
1.2.5 Étude et caractérisation du prépolymère.....	24
1.2.5.1 Suivi de la synthèse par infra rouge.....	24
1.2.5.2 Analyse par RMN du proton ^1H et du carbone ^{13}C	26
1.2.5.3 Conclusion	29

1.3 LE PARTENAIRE HYDROXYLÉ. ÉTUDE DU MÉLANGE RÉACTIF.....	30
1.3.1 Choix du partenaire hydroxylé	30
1.3.2 Cinétique de la réaction alcool-isocyanate.....	32
1.3.3 Gélification des polyuréthanes	33
1.3.4 La catalyse de la réaction.....	34
1.3.4.1 Choix des catalyseurs	34
1.3.4.2 Toxicité	35
1.3.5 Résultats et discussions	36
1.3.5.1 Mesure du temps de gel.....	36
1.3.5.2 Comparaison des différents catalyseurs.....	39
1.3.5.3 Degré de conversion au point de gel.....	40
1.3.5.4 Exothermicité de la réaction	41
1.4 ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DU REVÊTEMENT POLYURÉTHANE	43
1.4.1 Les propriétés physico-chimiques	43
1.4.1.1 Absorption d'eau. Reprise d'humidité	43
1.4.1.2 Dégradation sous l'effet des U.V.A.....	45
1.4.1.3 Résistance aux solvants.....	47
1.4.2 Les propriétés mécaniques.....	47
1.4.2.1 Dureté du revêtement.....	48
1.4.2.2 La protection antigrauvillonnage	49
1.4.2.3 Résistance à l'usure et à l'abrasion	51
CONCLUSION DE LA PREMIÈRE PARTIE.....	53
1.5 ANNEXES 1	54
1.5.1 Techniques de caractérisation des monomères de synthèse du prépolymère.....	54
1.5.1.1 RMN du proton ^1H . Rappels bibliographiques.....	55
1.5.1.2 Aspect structural par RMN ^1H et infra rouge du partenaire hydroxylé.....	60
1.5.2 Conclusion.....	62

2. DEUXIÈME PARTIE : FORMULATION D'UN ADHÉSIF SENSIBLE À LA PRESSION.....	63
2.1 GÉNÉRALITÉS CONCERNANT L'ADHÉSION.....	65
2.1.1 Introduction.....	65
2.1.2 Théories de l'adhésion	65
2.1.2.1 Les interactions moléculaires à l'origine du phénomène de l'adhésion	66
2.1.2.2 Approche physique du phénomène de l'adhésion	68
2.1.3 Étude de l'assemblage par collage	74
2.1.4 Mesure de la tenue d'un assemblage collé	78
2.1.4.1 Les méthodes d'essais non destructifs	78
2.1.4.2 Essais destructifs	79
2.1.5 Conclusion.....	80
2.2 LES ADHÉSIFS SENSIBLES À LA PRESSION : DÉFINITION ET CARACTÉRISTIQUES	81
2.2.1 Introduction.....	81
2.2.2 Le tack ou collant superficiel	81
2.2.3 L'adhésion.....	83
2.2.3.1 Caractéristiques interfaciales	83
2.2.3.2 Mesure de l'adhésion par pelage.....	84
2.2.3.3 Épaisseur du joint de colle.....	86
2.2.4 La cohésion interne du joint de colle.....	86
2.2.5 La température de transition vitreuse	88
2.2.5.1 Définition.....	88
2.2.5.2 Propriétés viscoélastiques	89
2.2.5.3 Paramètres moléculaires affectant la valeur de Tg	90
2.3 SYNTHÈSE ET FORMULATION DE L'ADHÉSIF SENSIBLE À LA PRESSION.....	94
2.3.1 Introduction.....	94
2.3.2 Cahier des charges.....	94
2.3.2.1 Cahier des charges du film collé.....	94
2.3.2.2 Objectifs de la formulation.....	95

2.3.3 Synthèse des copolymères acryliques	96
2.3.3.1 Principe de la polymérisation radicalaire et choix des composants.....	96
2.3.3.2 Mode opératoire de la synthèse	100
2.3.3.3 Résultats et influence des paramètres de polymérisation.....	101
2.3.3.4 Résultats et validation du mode opératoire.....	104
2.3.4 Résultats expérimentaux en collage.....	106
2.3.4.1 Introduction	106
2.3.4.2 Résultats expérimentaux.....	107
2.3.5 Optimisation de la formulation	115
2.3.5.1 La réticulation des copolymères acryliques.....	115
2.3.5.2 L'adhésion sur supports non polaires.....	119
2.3.6 Évaluation des performances adhésives du film collé	122
2.3.6.1 Adhésion.....	123
2.3.6.2 Résistance aux produits chimiques	123
2.3.6.3 Résistance au choc thermique et à l'humidité.....	124
2.3.6.4 Résistance à la chaleur	125
2.3.6.5 Discussion.....	126
2.4 COMPARAISON DU POUVOIR ADHÉSIF ET CARACTÉRISATION DE QUATRE COPOLYMÈRES ACRYLIQUES	127
2.4.1 Comparaison des pouvoirs adhésifs. Résultats expérimentaux	127
2.4.2 Caractérisation des copolymères acryliques	128
2.4.2.1 Étude de l'adhésif 7	129
2.4.2.2 Étude des adhésifs 9 et T	132
CONCLUSION DE LA DEUXIÈME PARTIE.....	135
2.5 ANNEXES 2.....	136
2.5.1 Les mélanges de polymères.....	136
2.5.1.1 Les mélanges physiques	136
2.5.1.2 Les mélanges par voie chimique	137
2.5.2 Mécanisme de la polymérisation radicalaire.....	138
2.5.3 Cinétique de polymérisation	141

2.5.4 La copolymérisation statistique radicalaire.....	144
2.5.4.1 Cinétique de copolymérisation radicalaire	144
2.5.4.2 Cas des terpolymères.....	145
2.5.5 La réticulation des copolymères acryliques	146
2.5.5.1 Les ortho alkyles titanates	146
2.5.5.2 Les complexes de titane.....	148
2.5.5.3 Autres modes de réticulation	150
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	152
BIBLIOGRAPHIE	154

INTRODUCTION

Il y a quelques années la société DOURDIN, entreprise d'imprimerie, a décidé d'étendre ses activités à la production de motifs décoratifs pour l'industrie automobile. A cette fin, elle fabrique des films autoadhésifs qu'elle imprime et transforme dans ses ateliers.

Le film PVC fabriqué dans l'entreprise est sérigraphié, puis recouvert d'une couche transparente de polyuréthane qui ajoute un éclat particulier. L'ensemble est ensuite encollé sur la face intérieure à l'aide d'adhésifs acryliques.

Devant le succès rencontré, la société DOURDIN a souhaité industrialiser sa méthode. C'est alors qu'elle s'est heurté à des variations de qualité du polyuréthane et à celle des colles.

Pour l'accréditation dans ce segment très spécialisé du marché, les exigences à satisfaire sont particulièrement sévères. L'élément décoratif doit répondre à de nombreux critères et doit résister en particulier à :

- l'exposition pendant 500 heures au Weather-O-Meter, appareil conçu pour simuler le vieillissement en milieu extérieur, qui combine des cycles d'exposition au rayonnement ultraviolet et à l'obscurité en atmosphère humide en tenant compte des écarts de température,
- l'hydrolyse à la vapeur d'eau et à un cataplasme humide pendant 3 à 4 jours où l'aspect décoratif ne doit pas être altéré,
- la résistance contre le gravillonnage,
- les chocs thermiques de -30°C à $+70^{\circ}\text{C}$,
- le respect de l'adhésion après chaque test.

Pour que le développement du produit puisse être réalisé, il faut disposer de la maîtrise totale du procédé. Il n'est en effet pas concevable d'être à la merci des fournisseurs, d'autant que les caractéristiques des produits du marché ne répondent pas à toutes les exigences.

Il a été décidé que les résines polyuréthanes et les colles acryliques devaient, compte tenu de leur tonnage limité, être préparées sur site.

Après avoir réalisé une étude bibliographique et pris connaissance du cahier des charges des constructeurs automobiles, il a été décidé de mettre au point des revêtements polyuréthanes et des colles acryliques en collaboration de recherche CIFRE entre l'Université des Sciences et Technologies de Lille et la société DOURDIN.

La partie centrale du matériau composite en PVC sérigraphié présente toutes les garanties de performances mécaniques nécessaires. Il a été convenu de garder ce support et de nous intéresser conjointement à la couche de protection externe puis à la partie adhésive. Ces deux parties seront développées successivement.

1. PREMIÈRE PARTIE : SYNTHÈSE DU REVÊTEMENT POLYURÉTHANE

L'importance des polyuréthanes dans le monde actuel n'est plus à démontrer. Les principales applications sont liées au bâtiment (revêtements, peintures, isolation), à l'ameublement et à l'automobile (sièges, isolation). De plus, les matériaux polyuréthanes présentent de manière générale une bonne résistance à l'abrasion et à la rayure, qualités supplémentaires recherchées pour l'élaboration du nouveau produit.

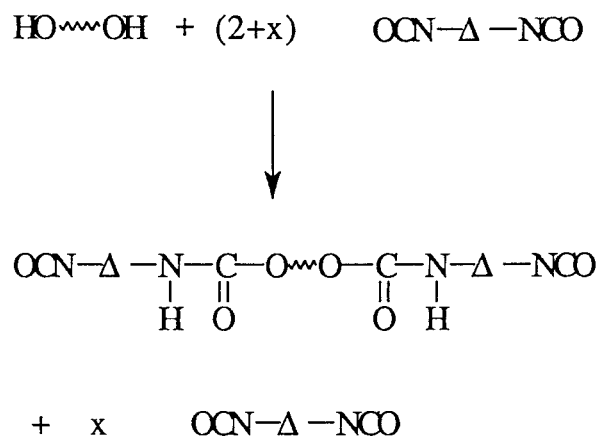
Nous devons concevoir un nouveau produit adapté aux besoins, qui puisse être préparé en toute sécurité par les employés de la société.

La première partie est consacrée aux généralités, à la synthèse et l'étude des propriétés des polymères qui composent le revêtement.

1.1 LES RÉACTIONS DE LA POLYADDITION

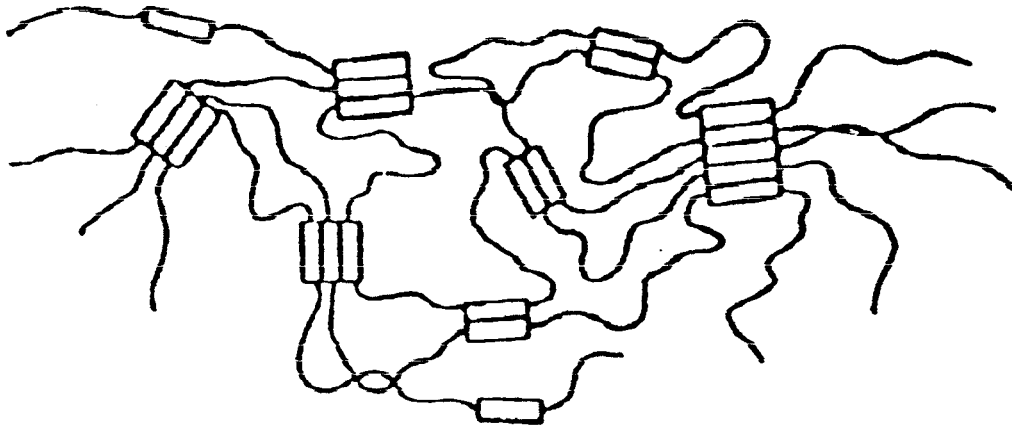
1.1.1 GÉNÉRALITÉS

Les polyuréthanes s'obtiennent par addition de dialcools sur des diisocyanates.



Le groupe uréthane forme des interactions solides avec les groupements uréthanes voisins grâce aux effets de cohésion dipôle-dipôle, cette propriété est intéressante car elle permet d'élaborer un matériau n'ayant pas une forte densité de noeuds de réticulation chimique.

L'édifice macromoléculaire est ainsi constitué de domaines de haute rigidité alternant avec des chaînons flexibles, ce qui explique les excellentes propriétés mécaniques des polyuréthanes.



- Les segments rigides influencent différemment la structure du matériau selon qu'ils forment ou non des domaines cristallins. La présence de zones cristallines engendre une perte de transparence du matériau et sont par conséquent à éviter.

De même, la structure de la séquence ne doit pas être altérée lors de l'exposition au rayonnement ultraviolet.

- La séquence souple influence directement le taux de reprise d'humidité et ne doit être sensible ni à l'hydrolyse ni au rayonnement ultraviolet

La vitesse de réaction est fonction de la nature de l'alcool. En effet, plus l'alcool est encombré par des groupements carbonés volumineux (groupements alkyles ou autres), plus la réaction est lente. On utilise donc industriellement des diols à fonctions primaires de préférence.

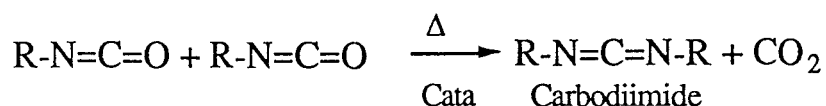
Dans l'élaboration de polyuréthanes, on rencontre plusieurs types de réactions. On souhaite limiter leur importance pour maîtriser plus facilement les propriétés recherchées, ou ne pas altérer les qualités du revêtement

RÉACTIONS SECONDAIRES

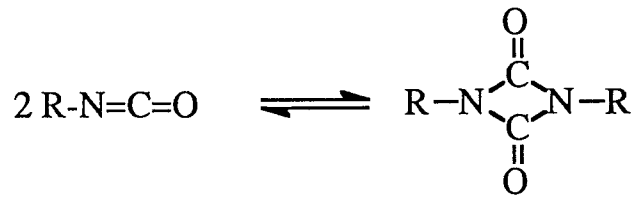
1) Réactions des fonctions isocyanates entre elles.

Lors d'une polyaddition, il faut éviter des températures trop élevées car les fonctions isocyanates peuvent réagir entre elles selon plusieurs réactions

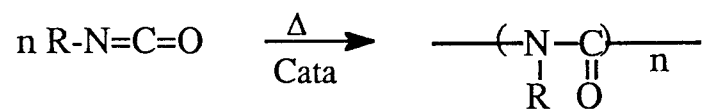
- Formation de carbodiimide



- Formation de dimères

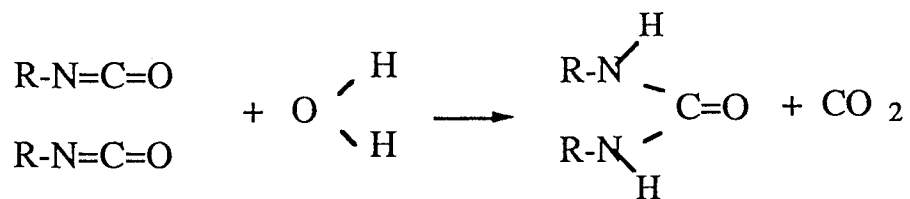


- Polymérisation

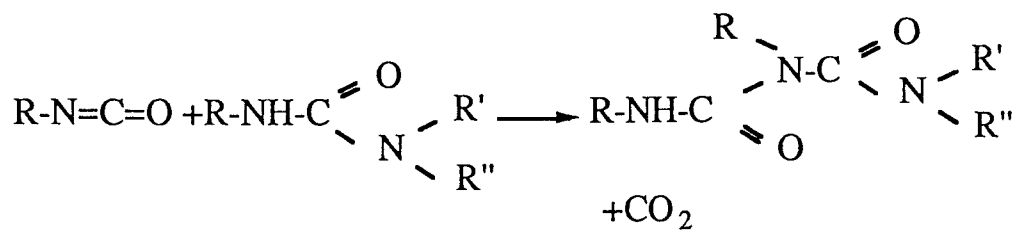


2) Réactions avec les composés à hydrogène mobile indésirables.

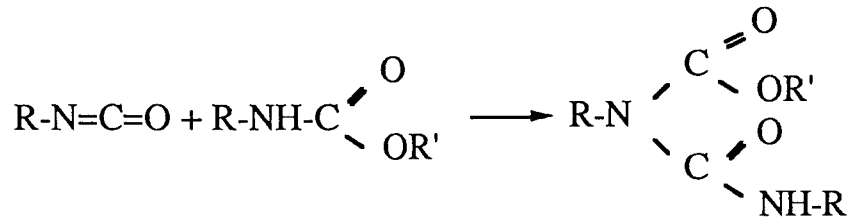
a) La réaction la plus gênante dans le cas présent se produit au contact de l'eau. La réaction est très rapide pour donner une uréine et du CO_2 .



b) Ces mêmes fonctions isocyanates réagissent avec les uréines pour donner des biurets substitués.

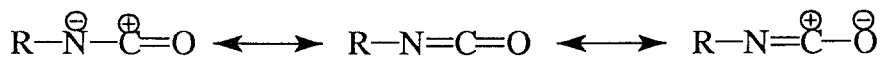


c) Les isocyanates réagissent à chaud avec les uréthanes formés pour donner des fonctions allophanates, ce qui constitue une réticulation structurale.



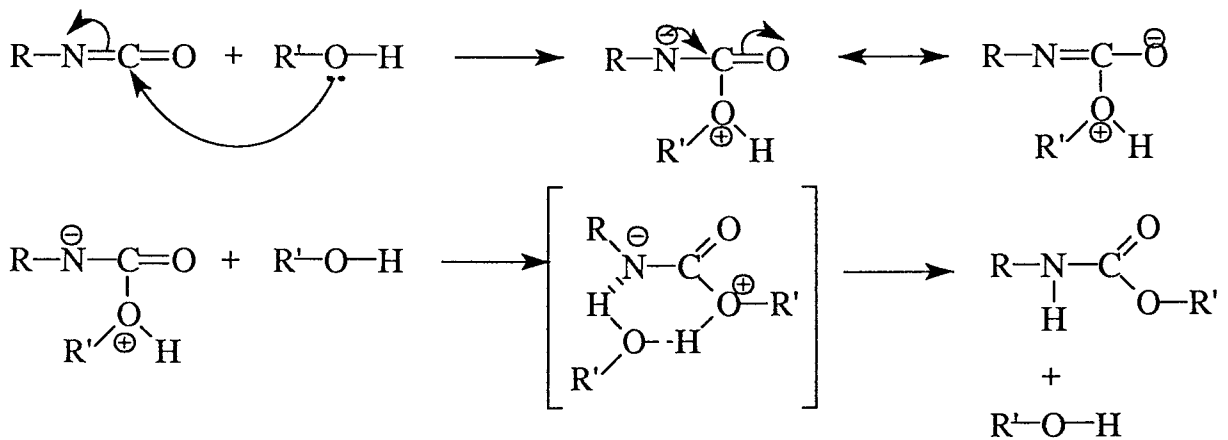
1.1.2 MÉCANISME DE LA RÉACTION D'ADDITION D'UN COMPOSÉ A HYDROGÈNE MOBILE SUR UNE FONCTION ISOCYANATE

La répartition des charges au sein du groupe NCO peut être représentée par les formes mésomères suivantes



Les atomes N et O, voisins du C, procurent à celui-ci un caractère accepteur très puissant. Toutefois des mesures de moments dipolaires ont montré que l'atome d'azote est le plus négatif. En conséquence, la forme mésomère à atome d'azote négatif sera prépondérante.

Mécanisme de la réaction



1.1.3 RELATIONS STRUCTURE-PROPRIÉTÉS

Les systèmes polyuréthanes sont souvent constitués de trois types de réactifs : un macrodiol, un diisocyanate et un extenseur de chaînes (diol de faible masse moléculaire). Pour un réseau réticulé chimiquement, l'un au moins des réactifs aura une fonctionnalité supérieure à deux.

L'introduction limitée de noeuds de réticulation est réalisée afin d'éviter la chute des propriétés mécaniques du matériau à haute température (phénomène très connu pour les polyuréthanes thermoplastiques qui, pour ces raisons, sont rares). La réticulation chimique peut être obtenue en choisissant soit un isocyanate tri fonctionnel, soit un polyol avec une fonctionnalité supérieure à deux.

Il faut toutefois noter que l'introduction de noeuds de réticulation peut changer complètement la morphologie des polyuréthanes.

Il a été montré que l'incorporation d'un triol à la place d'un extenseur de chaînes diol permet l'obtention d'un module caoutchoutique stable sur une large gamme de températures mais provoque également une moins bonne association dipolaire des segments rigides uréthanes. On peut ainsi obtenir des systèmes polyuréthanes monophasés.[1,2]

La variation des propriétés mécaniques peut être attribuée à :

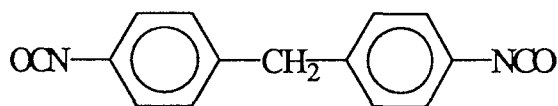
- la densité de réticulation,
- la variation de structure chimique.[3]

1.1.4 ÉTUDE DES ISOCYANATES UTILISÉS POUR LA SYNTHÈSE DE SYSTÈMES POLYURÉTHANES

1.1.4.1 CHOIX DU MONOMÈRE POLYISOCYANATE

La majeure partie des élastomères de polyuréthane est préparée à partir du 4-4'-diphénylméthane diisocyanate appelé MDI, commercialisé en deux qualités

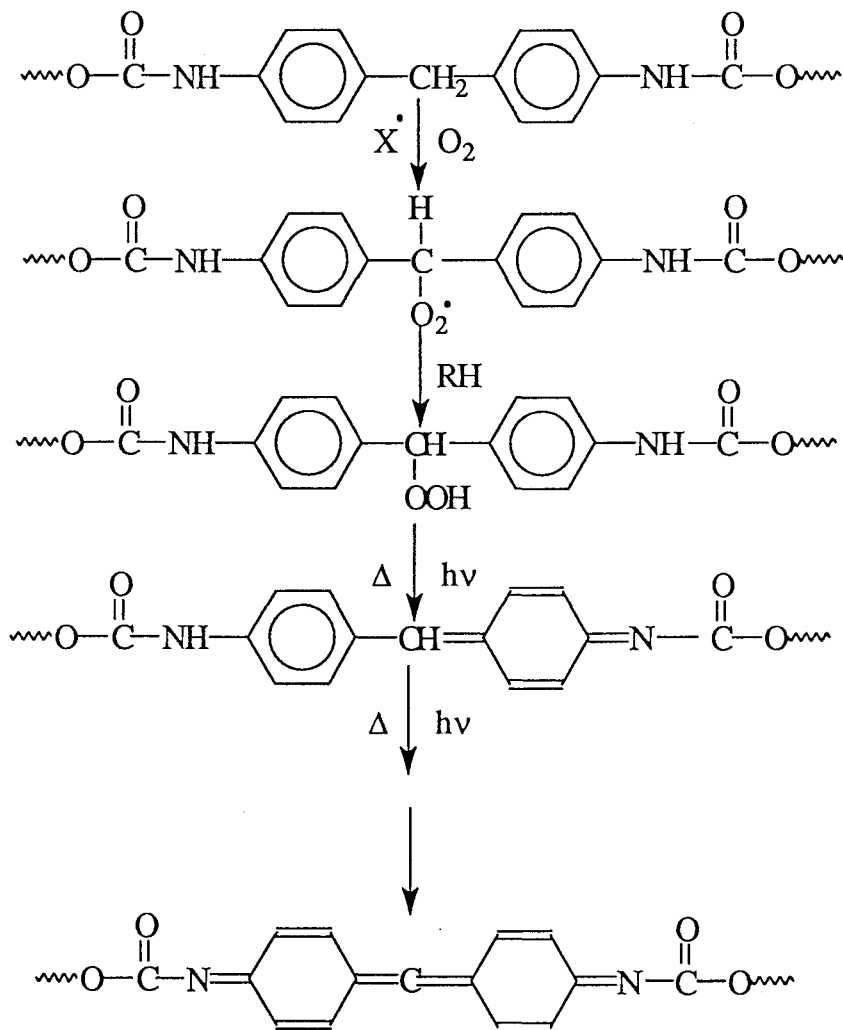
- le MDI pur est un produit cristallisé



- le MDI brut est un liquide brun contenant des homologues supérieurs du MDI. Sa fonctionnalité moyenne est légèrement supérieure à 2

Il s'avère que les isocyanates aromatiques jaunissent très facilement à la lumière solaire.

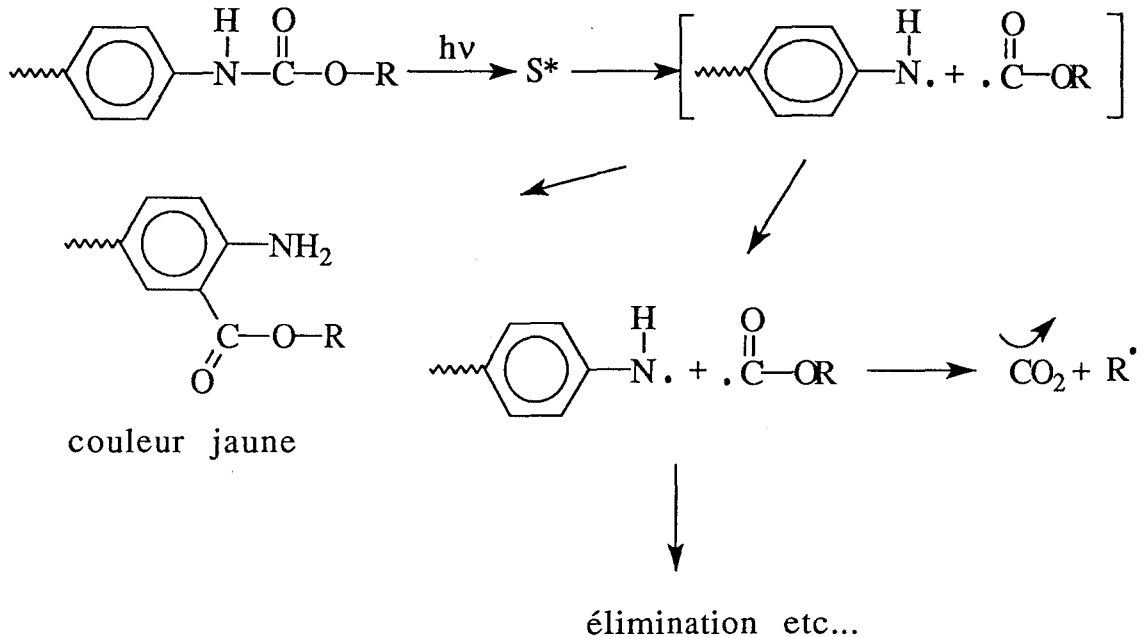
- Ce phénomène est attribué à la photo oxydation du pont méthylène situé entre les 2 noyaux benzéniques, suivie d'une décomposition [4]. Il est admis qu'il y a formation d'hydroperoxydes avec l'oxygène. Les quinone-imides, qui en résultent, donnent lieu à une réaction d'addition avec les atomes d'hydrogène actifs des groupements uréthanes, ce qui peut continuer le processus de coloration [5]



Leur formation est observée au tout début du processus en spectroscopie ultraviolette, par la diminution d'intensité de l'absorption du noyau aromatique (245 nm) et l'apparition de nouvelles bandes d'absorption à 270 et 310 nm [6].

- Un autre phénomène : la photolyse directe qui a lieu sur les liaisons uréthanes mène à des produits de type photo Fries. La réticulation a lieu par le biais d'un radical libre intermédiaire (S*)

S* est un état singulet excité [7,8] :



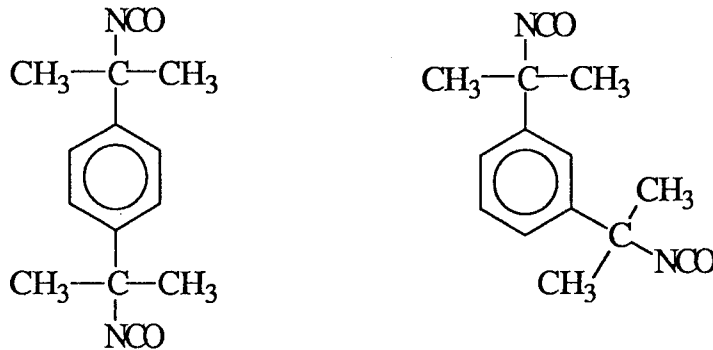
Les polyuréthanes aliphatiques ne possèdent pas de sites favorables aux attaques radicalaires et ne se colorent que très légèrement au cours du vieillissement.

- Les traces de peroxydes contenues dans les polyéthers peuvent provoquer de fortes colorations du système polyuréthane aromatique. Ce phénomène n'a pas lieu avec les isocyanates aliphatiques ou cycloaliphatiques du fait de leur faible absorption des rayons UV et à leur excellente tenue à l'hydrolyse [9].

Leur excellente stabilité à la lumière est due à leur structure chimique qui ne donne pas, par photolyse, des structures conjuguées.

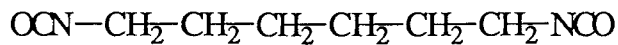
Il faut également signaler que certains composés comportant un noyau benzénique, et dont la fonction isocyanate n'est pas conjuguée avec le noyau aromatique, ont une excellente stabilité à la lumière [10].

Le principal monomère à noyau aromatique non conjugué est le tétraméthylxylène diisocyanate (TMXDI) para ou méta



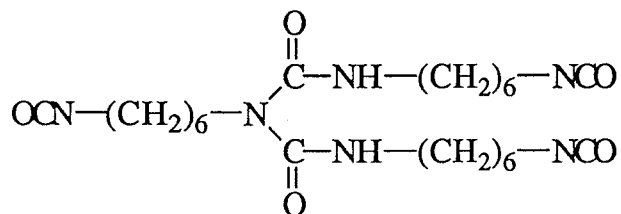
L'importance commerciale des monomères isocyanates aliphatiques et cycloaliphatiques est limitée, en effet ceux-ci n'occupent que 2% du marché des polyuréthanes. Les principaux monomères sont

- l'hexaméthylène diisocyanate 1,6 (HDI)

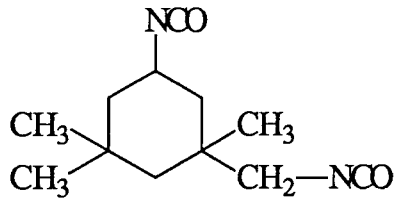


On doit éliminer les isocyanates trop volatils car les vapeurs irritent les voies respiratoires et sont donc considérés comme toxiques selon les dispositions en vigueur en matière d'hygiène industrielle.

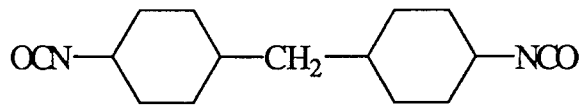
Il est à noter que pour ces raisons de toxicité le HDI est également commercialisé sous forme d'un biuret, dont la tension de vapeur est plus basse mais de fonctionnalité égale à 3, ayant pour formule :



- l'isophorone diisocyanate (IPDI)



- le 4,4' dicyclohexyl méthane diisocyanate ou 4,4' diphényle méthane diisocyanate hydrogéné (H₁₂MDI)



Desmodur W commercialisé par Bayer

Le Desmodur W s'avère être le monomère di fonctionnel tout indiqué pour atteindre notre objectif car :

- c'est un diisocyanate cycloaliphatique dont la structure dicyclohexylméthane est particulièrement hydrophobe,

- dans sa forme technique pure c'est un liquide incolore, ne jaunissant pas et de très faible viscosité,

- par sa faible toxicité, sa tension de vapeur est plus basse que celle du MDI, il s'agit d'un polyisocyanate parmi les moins toxiques.

Il est essentiellement utilisé pour la préparation des peintures très stables à la lumière.

Remarque :

Sur le plan de la réactivité chimique les groupements isocyanates aliphatiques sont généralement nettement moins réactifs que les isocyanates aromatiques.

Il a été montré que le H₁₂MDI est un mélange de stéréo isomères dont les groupements isocyanates sont différemment orientés (cis-cis, cis-trans et trans-trans), ceux-ci présentent des réactivités différentes.

Le système catalytique aura donc une importance prépondérante dans cette étude.[11,12]

1.1.4.2 CHOIX DU PARTENAIRE HYDROXYLÉ

Le partenaire hydroxylé doit constituer l'élément souple du polymère polyuréthane. Il peut être mono composant ou poly composant et peut appartenir à des familles chimiques différentes.

Il est nécessaire de disposer comme partenaire de réaction des molécules polyhydroxylées contenant au moins deux groupements hydroxyles par molécule.

Deux types de polyols sont couramment utilisés dans la chimie des polyuréthanes

1.1.4.2.1 LES POLYESTERS HYDROXYLÉS

Ces composés sont obtenus par polycondensation de polyacides avec des diols ou des polyols. Les principales méthodes de synthèses pour l'obtention des ces polyesters sont l'estérification des diacides et diols, la polycondensation d'acides hydroxylés ou la polymérisation des lactones.

Les principaux diacides utilisés sont l'acide adipique et l'acide phtalique.

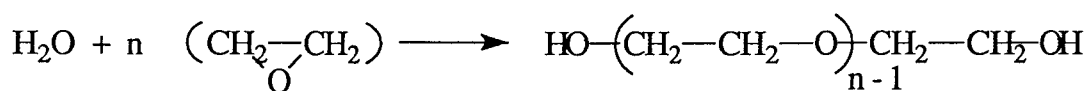
Les diols sont l'éthylène glycol, le 1,4-butane diol ou ses isomères.

La tendance à l'hydrolyse des polyesters présente un sérieux inconvénient pour l'utilisation dans les conditions sévères d'humidité qui nous sont fixées.

1.1.4.2.2 LES POLYÉTHERS HYDROXYLÉS

Ils sont obtenus par polymérisation d'époxydes, principalement d'oxyde d'éthylène ou de propylène avec un amorceur:

- l'eau pour l'obtention de glycols,
- des polyols pour une fonctionnalité supérieure à 2



Le principal avantage des polyéthers sur les polyesters vient de leur excellente tenue à l'hydrolyse explicable par leur structure avec des liaisons éthers non hydrolysables.

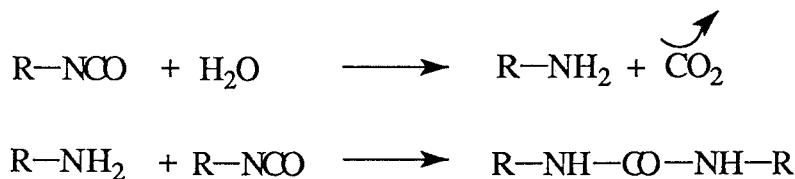
La plus faible viscosité de ces produits présente un intérêt au cours de leur mise en oeuvre. En effet, pour éviter les rejets, ces élastomères doivent être mis en oeuvre sans solvant.

1.1.4.3 CHOIX DU MODE DE POLYMÉRISATION

On distingue trois groupes de système polyuréthane :

1.1.4.3.1 LES POLYURÉTHANES MONOCOMPOSANTS

Ce système polyuréthane est basé sur une réaction de durcissement avec l'humidité de l'air basée sur le schéma suivant

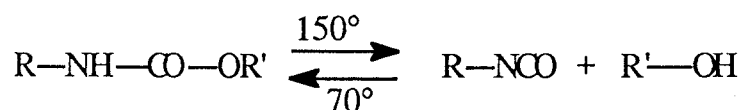


Les liaisons urées confèrent des propriétés remarquables au matériau qui présente d'excellentes performances mécaniques.

Toutefois, ce procédé n'est pas retenu dans cette étude car les polyuréthanes monocomposants ne peuvent être appliqués en fortes épaisseurs. En effet, pris dans la masse, le CO₂ dégagé par la réaction ne peut s'extraire entièrement d'où apparition de bulles de CO₂ dégradant l'aspect décoratif.

1.1.4.3.2 LES POLYISOCYANATES BLOQUÉS

L'obtention de ces produits est basée sur l'équilibre thermique de la réaction de formation de la liaison uréthane de certains composés suivant le schéma



Plusieurs composés sont utilisés pour la protection réversible des groupements isocyanates :

- le plus couramment utilisé jusqu'à présent est le blocage au phénol, avec des phényluréthanes qui se débloquent vers 150°C. Récemment, on a montré qu'avec un alkylphénol, le déblocage intervient dès 80°C [13],

- la méthyléthyl cétoxime présente l'avantage de réagir à froid sur l'isocyanate en dégageant légèrement de la chaleur. La déprotection a lieu vers 130°C.

Avec les isocyanates aliphatiques (peu réactifs), le déblocage a lieu à des températures supérieures à 180°C.

Ces trop hautes températures d'utilisation et l'élimination plus ou moins efficace des agents de blocage, écartent l'utilisation de ces produits car le PVC ne supporte pas des chauffages importants sans déformation.

1.1.4.3.3 LES POLYURÉTHANES BI-COMPOSANTS

Le durcissement de ces polyuréthanes est basé sur la réaction d'une fonction isocyanate et d'une fonction alcool.

On prépare d'abord un prépolymère à terminaisons NCO, puis on mélange ce prépolymère avec l'extenseur de chaînes qui est un triol ou un diol voire un mélange des deux.

On peut ainsi réguler les répartitions monomériques tout au long de la synthèse, le taux de conversion de la polymérisation est élevé et c'est ce qui incite à étudier dans le chapitre suivant la synthèse d'un tel système qui permet de disposer de deux réservoirs à mélanger au moment de l'utilisation.

1.1.4.3.4 CONCLUSION

La synthèse d'un revêtement polyuréthane à partir d'un système à deux composants présente l'avantage d'effectuer une polymérisation en masse. De cette manière on obtient un bon rendement et surtout, elle permet une absence totale de liquides inflammables et toxiques durant la synthèse. La réaction en masse est difficile à contrôler de telle manière qu'on obtient des polymères avec des masses moléculaires très dispersées, mais ceci n'est pas rédhibitoire pour notre utilisation. De plus la stabilité au stockage des deux composants est excellente.

1.2 SYNTHÈSE DU PRÉPOLYMÈRE À FONCTIONS ISOCYANATES

1.2.1 INTRODUCTION

Le respect du cahier des charges correspondant au produit fini est indispensable. Il faut tenir compte du fait que chaque composant doit avoir des caractéristiques bien définies.

- Les réactifs doivent pouvoir être manipulés et mis en oeuvre par du personnel non spécialisé.

- les mélanges doivent posséder une viscosité acceptable pour pouvoir être utilisé sur la machine de coulée,

- les composants doivent être facilement miscibles.

Afin de cerner le problème dans sa globalité, il est nécessaire de passer en revue les contraintes du cahier des charges imposé en tenant compte des contraintes liées à la chimie des différents réactifs.

1.2.2 CHOIX DES MONOMÈRES

Pour satisfaire les exigences techniques, il faut tenir compte des contraintes suivantes.

1.2.2.1 CAHIER DES CHARGES DU FILM RETICULÉ

Après réticulation, le film est testé selon le cahier des charges imposé par les constructeurs automobiles dont les points essentiels sont les suivants :

a) le film réticulé doit être stable pendant 1000 heures d'exposition au rayonnement UV du Weather-O-Meter. Cette contrainte nous a imposé le choix du 4-4'-dicyclohexylméthane diisocyanate.

b) tenue à l'humidité. De ce critère dépendait essentiellement le choix du partenaire hydroxylé ainsi que celui de l'extenseur de chaînes. Un polyol polyéther non hydrolysable est tout indiqué.

c) la résistance aux chocs causés par le gravillonnage des automobiles ainsi que la résistance à l'abrasion. C'est le système bi-composant qui a été considéré comme le meilleur pour cette clause du cahier des charges.

d) la résistance aux agents chimiques.

e) la tenue à la perméabilité à la vapeur d'eau et au brouillard salin. La densité de réticulation du produit fini devra être adaptée pour respecter ces impératifs.

1.2.2.2 CONTRAINTES DE FORMULATION

Les produits utilisés se trouvent sous la forme de deux composants, l'un à fonction terminale isocyanate, l'autre à fonction hydroxyle tels que :

- le nombre de fonctions NCO doit correspondre au nombre de fonctions OH,
- les deux constituants doivent avoir une faible viscosité et leurs viscosités relatives être très voisines pour avoir une bonne homogénéisation lors du mélange et du coulage,
- le taux d'isocyanate libre doit être le plus bas possible afin de réduire au maximum la toxicité du prépolymère et de faciliter leur manipulation;
- les deux constituants doivent être stockés sans inconvénient.

Le prépolymère isocyanate ne doit pas cristalliser au dessus d'une température de -20°C température de stockage en hiver

- le choix du système catalytique doit constituer un bon compromis permettant une durée de vie en pot (ou "pot life"), la plus longue possible et un durcissement le plus rapide possible.

1.2.2.3 SYNTHÈSE DES PRÉPOLYMÈRES ISOCYANATES

1.2.2.3.1 PRÉSENTATION DES RÉACTIFS

Les macrodiols utilisés sont des polyéthers diols.

Les principaux polyéthers sont principalement des dérivés de l'oxyde d'éthylène, de l'oxyde de propylène et du tétrahydrofurane.

Les poly THF sont des solides cireux blancs qui doivent être chauffés avant manipulation de manière à les liquéfier. Cette manipulation est très contraignante d'un point de vue industriel.

En fait, seuls les polypropylène glycols présentent un intérêt certain car :

- ils sont liquides ou moyennement visqueux. De plus ils ne présentent pas de coloration marquée,

- ce sont des dérivés méthylés des polyéthylène glycols, et du fait du groupement CH₃, ces molécules présentent un caractère moins hydrophile, ce qui rend leur utilisation beaucoup plus attrayante.

Il faut aussi noter que les polyéthers à base de d'oxyde d'éthylène sont plus réactifs (alcools primaires) mais sont aussi plus facilement hydrolysables que ceux dérivés d'oxyde de propylène.

Les polypropylène glycols utilisés sont commercialisés par la société DOW et sont décrits dans le tableau suivant. Ils sont caractérisés par leur masse molaire moyenne en nombre Mn et leur indice d'hydroxyle qui correspond à la masse d'hydroxyde de potassium nécessaire pour neutraliser l'excès d'acide phtalique (par exemple) après activation des fonctions pour un gramme de polyéther.

D'un point de vue pratique, ce nombre d'hydroxyle permet d'avoir accès au nombre de fonctions hydroxyles par kilogramme de produit

$$E = (56,1/I_{OH}) * 1000$$

E est le nombre équivalent d'hydroxyle par kilogramme de produit,

I_{OH} est l'indice d'hydroxyle en mg.g⁻¹

On accède à la masse moyenne en nombre par :

$$M_n = (56,1/I_{OH}) * 1000 * f = E * f$$

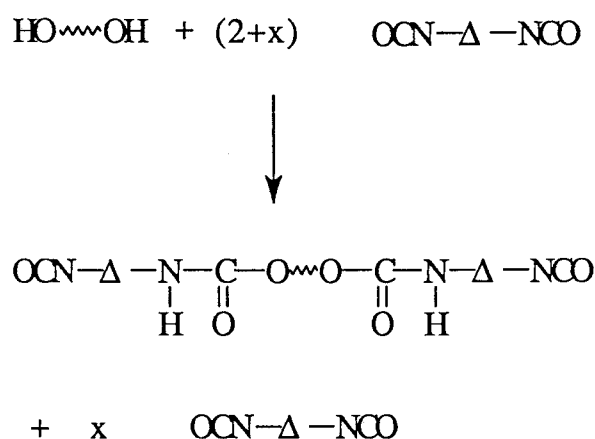
où f est le nombre de fonctions chimiquement actives pour la réaction considérée.

Dénomination	fonctionnalité f	Indice OH en mg.g ⁻¹	Mn en g.mol ⁻¹ calculée
PPG 400	2	264	425
PPG 1000	2	93,5	1200
PPG 2000	2	56	2000
PPG 4000	2	28	4000

1.2.2.3.2 MODE OPÉRATOIRE DE LA SYNTHÈSE DU PRÉPOLYMÈRE

Les mélanges réactifs sont constitués de deux monomères : le macrodiol (polypropylène glycol) et le diisocyanate. Le procédé industriel consiste à fabriquer le prépolymère de la manière la plus fiable, rapide et simple possible pour des raisons évidentes d'économie, de productivité et de sécurité du travail.

La polyaddition du prépolymère isocyanate peut être décrite de la manière suivante :



Lors de la synthèse, des réactions secondaires peuvent se produire conduisant à plusieurs types de fonctions. Celles ci peuvent jouer un rôle important dans la modification des propriétés physiques et chimiques du produit. Toutes les réactions parasites sont difficiles à éviter, ce qui nécessite d'avoir un mode opératoire très contrôlé pour obtenir des réactifs avec une bonne reproductibilité au cours des différentes synthèses.

La synthèse du prépolymère est réalisée dans un réacteur en verre de 1 litre pour une charge de produit d'environ 600g, muni d'une agitation, d'une prise de température, d'une ampoule à brome pour l'introduction d'un des réactifs et d'un réfrigérant, l'isocyanate et un catalyseur sont ajoutés.

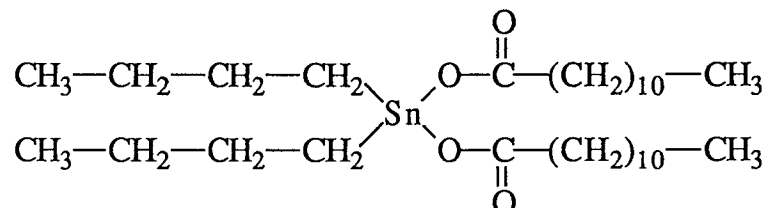
Le tout est agité et chauffé sous un vide partiel de 760 mmHg à 60°C. Le polyol est alors ajouté en 1/2 heure et à débit constant puis on laisse monter la température jusque 80°C pendant 4 heures jusqu'à l'obtention de l'indice isocyanate désiré.

1.2.2.4 CATALYSE DE LA RÉACTION

La catalyse de la réaction d'addition isocyanate-alcool a fait l'objet de travaux ayant pour objectif de mettre en évidence des catalyseurs spécifiques qui favorisent la réaction de l'isocyanate avec l'alcool au détriment des réactions secondaires, notamment la réaction de l'isocyanate avec l'eau [14,15].

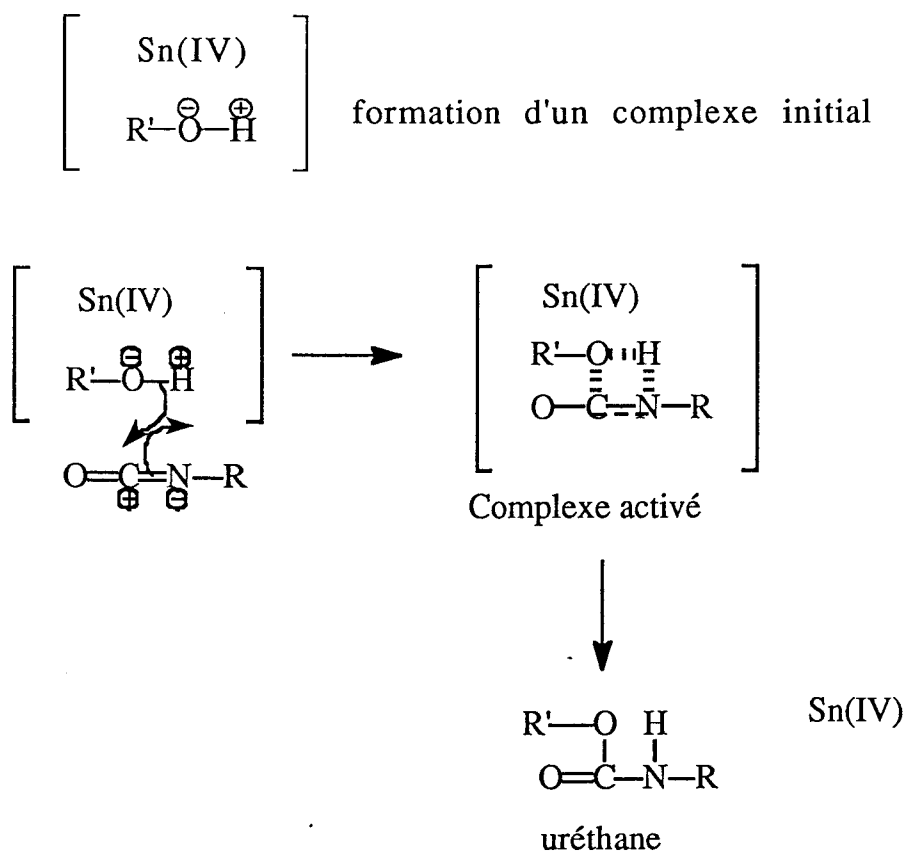
Ces études ont montré que des catalyseurs tels que le dibutyle dilaurate d'étain (DBTDL) étaient très efficaces notamment lorsque l'on se trouve en présence d'alcool secondaire et d'eau. Le DBTDL permet d'augmenter la sélectivité du Desmodur W sur l'alcool.

Formule du catalyseur :



Il se forme un complexe entre l'organométallique et l'alcool. Son rôle est d'accroître le moment dipolaire de l'alcool et d'augmenter la distance interatomique O-H de façon à la rapprocher de la distance de la liaison C=N pour favoriser la réaction avec l'isocyanate.

Mécanisme réactionnel proposé :



Le DBTDL catalyse très efficacement l'addition de l'alcool sur l'isocyanate. Il convient donc de le doser en très faible quantité tant la réactivité relative est accrue (60000 fois environ). La concentration nécessaire sera de l'ordre de 5 ppm dans la préparation du prépolymère

diisocyanate, de même elle est suffisante pour maintenir la réactivité du prépolymère sans altérer la durée de stockage.

1.2.2.5 INFLUENCE DU POLYOL

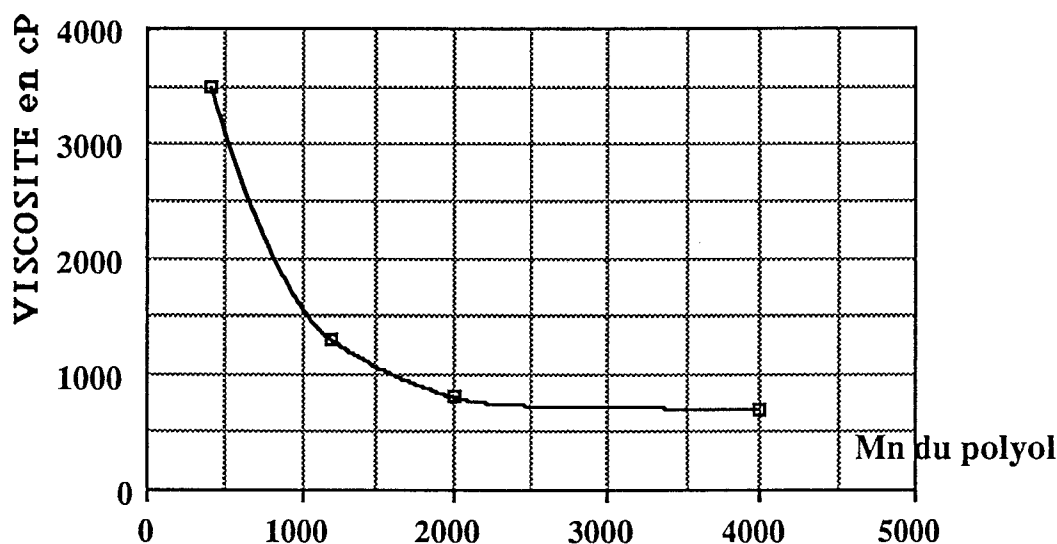
Ce paragraphe traite de l'influence de la masse moléculaire du polyol sur, notamment, la viscosité de l'oligomère synthétisé. Les autres influences seront examinées au chapitre 1.2.3.

Ne disposant pas de données de la littérature, plusieurs prépolymères tests ont été synthétisés avec le Desmodur W et un indice NCO fixé.

L'indice NCO est fixé à 4 équivalents.kg⁻¹ de prépolymère

Les mesures de viscosité ont été réalisées à 20°C à l'aide d'un viscosimètre BROOKFIELD RVT. Les produits synthétisés sont des fluides Newtoniens, la vitesse choisie est celle qui permet la meilleure précision sur la mesure avec le coefficient multiplicateur le plus faible possible.

"Influence de la masse moléculaire du polyol"



La courbe viscosité = f(Mn Polyol) nous indique très clairement que pour une même série de polyéthers, plus la masse moléculaire du polyol est grande, plus la viscosité du prépolymère est basse. Ce résultat est très intéressant car nous nous étions fixé comme objectif une viscosité minimale pour le prépolymère diisocyanate. Cette étude libère donc une variable supplémentaire, le partenaire hydroxylé du diisocyanate sera un polypropylène glycol de masse moléculaire égale à 4000 g.mol⁻¹.

1.2.3 INTERPRÉTATION

A indice NCO constant, lorsqu'on augmente la masse moléculaire du polyol on diminue la densité de liaisons uréthanes donc la cohésion, ce qui explique que le prépolymère soit de viscosité plus faible.

INFLUENCE DU TAUX D'ISOCYANATE

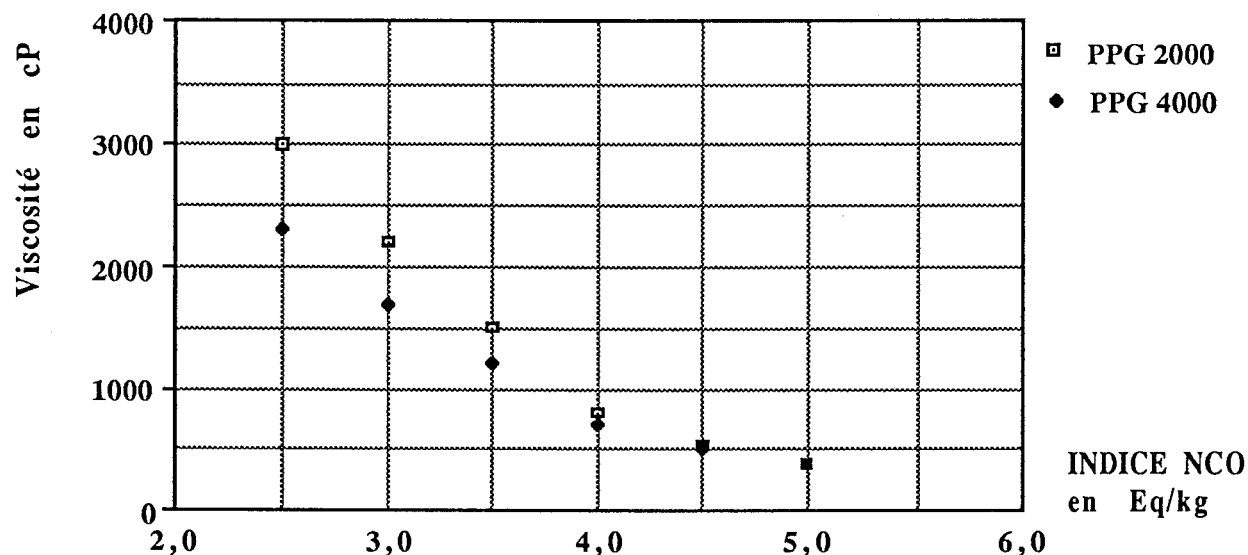
Le but essentiel de la synthèse du prépolymère est la réduction de la réactivité de l'isocyanate mais surtout de la volatilité. Pour cela, il est nécessaire de formuler un prépolymère à taux d'isocyanate le plus bas possible.

D'autre part, pour mieux contrôler la structure, nous nous sommes attachés, dans notre mode opératoire, à ne pas favoriser la formation d'allophanates. Avec un rapport NCO/OH > 2, il reste du Desmodur W libre dans ce prépolymère.

Le Desmodur W cristallise dans un intervalle de température de 19-21°C (dû à la présence de l'isomère trans-trans), les oligomères doivent être en quantité suffisante afin d'éviter un arrangement régulier des chaînes et d'empêcher les forces de cohésion intermoléculaires des molécules de H₁₂MDI d'intervenir. Les substituants latéraux CH₃ portés par le partenaire hydroxylé et les différentes conformations des groupements cyclohexyles contrarient fortement la stéréo régularité du prépolymère. Le produit ainsi obtenu n'aura que des zones amorphes sans présence de zones cristallines. On favorise ainsi une structure monophasique.

Nous avons suivi l'évolution de la viscosité = f(indice NCO) en observant la formation ou non de cristaux de Desmodur W.

"évolution de la viscosité en fonction de l'indice d'isocyanate"



1.2.4 CONCLUSION CONCERNANT LA SYNTHÈSE DU PRÉPOLYMÈRE ISOCYANATE

L'examen des propriétés des différents monomères isocyanates nous a conduit à choisir un isocyanate cycloaliphatique quelque peu usité dans la chimie des peintures.

Le Desmodur W présentant les avantages d'être utilisable :

- sans solvant, c'est un liquide très fluide,
- sous forme technique pur,
- à très faible tension de vapeur (environ 0,001 mbar à 25°C selon la fiche technique du produit),
- sans jaunissement indésirable.

Le meilleur partenaire hydroxylé est de nature polyéther surtout parce qu'il est de très basse viscosité et par sa structure, très résistant à l'hydrolyse (caractère impératif pour les usages extérieurs).

Pour obtenir de bonnes conditions d'application ainsi qu'une excellente tenue au stockage, l'étude systématique de la structure du prépolymère nous a permis de fixer de manière très précise les paramètres régissant la formulation de ce prépolymère.

Plusieurs polyols ont été retenus pour la synthèse du prépolymère isocyanate. C'est le polyol qui est le facteur prédominant pour moduler la viscosité du prépolymère. Pour des raisons toxicologiques évidentes, l'indice d'isocyanate sera choisi raisonnablement le plus bas possible afin d'en limiter la tension de vapeur mais avec une limite afin d'obtenir de bonnes conditions d'applicabilité du vernis obtenu.

1.2.5 ÉTUDE ET CARACTÉRISATION DU PRÉPOLYMÈRE

1.2.5.1 SUIVI DE LA SYNTHÈSE PAR INFRA ROUGE

La teneur en fonctions isocyanates résiduelles est obtenue par spectrométrie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF).

La hauteur des pics d'absorption est mesurée à différents intervalles de temps réguliers. On mesure les bandes d'absorption à 1720 cm^{-1} caractéristiques des groupements carbonyles CO de l'uréthane et à 2260 cm^{-1} pour les groupements CO de l'isocyanate.

Ces résultats nous ont montré l'absence de réactions parasites avec formation de liaisons allophanates dans cette synthèse.

Le rapport des intensités demeure constant une heure après la fin de l'ajout des monomères.

C'est ce suivi qui a permis de mettre au point le mode opératoire, il a également révélé la nécessité d'initier la réaction du Desmodur W avec le polypropylène glycol de masse moléculaire 4000 avec un catalyseur, car le polyéther polyol utilisé n'est que très peu réactif.

La réaction complète sans catalyseur nécessite des hautes températures car il y a compétition entre la réaction d'addition de la fonction isocyanate sur la fonction alcool et la réaction d'addition de la fonction isocyanate sur les groupes uréthanes formés.

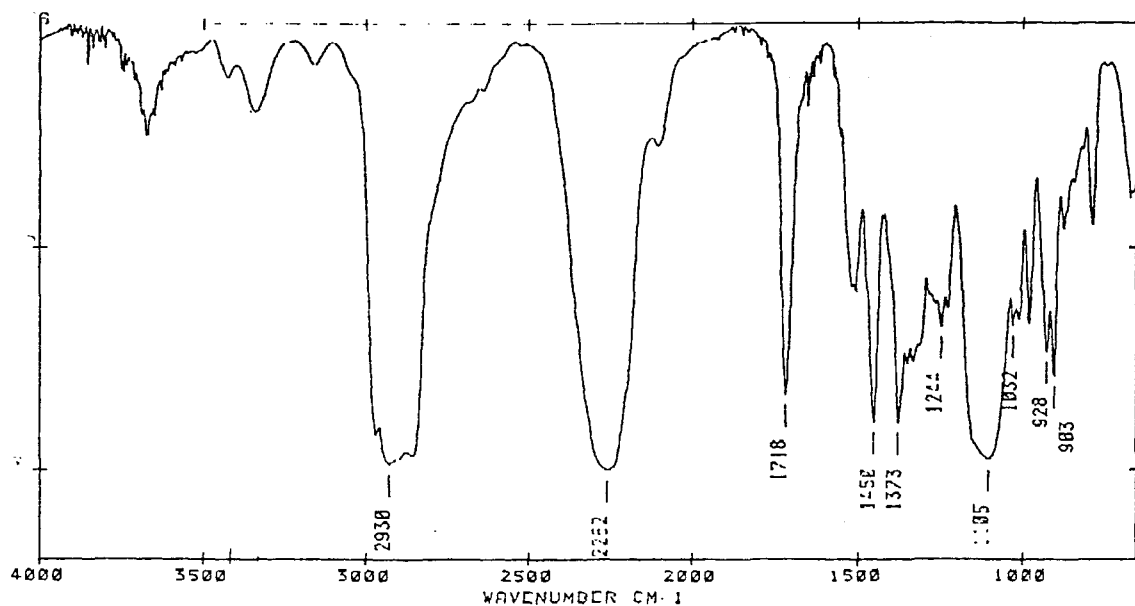
Le DBTDL s'avère efficace pour augmenter la réactivité du Desmodur W à faible température de réaction excluant ainsi la formation des réactions parasites.

Les analyses ont été effectuées sur un appareil à transformée de Fourier BRÜKER IFS48, le spectre obtenu est donné en cm^{-1} (la limite de résolution est donnée par le constructeur à 4 cm^{-1})

Les échantillons, liquides purs, ont été déposés sur des fenêtres de KBr.

*Analyse du prépolymère

SPECTRE INFRAROUGE DU PRÉPOLYMÈRE ISOCYANATE



3400 et 3320 cm⁻¹ élancement des formes cis et trans de NH des groupements amides des fonctions uréthanes

2930 cm⁻¹ élancement des groupements CH₂ et CH₃

2262 cm⁻¹ absorption du groupement NCO, mode asymétrique

1718 cm⁻¹ groupement carbonyle CO de la fonction uréthane

1450 cm⁻¹ déformation de CH₂ et déformation asymétrique de C-CH₃

1373 cm⁻¹ déformation symétrique de C-CH₃

1244 cm⁻¹ élancement de C-O

1105 cm⁻¹ élancement C-O-C des polyéthers

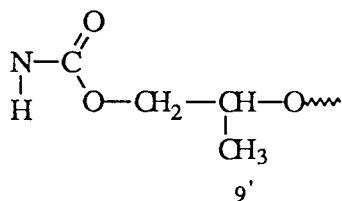
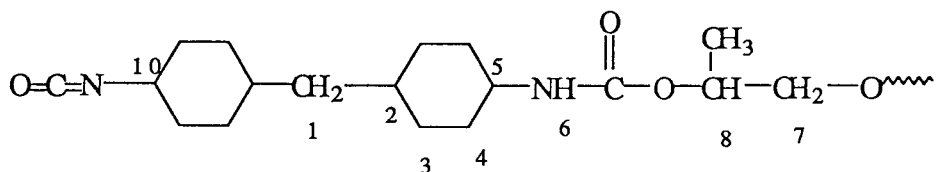
1032 cm⁻¹ bande amine aliphatique

903 cm⁻¹ mode de NH

Il faut noter l'absence à 1650 cm⁻¹ des bandes urées et à 1400 cm⁻¹ des bandes relatives à la fonction biuret.

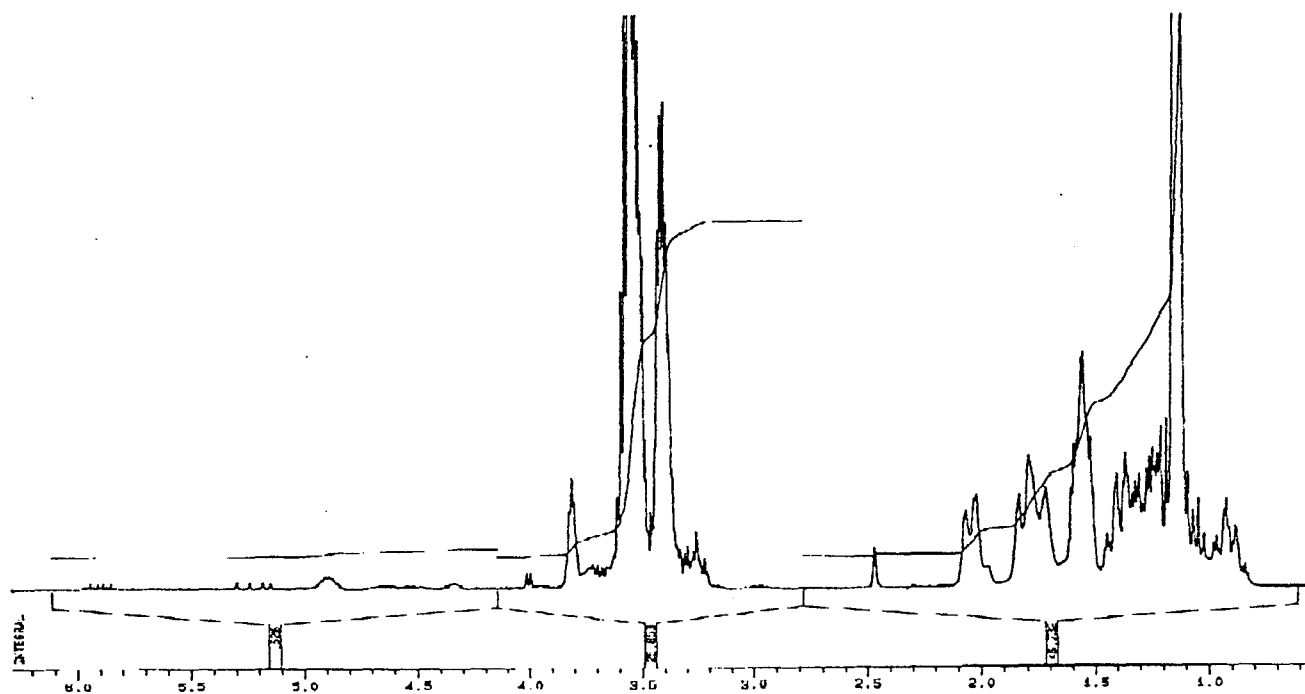
1.2.5.2 ANALYSE PAR RMN DU PROTON ^1H ET DU CARBONE ^{13}C *ANALYSE DU PRÉPOLYMÈRE ISOCYANATE en RMN ^1H

Le spectre RMN du proton du prépolymère à terminaison isocyanate est donné par la figure ci dessous



Proton	δ en ppm
1	$2,05 \pm 0,03$
2	$0,90 \pm 0,05$
3	$1,30 \pm 0,02$
4	$1,79 \pm 0,04$
5	$3,22 \pm 0,02$
6	4,90
7	$3,48 \pm 0,03$
8	$3,57 \pm 0,05$
9	$1,15 \pm 0,03$
9'	$1,25 \pm 0,03$
10	$3,80 \pm 0,02$

SPECTRE 1H DU PRÉPOLYMÈRE ISOCYANATE

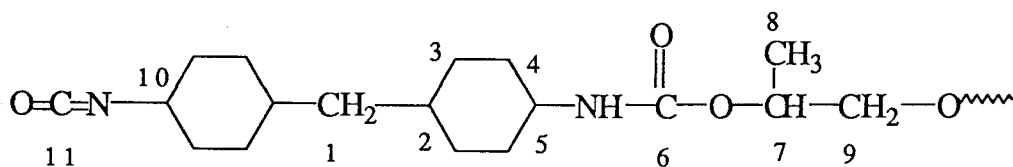


On observe une conservation, par rapport au spectre du H₁₂MDI, des déplacements chimiques liée aux similitudes structurales du diisocyanate de départ.

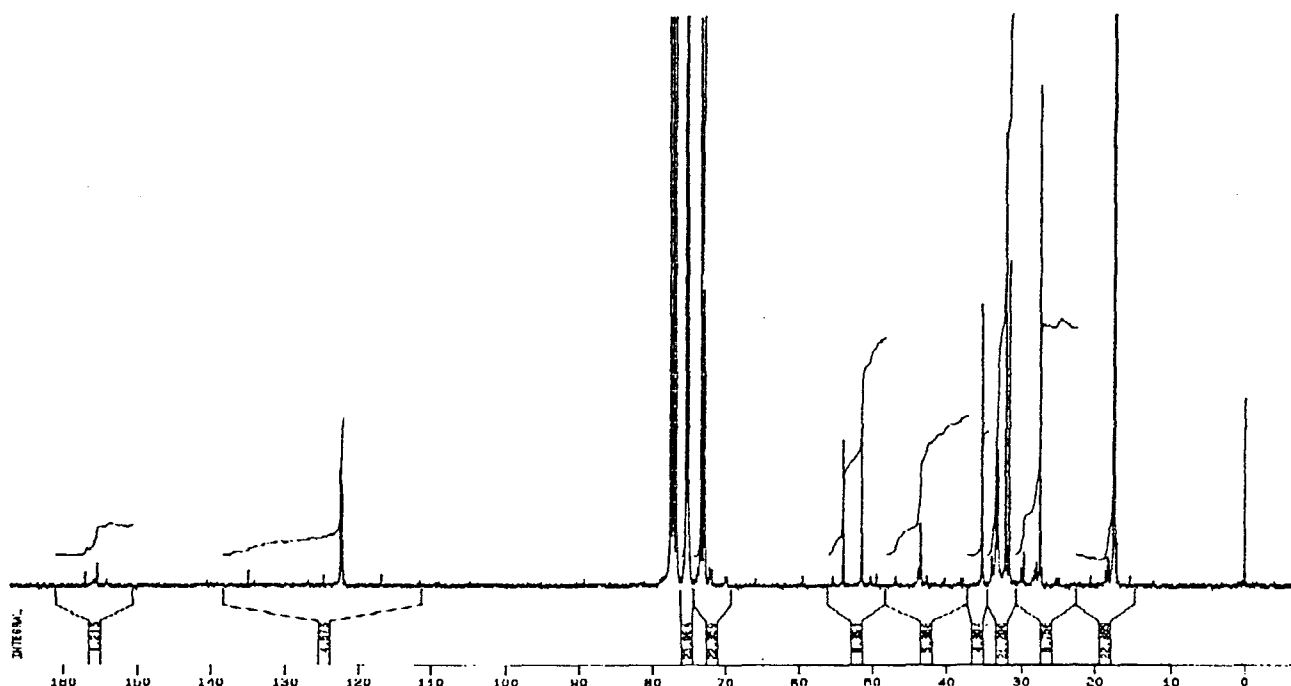
On remarque la disparition du multiplet à 3,80 ppm, caractéristique du proton porté par le groupement CH en bout de chaîne porteur de la fonction hydroxyle qui a réagi et se trouve déblindé à 4,20 ppm du fait de l'apparition du groupe uréthane.

Le groupement NH apparaît à 4,90 ppm avec des signaux à 4,45 et 4,65 ppm position des différents isomères du Desmodur W (cis- cis, cis-trans et trans-trans).

D'autre part nous pouvons différencier très nettement les groupements CH₃ portés par le CH suivant qu'il soit en α ou en β de la fonction uréthane.

ÉTUDE ^{13}C DU PRÉPOLYMÈRE ISOCYANATE

Carbone	δ en ppm
1	43,48
2	27,44
3	31,58
4	32,09
(les déplacements chimiques changent suivant la position du cycle en conformation bateau ou chaise)	33,07
	35,18
5	72,9
6	155,23
7	75,32
8	17,45
9	73,34
10	54,02
11	122,44

SPECTRE ^{13}C DU PRÉPOLYMÈRE ISOCYANATE

Lorsqu'on analyse le spectre du prépolymère, on retrouve presque identiquement les pics caractéristiques du H₁₂MDI et plus particulièrement les CH₂ situés sur le cycle en α de la fonction uréthane.

1.2.5.3 CONCLUSION

L'attribution des signaux NH s'avère d'une grande complexité due à la multitude de positions intermédiaires pour le H₁₂MDI. Toutefois, nous pouvons faire des remarques générales concernant certains groupements

- l'effet de déblindage causé par la nature du diisocyanate, aromatique ou aliphatique, permet par un effet de glissement des déplacements chimiques de différencier facilement les groupements NH, CH et CH₂ en α de la fonction uréthane

- l'ensemble des spectres obtenus, nous permet ainsi d'attribuer les principaux signaux et d'analyser et approcher de très près la structure de produits commerciaux.

1.3 LE PARTENAIRE HYDROXYLÉ. ÉTUDE DU MÉLANGE RÉACTIF

Ce chapitre concerne l'étude du mélange réactif partenaire hydroxylé (extenseur de chaîne) - prépolymère isocyanate jusqu'à la formation du réseau polyuréthane final. Il s'agit en fait de la deuxième étape dont la gélification caractéristique du réseau chimique sera étudiée par viscosimétrie. Nos mélanges réactifs sont constitués de plusieurs monomères. Le procédé de polyaddition peut être réalisé en une, deux, voire en n étapes suivant le nombre de constituants. Le procédé industriel consiste à effectuer la polyaddition en une seule étape (procédé one shot) et ceci pour des raisons évidentes d'économie et de productivité [18].

Toutefois il a été montré que la synthèse en deux étapes donnait lieu à une distribution des longueurs de segments rigides plus étroite, dans le cas de polyuréthanes linéaires, comparée à celle obtenue en une étape [19, 20].

Cet écart provient de la différence de réactivité entre le macrodiol et les autres molécules plus petites et entre les deux fonctions isocyanates qui ne sont pas équiréactives [21].

1.3.1 CHOIX DU PARTENAIRE HYDROXYLÉ

Les monomères de base ont été choisis en fonction de leur structure chimique et de leurs caractéristiques notamment leur teneur en fonctions hydroxyles pour participer à la réaction.

- L'agent réticulant utilisé est le 2-éthyl 2-hydroxyméthyl 1-3-propanediol couramment appelé triméthylol propane (noté TMP). Il présente l'avantage d'avoir trois fonctions hydroxyles primaires.

- Deux allongeurs de chaînes sont également utilisés, le dipropylène glycol (D.P.G.) et le polypropylène glycol de masse moléculaire moyenne 1000 (noté PPG1000) proches au niveau structural.

Il faut noter que le TMP se présente sous la forme d'un solide blanc. Son point de fusion se situe vers 57-58°C et il est partiellement soluble dans le DPG. Par contre, il est très peu soluble dans le PPG1000.

Ces données ont leur importance car elles conditionnent aussi la formulation de la partie polyol qui doit se trouver sous forme liquide pour une mise en oeuvre aisée au niveau des machines de production du revêtement polyuréthane final.

La réaction entre les deux parties, prépolymère isocyanate additionné du catalyseur et polyols, est donc effectuée en respectant les proportions stoechiométriques alcool-isocyanate. Cette deuxième étape se déroule en masse à température ambiante sous vide puis enduit sur un support en polychlorure de vinyle (PVC) à une épaisseur de 1500 microns environ.

La réaction de durcissement s'opère pendant 12 heures à température ambiante puis 12 heures environ dans une étuve à 35-40°C pour terminer la polymérisation. Les réactions secondaires sont quasi inexistantes et le revêtement polyuréthane obtenu apparaît comme un matériau homogène et transparent.

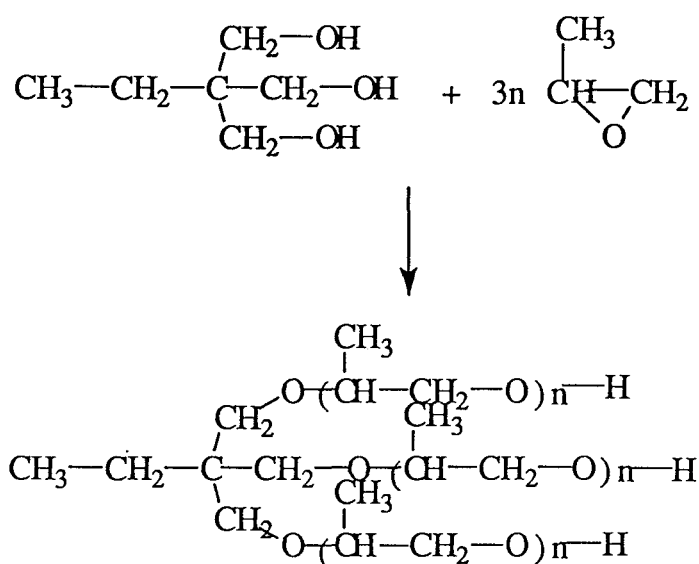
Dans un grand nombre de formulations qui ont été synthétisées pour cette étude et comportant des mélanges TMP-DPG-PPG1000 dans diverses proportions conférant au matériau final des propriétés mécaniques différentes. Plusieurs phénomènes ont pu être mis en évidence lors de ces synthèses :

- la cinétique de durcissement est fortement influencée par la température ambiante (de 18 à 25°C)

- les différents monomères présentent des réactivités très inégales (alcools secondaires et primaires) ainsi que des longueurs de chaînes différentes (effet de substitution) qui conduisent à une polymérisation incomplète du matériau ce qui a pu être mis en évidence lors des essais de tenue aux tests thermiques.

- par suite la tenue du matériau au test du "blistering" (gonflement par l'eau) est différente suivant les conditions ambiantes de mélange.

Le partenaire hydroxylé idéal doit donc présenter les propriétés d'allongeur de chaînes et d'agent réticulant. Il se présente sous la forme d'un aduit du méthylol propane et d'oxyde de propylène :



avec $2 < n < 25$

L'agent réticulant que nous avons utilisé est le Desmophen 550U ($n = 2$), il possède trois fonctions alcools primaires

Cet extenseur de chaînes manifeste une excellente compatibilité avec le prépolymère isocyanate et, de plus, une basse viscosité (600 mPa.s à 23°C) ce qui explique que nous nous sommes arrêtés sur le choix de ce produit. Toutefois l'introduction de noeuds de réticulation chimique peut changer complètement la morphologie du matériau polyuréthane ainsi synthétisé. Outre les paramètres affectant les propriétés des réseaux moléculaires, tels que la masse moyenne entre les noeuds, la structure chimique des réactifs, les conditions de synthèse etc..., peuvent s'ajouter des aspects morphologiques dus à la composition même de ces matériaux.

Pour la formation de réseaux chimiques fermés, la concentration en fonction isocyanate et alcool sera égale mais il est possible de faire varier la proportion entre polyols, paramètre qui conditionne le rapport entre segment souple et rigide.

1.3.2 CINÉTIQUE DE LA RÉACTION ALCOOL-ISOCYANATE

De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de cette réaction. Il en résulte que d'une manière générale les lois cinétiques proposées sont du deuxième ordre et parfois du troisième ordre.

Pour une loi du deuxième ordre, on peut écrire

$$-d[\text{OH}]/dt = -d[\text{NCO}]/dt = k.[\text{NCO}].[\text{OH}] \quad (1)$$

où $[NCO]$ et $[OH]$ sont les concentrations en fonctions
et k est la constante cinétique de la réaction.

Dans le cas d'une réaction sans catalyse, il a été proposé un mécanisme réactionnel avec formation d'un complexe intermédiaire faisant intervenir un isocyanate pour deux alcools [22] qui donne une réaction d'ordre 1 pour l'isocyanate et d'ordre 2 pour l'alcool. On a donc

$$-d[OH]/dt = -d[NCO]/dt = k.[NCO].[OH]^2 \quad (2)$$

D'autres phénomènes interviennent, notamment l'effet d'auto association des alcools et d'auto catalyse par l'uréthane formé. L'importance de ces effets varie avec la nature des réactifs et des conditions de réaction.

Si l'on tient compte de l'effet d'auto catalyse des fonctions uréthanes, on obtient un terme supplémentaire à l'équation (2) précédente [23]

$$-d[OH]/dt = -d[NCO]/dt = k.[NCO].[OH]^2 + k'.[U].[NCO].[OH] \quad (3)$$

où $[U]$ est la concentration en fonctions uréthane, k et k' sont les constantes de vitesse.

1.3.3 GÉLIFICATION DES POLYURÉTHANES

Lors de la formation d'une résine, une gélification se produit, elle correspond à une transformation structurale. Il s'agit d'un phénomène critique qui est régi par les lois d'échelle traduisant le passage de l'état liquide ou vitreux à un état caoutchoutique qui correspond à l'apparition de la molécule tridimensionnelle et de dimension infinie.

Cette gélification se traduit par une augmentation de viscosité et de masse moyenne en poids M_w qui tendent alors vers l'infini. Au delà du point de gel, le système est constitué d'un réseau insoluble et d'une fraction soluble de petites molécules. L'avancement de la réaction provoque une disparition progressive de la phase sol.

Plusieurs théories ont été développées pour rendre compte de ce phénomène. Elles reposent toutes sur le caractère aléatoire de la réaction chimique et sur une description statistique complexe de la probabilité de rencontre de deux unités réactives [24, 25, 26 et 27].

Le modèle initial de FLORY-STOCKMAYER repose sur les hypothèses suivantes :

- équiréactivité des fonctions

- absence d'effet de substitution car le fait qu'une fonction ait réagi ne modifie pas la réactivité des autres fonctions de la molécule.

- absence des réactions intramoléculaires.

Le degré de conversion au point de gel ne dépend que de la fonctionnalité des réactifs et non de leur nature pour un système homogène. Le modèle de MACOSKO-MILLER permet de calculer le degré de conversion au point de gel

Toutefois, des études ont montré que le taux de réactions intramoléculaires n'est pas négligeable devant le taux de conversion au point de gel. Ainsi, les résultats expérimentaux donnent des valeurs supérieures à celles calculées à partir de l'équation précédente [28, 29].

La formation du réseau polyuréthane est donc caractérisée par la mesure du temps de gel en viscosimétrie. Le suivi de la viscosité du mélange en fonction du temps est effectué en mode adiabatique

Comme nous l'avions précisé lors de l'étude du prépolymère, les catalyseurs jouent un rôle essentiel dans la réaction de polycondensation dans la chimie des uréthanes. Ceux ci se décomposent en deux grandes familles : les amines tertiaires et les organométalliques.

1.3.4 LA CATALYSE DE LA RÉACTION

Le rôle catalytique des amines tertiaires a été largement étudié [30, 31 et 32]. Elles sont employées en général avec les isocyanates aromatiques et leur activité croît avec la basicité. L'activité dépend aussi de la stabilité des complexes intermédiaires et des facteurs stériques. Les catalyseurs métalliques sont plus actifs : par exemple la réaction isocyanate-alcool est accélérée de façon très importante par les sels d'étain notamment. Ceux ci, combinés avec des amines tertiaires, permettent d'obtenir une activité catalytique encore plus élevée.

Les amines tertiaires n'ont pourtant pas été utilisées à cause de leur pouvoir à privilégier la réaction isocyanate-eau qui produit un dégagement de bulles de CO₂. Pour la formulation des élastomères, les organométalliques, plus particulièrement les dérivés d'étain, de plomb ou de mercure, s'avèrent mieux adaptés [33].

Cette étude des différents catalyseurs potentiels, a permis de sélectionner le catalyseur permettant d'assurer le meilleur compromis entre la durée de vie en pot ("Pot life") et la vitesse de durcissement de la résine polyuréthane.

1.3.4.1 CHOIX DES CATALYSEURS

Les catalyseurs sélectionnés pour notre étude sont, parmi les nombreux organométalliques : le naphténate de plomb qui est d'un emploi très large, qui tend à promouvoir la réaction isocyanate-alcool plutôt que la réaction isocyanate-eau, et d'une manière

générale, les dérivés du plomb qui sont moins chers que les autres composés organométalliques.

Idéalement, le naphthénate de plomb entre dans les compositions polyuréthanes où une réticulation rapide est désirée et dont les propriétés physiques optimales ne sont pas exigées.

Toutefois comme nous avons pu le vérifier expérimentalement, un composé dérivé du mercure s'avère le plus efficace dans l'élaboration de nos élastomères polyuréthanes; il s'agit de l'acétate de phénylmercure qui permet d'accroître la période d'initiation de la réaction et ainsi d'augmenter le "pot life". De plus, sa grande sélectivité de la réaction isocyanate-alcool vis-à-vis de la réaction isocyanate-eau, aussi bien que la vitesse de gélification rapide, ont privilégié le choix de ce catalyseur.

Le gros inconvénient demeure la toxicité et les dispositions draconiennes concernant les conditions de manipulation.

Enfin le dilaurate de dibutylétain (DBTDL) qui possède certainement un meilleur profil toxicologique, est un bon catalyseur de gélification mais il a tendance à promouvoir la formation de mousses comparé à l'acétate de phénylmercure.

Aussi sur le plan toxicologique une nette amélioration vient d'être faite par la découverte d'un catalyseur de réticulation aux performances similaires à celles de l'acétate de phénylmercure. Ce catalyseur est un organo-bismuth développé par la société Cosan Chemical Corporation sous la dénomination de COSCAT 83.[34]

1.3.4.2 TOXICITÉ

Même s'il est difficile de comparer les toxicités relatives de substances chimiques, il est d'usage d'exprimer celles-ci par des mesures comme les doses léthales (orales, dermiques etc...) notées LD50. D'autres critères existent et peuvent être pris en compte, par exemple pouvoir cancérigène et mutagène etc...

En comparant les différents profils de toxicité organométalliques couramment utilisés dans la chimie des élastomères polyuréthanes, les composés dérivés du bismuth proposent un profil de toxicité plus favorable comparé aux composés dérivés du plomb, du mercure ou de l'étain; les dérivés du bismuth ne sont pas cancérigènes, et dans sa classification NIOSH, n'a pas donné de limite d'exposition ("occupational exposure limit") [35, 36 et 37]

Les données toxicologiques sont regroupées dans le tableau suivant :

	Oral LD50 Rat (g/kg)	Oral LD50 Lapin (g/kg)	Limite d'exposition permissible (PEL)	Valeur de seuil limite TLV
naphténate de plomb	1,20	1,20	0,05 mg/m ³	0,15 mg/m ³
acétate de phénylmercure	0,65	0,65	0,10 mg/m ³	non applicable
dilaurate de dibutylétain	1,47	2,78	0,10 mg/m ³	0,10 mg/m ³
COSCAT 83	3,00	2,00	sans	sans

Tableau : *données toxicologiques des différents catalyseurs*

Il faut également signaler que la manipulation du COSCAT 83 ne nécessite que des lunettes de sécurité et des gants de protection alors que les autres produits ne sont manipulables par le personnel qu'avec un masque de respiration filtrant et vêtements de protection.

1.3.5 RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

1.3.5.1 MESURE DU TEMPS DE GEL

La figure suivante présente les courbes obtenues lors de la gélification d'une formulation type en utilisant de l'acétate de phénylmercure comme catalyseur de référence et en faisant varier le taux de catalyseur pour le mélange PPG4000-H12MDI-PPT450 dans les rapports molaires (1; 17; 32/3) :

où PPG4000 est le polypropylène glycol de masse moyenne 4000 g/mol,

PPT450 est un polypropylène triol de masse moyenne 450 g/mol,

H12MDI est le Desmodur W.

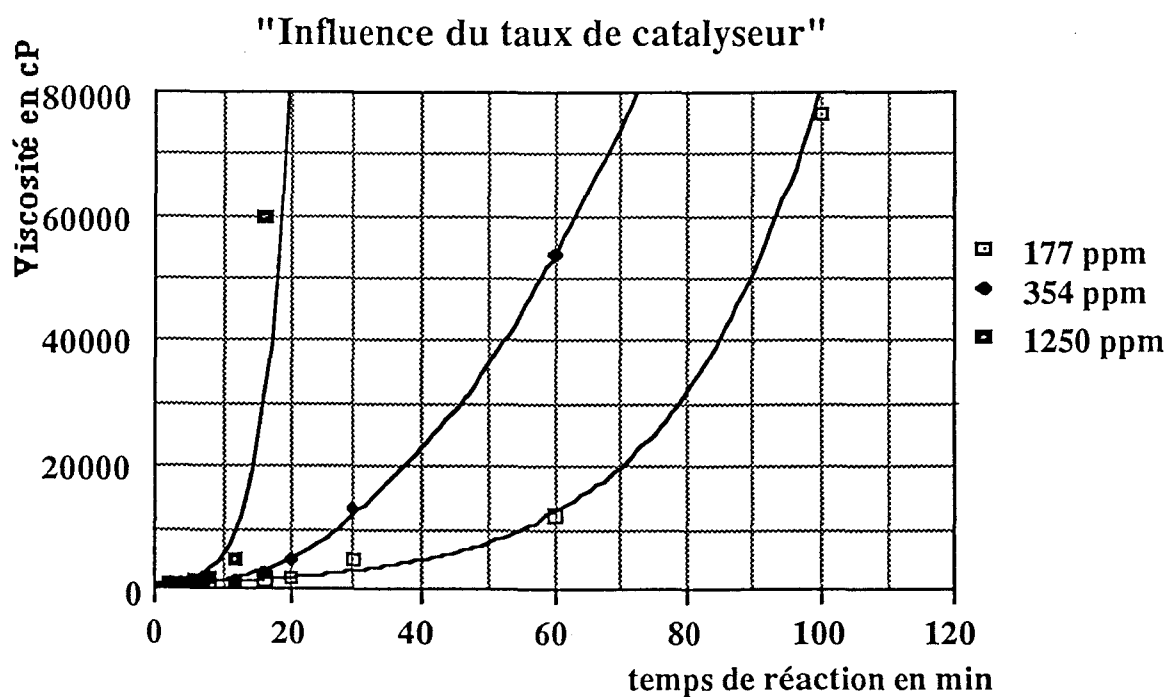
Le tableau suivant donne les viscosités exprimées en mPa.s ou cP en fonction du temps de réaction et du pourcentage de catalyseur employé dans le milieu réactionnel.

Toutes les mesures ont été effectuées en mode adiabatique à 20°C.

Viscosité (mPa.s) = f(temps (minutes), % Catalyseur)

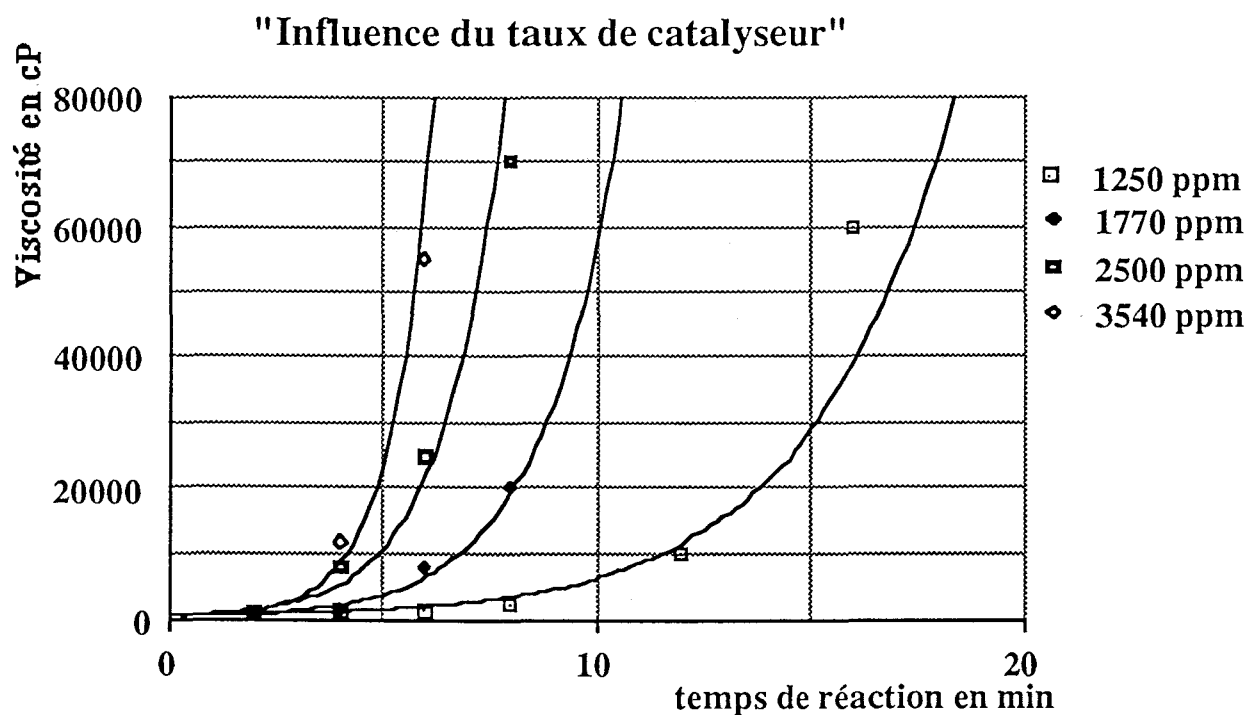
Temps de réaction en min	177 ppm	354 ppm	1250 ppm
2'	950	950	950
4'	950	950	1100
6'	950	1000	1300
8'	1000	1300	2000
12'	1100	1500	10000
16'	1300	2500	60000
20'	2000	5000	/
30'	5000	13000	/
60'	12000	54000	/
100'	77000	/	/

Tableau 1 : Influence du taux de catalyseur sur la viscosité de mélange au cours de la réaction



Temps de réaction en minutes	1250 ppm	1770 ppm	2500 ppm	3540 ppm
2'	950	950	950	950
4'	1100	1200	8000	12000
6'	1300	8000	25000	55000
8'	2000	20000	70000	/
12'	10000	/	/	/
16'	60000	/	/	/

Tableau 2 : Influence du taux de catalyseur sur la viscosité de mélange au cours de la réaction



1.3.5.2 COMPARAISON DES DIFFÉRENTS CATALYSEURS

Le temps de gel désiré, pour des conditions de manipulation optimales, a été déterminé à 15 minutes. Nous nous sommes attachés à déterminer le meilleur catalyseur afin d'obtenir le compromis "pot life" et temps de gel fixé à 15 minutes.

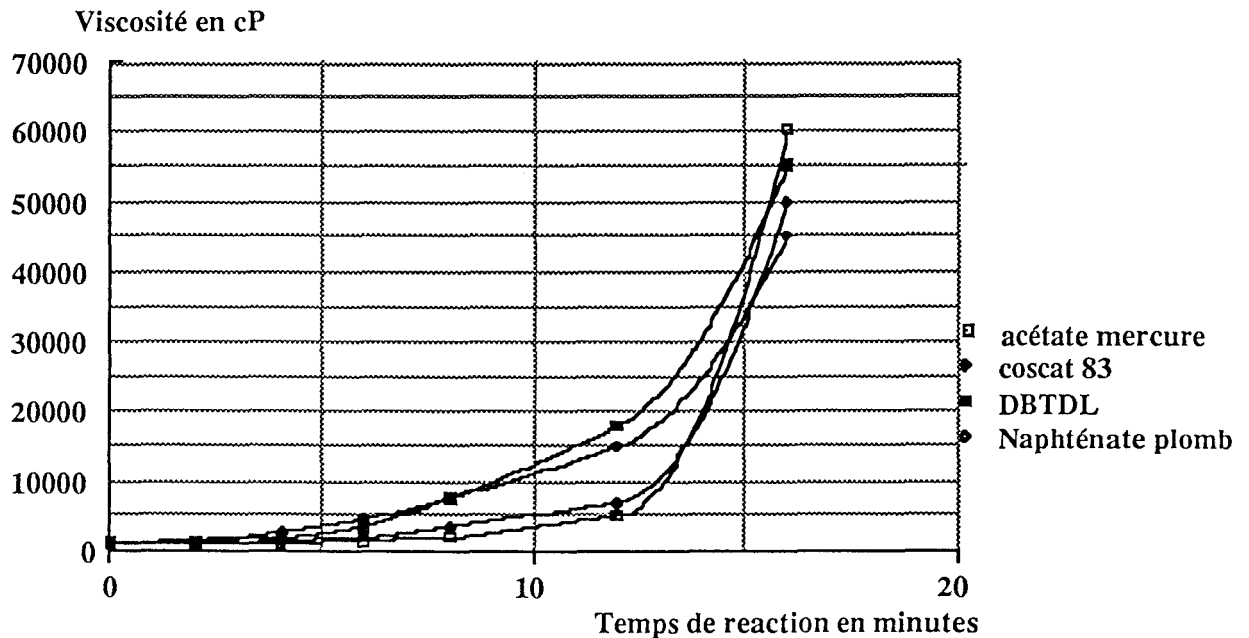


Figure : Influence de la nature du catalyseur sur la viscosité de mélange au cours de la réaction

Lorsque l'on compare les différentes courbes, on s'aperçoit que l'acétate de phénylmercure est le catalyseur qui a la période d'initiation de réaction la plus importante. C'est donc lui qui permet d'obtenir le "pot life" le plus long. D'autre part, lorsque la réaction est initiée, ce catalyseur permet une gélification plus rapide. Il s'agit donc du meilleur catalyseur possible.

Le COSCAT 83 fournit une courbe dont le profil est le plus proche de l'acétate de phénylmercure. Son emploi peut donc s'avérer très intéressant car le "pot life", résultant de son utilisation, est jugé satisfaisant. Il a fallu comparer les propriétés de l'élastomère résultant afin de juger de l'efficacité des différents catalyseurs lors de la phase finale de la réaction.

Les données sont regroupées dans le tableau suivant :

Catalyseur	acétate de phénylmercure	COSCAT 83	DBTDL	naphténate de plomb
Quantité	1250 ppm	1250 ppm	150 ppm	1250 ppm
Temps de gel	16 minutes	16 minutes	16 minutes	16 minutes
Temps de démoulage	25 minutes	25 minutes	30 minutes	35 minutes
Dureté SHORE D				
24 h à t° ambiante	50	48	46	49
7 jours à t° ambiante	50	50	47	50

Le COSCAT 83, est un catalyseur très performant qui offre un bon compromis entre "pot life" et temps de gel sans que les performances du matériau final ne soient altérées.

Même si les performances optimales ne sont pas atteintes de la même manière qu'avec les dérivés du mercure, ce catalyseur offre l'avantage de réduire considérablement la toxicité.

1.3.5.3 DEGRÉ DE CONVERSION AU POINT DE GEL

Ces réseaux polyuréthanes sont obtenus par polycondensation d'un prépolymère isocyanate de fonctionnalité égale à 2 et d'un triol.

Le rapport NCO / OH = 1

Il est tout à fait possible de calculer le taux de conversion de la réaction au point de gel en appliquant le modèle développé au paragraphe 3-4

$$P_{Bgel}^2 = 1/(g-1) \quad \text{avec } g = 3$$

le degré de conversion est donc égal à 0,707

Dans le cas où nous aurions un mélange diol-triol, la fonctionnalité est calculée à partir de la fonctionnalité g_i des différents réactifs et de leur concentration.

1.3.5.4 EXOTHERMICITÉ DE LA RÉACTION

L'enregistrement des températures d'échauffement lors de la réaction ont été effectuées à partir des différents catalyseurs utilisés précédemment. Outre les caractéristiques qui ont été vues auparavant, le catalyseur possède également une influence sur la température d'échauffement de la réaction. Pour une masse de 300 g de réactifs avec l'ajout de catalyseur permettant d'avoir un temps de gel de 15 à 16 minutes (paragraphe 1.3.5.2) et un thermomètre immergé dans le milieu réactionnel, nous avons effectué les mesures à température ambiante.

Les résultats montrent que :

- le naphatéate de plomb et le DBTDL sont des catalyseurs très efficaces qui donnent lieu à une réaction très exothermique et, dans nos conditions de mesure, ont montré une élévation de température trop rapide pour être enregistré avec un minimum de précision.

- L'acétate de phénylmercure et le COSCAT 83 sont des catalyseurs tout aussi actifs, nous l'avons vu, mais ils sont plus intéressants dans notre cas car l'élévation de température est beaucoup plus progressive et elle est relativement faible. La figure ci-dessous montre les profils d'évolution de la température de la réaction avec l'acétate de phénylmercure et le COSCAT 83, les valeurs de la courbe ci-dessous représentent la moyenne de dix mesures effectuées et nous a permis de constater la similitude des températures d'échauffement de la réaction avec ces deux catalyseurs.

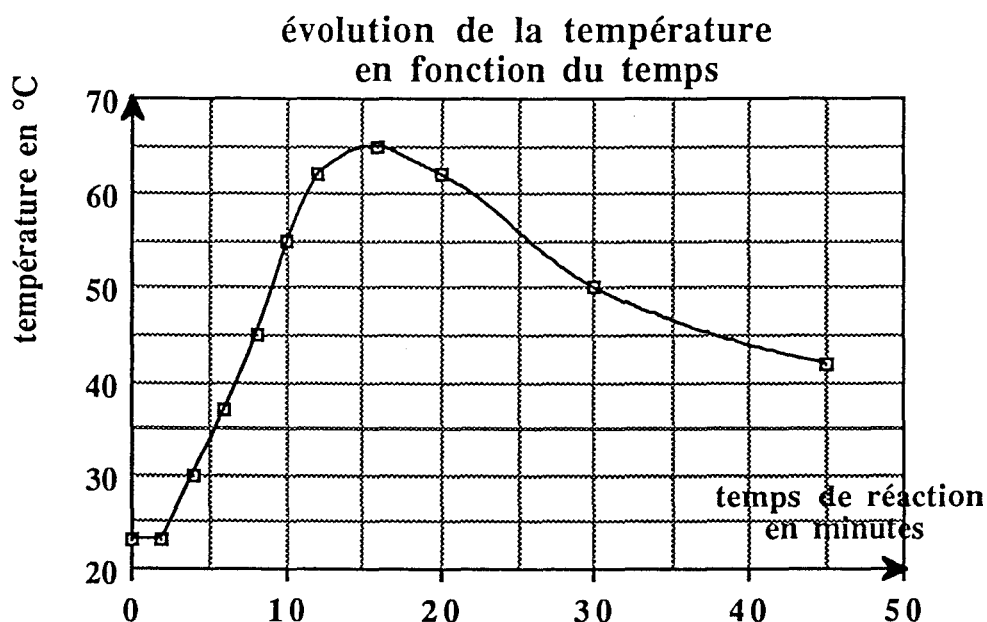


Figure : évolution de la température de la réaction avec l'acétate de phénylmercure et le COSCAT 83 au cours du temps

Cette caractéristique est intéressante car nous avons pu vérifier que l'élévation lente de la température confère à notre polyuréthane une bonne adhérence sur la plupart des matériaux, même lorsqu'il possède un taux de réticulation relativement dense. Cette adhérence est excellente sur le PVC même lorsque celui-ci est très plastifié.

Le faible auto échauffement en cours de polymérisation minimise un facteur essentiel : le retrait, qui est à l'origine de nombreuses contraintes internes pouvant provoquer un manque d'adhérence voire un décollement partiel ou total du revêtement.

1.4 ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DU REVÊTEMENT POLYURÉTHANE

1.4.1 LES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES

Le revêtement préparé doit subir toute une série de tests décrits ci-après.

1.4.1.1 ABSORPTION D'EAU. REPRISE D'HUMIDITÉ

L'absorption d'eau dépend essentiellement de la densité de réticulation du matériau. Elle résulte de la lente diffusion des molécules d'eau à l'origine du gonflement de ce même matériau.

De plus, l'absorption d'eau affecte celui-ci en produisant des déficiences de propriétés mécaniques et notamment de la résistance à l'usure.

Le gonflement d'un matériau est caractérisé par le taux de gonflement en volume :

$$q = \frac{\text{Volume échantillon gonflé}}{\text{Volume échantillon sec}} = \frac{\text{Vol. d'eau} + \text{Vol. polym.}}{\text{Vol. polym.}}$$

On peut également définir le taux de gonflement en poids :

$$q_w = \frac{M_{H_2O} + M_{\text{polym.}}}{M_{\text{polym.}}}$$

Les paramètres structuraux qui déterminent le gonflement du matériau sont :

- le nombre de chaînes élastiques par unité de volume du réseau. Il s'agit du pourcentage de segments souples par rapport au pourcentage de segments rigides,

- la fonctionnalité d'un noeud de réticulation, c'est à dire le nombre de chaînes élastiques actives issues d'un noeud de réticulation. Dans notre cas, la fonctionnalité est égale à 3 (fonctionnalité moyenne du polyol agent de réticulation),

- d'autres paramètres interviennent tels que le taux de gonflement du réseau au moment de la réticulation et le paramètre de l'interaction polymère-eau. Mais ces paramètres sont difficilement quantifiables car dans les systèmes réticulés, les contacts polymère-polymère autour des points de réticulation modifient sensiblement le paramètre d'interaction.

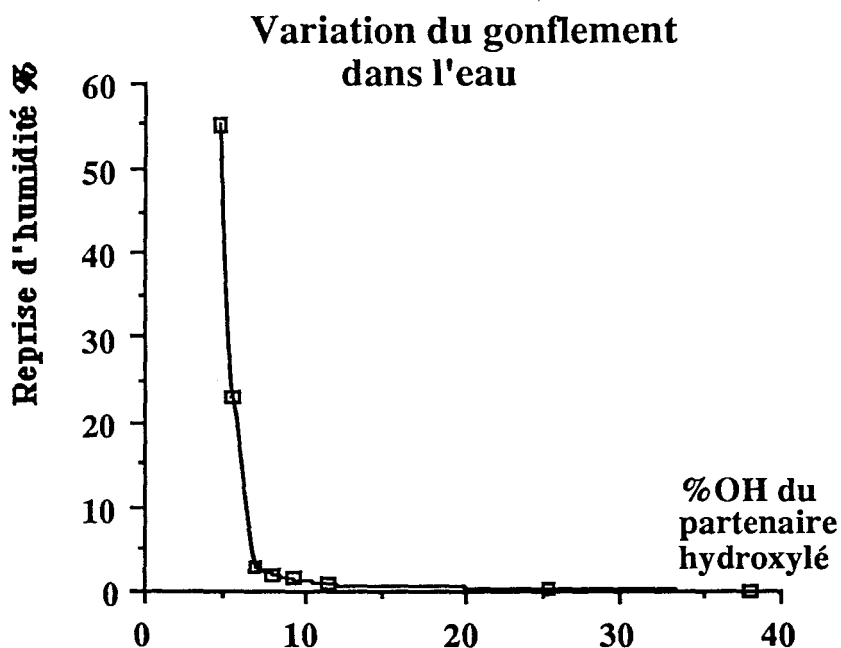
En toute rigueur, c'est la concentration en noeud de réticulation au sein du polymère qui déterminera la reprise d'humidité admissible au sein du matériau car les molécules d'eau susceptibles de s'installer dans le réseau dépend du nombre de sites accessibles capables d'établir des interactions avec elles, ces interactions sont essentiellement déterminées par la polarité des groupes en présence.

Or, un polymère tel que le polyuréthane est très polaire, donc les interactions polymère-polymère sont très fortes tant et si bien que les interactions polymère-eau ne peuvent plus s'établir.

Donc, plus la densité de liaisons uréthanes sera grande, moins le matériau absorbera l'eau.

C'est l'une des raisons qui nous a fait opter pour un partenaire hydroxylé tridimensionnel à chaînes courtes afin d'obtenir un réseau serré et dense en liaisons uréthanes.

Les variations du gonflement, en pourcentage du poids absorbé par rapport au poids du revêtement sec, sont portées sur la figure suivante :



La diminution de la densité de noeuds de réticulation et de la densité de fonctions uréthanes accélèrent très fortement le gonflement en poids. De plus, il existe une valeur critique à partir de laquelle les qualités optiques du revêtement sont altérées à l'exposition en atmosphère humide. Dès lors le revêtement blanchit et se trouble, entraînant un défaut esthétique inacceptable.

Ce paramètre est mesuré, selon la norme du cahier des charges, à l'aide d'un brillancemètre (méthode qui consiste à mesurer et de comparer sous des angles incidents de 20°, 60° ou 80° les brillants spéculaires). L'appareillage est un brillancemètre de type Tri Gloss de BYK Chemie.

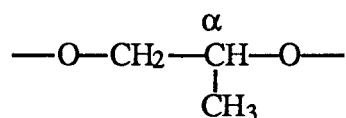
Pour effectuer ce test, on dispose les éprouvettes dans une enceinte fermée au dessus d'un réservoir d'eau chauffée à 60°C pendant 96 heures puis on éponge au papier Joseph et on pèse.

La mesure au brillancemètre doit être effectuée dans les deux heures.

1.4.1.2 DÉGRADATION SOUS L'EFFET DES U.V.A.

Les variations de couleurs dépendent fortement des constituants du polymère. Seuls les isocyanates aliphatiques et cycloaliphatiques sont très stables au rayonnement U.V.. Toutefois, le partenaire hydroxylé de nature polyéther, bien qu'il apporte une très grande stabilité à l'hydrolyse, se dégrade facilement sous l'influence du rayonnement U.V. combiné à la chaleur.

En effet, les hydrogènes en α de la fonction éther réagissent sous l'influence du rayonnement ultraviolet. De plus les CH tertiaires sont également instables ($E_{CH} < 90 \text{ kcal.mol}^{-1}$)



Ces considérations permettent de prévoir que le CH en α de l'hétéroatome sera un site privilégié d'attaque et donc sera le siège d'un processus radicalaire. Les radicaux libres réagissent très rapidement avec l'oxygène de l'air.

L'addition d'oxygène sur le radical est généralement plus rapide que n'importe quelle autre réaction susceptible d'entrer en compétition avec elle. Le radical résultant est un peroxyde.

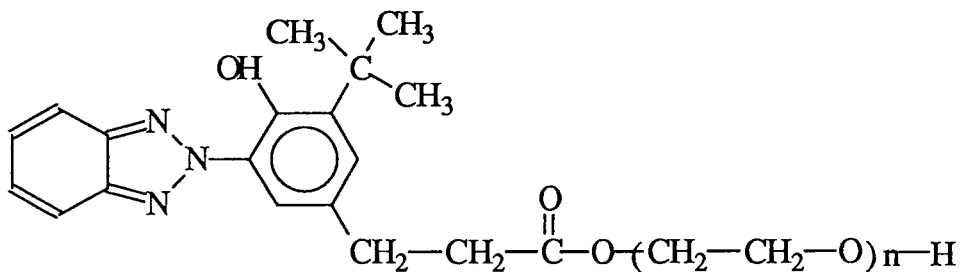
Puis, le processus continue jusqu'à l'obtention d'une coloration du matériau, il va sans dire que cette coloration est rédhibitoire. L'incorporation d'un ou plusieurs stabilisants évitera la dégradation des polyéthers.

Il existe plusieurs voies de photo stabilisation [38], la plus efficace pour notre système polyuréthane consiste en une combinaison synergique d'un absorbeur U.V. et d'un capteur de radicaux.

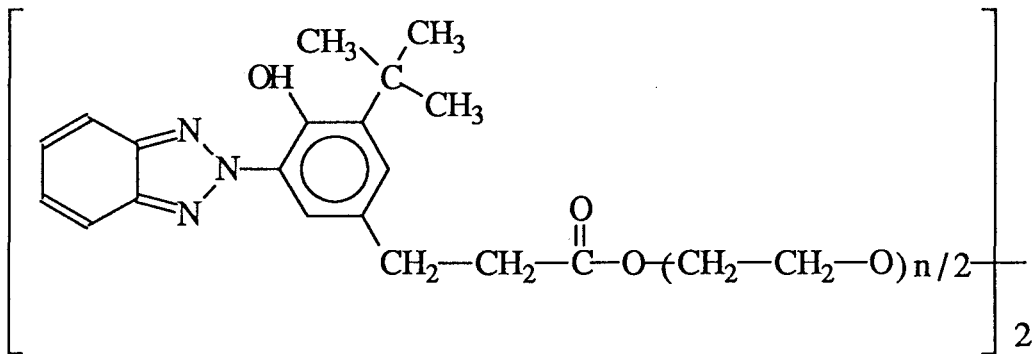
a) L'absorbeur U.V. remplit deux fonctions essentielles :

- il absorbe très fortement l'U.V. proche et il est transparent dans le spectre visible,
- l'état excité qu'il atteint dans l'U.V. proche n'est pas réactif, de fait la molécule revient à l'état fondamental en dissipant son énergie par des processus d'isomérisations réversibles.

Le produit est un dérivé du benzotriazole

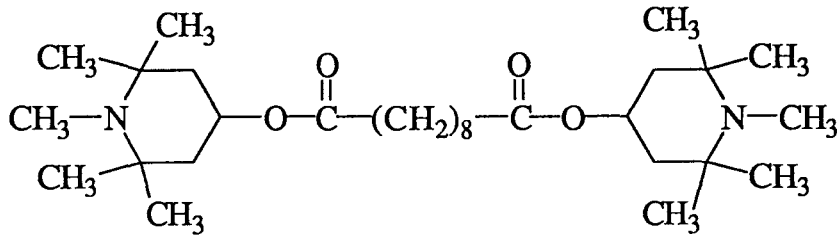


ou



b) les capteurs de radicaux sont des agents de transfert très efficaces de chaînes d'oxydation aux températures proches de l'ambiante.

Le stabilisant le plus performant, dans le domaine qui nous intéresse, est un dérivé de la tétraméthyl pipéridine (classé dans la catégorie dite des Amines à Empêchement Stérique AES)



Bis (1,2,2,6,6-pentaméthyl 4 pipéridyl) sébaçate

1.4.1.3 RÉSISTANCE AUX SOLVANTS

La densité forte de nos réseaux en fonctions uréthanes fait que le revêtement obtenu résiste d'excellente manière aux solvants usuels. C'est la structure chimique du motif structural qui détermine essentiellement l'affinité du polymère pour le solvant considéré. D'autre part, la pénétration du solvant est plus aisée si la réticulation est faible (sauf si la réticulation fait apparaître des groupes fonctionnels ayant une affinité élevée pour le solvant). Ainsi, en résistant au solvant, on évite les gonflements et la plastification qui peuvent être désastreux pour les performances mécaniques.

De plus, les ponts éther sont insaponifiables et offrent une bonne résistance aux solvants même à ceux de type polaire.

1.4.2 LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES

Les propriétés mécaniques du matériau sont très importantes pour l'élaboration du revêtement qui nous intéresse. En effet, celui-ci, soumis aux rudesses du milieu extérieur, devra améliorer les propriétés des revêtements PVC, notamment aux agressions mécaniques des zones d'aspect d'un véhicule automobile.

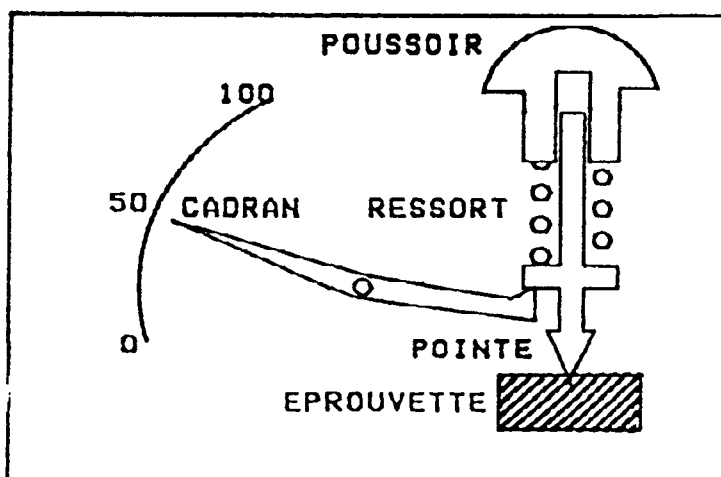
Pour satisfaire à ces exigences, un certain nombre de tests sont imposés dans le cahier des charges. Ces tests ne sont pas particulièrement adaptés pour traduire la réalité des dommages que subira le revêtement mais on peut toutefois étudier certaines propriétés qui qualifieront de manière satisfaisante les caractéristiques de nos matériaux polyuréthanes et permettront de prévoir leurs performances.

Des études en ce sens ont été entreprises avant et pendant la polymérisation. Il nous reste à évaluer les performances mécaniques du revêtement par des méthodes de contrôle après la polymérisation. Ainsi la conformité du matériau est assurée.

1.4.2.1 DURETÉ DU REVÊTEMENT

Cette propriété représente la résistance à la pénétration du matériau; elle est évaluée, selon le cahier des charges, par la tenue au gravillonnage.

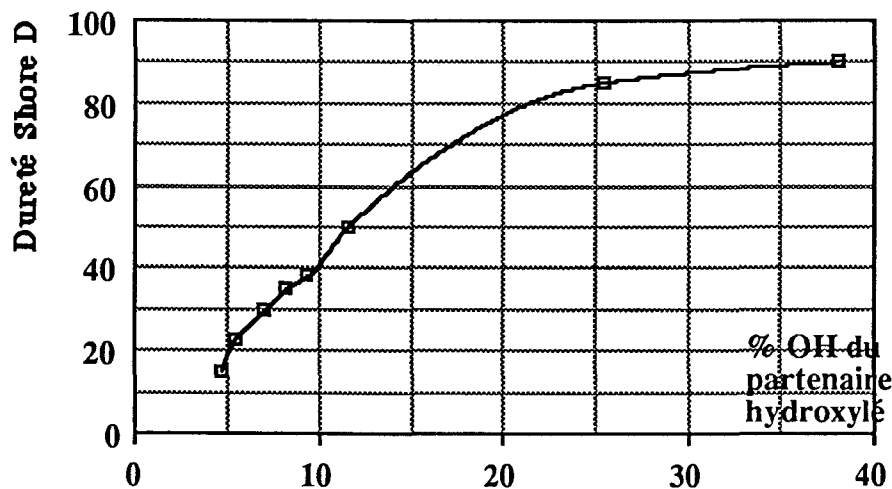
La dureté de nos résines est relativement faible. Les plus dures auront une dureté assimilable à celle du verre organique de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et les moins dures seront des élastomères ayant une dureté voisine de celle du caoutchouc. Pour cette gamme de dureté, l'appareil adapté est un duromètre Shore D :



La pointe est appuyée sur l'échantillon à l'aide d'un ressort exerçant une force d'environ 60 N sur cet échantillon.

L'échelle varie entre 0 et 100 et mesure l'enfoncement de la pointe dans l'échantillon.

La figure suivante représente la variation de la dureté en fonction du pourcentage d'hydroxyle de l'extenseur de chaîne



Les résultats montrent que l'on peut adapter la dureté ou l'élasticité aux nécessités géométriques et aux conditions d'usage. Toutefois lorsque la dureté est trop élevée, les molécules de l'extenseur de chaînes sont petites et donc beaucoup plus réactives. On crée un échauffement plus important lors de la réaction et l'adhérence du revêtement sur le support utilisé est fortement altérée car il y a augmentation des tensions internes et par conséquent moins de résistance au retrait.

D'autre part, une élasticité trop importante est engendrée par des molécules extenseur de chaînes de masses moléculaires plus élevées, ainsi on diminue la densité de liaisons uréthanes et par là même l'adhérence du revêtement.

Cette adhérence est jugée satisfaisante dans une gamme de polyols extenseur de chaînes ayant un pourcentage en poids de fonctions hydroxyles comprise entre 8 et 15%.

1.4.2.2 LA PROTECTION ANTIGRAVILLONNAGE

Le gravillonnage des carrosseries automobiles provoque des défauts esthétiques, éventuellement points de départ de corrosion.

La corrosion peut se produire si la tôle est mise à nu au point d'impact. Une solution satisfaisante vis-à-vis de la corrosion résultant du gravillonnage peut être envisagée à partir d'un film revêtu sur sa face externe d'une couche de polyuréthane.

Ce film, qui est une pellicule continue de substance macromoléculaire, ralentit la cinétique de corrosion en interposant une barrière imperméable à la diffusion de l'eau et de l'oxygène.

Comme nous l'avons vu précédemment, la perméabilité à la vapeur d'eau est faible. Le matériau se stabilise à faible niveau de reprise d'humidité et cette diffusion d'humidité n'affecte pas durablement le revêtement car celui-ci se régénère facilement dans les phases sèches. Si la résistance mécanique antigravillonnage est bonne, le revêtement sera une alternative de protection contre la corrosion électrolytique.

Il existe deux méthodes d'essais pour tester la résistance au gravillonnage :

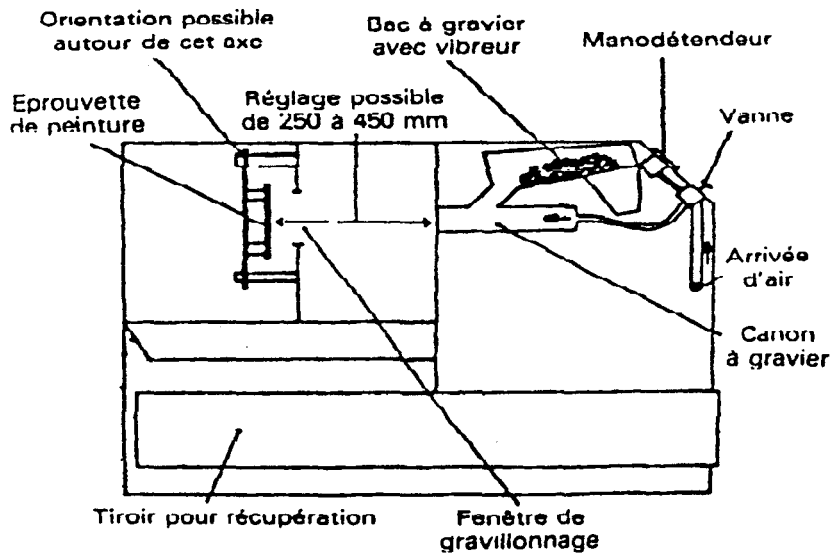
- la méthode multi impacts qui consiste à projeter une quantité déterminée de grenaille sur l'éprouvette à tester. La grenaille est accélérée dans un courant d'air comprimé.

Après l'essai, on examine l'éprouvette et on observe visuellement son altération.

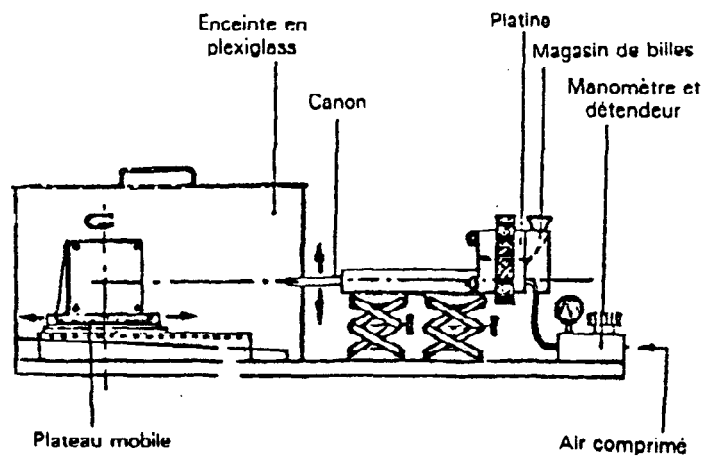
On prend en compte la densité et la taille des impacts.

- La méthode mono impact consiste à envoyer un projectile bien défini (bille de masse et de dureté bien définies) à la surface de l'éprouvette. La pression d'air permettant la projection étant déterminée, la vitesse du projectile pourra être mesurée.

"Méthode multi impacts"



"Méthode mono impact"



La méthode multi impacts est la plus réaliste car elle représente assez bien ce que les gravillons peuvent occasionner comme dommages sur l'éprouvette.

Le but du revêtement polyuréthane est d'absorber une partie de l'énergie due à l'impact du gravillon sur la carrosserie et de la dissiper.

Des essais ont montré que pour améliorer la tenue au gravillonnage, en considérant les courbes effort-allongement d'un revêtement, il faut augmenter la valeur de rupture, raccourcir la zone d'élasticité et diminuer le module de Young.

Quantitativement, le gravillonnage est difficile à évaluer et la méthode normalisée est une cotation d'aspect.

Des éprouvettes ont été cotées et elles ont montré, en prenant des revêtements polyuréthanes avec un extenseur de chaînes à 11,5% de fonctions hydroxyles en poids, qu'à partir d'une couche d'épaisseur 150 μm , le revêtement résiste au gravillonnage de manière satisfaisante sans que la tôle de carrosserie ne soit atteinte.

Bien que la propriété de résistance au gravillonnage résulte de plusieurs facteurs et qu'il n'existe pas de solution universelle permettant d'atteindre un excellent niveau de performance, nos revêtements protègent la tôle de manière satisfaisante contre les impacts en renforçant la protection apportée par la peinture. En cas de gravillonnage, le défaut esthétique est peu visible.

1.4.2.3 RÉSISTANCE À L'USURE ET À L'ABRASION

La résistance à l'usure représente le point faible de certains revêtements polymériques. Il s'agit d'une dégradation qui se limite essentiellement aux interactions de surface car la rugosité de surface joue un rôle important puisqu'elle conditionne l'usure et la formation de débris. Il est communément admis que l'usure est davantage influencée par les propriétés mécaniques que par les propriétés de surface.

L'usure par abrasion résulte du frottement d'un matériau fragile qui forme des débris au contact d'un matériau plus dur ou par suite de rupture dans le polymère, consécutives à la déformation résultant d'adhésion localisée.

Ceci correspond à un cas très fréquent se produisant avec les élastomères et résulte de la présence de fissures et de dissipations d'énergie en volume. Il s'agit d'un processus mécanique conduisant à la formation d'un autre corps qui est une zone de contact lubrifiée par les débris.

Par des processus d'usure dont les mécanismes semblent complexes, on observe trois types de rupture dont deux nous intéressent directement :

- les ruptures élastiques avec déchirement,
- les ruptures fragiles avec cassure.

De nombreux travaux ont été publiés sur le sujet mais ils ne permettent pas d'établir des règles de comportement sur les mécanismes d'établissement [39, 40, 41].

Les revêtements polyuréthanes sans solvant, que nous avons mis en oeuvre, présentent une haute résistance à l'abrasion. Ils résistent surtout très bien à l'usure chimique par les qualités de stabilité chimique exceptionnelles du groupe uréthane, la facilité de former des domaines de haute rigidité alternant avec des chaînes flexibles évite la plupart des effets d'usure observés sur d'autres polymères.

En effet, on évite la dégradation du polymère par scission de chaînes et ainsi les effets tribochimiques observés avec de nombreux autres polymères sont moins sensibles sur les polyuréthanes.

CONCLUSION DE LA PREMIÈRE PARTIE

L'étude systématique des paramètres de formulation nous a conduit à l'élaboration d'un revêtement polyuréthane à usage protecteur et décoratif.

Une série de résines polyuréthanes a été synthétisée à partir de 4,4' dicyclohexyl méthane diisocyanate (que nous avons noté H₁₂MDI) et de polyéthers-polyalcools de fonctionnalité 2 ou 3 suivant les propriétés recherchées et en utilisant le système à deux composants.

Les propriétés physico-chimiques et mécaniques des revêtements obtenus ont été testés suivant le cahier des charges imposé par les constructeurs automobiles afin de dégager les propriétés mécaniques et physico-chimiques.

La spectroscopie infra rouge et la résonance magnétique nucléaire du proton et du ¹³C nous ont permis de caractériser les produits synthétisés et de suivre de très près la fin de réaction du H₁₂MDI pour former le prépolymère à terminaison isocyanate sans formation d'espèces parasites. Ceci nous a permis de définir le mode opératoire de synthèse.

La deuxième étape de la synthèse, mettant en jeu le prépolymère et l'extenseur de chaînes, a été étudiée en utilisant différents catalyseurs dont l'un, nouvellement développé par la société Cosan Chemical Corporation, a permis de réduire considérablement la toxicité tout en assurant le meilleur compromis entre la durée de vie en pot et la cinétique de durcissement. Le suivi de la réaction par viscosimétrie a permis de déterminer le temps de gel de notre système.

Les propriétés mécaniques ont été mesurées en faisant varier le nombre de fonctions hydroxyles par kg contenues dans l'extenseur de chaînes.

Les polyuréthanes obtenus sont des matériaux homogènes et transparents.

Vis-à-vis des objectifs industriels, le matériau polyuréthane élaboré apparaît très intéressant. Il répond aux exigences du cahier des charges automobile concernant la tenue à l'extérieur (non jaunissant aux U.V.A., bonne tenue à l'humidité et résistance aux agents chimiques). De plus, il allie des qualités de souplesse et de bonnes propriétés de résistance au gravillonnage, et son excellente transparence lui confère des qualités d'inspection de surface.

1.5 ANNEXES 1

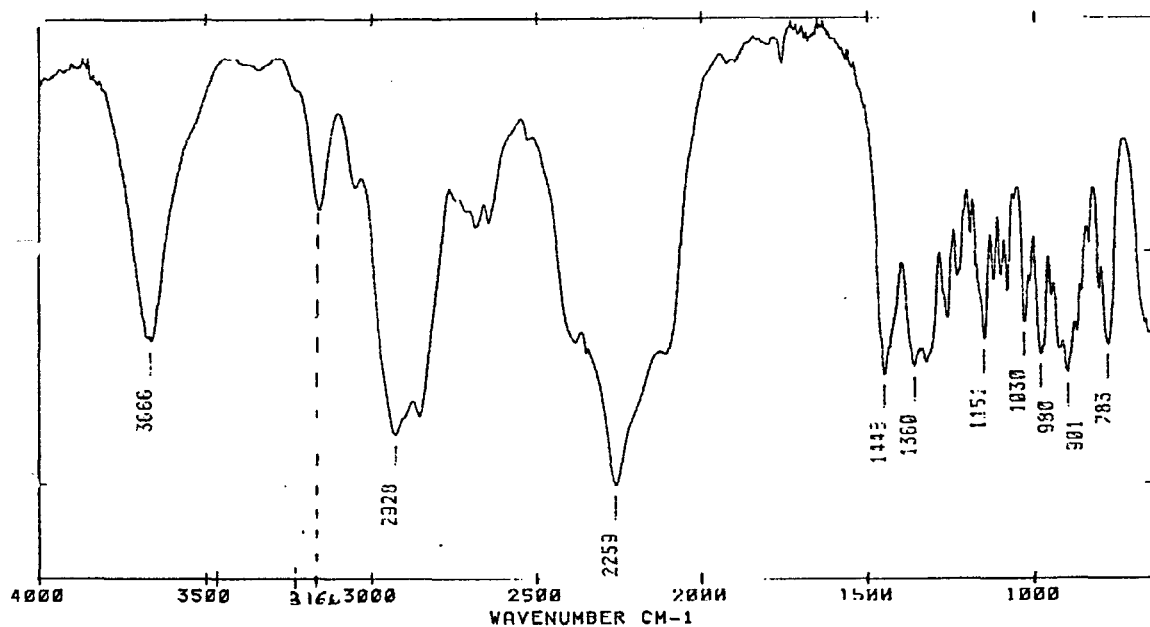
1.5.1 TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION DES MONOMÈRES DE SYNTHÈSE DU PRÉPOLYMÈRE

Les principaux signaux en résonance magnétique nucléaire et bandes d'absorption en spectroscopie infra rouge ont pu être interprétés par comparaison avec les spectres des monomères utilisés pour la synthèse du prépolymère.

Ainsi nous avons pu attribuer facilement les signaux des différents groupements du produit de synthèse.

*Analyse du DESMODUR W

SPECTRE INFRA ROUGE DU H₁₂MDI



Interprétation des principales bandes du spectre

3186 cm ⁻¹	élongation du groupement CH
2928 cm ⁻¹	élongation des groupements CH ₂
2259 cm ⁻¹	absorption du groupement NCO, mode asymétrique, la bande est intense
1448 cm ⁻¹	déformation des groupements CH ₂
1360 cm ⁻¹	mode symétrique d'absorption du groupement NCO
1151 cm ⁻¹	élongation C-N du groupement NCO
1030 cm ⁻¹	élongation C-N
980 cm ⁻¹	élongation C-C
901 cm ⁻¹	élongation C-C
783 cm ⁻¹	mode rocking CH ₂ -CH ₂

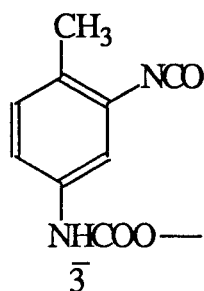
1.5.1.1 RMN DU PROTON ¹H. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Bon nombre de travaux ont été effectués sur la caractérisation de molécules issues de la réaction alcool-isocyanate. Ceux-ci se basent essentiellement sur les déplacements chimiques du groupe NH notamment pour pouvoir identifier si ce groupement provient d'une fonction uréthane, urée, biuret, allophanate ou autre.

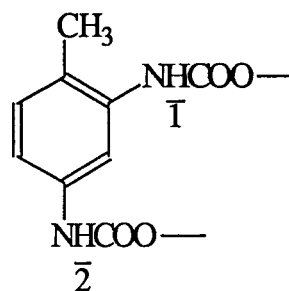
La position du signal dépend aussi du type d'isocyanate (aromatique ou aliphatique) ainsi que de la nature du solvant utilisé et plus particulièrement de la concentration du produit dans les solvants. Ainsi, a-t-on pu observer que la concentration a une grande importance dans le N-N'-diméthyle formamide (DMF), le chloroforme (CDCl₃), l'acétone (CD₃COCD₃) et le diméthyl sulfoxyde (DMSO).

Par contre, aux fortes dilutions, le déplacement chimique de NH n'est observé que dans le chloroforme. Ceci est dû à la rupture des liaisons intermoléculaires et ce phénomène n'intervient que dans les solvants polaires parce que le groupe NH est lié à ceux-ci. [15,16]

Des spectres sur des prépolymères synthétisés à partir de polypropylène glycol et de 2,4 TDI pur ont montré l'existence de trois signaux différents correspondant aux groupements NH de l'uréthane d'après les molécules suivantes :



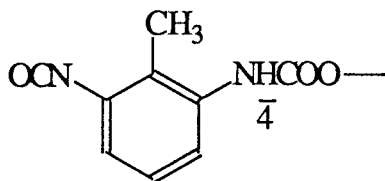
$$3 = 9,60 \text{ ppm}$$



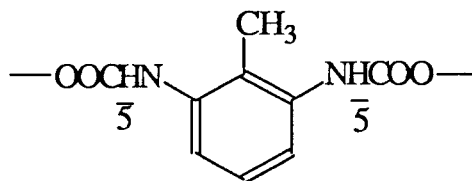
$$1 = 8,57 \text{ ppm}$$

$$2 = 9,43 \text{ ppm}$$

Par contre pour un mélange d'isomères (2,4) et (2,6), on obtient cinq signaux différents pour les groupements NH de l'uréthane. Les deux autres formes sont les suivantes :



$$4 = 8,92 \text{ ppm}$$



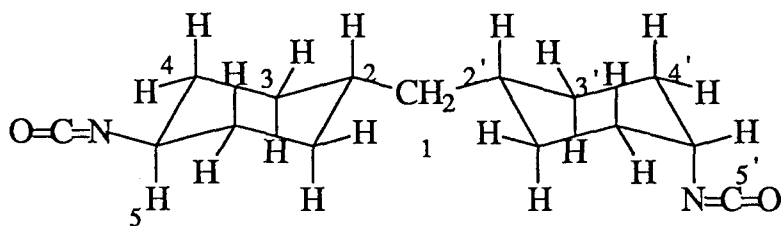
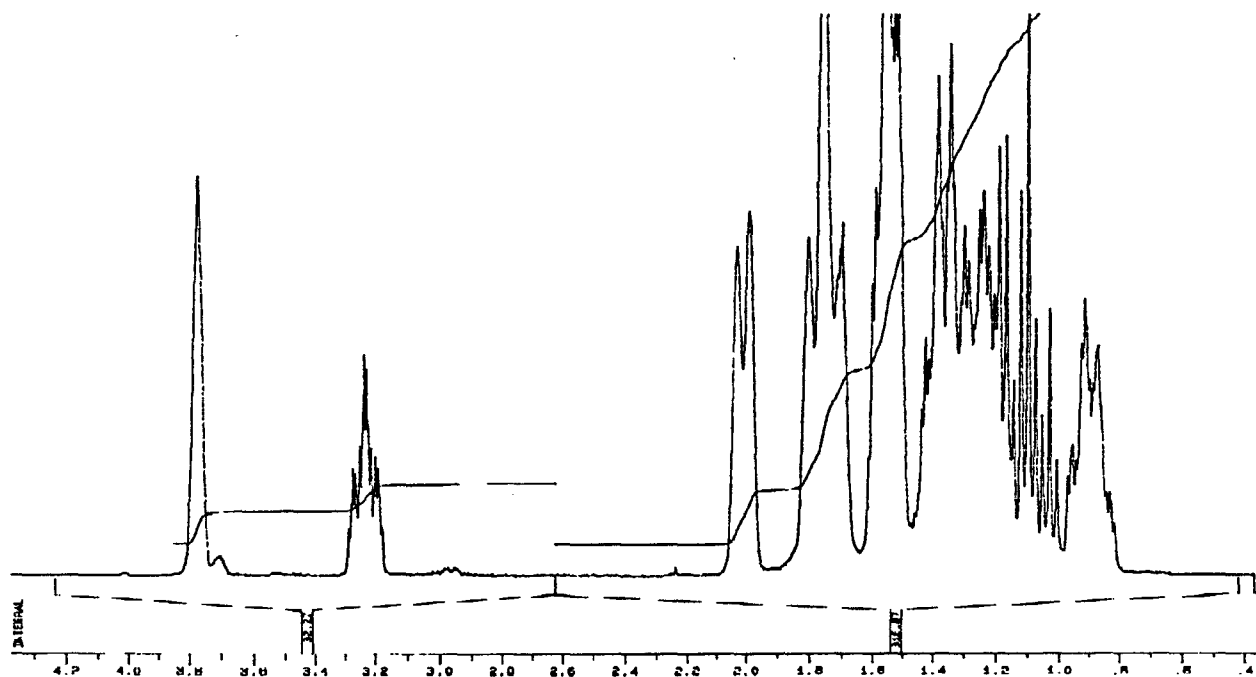
$$5 = 8,72 \text{ ppm}$$

L'intensité des signaux dépend du rapport NCO / OH du prépolymère qui a été synthétisé

La bibliographie étant très discrète sur les prépolymères à base de H₁₂MDI, l'étude a été entreprise pour compléter les travaux réalisés dans ce domaine avec le MDI et le TDI.

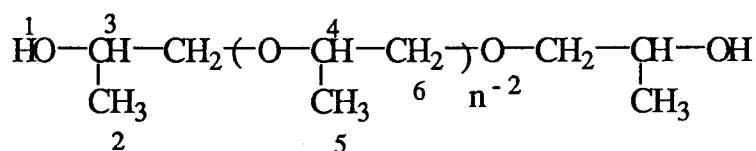
Les spectres ont été obtenus sur un appareil BRÜKER WP 400 (400 MHz) à transformée de Fourier. Les produits analysés sont solubles dans le chloroforme, le solvant utilisé pour l'étude RMN est le chloroforme deutéré (CDCl₃)

Le spectre RMN du proton du H₁₂MDI est représenté sur la figure suivante avec les déplacements chimiques correspondant aux différents signaux des protons en présence.

SPECTRE ^1H DU H_{12}MDI 

Proton	δ en ppm
1	2,00
2/2'	$0,90 \pm 0,05$
3/3'	$1,20 \pm 0,20$
4	$1,75 \pm 0,50$
4'	$1,54 \pm 0,20$
5	3,77
5'	$3,23 \pm 0,40$

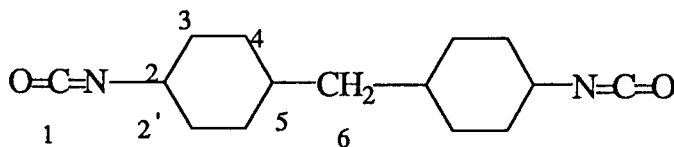
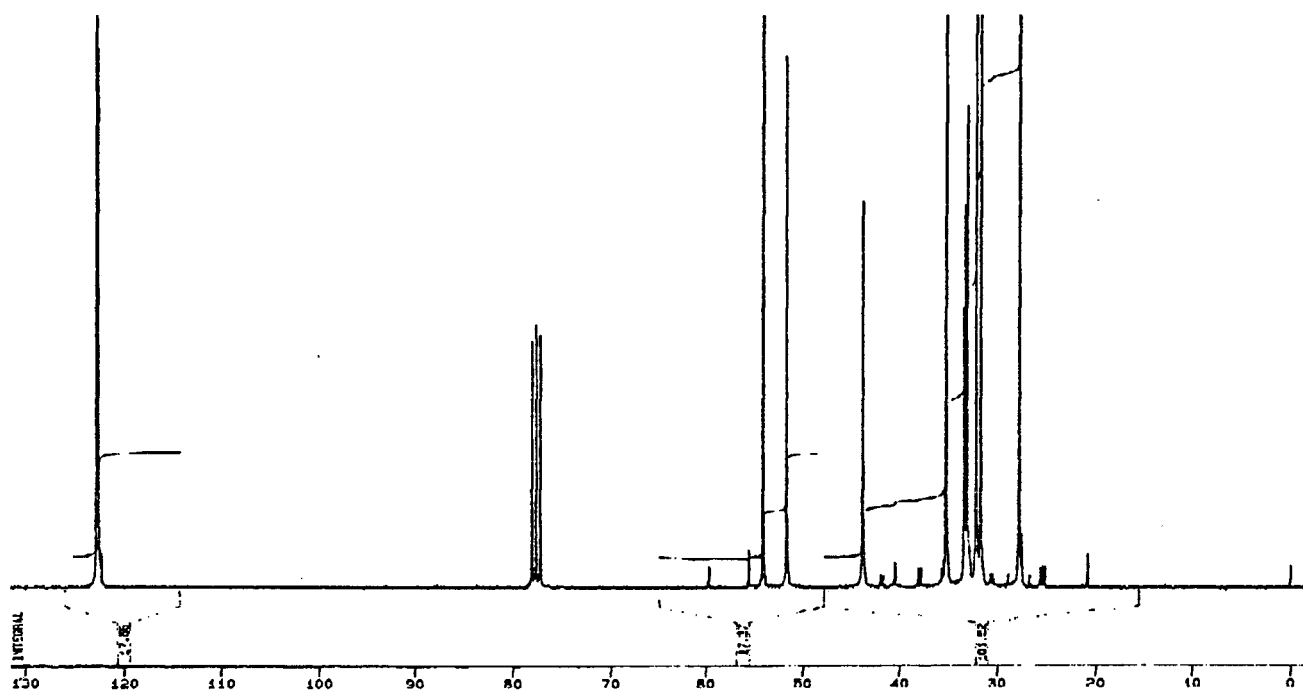
Le spectre RMN ^1H est difficile à interpréter car le H₁₂MDI est constitué par un mélange d'isomères cis-cis, cis-trans et trans-trans dont les bandes se superposent. C'est pourquoi nous ne pouvons attribuer les déplacements chimiques de certains protons que par groupes de signaux. On remarque la multiplicité très importante de certains signaux que l'on peut attribuer aux différentes conformations des cycles provoquant un nombre de couplages important. La structure du polypropylène glycol est représentée sur la figure suivante avec les positions des principaux signaux. La masse moléculaire moyenne est de 4000 g.mol⁻¹.



Proton	δ en ppm
1	4,28
2	1,28
3	3,88±0,10
4	3,47
5	1,12±0,10
6	3,54

Une étude précise de ce spectre montre qu'à chaque extrémité de la molécule, les alcools sont secondaires. Cette précision est apportée par un signal à 3,80 ppm qui est celui du proton porté par le groupement CH en bout de chaîne porteur de la fonction hydroxyle. De même lorsqu'on regarde l'intégration de ce proton, on observe la même intensité que celle du proton de la fonction OH.

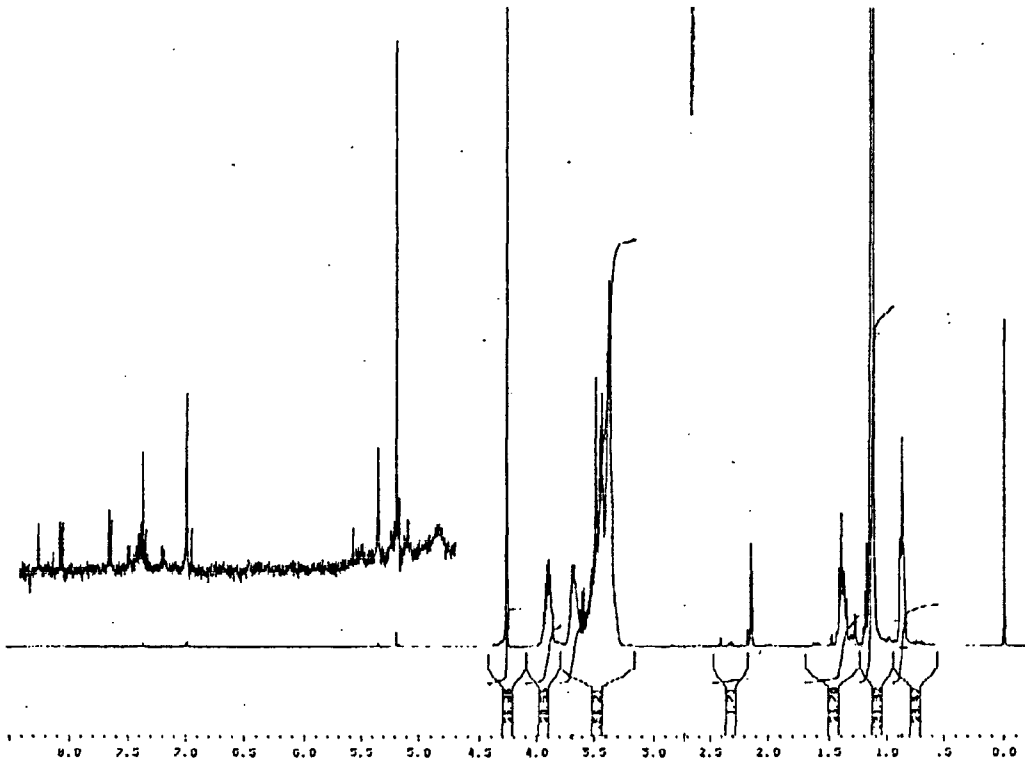
Par la présence de fonctions alcool secondaire, leur réactivité est faible, ce qui conforte l'utilisation d'un catalyseur pour la réaction de prépolymérisation.

SPECTRE ^{13}C DU H₁₂MDI

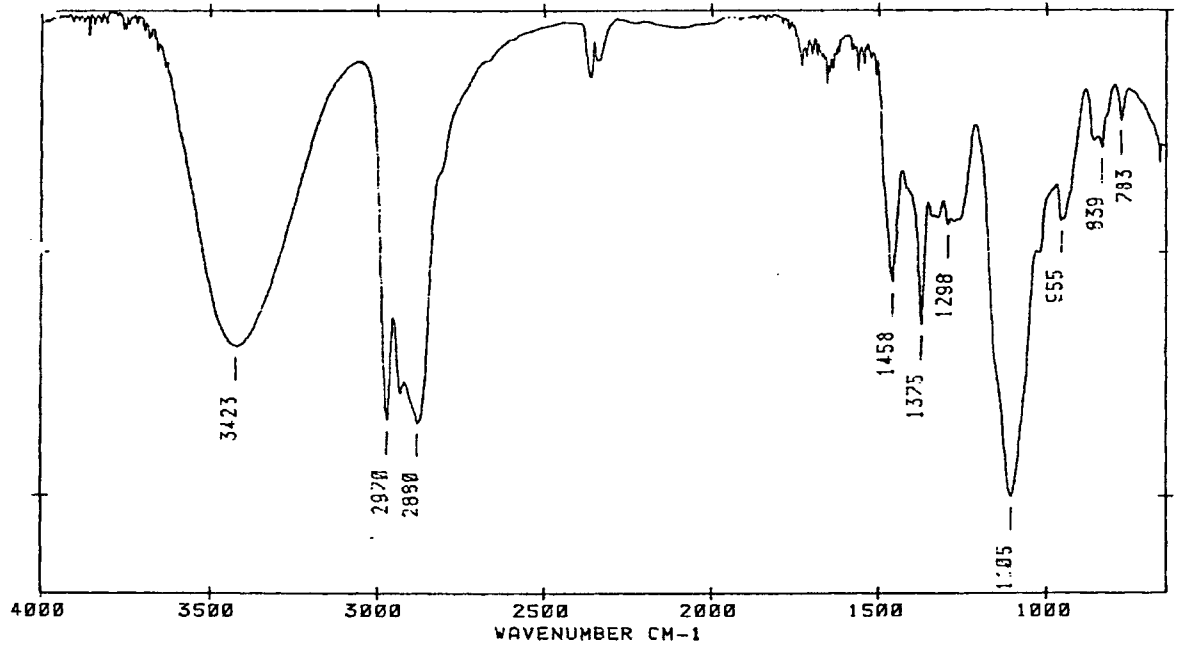
Carbone	δ en ppm
1	122,78
2	53,95
2'	51,72
3	27,67
4	31,73
5	33,17
(les déplacements chimiques changent suivant la position du cycle en conformation bateau ou chaise, l'attribution devient dès lors très délicate)	(2 atomes de Carbone identiques) 35,38
6	43,69

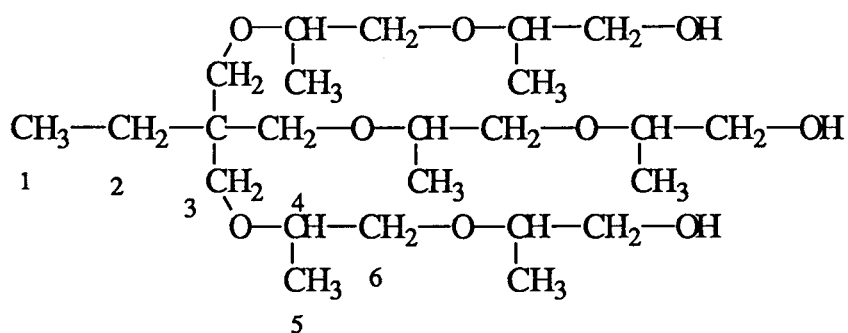
1.5.1.2 ASPECT STRUCTURAL PAR RMN ^1H ET INFRA ROUGE DU PARTENAIRE HYDROXYLÉ

SPECTRE ^1H DU POLYOL



SPECTRE INFRA ROUGE DU POLYOL



1.5.1.2.1 Étude par RMN ^1H 

Ce produit est le Desmophen 550U (n=2)

Proton	δ en ppm
1	$0,87 \pm 0,03$
2	$1,40 \pm 0,03$
3	$3,42 \pm 0,01$
4	$3,38 \pm 0,01$
5	$1,12 \pm 0,02$
6	$3,90 \pm 0,02$
7	4,25
8	$3,70 \pm 0,02$

Le proton 7 correspond à celui porté par la fonction hydroxyle, quant au proton 8 il appartient au groupement CH en α de la fonction hydroxyle lorsque le polyol est à terminaison alcool secondaire.

1.5.1.2.2 Étude par INFRA ROUGE

3423 cm^{-1}	élongation OH, groupes hydroxyles associés par liaisons hydrogène intermoléculaires.
2970 cm^{-1}	élongation des groupements CH_2 et CH_3
2890 cm^{-1}	élongation des groupements CH
1458 cm^{-1}	déformation asymétrique des C- CH_3
1375 cm^{-1}	déformation symétrique des C- CH_3
1298 cm^{-1}	déformation OH, élongation CO

1105 cm ⁻¹	élongation C-O-C des polyéthers
955 cm ⁻¹	élongation C-C (C quaternaires)
783 cm ⁻¹	mode rocking de CH ₃ -CH ₂

1.5.2 CONCLUSION

Malgré la complexité du spectre, la spectrométrie RMN ¹H nous a permis d'attribuer les principaux signaux des différents isomères du diisocyanate.

Cette méthode d'analyse nous a aidé pour déterminer la nature des atomes de carbone porteurs des fonctions alcool du polyéther-polyol.

Nous avons pu à l'aide de ces spectres attribuer les déplacements chimiques des protons lors de la synthèse du prépolymère à fonctions isocyanate (paragraphe 1.2.5.2).

La spectrométrie infra rouge nous permet, quant à elle, de doser les fonctions isocyanate (absorption intense à 2260 cm⁻¹) du diisocyanate de départ et du prépolymère synthétisé. L'absence de réactions secondaires lors de la réaction d'addition a été montrée.

2. DEUXIÈME PARTIE : FORMULATION D'UN ADHÉSIF SENSIBLE À LA PRESSION.

Notre étude concernant les revêtements polyuréthanes a permis d'élaborer un matériau nouveau qui répond aux exigences du cahier des charges des constructeurs automobiles pour ce qui est de la résistance aux intempéries. De nombreux tests ont été effectués afin de valider l'intérêt industriel de ce matériau.

Dans le même temps, nous avons entrepris une étude du collage de ce matériau sur la peinture de carrosserie. Nous avons porté plus particulièrement notre attention sur les adhésifs sensibles à la pression pour obtenir des films décoratifs auto-adhésifs.

Dans un premier temps, nous avons réalisé une recherche bibliographique concernant les phénomènes et les principes de l'adhésion, les résultats de cette recherche font l'objet du premier chapitre.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons les propriétés fondamentales d'un adhésif sensible à la pression ainsi que les différentes règles de comportement de chacun des paramètres physico-chimiques de ce type d'adhésif.

Le troisième chapitre aborde la partie expérimentale de ce travail. Les polymères acryliques ont été choisis car ils possèdent des caractéristiques leur permettant de satisfaire notre cahier des charges :

- il existe une très grande variété de monomères acryliques qui permettent d'obtenir les propriétés que nous recherchions,
- ces monomères ont une bonne aptitude à la polymérisation et à la copolymérisation.

Dans ce troisième chapitre, nous décrivons comment l'étude de chaque paramètre de la formulation nous a permis de mettre au point le mode opératoire de synthèse pour obtenir le constituant principal de l'adhésif. Une étude expérimentale de la réticulation nous a permis d'optimiser les performances cohésives de l'adhésif sans altérer les performances adhésives.

Dans le dernier chapitre, une étude comparative du pouvoir adhésif de plusieurs formulations a été entreprise. Les copolymères acryliques sont étudiés qualitativement et quantitativement par la spectrométrie RMN du ^{13}C et du ^1H

2.1 GÉNÉRALITÉS CONCERNANT L'ADHÉSION

2.1.1 INTRODUCTION

L'assemblage par collage est une technique très ancienne consistant à maintenir solidaires deux surfaces au moyen d'une colle. De nos jours, les adhésifs sont présents partout mais, malgré le nombre impressionnant d'études consacrées aux phénomènes d'adhésion, force est de constater que les lois régissant l'adhésion sont encore relativement mal connues et aucune théorie globale ne permet d'expliquer l'ensemble des phénomènes mis en jeu.

L'une des principales difficultés réside dans le fait que l'adhésion est un sujet qui fait appel à de multiples spécialités. Ainsi lorsque l'on considère le problème d'un assemblage collé, trois notions interviennent et peuvent être étudiées séparément par le chimiste, le physicien et le spécialiste de la rhéologie ou mécanicien. Ce sont :

- les bases physico-chimiques de l'adhésion,
- la formation du joint de colle et la structure de la colle,
- la résistance de l'ensemble et son évolution dans le temps.

Avant toute chose, l'adhérence trouve son origine dans les forces intermoléculaires et intramoléculaires qui réunissent les pièces collées par l'intermédiaire de l'adhésif.

2.1.2 THÉORIES DE L'ADHÉSION

La quasi totalité des théories relatives à l'adhésion rend compte de la formation d'un joint et non de sa résistance mécanique, cette notion impliquant évidemment la destruction de ce joint. Dans la pratique il apparaît que la résistance d'un assemblage dépend également des propriétés mécaniques de l'adhésif.

Une forte interaction interfaciale est une condition nécessaire mais pas suffisante pour l'obtention d'une résistance élevée du joint.

Dans ce chapitre, après un rappel des différentes théories de l'adhésion moléculaire, nous passerons en revue l'aspect technologique du problème, à savoir les différents paramètres macroscopiques qui interviennent lors de la détermination de la résistance d'un assemblage collé.

2.1.2.1 LES INTERACTIONS MOLÉCULAIRES À L'ORIGINE DU PHÉNOMÈNE DE L'ADHÉSION

Les mécanismes de l'adhésion ne peuvent être compris sans la connaissance et la prise en compte des forces présentes au sein et à la surface des matériaux. L'inventaire de ces interactions montre qu'elles sont nombreuses mais se rattachent, en général, soit aux interactions intermoléculaires de type Van der Waals ou hydrogène soit aux interactions inter atomiques de type liaisons chimiques.

2.1.2.1.1 LES INTERACTIONS INTERMOLÉCULAIRES

Le mécanisme de l'établissement d'une liaison diffère selon la nature et les propriétés des composés en présence. Les liaisons intermoléculaires pouvant intervenir dans la réalisation d'un joint adhésif sont presque toujours des liaisons faibles dites "interactions non covalentes" du type liaison hydrogène ou interaction de Van der Waals. [42]

2.1.2.1.1.1 LES INTERACTIONS DE VAN DER WAALS

Elles se classent de la manière suivante :

- les interactions de dispersion ou interactions de London

Ce sont des forces d'attraction entre atomes ou groupements d'atomes. Ces interactions ont un caractère très général et n'ont pas d'orientation privilégiée. Elles résultent d'une interaction entre les mouvements d'électrons des atomes concernés et d'un couplage entre leurs mouvements. Ce sont les principales forces mises en jeu lorsqu'un polymère est proche de la surface d'un métal. Les forces de Van der Waals assurent la cohésion du matériau polymérique réticulé ou non. La prise en compte de ces forces permet de calculer la densité d'énergie de cohésion ainsi que le paramètre de solubilité.

Ces interactions ont une énergie inférieure à 10 kcal.mol^{-1} .

- les interactions d'induction de Debye

Lorsqu'une molécule présente un dipôle permanent qui peut induire à proximité un dipôle et provoquer ainsi une attraction électrostatique.

Par exemple les atomes de chlore, légèrement négatifs, de la molécule de polychlorure de vinyle (PVC) peuvent faire apparaître des charges électriques sur la surface d'un métal. Il en

résulte une interaction moléculaire spécifique qui s'ajoute à la précédente. Ces forces ont une très faible énergie, elles sont inférieures à $0,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

- Les interactions d'orientation de Keesom

Ces forces de Van der Waals d'un troisième type résultent d'interactions électrostatiques entre dipôles permanents qui s'attirent et s'orientent mutuellement. Elles sont appelées forces d'orientation ou interactions dipôle-dipôle. Ces forces ont une énergie inférieure ou égale à 5 kcal.mol^{-1} .

Toutes ces interactions varient en raison inverse de la sixième puissance de la distance entre les deux molécules. Ceci explique que pour obtenir un bon collage, un contact moléculaire intime entre l'adhésif et le substrat est nécessaire.

Ce sont surtout les forces de London qui permettent d'expliquer l'adhésion de deux matériaux non polaires. On a pu déterminer que les forces de Van der Waals sont suffisamment intenses, par leur nombre, pour expliquer à elles seules les phénomènes d'adhésion.

2.1.2.1.1.2 LA LIAISON HYDROGÈNE

La liaison hydrogène se développe entre un atome d'hydrogène "acide" et un atome électronégatif tel que l'oxygène, le chlore ou le fluor. Cet atome électronégatif, qui doit posséder au moins un doublet libre d'électrons, le mettra en commun avec l'atome d'hydrogène pour créer une liaison du type accepteur-donneur. L'énergie de cette liaison peut atteindre 12 kcal.mol^{-1} . Ces liaisons hydrogènes sont particulièrement intéressantes lorsqu'elles se développent entre les molécules. C'est à elles que l'on doit principalement l'excellente cohésion des polyamides par exemple.

2.1.2.1.2 LES LIAISONS INTERATOMIQUES

Ce sont les forces chimiques de type classique, on distingue

- la liaison covalente,
- la liaison ionique,
- la liaison métallique.

Elles ont une énergie beaucoup plus importantes que les liaisons intermoléculaires. Il est admis que la plupart des forces présentes à l'interface substrat-adhésif qui assurent la cohésion de l'assemblage sont dues aux interactions de Van der Waals ou aux liaisons hydrogène. Mais il peut exister des liaisons chimiques dans certains cas. Toutefois ce cas doit être considéré et interprété comme un cas particulier de l'adhésion car le mécanisme d'une liaison diffère selon la nature et les propriétés des composés en présence. [43, 44]

2.1.2.2 APPROCHE PHYSIQUE DU PHÉNOMÈNE DE L'ADHÉSION [45]

2.1.2.2.1 MODÈLE MÉCANIQUE

Cette explication de l'adhésion a très longtemps prévalu. Elle correspond à un phénomène d'accrochage ou d'ancrage mécanique de la colle dans les aspérités ou pores des surfaces à assembler. Dans le cas des adhésifs structuraux, il a été montré qu'une forte adhésion dépend de la pénétration du polymère dans les microcavités du substrat mais que l'adhésion mécanique de celui-ci est associée avec une adhésion spécifique du polymère avec le substrat [46]. La colle doit donc pénétrer le milieu poreux et mouiller au maximum les surfaces de façon à ce que la liaison se fasse sur la plus grande aire possible et non pas point par point.

Sauf pour des cas particuliers comme le bois où l'ancrage peut se faire à l'échelle microscopique [46], il n'est pas possible d'expliquer l'adhésion par les seules formes de liens mécaniques, car il est tout à fait possible de coller de façon très solide des surfaces parfaitement polies (par exemple du verre) dans la mesure où l'on dispose de la colle adéquate. Il est donc probable que l'adhésion est obtenue grâce à la rupture des couches de faible adhérence, à la pénétration de la colle par capillarité, à une aire de contact à l'interface élargie ou à la dissipation de l'énergie localisée dans la colle.

De plus, il est bien souvent impossible de réaliser un bon assemblage collé sur des pièces rugueuses mais il ne faut cependant pas rejeter complètement la contribution d'un facteur mécanique dans la description des phénomènes d'adhésion.

2.1.2.2.2 MODÈLES SPÉCIFIQUES

2.1.2.2.2.1 ADHÉSION PAR LIAISONS CHIMIQUES

Selon cette théorie, la colle et le substrat réagissent chimiquement l'une avec l'autre pour former une liaison covalente. Peu d'exemples typiques sont connus, toutefois il existe quelques travaux relatifs à l'adhésion du laiton au caoutchouc [47]. La réaction chimique entre les atomes de soufre du caoutchouc et de cuivre du laiton a été démontrée par la mise en évidence d'une fine couche de sulfure cuivreux à la surface du laiton.[48, 49]

Parmi les autres réactions chimiques à l'interface connues, il y a les fonctions isocyanates combinées avec des polymères hydroxylés sur des élastomères ou du PVC (cf. les résultats obtenus au cours de la première partie de ce mémoire).

Ces liaisons sont particulièrement intéressantes en collage mais elles sont très difficiles à obtenir directement dans une liaison métal-polymère, cependant, dans certains cas, l'utilisation

d'un intermédiaire peut permettre la création de telles liaisons. C'est ainsi que des fibres de verre traitées par des silanes augmentent la cohésion mécanique des matériaux plastiques renforcés de fibres de verre. Ils s'accrochent chimiquement au verre par une de leurs extrémités et par une autre, participent à la réaction chimique de polymérisation du matériau adhésif.

Toute la théorie repose sur le fait qu'avec la création de liaisons chimiques, on augmente la résistance à la rupture du système mais l'importance du rôle de la liaison covalente dans l'adhésivité est difficile à démontrer.

2.1.2.2.2 APPROCHE ÉLECTROSTATIQUE

Cette théorie postule l'existence, dans certains cas, d'une double couche électrique de signes opposés assimilant le joint de colle à un condensateur plan. [50]

De manière générale, la théorie électrostatique de l'adhésion est basée sur le fait que tous les phénomènes d'adhésion peuvent être exprimés en terme de transfert de charges à travers l'interface pour créer une double couche électronique lorsque l'adhésif et le substrat entrent en contact [51]. Cette interprétation ne s'applique que dans des cas très rares, notamment l'adhésion des films de cuivre sur du polyméthacrylate de méthyle.

Cette théorie est fortement contestée par VOYUTSKII [52] car la différence de potentiel entre deux polymères est plus grande si ceux-ci sont différents mais leur adhésion n'est systématiquement meilleure que celle de polymères identiques.

Le phénomène électrique observé ne se produit que dans le procédé de rupture du joint de colle notamment lors du décollement par pelage d'un ruban adhésif sur une surface en verre, c'est donc la rupture qui sert à expliquer la cause de l'adhésion. Il serait donc admis que l'effet électrostatique ne soit pas la cause mais plutôt la conséquence d'une adhésion entre l'adhésif et le substrat.

2.1.2.2.3 THÉORIE DE LA DIFFUSION

Le phénomène de la diffusion n'est en fait qu'un cas particulier des interactions moléculaires. Les interactions moléculaires entre deux substrats polymériques au voisinage de l'interface peuvent parfois provoquer une diffusion des molécules de l'un dans l'autre, permettant notamment d'expliquer l'auto-adhésion des caoutchoucs. [53]

A partir de caoutchoucs maintenus en contact les uns contre les autres, on a pu observer dans certains cas la disparition même de l'interface au profit d'un domaine de transition contenant des molécules appartenant à chacun des matériaux. L'adhésion résulterait de inter diffusion des molécules ou atomes entre les deux couches en contact créant ainsi une zone de transition entre les deux matériaux (critère thermodynamique).[52]

Cette théorie suppose une solubilité mutuelle et ne s'applique donc pas dans tous les cas.

En effet, pour un substrat non polymérique, les mouvements qui assurent la diffusion sont arrêtés au niveau de l'interface, c'est alors qu'il y a possibilité d'établir les liaisons chimiques covalentes entre l'adhésif polymérique et le substrat pour renforcer l'adhésion.

2.1.2.2.2.4 THÉORIE DE L'ADSORPTION

Les phénomènes d'adsorption et d'adhésion présentent une grande ressemblance. Mais il convient de distinguer les interactions faibles (adsorption physique) des interactions fortes (chimisorption).

L'adhésion résulte d'interactions moléculaires interfaciales de type hydrogène ou Van der Waals, le processus qui permet d'atteindre un contact intermoléculaire à l'interface dépend du temps de contact. Par conséquent cette théorie présente l'avantage d'être compatible avec la théorie thermodynamique où ce temps de contact est appelé mouillage.

Cette théorie présente donc les mêmes limitations que la théorie thermodynamique.

2.1.2.2.2.5 THÉORIE DE BIKERMAN

Les théories précédentes traitent de la formation du joint adhésif et non pas de ses propriétés mécaniques. Bikerman explique, à partir de calculs de probabilités, que la rupture d'un assemblage ne se produit jamais à l'interface mais à proximité de celui-ci, plus précisément à l'intérieur de l'une des deux phases dans ce qu'on appelle la couche interfaciale de faible cohésion ("weak boundary layer") [54]

Cependant cette théorie n'est pas limitée à la résistance à la rupture d'un assemblage car d'une manière générale, elle explique la réponse mécanique de joints adhésifs. Dans cette optique, les plusieurs classes de couches interfaciales de faible cohésion sont :

- la couche constituée d'air lorsque le mouillage n'est pas totalement réalisé
- la couche formée de substances étrangères (additifs)
- la couche provenant de l'interaction de l'atmosphère avec le joint adhésif.

On peut résumer l'ensemble en remarquant que les couches de faible cohésion proviennent essentiellement d'un mauvais mouillage dû à la présence d'impuretés, d'inclusions, de vapeurs adsorbées etc....

2.1.2.2.2.6 THÉORIE THERMODYNAMIQUE

Selon cette théorie, la diffusion moléculaire ne peut se produire qu'après le mouillage d'une surface par l'autre [55]. Le concept de mouillabilité repose sur la vérification du modèle de Young qui décrit le comportement d'une goutte liquide déposée sur un solide.

Lorsque l'on a une phase liquide, le principe est de déterminer l'angle de contact θ d'une goutte de liquide, déposée à la surface d'un solide, en équilibre avec sa phase vapeur/

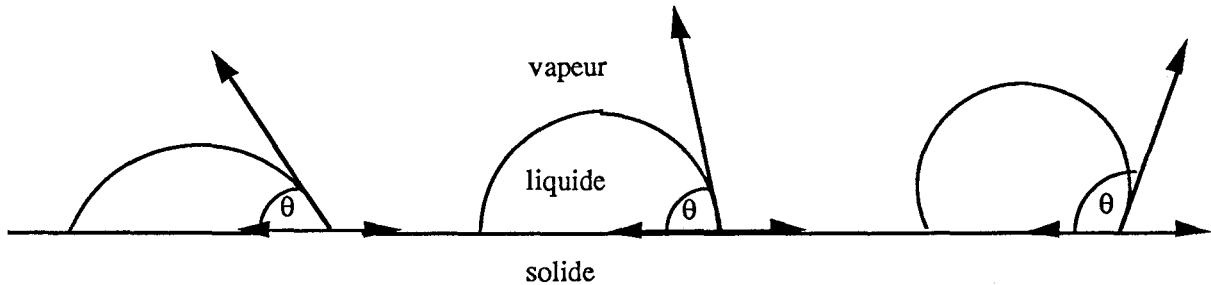


Figure 1 : *modèle de Young de l'interface solide-liquide*

Quand l'angle de contact est nul ($\theta = 0$), le liquide mouille complètement le solide et se répand sur la surface avec une vitesse qui dépend de la viscosité et de la rugosité de la surface. Ce mouillage comporte donc deux aspects :

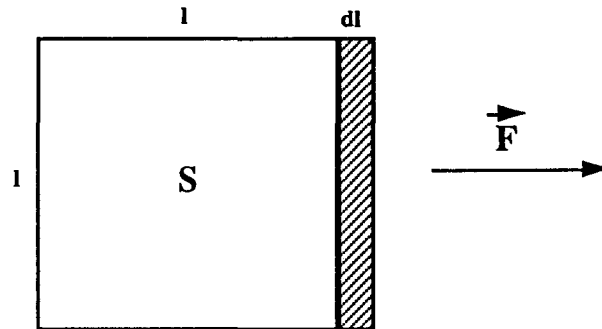
- l'aspect thermodynamique correspondant au mouillage proprement dit,
- l'aspect cinétique correspondant à la vitesse à laquelle s'effectue le mouillage. Dans le cas de surfaces poreuses ou rugueuses, il doit avoir lieu le plus rapidement possible.

Voyons les grandeurs thermodynamiques qui définissent le mouillage.

2.1.2.2.2.6.1 TENSION SUPERFICIELLE

Elle caractérise l'aptitude d'une surface d'un liquide à prendre la plus petite valeur possible lors de son étalement sur un solide. En effet la consistance d'un liquide résulte de l'équilibre qui s'établit entre les forces intermoléculaires. Or un déséquilibre apparaît à la surface du liquide car il n'y a pas de forces extérieures pour s'opposer aux forces d'attraction internes.

La tension superficielle peut être définie de la façon suivante. On considère un élément S de cette surface



Pour augmenter la surface il faut vaincre la cohésion moléculaire interne.

dW est le travail nécessaire pour augmenter la surface S d'un élément de surface dS

$$dW = \gamma \cdot dS = \gamma \cdot l \cdot dl$$

$$\text{or } dW = F \cdot dl$$

où F est la force nécessaire pour déplacer le segment l d'une valeur dl , donc :

$$\gamma = F/l$$

où γ est la tension superficielle du liquide

La tension superficielle représente aussi la cohésion moléculaire d'un liquide. Pour un solide, on parle d'énergie de surface (γ_s) et elle est conventionnellement définie comme étant l'énergie qu'il faut fournir pour créer une nouvelle surface unité. [56]

De même, il a été montré que l'énergie interfaciale entre deux liquides représentait la somme de toutes les interactions et qu'il existe une relation si l'un au moins des liquides est apolaire. [57, 58]

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2(\gamma_1^d \cdot \gamma_2^d)^{0,5}$$

γ_1 et γ_2 sont les tensions superficielles des liquides 1 et 2, γ_{12} est l'énergie interfaciale, γ_1^d et γ_2^d sont les énergies dues aux interactions dispersives.

Pour l'interface solide-liquide, on a par analogie

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2(\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d - I_{SL}^{nd})^{0,5}$$

où I_{SL}^{nd} est l'énergie d'interaction due aux composantes non dispersives entre le liquide et le solide

2.1.2.2.2.6.2 THÉORIE DE LA MOUILLABILITÉ

Comme nous l'avons vu précédemment, la mouillabilité d'un solide par un liquide donné est caractérisée par l'angle de contact que fait une goutte de liquide déposée sur le solide [59, 60]

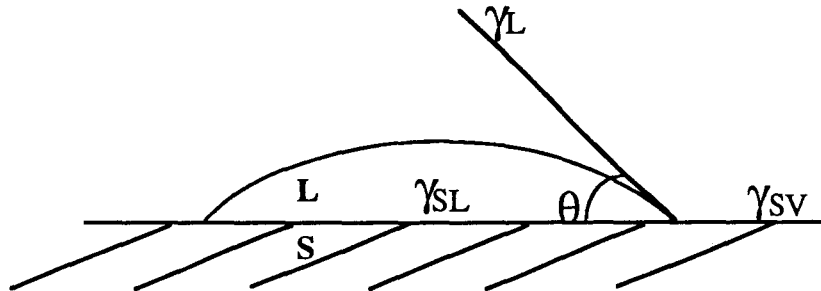


Figure 2 : mouillage du substrat

La condition d'équilibre de la goutte est donnée par l'équation de Young

$$\gamma_{SV} = \gamma_S - \Pi_e$$

Avec γ_{SV} énergie superficielle du solide avec la vapeur du liquide, γ_{SL} énergie interfaciale solide-liquide, γ_L tension superficielle du liquide en présence de sa vapeur, γ_S énergie de surface du solide dans le vide et Π_e est la pression d'étalement :

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos\theta + \Pi_e$$

Π_e est négligeable pour les surfaces polymériques de basse énergie. D'après la théorie de Dupré, l'énergie d'adhésion W_A d'un liquide sur un solide est égale à la somme des énergies libres de surface du liquide et du solide diminuée de l'énergie libre interfaciale

$$-\Delta F = W_A = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL}$$

or on sait à partir de l'équation de Young décrivant le phénomène d'étalement d'une goutte de liquide déposée sur une surface plane, la valeur de l'angle de contact permet de calculer le travail d'adhésion :

$$W_A = \gamma_L (1 + \cos\theta) + \Pi_e \quad \text{et } \Pi_e \geq 0$$

donc

$$W_A \geq \gamma_L (1 + \cos\theta)$$

Lorsqu'un liquide mouille totalement une surface, l'expression devient ($\theta=0$) :

$$W_A \geq 2 \cdot \gamma_L$$

Comme l'énergie de cohésion du liquide W_C est égale à

$$W_C = 2 \cdot \gamma_L$$

On obtient la relation suivante

$$W_A \geq W_C$$

Toutefois il est difficile d'atteindre directement ces valeurs, l'inégalité précédente devient [58, 59] :

$$\gamma_C \geq \gamma_L$$

où γ_C est la tension superficielle critique du solide.

Pour de nombreux systèmes adhésif-substrat, il a été montré que l'adhésion était maximale lorsque :

$$\gamma_C = \gamma_L$$

La tension superficielle critique dépend fortement de la série de liquides employés et n'est pas une fonction intrinsèque du matériau.[60, 61, 62]

De tout ceci, il faut retenir que le mouillage est une condition nécessaire mais non suffisante pour obtenir une bonne adhésion. En effet, pour des surfaces de forte énergie libre comme le verre ou les métaux, cette théorie n'est pas applicable car ces surfaces sont généralement recouvertes de couches adsorbées qui ont une grande influence sur l'adhésion. Dès lors ce sont les interactions polaires qui l'emportent sur les forces de dispersion.[63]

L'assemblage par collage fait appel à un ensemble de concepts diversifiés. La complexité des phénomènes mis en jeu explique que l'adhésion n'ait fait que regrouper un ensemble de travaux complémentaire et parfois contradictoires.

Il n'y a donc pas de théorie unique qui puisse rendre compte de l'ensemble des phénomènes responsables de la cohésion des systèmes substrat/polymère. Dans de nombreux cas, plusieurs de ces théories sont utilisées. Dans le cas des polyuréthanes, nous sommes en présence de molécules avec des atomes et des groupes donneurs d'électrons (N et O) et d'autres donneurs d'hydrogène (NH). De plus, le groupement uréthane possède un très fort moment dipolaire qui peut expliquer l'adhésion des polyuréthanes sur de très nombreux substrats.

2.1.3 ÉTUDE DE L'ASSEMBLAGE PAR COLLAGE

Le rôle d'un adhésif est d'assembler deux surfaces. Pour avoir l'assurance d'une bonne qualité de collage, il faut pouvoir déterminer les facteurs influençant la résistance de ce collage tant sur le plan microscopique que macroscopique.

Pour réaliser un assemblage structural par collage, l'étude des différentes possibilités de rupture montre que le premier objectif à atteindre se situe au niveau de l'adhésion à l'interface colle-matériau pour ne pas avoir de rupture adhésives. La préparation des surfaces des matériaux avant collage est déterminante. Le deuxième objectif sera d'éviter les ruptures

cohésives dans le joint de colle. Mais ces critères ne sont pas suffisants pour assurer la fiabilité du collage. La conception et le dimensionnement de l'assemblage sont des facteurs importants car ils tiennent compte de la spécificité du collage.

En résumé, les performances mécaniques d'un joint de colle dépendent essentiellement de trois paramètres :

- l'adhésion entre l'adhésif et les supports,
- la cohésion de l'adhésif après durcissement,
- de la géométrie du joint de colle.

Afin d'obtenir la meilleure résistance mécanique possible, il faut concevoir des pièces facilitant le maintien de l'assemblage durant le temps du séchage ou de la polymérisation de la colle. [64]

Il existe trois grands types d'assemblage. Une classification existe, elle fut mise en place à son origine pour l'assemblage du bois.

1) l'assemblage en bout

D'une manière générale, il s'agit là du type de collage le moins utilisé car le joint de colle ne présente pas une bonne résistance pour bon nombre de sollicitations car il n'est pas possible d'obtenir un état de contrainte uniaxial et homogène dans le joint de colle. [65]

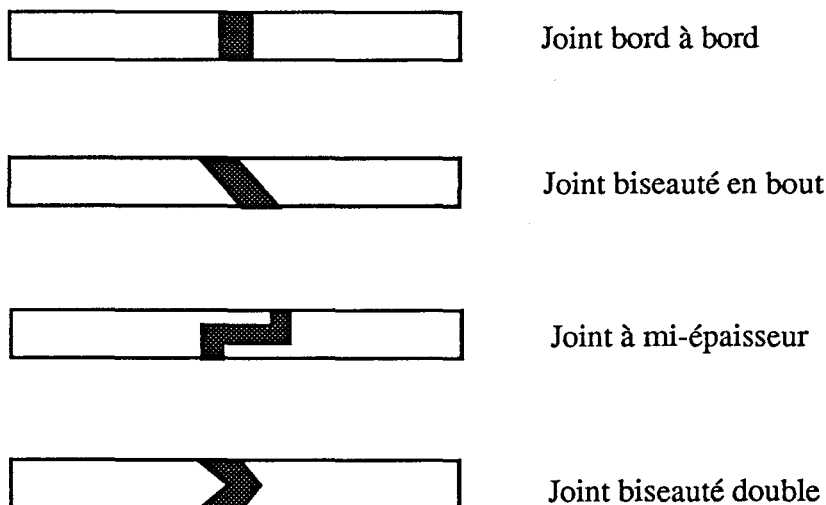


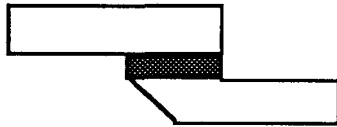
Figure 3 : *assemblage en bout*

2) l'assemblage par recouvrement

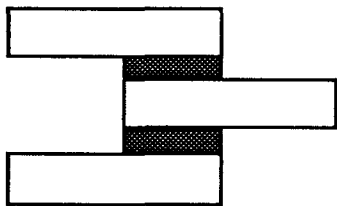
Le joint de colle est essentiellement soumis à des contraintes de cisaillement ce qui en fait la méthode d'assemblage la plus utilisée et dont le comportement mécanique est prévisible grâce à la méthode de calcul des éléments finis qui permet d'analyser des structures complexes quelques soient les sollicitations du joint de colle. [64 et 66]



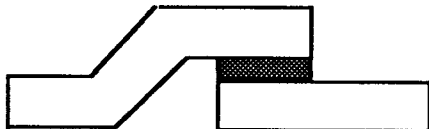
Joint à simple recouvrement



Joint à simple recouvrement biseauté



Joint à double recouvrement



Joint à embrèvement

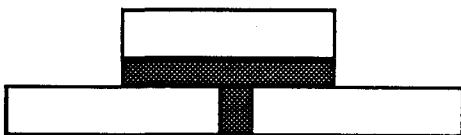
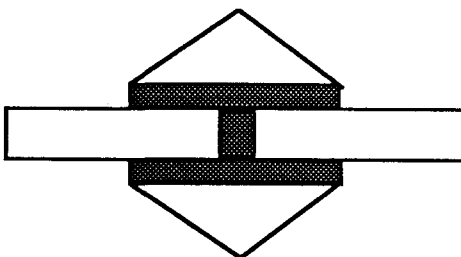
Joint bord à bord et
à recouvrement simpleJoint en bout à double recouvrement
symétrique biseauté

Figure 4 : assemblage par recouvrement simple ou double

3) l'assemblage en angle

Dans ce type d'assemblage, il y a toujours plus ou moins localisation des efforts dans le joint. La principale difficulté sera de choisir la disposition des pièces de manière à obtenir une répartition des efforts la plus homogène possible.

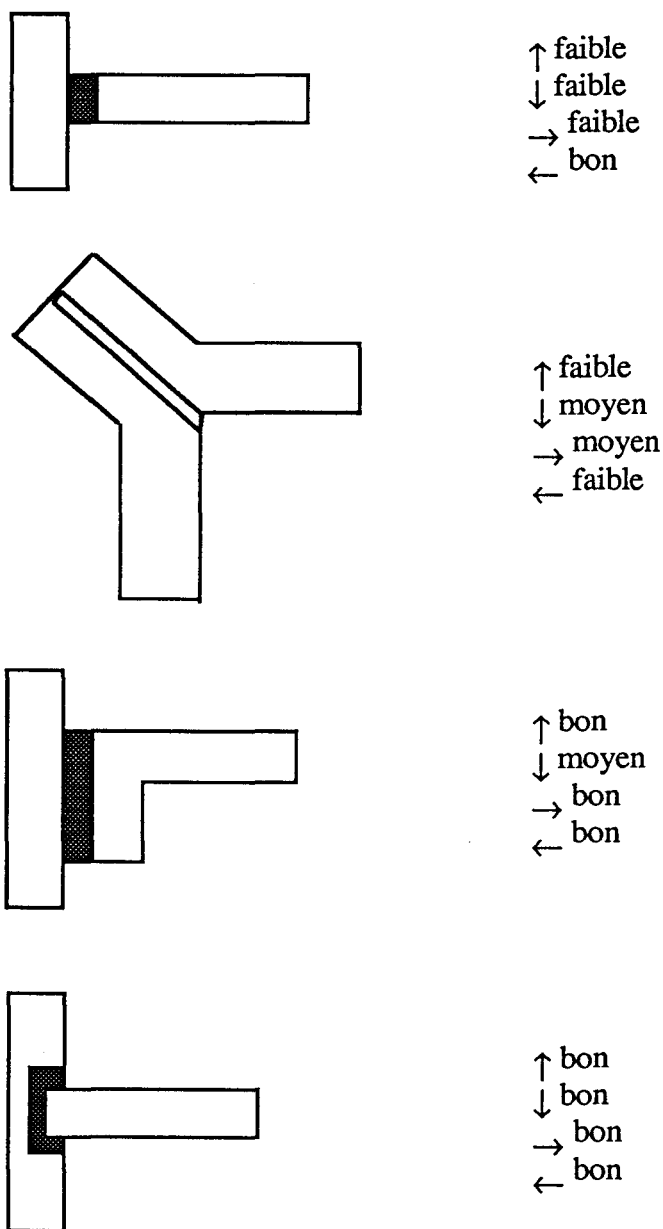


Figure 5 : assemblage en angle (les flèches indiquent le sens des sollicitations)

D'autres types d'assemblage existent bien évidemment pour des pièces ayant une géométrie particulière. Ces cas particuliers nécessitent une étude spécifique.[67]

Il faut donc retenir que la conception du type d'assemblage doit tenir compte de la spécificité du collage. De nombreuses études d'évaluation de performances et de durabilité de joints collés ont montré que :

- dans le cas d'assemblages cylindriques ou tubulaires, la résistance du joint sera sollicitée en traction et qu'il faudra utiliser de grandes surfaces pour la transmission d'efforts acceptables. [65]

- lorsque l'assemblage se fait par recouvrement, il est soumis à des efforts de traction suivant les supports. On constate l'apparition d'efforts de cisaillement dans le joint de colle et d'efforts de flexion aux extrémités due au fait que les supports ne sont pas axiaux. [66]

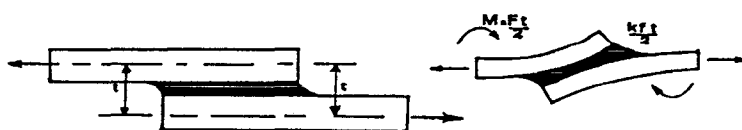


Figure 6 : joint à recouvrement sous traction

- lorsque l'un au moins des supports est souple alors le joint de colle est soumis à des efforts de pelage. Pour limiter les effets catastrophiques de la localisation des efforts, il faudra utiliser une colle très souple qui permettra d'avoir une résistance au pelage élevée.

2.1.4 MESURE DE LA TENUE D'UN ASSEMBLAGE COLLÉ

Afin d'évaluer les performances d'un assemblage, il est nécessaire d'utiliser une série de tests qui déterminera la valeur critique de l'assemblage au delà de laquelle il y a rupture.

Plusieurs types de tests faisant intervenir ou non la destruction du joint de colle sont à la disposition de l'utilisateur. Les équipements modernes de mesures et d'analyses permettent de contrôler la plupart des caractéristiques d'un adhésif et d'en prévoir les performances.

2.1.4.1 LES MÉTHODES D'ESSAIS NON DESTRUCTIFS

Elles sont rarement intéressantes pour la mesure des performances des adhésifs mais elles peuvent permettre de détecter les dégradations subies par le joint de colle.

2.1.4.1.1 CONTRÔLES PAR ULTRASONS

Ce sont des méthodes très utilisées pour les structures collées. Elles permettent, à priori, de détecter les absences d'adhésifs, les porosités et les décollements francs. Elles nous informent donc sur la répartition homogène de la colle sur toute la surface.

2.1.4.1.2 CONTRÔLES PAR RAYONNEMENT ÉLECTROMAGNÉTIQUE

La thermographie infra rouge est une technique qui consiste à apporter une énergie calorifique sur l'une des faces de la structure sous forme d'énergie électromagnétique. Le défaut sera caractérisé par une zone chaude (concentration de chaleur) ou une zone froide (non transmission du flux thermique). Les absences d'adhésif sont ainsi détectées.

Une autre technique consiste en un contrôle radiographique par rayons X, (procédé qui est basé sur la différence de transparence des matériaux). Les rayons sont plus ou moins absorbés et impressionnent différemment un écran fluorescent selon la présence ou non de vides dans le joint.

D'autres méthodes existent et sont couramment employées :

- le contrôle par inspection à la déformation,
- le contrôle optique par holographie,
- le contrôle basé sur la variation des courants induits,
- le contrôle par résonance sonore,
- et d'autres encore.

Tous les essais s'effectuent sur les pièces définitives selon leurs conditions d'utilisation mais ne permettent pas de quantifier une grandeur caractéristique du collage

L'expérience montre que le comportement en film mince d'un collage et celui d'un bloc sont complètement différents. Il faut donc avoir recours aux essais dits destructifs qui donnent directement la valeur de la contrainte à la rupture en fonction des différentes sollicitations exercées sur le joint de colle.

2.1.4.2 ESSAIS DESTRUCTIFS

Les caractéristiques adhésives obtenues à partir des mesures de forces dépendent de l'essai. Il est donc nécessaire de choisir convenablement le test adéquat pour chaque type de collage, ces essais sont effectués sur des éprouvettes standardisées dans un but comparatif.

Dans le cas d'essais destructifs, la rupture peut se produire soit dans le support soit dans l'adhésif ou soit à l'interface. Il y a trois modes différents d'application des forces sur le joint

adhésif pour l'amener à la rupture : la tension (ou traction), le cisaillement et le pelage (ou clivage).

- Les essais en traction appliquent les forces perpendiculairement au plan de l'assemblage et dans le sens opposé. Ce test est utilisé pour l'assemblage en bout et seuls les polymères ayant une densité d'énergie cohésive élevée sont performants [68].

- Les essais en cisaillement dont la méthode consiste à appliquer des forces parallèles au plan de collage. Pour de multiples raisons les colles résistent très bien au cisaillement, pour cette raison, chaque fois qu'il est possible de le faire, l'utilisateur privilégie ce mode de contrainte. (paragraphe 2.2.4)

- les essais en pelage qui résultent d'un effort de traction localisé à l'extrémité de l'assemblage et se rencontrent lorsque l'un au moins des supports est flexible. (paragraphe 2.2.3.2)

2.1.5 CONCLUSION

Il est possible de quantifier les caractéristiques mécaniques intrinsèques des adhésifs. Grâce aux progrès de la chimie et de la physique macromoléculaire, les adhésifs modernes sont de plus en plus satisfaisants. Les performances et la fiabilité des assemblages collés reposent essentiellement sur la pertinence du choix de l'adhésif en fonction des substrats et de la rigueur de la préparation des surfaces.

Les connaissances scientifiques et théoriques concernant le mécanisme de l'adhésion n'ont pas avancé aussi rapidement.

En tout état de cause, chaque cas est un cas particulier qui doit être traité comme tel. Il faut donc garder à l'esprit qu'il n'existe pas d'adhésif qui convienne à tous les assemblages.

Beaucoup de travaux [64, 65, 66 et 67] ont montré l'intérêt des recherches fondamentales pour la solution de quelques problèmes pratiques. Certains permettent de prédire le comportement des adhésifs sur différents matériaux mais il n'est pas possible de généraliser.

L'assemblage par collage fait appel à plusieurs concepts scientifiques et nécessite des compétences pluridisciplinaires. C'est donc ensemble que devront travailler les physiciens, chimistes et autres mécaniciens pour permettre le développement de la science de l'adhésion et la technologie du collage.

2.2 LES ADHÉSIFS SENSIBLES À LA PRESSION : DÉFINITION ET CARACTÉRISTIQUES

2.2.1 INTRODUCTION

Un adhésif sensible à la pression ou "auto-adhésif" est un composé macromoléculaire qui est caractérisé par trois propriétés fondamentales : le tack, l'adhésion et la cohésion interne.

Ces trois propriétés physiques ne sont pas indépendantes les unes des autres et, nous le verrons, l'augmentation de l'une d'elles entraîne bien souvent une diminution d'une autre, voire des deux autres.

Généralement déposés sur des supports souples, les adhésifs sensibles à la pression permettent ultérieurement, par simple rapprochement avec une surface et une légère pression, l'établissement très rapide de forces d'adhésion importantes. Ces forces doivent, à l'usage, se maintenir dans des plages de sollicitations et de températures assez larges.

Dans cet exposé, nous nous sommes essentiellement intéressés aux adhésifs acryliques du fait de leur polyvalence : bonne adhérence sur un grand nombre de substrats, surtout sur le PVC même très plastifié. La variété des monomères acryliques permet de formuler des polymères ayant une bonne aptitude au vieillissement, une large gamme de propriétés mécaniques et de bonnes propriétés optiques.

Pour la bonne compréhension du problème, il nous faut définir très précisément les principales caractéristiques d'un adhésif sensible à la pression et comprendre les différents mécanismes affectant chacun des paramètres physico-chimiques de cet adhésif.

2.2.2 LE TACK OU COLLANT SUPERFICIEL

Caractéristique spécifique des auto-adhésifs, le tack est caractérisé par la possibilité de mouiller la surface d'un substrat en un laps de temps court. Il désigne la force nécessaire à la séparation d'une sonde immédiatement après sa mise en contact et de la charge appliquée lors de la mesure.

Un film de polymère a du "tack" lorsqu'il se trouve à l'état caoutchoutique. La valeur maximale peut être atteinte si la température est supérieure à la température de transition vitreuse.

Pour mouiller la surface du substrat très rapidement, il faut que le module de l'adhésif à la température de mise en contact soit très faible : $G < 10^{-6}$ dyne.cm⁻¹ (unité usuelle que nous emploierons, dans le système d'unité international : 1 dyne.cm⁻¹ = 10⁻³ N.m⁻¹) afin que la mobilité de l'adhésif soit suffisante pour fluer sous la faible pression de contact. Le mouillage dépend également des tensions de surface de l'adhésif et du substrat.

Si la tension de surface critique (γ_C) du substrat est proche de celle de l'adhésif, la valeur du tack sera maximale.[69, 70]

En résumé trois critères doivent être satisfaits pour qu'un polymère possède un tack élevé:

- les chaînes du polymère doivent établir un contact moléculaire aisé avec la surface du substrat. Il y a formation de l'interface où l'adhésif remplit des creux par succion menant à un accroissement de l'aire de contact en l'absence de pression;

- les chaînes du polymère doivent avoir la possibilité de diffuser dans le joint de colle formé et de s'enchevêtrer,

- la résistance de la liaison mécanique formée doit résister à une force légère exercée en vue de séparer les surfaces mises en contact.

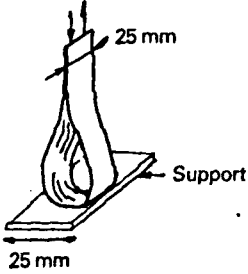
Les polymères acryliques peuvent former des résines molles et collantes à température ambiante.

Mesure du tack

Le test de la boucle mesure la force nécessaire pour séparer l'adhésif du substrat sans pression préalable.

La vitesse de déplacement du ruban adhésif est de 100 mm/minute et la largeur du ruban est normalisée à 25 mm.

On mesure une force exprimée en cN.inch⁻¹ (1 inch \cong 25 mm)

TEST	SCHEMA	PARAMÈTRES AYANT UNE INFLUENCE
<p>TACK</p> <p>Le test mesure la force nécessaire pour séparer l'adhésif de son support sans pression préalable</p>		<ul style="list-style-type: none"> - état de propreté de la plaque - poids du ruban adhésif - épaisseur de l'adhésif - nature de la plaque et son état de surface

Pour la validité de ce test, il faut s'assurer de l'état de propreté de la plaque qui aura été préalablement dégraissée à l'éthanol, de la quantité pondérale du système ruban + adhésif exprimé en g.cm^{-2}

Les tests sont effectués sur plaques peintes et sur plaques en acier inoxydable

2.2.3 L'ADHÉSION

2.2.3.1 CARACTÉRISTIQUES INTERFACIALES

Le processus de liaison fait intervenir, comme nous l'avons signalé au chapitre précédent, des phénomènes de surface qui sont exprimés sous la forme d'un travail d'adhésion dépendant des énergies de surface de l'adhésif et du substrat exprimé par

$$W_A = \gamma_L (1 + \cos\theta) + \Pi_e$$

D'une part pour que l'adhésif mouille le substrat, l'énergie de surface de l'adhésif doit être inférieure à celle du substrat.

D'autre part, l'énergie de surface de l'adhésif doit être la plus grande possible pour avoir le travail d'adhésion maximum. En conclusion, les énergies de surface du substrat et de l'adhésif devront être la plus voisine possible pour avoir le meilleur compromis. On module les propriétés des adhésifs sensibles à la pression en modifiant les proportions relatives des différents monomères.


Il faut également tenir compte, d'une part, de la tendance à la migration vers l'interface des composés dont l'énergie de surface est faible et, d'autre part, d'éviter, même en faible quantité, les composés de faible masse moléculaire dont la migration est aisée [71]. Ceci est d'autant plus vrai que bon nombre de travaux ont montré que la résistance mécanique d'un adhésif est une fonction croissante de la masse moléculaire de la résine de base. Mais ce

principe est contrecarré par le fait que le tack diminue pour les masses moléculaires très élevées en raison de la diminution du nombre d'extrémités de chaînes susceptibles de mouiller la surface. Toutefois il existe un optimum assez large de masses moléculaires permettant d'obtenir le meilleur compromis.[72]

2.2.3.2 MESURE DE L'ADHÉSION PAR PELAGE

Ce test mesure la force nécessaire pour séparer le ruban adhésif de son support.

L'effort de traction peut être dirigé dans un sens perpendiculaire au film de colle ou dans le sens opposé (angle à 180°). Le film se sépare du film de colle comme la peau d'un fruit d'où le nom de pelage. L'effort est appliqué sur la ligne de décollement, la surface d'application de la force devient nulle donc la contrainte devient infinie. Ainsi, aucun collage ne peut donc résister à ce test.

TEST	SCHÉMA	PARAMÈTRES AYANT UNE INFLUENCE
<p>PELAGE</p> <p>(angle de 180°)</p> <p>Le test mesure la force nécessaire pour séparer le ruban adhésif de son support</p>		<ul style="list-style-type: none"> - épaisseur de l'adhésif - état de propreté de l'éprouvette - nature de l'éprouvette de collage et son état de surface - mouillage du support par l'adhésif

La vitesse de décollement est normalisée à 100 mm/minute. Le test est effectué dans les mêmes conditions que pour le tack

- sur plaque peinte ou plaque en acier inoxydable dégraissées à l'alcool (éthylrique ou isopropylique)

- le ruban adhésif doit être homogène (poids de l'adhésif et du revêtement plastique)

Ce test est effectué selon le cahier des charges imposé par les constructeurs automobiles. Le test du pelage rend compte de l'adhésion du ruban adhésif ainsi que de la cohésion du film de colle. On a rupture cohésive lorsque celle-ci a lieu dans le joint de colle. Elle ne doit avoir lieu que pour des efforts importants avec dépassement de la résistance à la rupture de l'adhésif, c'est normalement le but recherché.

Si la cohésion est insuffisante, on aura alors un délaminage de la masse adhésive et donc un transfert de l'adhésif sur le matériau lorsque l'on appliquera la force, c'est le défaut que l'on cherchera à éviter. D'un point de vue théorique, le test du pelage convient parfaitement pour le calcul de l'énergie de rupture de l'adhésif.[73]

La force de pelage dépend des caractéristiques viscoélastiques de l'adhésif : figure 7

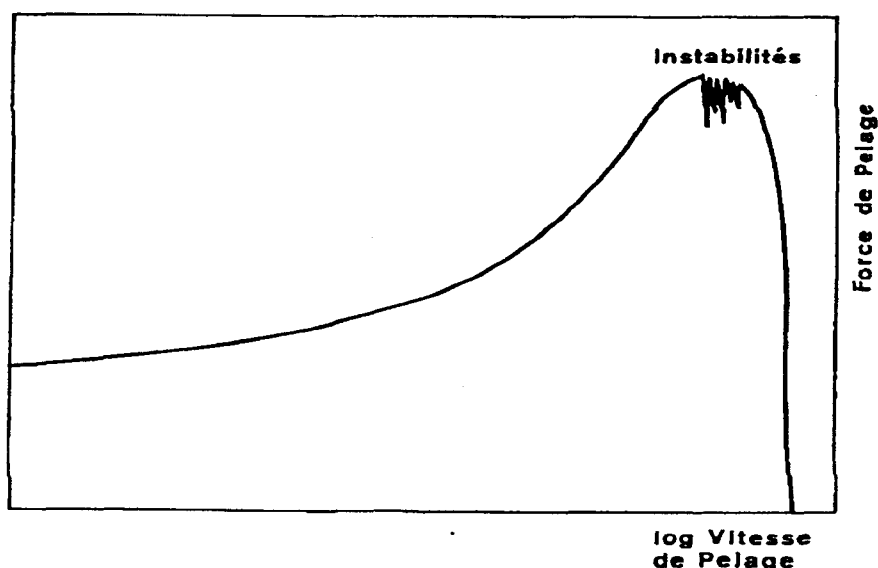


Figure 7 : Variation de la force de pelage en fonction de la vitesse de pelage

Les résultats obtenus à différentes vitesses de pelage montrent la présence d'un pic puis la chute brutale de la force de pelage aux grandes vitesses. Ce pic correspond au passage de la rupture cohésive à une rupture adhésive et dépend essentiellement de la température de transition vitreuse de l'adhésif.

Il y a dissipation viscoélastique à la rupture de l'assemblage par succion des chaînes polymériques.

Pour les adhésifs sensibles à la pression, il faut que la température de transition vitreuse (T_g) soit proche de la température ambiante à la vitesse de rupture. Ainsi, la contrainte à la rupture atteint une valeur maximale avec apparition d'instabilités quand la vitesse de sollicitation augmente jusqu'au décroissement rapide lié à la rupture adhésive.

Il faut noter que le test du pelage est très sensible. En effet une faible variation de la résistance de l'adhésif ou de l'épaisseur du film d'adhésif se traduit par un important changement de la force de pelage.

2.2.3.3 ÉPAISSEUR DU JOINT DE COLLE

De nombreux travaux expérimentaux concernant l'influence de ce paramètre ont été effectués. L'exploitation des résultats a montré, pour les joints à simple recouvrement, qu'il existe une valeur maximum vers les faibles épaisseurs puis une décroissance de la résistance du joint de colle quand l'épaisseur augmente. [74]

Les principales théories découlent des travaux de Volkersen [75] et montrent que l'augmentation de l'épaisseur du joint de colle va dans le sens d'une diminution des contraintes maximales. Toutes les observations faites incitent à ne pas réaliser des joints de trop faible épaisseur car la résistance du joint chute très rapidement.

Toutefois il ne faut pas augmenter de manière trop conséquente l'épaisseur car on introduirait alors d'autres défauts très difficiles, voire impossibles à éliminer (bulles d'air par exemple).

Pour des causes essentiellement mécaniques, les ruptures de l'assemblage ont tendance alors à devenir adhésives quand le joint devient trop épais. Les résultats montrent que les valeurs optimales de résistance du joint de colle sont obtenues pour des valeurs de quelques microns à 500 microns d'épaisseur pour le joint de colle.

2.2.4 LA COHÉSION INTERNE DU JOINT DE COLLE

La formulation d'un adhésif sensible à la pression doit être un compromis permettant d'optimiser le couple adhésion-résistance du joint. Le critère principal de la cohésion d'un joint de colle vient de divers travaux effectués [76, 77] et qui mènent à la même conclusion : la force de cohésion augmente avec la masse moléculaire car l'énergie de rupture devient très supérieure. Ceci est lié à la dissipation viscoélastique dans la masse de l'adhésif.

Toutefois si la masse moléculaire devient trop importante, on aura sûrement une rupture adhésive, tant le nombre des extrémités de chaînes aura diminué. Or, ce sont celles-ci qui mouillent la surface et c'est ici que l'on conçoit bien le compromis indispensable à trouver pour équilibrer le tack, le pouvoir adhésif et la cohésion finale de l'adhésif.

D'autres paramètres structuraux interviennent également :

- la polarité des molécules qui augmente ou diminue, dans une certaine mesure, l'adhésion spécifique,
- la ramification du réseau ainsi que son taux de cristallinité.

MESURE DE TENUE PAR CISAILLEMENT

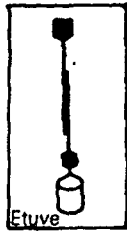
C'est le test classique pour mesurer la tenue cohésive d'un joint de colle. Il s'agit de tester un joint à simple recouvrement soumis à des forces parallèles au plan d'assemblage et de sens opposé.

La résistance à la rupture τ est obtenue en divisant la charge maximale applicable F par la surface S du joint de colle

$$\tau = F/S$$

Le test mesure le temps nécessaire pour séparer le ruban adhésif du support. Il doit se réaliser dans une enceinte climatisée à température et à humidité constantes tant ces données ont leur importance sur l'état viscoélastique de l'adhésif.

Il faut contrôler rigoureusement l'épaisseur de l'adhésif ainsi que la pression d'application utilisée lors du collage du ruban sur la plaque support.

TEST	SCHEMA	PARAMÈTRES AYANT UNE INFLUENCE
<p><i>FLUAGE SOUS CONTRAINTE</i></p> <p>Le test mesure le temps nécessaire pour séparer le ruban adhésif du support</p>		<ul style="list-style-type: none"> - épaisseur de l'adhésif - température de travail - poids - pression utilisée lors du collage

La surface d'application est normalisée suivant la norme américaine : 1 inch² (environ 6,45 cm²)

Une masse de 1 kg est accrochée sur le ruban adhésif et le temps de décrochage du ruban par rapport à la plaque support est mesuré.

En vue d'obtenir un bon niveau de cohésion de l'adhésif, il faut introduire dans la structure polymérique un certain nombre d'associations soit par liaisons chimiques permanentes soit par liaisons thermolabiles (liaison hydrogène). Ces dernières relient l'adhésif à la surface du substrat, plus ces liaisons seront nombreuses plus le ruban sera accroché sur cette surface.

L'un des paramètres le plus important affectant la cohésion de l'adhésif est la structure du réseau polymérique qui influence le comportement mécanique de cet adhésif.

Pour cela la température de transition vitreuse revêt une importance essentielle et afin d'en expliquer les mécanismes généraux, il nous faut revenir à la définition et aux aspects phénoménologiques de la transition vitreuse sur le comportement des matériaux polymériques.

2.2.5 LA TEMPÉRATURE DE TRANSITION VITREUSE

2.2.5.1 DÉFINITION

La température de transition vitreuse marque la frontière entre deux états fondamentaux : l'état vitreux, dur et cassant, et l'état caoutchoutique.

- L'état vitreux est caractérisé par un comportement rigide (rupture de type fragile) avec un module d'élasticité élevé (> 3 GPa pour les polymères acryliques). La contrainte à la rupture atteint des valeurs de 60 MPa pour des déformations allant de 5 à 10%

- L'état caoutchoutique est caractérisé par une contrainte à la rupture de l'ordre de 5 à 10 MPa et une élasticité très élevée (de 500 jusqu'à 1 000%).

La transition vitreuse est un phénomène quasi général pour l'ensemble des polymères organiques mais, expérimentalement, elle est d'autant plus apparente que le matériau est plus amorphe. Thermodynamiquement, elle est assimilée à une transformation de 2^{ème} ordre car l'état vitreux est un état métastable.

Elle marque une brusque variation de la plupart des propriétés physiques du matériau : propriétés thermiques, diélectriques etc...

Sur le plan industriel, on peut noter qu'une fluctuation thermique accidentelle peut avoir des incidences catastrophiques sur le matériau si la température d'utilisation de celui-ci est trop proche de la Tg.

Ceci est d'autant plus vrai que pour avoir un adhésif à tack élevé, les chaînes polymériques doivent facilement établir le contact avec la surface du substrat.

Il faut donc que l'adhésif se présente dans un état physique qui correspond à sa zone de température d'utilisation comprise entre -10° et +40°; zone où l'adhésif doit manifester du tack. Cela signifie qu'aux basses températures, il doit se trouver dans un état viscoélastique bien au-delà de la transition vitreuse sinon les chaînes polymériques ne pourront plus diffuser dans le joint et elles n'auront plus la possibilité de s'enchevêtrer d'où une disparition du tack.

2.2.5.2 PROPRIÉTÉS VISCOÉLASTIQUES

Les caractéristiques viscoélastiques sont essentielles car elles apportent les propriétés d'usage de l'adhésif nécessaires à la mise en oeuvre.

On peut représenter les caractéristiques d'une colle par un diagramme donnant le module d'élasticité en fonction de la température (figure 8)

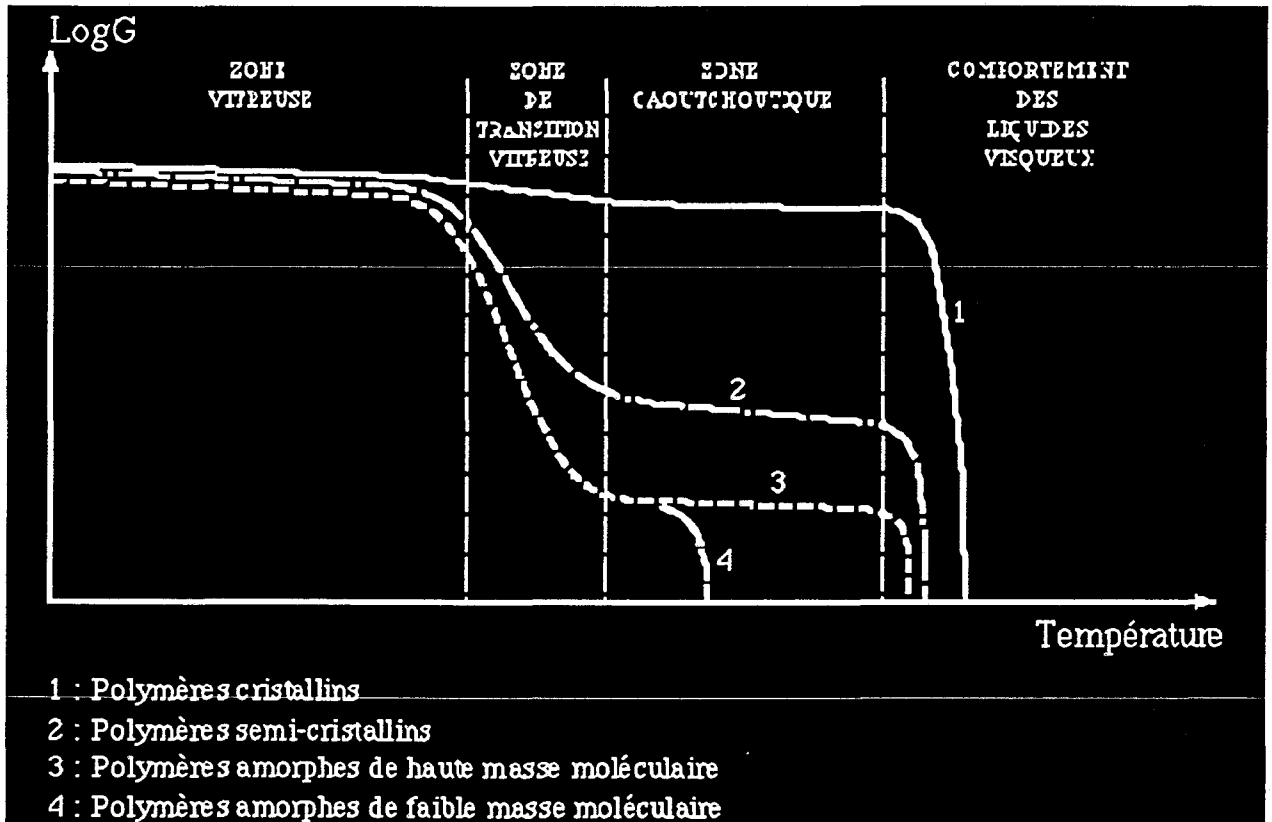


Figure 8

1) Dans la zone vitreuse, le module d'élasticité a une valeur élevée donc les mouvements moléculaires sont de très faible amplitude. Tout adhésif sensible à la pression devra être éloigné de cette zone à la température ambiante.

2) Dans la zone caoutchoutique, ces mouvements moléculaires sont de très grande amplitude et le module d'élasticité est beaucoup plus faible. Celui-ci dépend beaucoup de la nature du réseau macromoléculaire.

- Plus la masse moléculaire est grande, plus le plateau caoutchoutique est grand à cause d'un réseau très dense d'enchevêtrements qui se démêlent lorsque la température augmente.

- Plus le réseau est réticulé, plus le plateau caoutchoutique est stable. Celui-ci est limité par la rupture ou la dégradation des chaînes.

3) La zone de transition vitreuse se manifeste dans une plage étroite de températures (5 à 10°). C'est elle qui révèle la nature polymérique du matériau. Elle permet de déceler une brusque variation des propriétés mécaniques du polymère ce qui correspond à un changement de phase.

La transition vitreuse est liée à un phénomène cinétique de la mobilité des segments moléculaires en fonction de la température.

Nombre de mesures expérimentales ont montré que la température de transition vitreuse est influencée par l'environnement de la chaîne macromoléculaire.

2.2.5.3 PARAMÈTRES MOLÉCULAIRES AFFECTANT LA VALEUR DE T_g

2.2.5.3.1 INFLUENCE DE LA MASSE MOLÉCULAIRE

Pour les polymères thermoplastiques à séquences linéaires, des études expérimentales ont montré que la T_g varie linéairement avec l'inverse de la masse moléculaire moyenne en nombre.

Fox et Flory ont proposé la relation empirique suivante

$$T_g = T_{g\infty} - K_L/M_n$$

où K_L est une constante

$$T_{g\infty} = T_g \text{ pour } M_n \rightarrow \infty$$

La linéarité est surtout observée pour des masses moléculaires moyennes et élevées.

Pour un réseau polymérique réticulé ou vulcanisé, on observe le phénomène inverse.

Fox et Loshaek ont proposé la relation empirique suivante

$$T_g = T_{g\infty} + K_R \cdot \Gamma / N_A$$

où K_R est une constante

Γ est la densité de points de réticulation

$$T_{g\infty} = T_g \text{ pour } \Gamma = 0$$

N_A est le nombre d'Avogadro

La valeur de K_R peut être explicitée en s'appuyant sur la théorie de CHOMPFF (variation du volume libre en fonction de l'environnement libre)

En résumé

Pour un réseau linéaire T_g augmente lorsque la masse moléculaire en nombre augmente.
 Pour un réseau réticulé, T_g augmente lorsque la masse moléculaire en nombre diminue.

2.2.5.3.2 EFFET DE LA RIGIDITÉ DE CHAÎNE

On sait qu'à la température de transition vitreuse, l'énergie d'activation thermique permet la libre rotation des segments polymériques. Elle dépend directement de l'encombrement des substituants latéraux le long du squelette carboné.

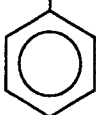
Plus le substituant est volumineux plus l'énergie d'activation thermique est élevée et T_g sera d'autant plus élevée

exemples :

polyéthylène $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ $T_g = -90^\circ\text{C}$

polychlorure de vinyle $-(\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-)_n$ $T_g = +80^\circ\text{C}$

polystyrène $-(\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-)_n$ $T_g = +100^\circ\text{C}$


2.2.5.3.3 EFFET DE LA PLASTIFICATION**2.2.5.3.3.1 PLASTIFICATION INTERNE**

De nombreux travaux ont montré qu'il y a accroissement de la valeur de T_g lorsque l'encombrement du substituant latéral augmente.

Cependant, pour des groupements latéraux suffisamment flexibles, la mobilité de la séquence latérale apporte un supplément de volume libre d'autant plus important que la séquence est plus longue. Cet effet donne une diminution de la valeur de T_g

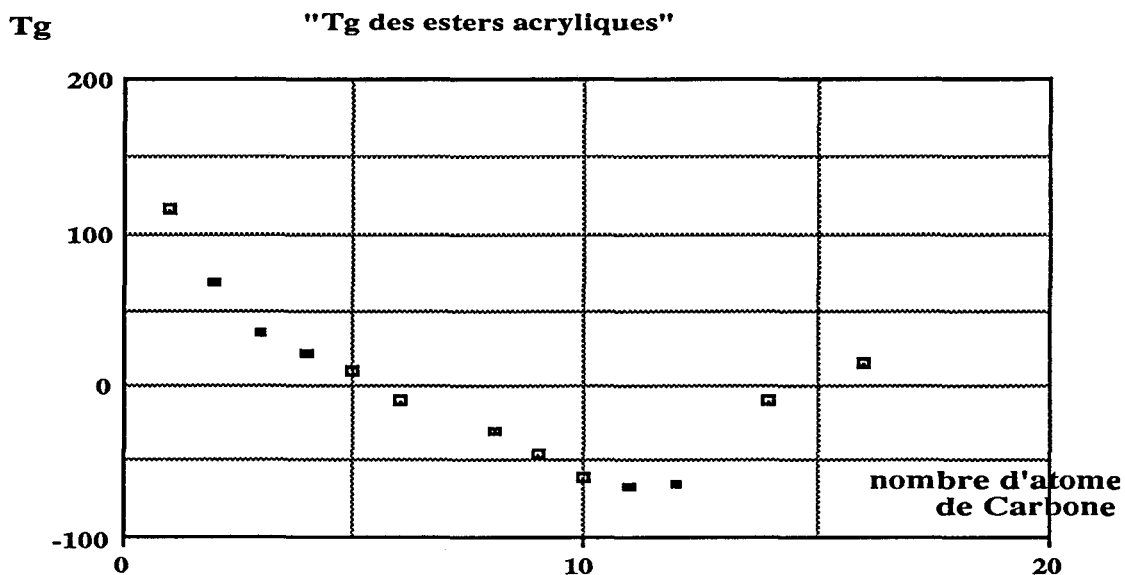


Figure 9 : effet du nombre d'atomes de carbone dans le groupement alcoyle des esters acryliques sur la température de transition vitreuse

Ce graphique montre bien que la valeur de Tg varie considérablement avec la longueur du groupement alcoyle donc avec le nombre d'atomes de carbone.

2.2.5.3.3.2 PLASTIFICATION EXTERNE

Elle permet de rendre souple un matériau initialement rigide et d'améliorer l'écoulement des polymères fondus au cours du processus de mise en oeuvre.

En pratique, ce plastifiant est une molécule organique avec une tension de vapeur très basse afin d'en éviter la migration.

La théorie du volume libre de BUECHE permet d'obtenir la relation suivante

$$T_g = \frac{\alpha_{f,p} \phi_1 T_{g,p} + \alpha_{f,d} \phi_2 T_{g,d}}{\alpha_{f,p} \phi_1 + \alpha_{f,d} \phi_2}$$

ϕ_1 et ϕ_2 sont les fractions de volume

$T_{g,p}$ et $T_{g,d}$ sont les Tg des deux espèces en présence

2.2.5.3.4 INFLUENCE DE LA COPOLYMÉRISATION

- Dans le cas des copolymères en bloc, il y a incompatibilité entre séquences d'espèces chimiques différentes. Cette incompatibilité s'explique thermodynamiquement en considérant l'enthalpie libre de mélange

$$\Delta G = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad \text{où } \Delta G \leq 0$$

Or $\Delta S_m \geq 0$ et ΔH_m est une fonction croissante de la concentration en polymère dans le diluant.

A faible concentration $\Delta H_m < T\Delta S_m$ et $\Delta G < 0$

donc il y a mélange.

Si la concentration augmente, ΔG devient positif donc il y a incompatibilité.

Pour les copolymères en bloc, il y a séparation en domaines distincts. On peut alors mettre en évidence la température de transition vitreuse de chacune des espèces chimiques en présence.

- Dans le cas des copolymères statistiques, il n'y a plus séparation des phases étant donné les liaisons covalentes qui maintiennent l'enchaînement des séquences.

On a donc une espèce chimique constituée par des motifs $AxBy$. Ainsi la température de transition vitreuse d'un tel copolymère est intermédiaire entre celle de l'espèce A et celle de l'espèce B. Le principe d'additivité des volumes libres conduit à l'expression

$$T_g = \frac{T_{g1} + \phi_2 (KT_{g2} - T_{g1})}{1 + \phi_2 (K - 1)}$$

Où $K = \alpha_{f1} / \alpha_{f2}$

2.3 SYNTHÈSE ET FORMULATION DE L'ADHÉSIF SENSIBLE À LA PRESSION

2.3.1 INTRODUCTION

Un adhésif sensible à la pression est une composition thermoplastique qui associe un ou plusieurs types de polymères de haute masse moléculaire. Généralement d'autres constituants sont ajoutés afin de modifier les propriétés de cette famille d'adhésifs.

Pour obtenir le constituant principal de l'adhésif, le choix s'est porté sur la synthèse de polymères acryliques dont l'usage se fonde sur les qualités suivantes :

- il existe une grande variété de monomères acryliques qui apportent des propriétés très différentes,
- ces monomères possèdent une bonne aptitude à la polymérisation et à la copolymérisation,
- la polymérisation des monomères acryliques permet l'élaboration de matériaux très connus pour leurs excellentes qualités optiques, résistance au vieillissement etc...

D'une manière générale, les polymères acryliques interviennent dans la formation de matières plastiques à hautes performances.

Ce chapitre est consacré à l'étude des différents paramètres intervenant dans le mode opératoire de synthèse des résines acryliques dans la formulation de l'adhésif recherché.

2.3.2 CAHIER DES CHARGES

2.3.2.1 CAHIER DES CHARGES DU FILM COLLÉ

Le film adhésif fabriqué par la société Dourdin est destiné à l'élaboration de monogrammes décoratifs, il subira plusieurs opérations de transformation (impression, découpe) et finalement sera appliqué sur la carrosserie d'un véhicule automobile, il sera donc soumis aux intempéries.

Les exigences des constructeurs automobiles visent à s'assurer que l'aspect et l'adhérence des films décoratifs collés ne soient pas altérés pendant la durée de vie du véhicule.

Outre les propriétés exigées pour le film, les principales clauses du cahier des charges, pour le collage, concernent :

- a) l'adhésion initiale, elle est mesurée par pelage et doit être supérieure à 3 N.cm^{-1} ,
- b) la résistance aux hydrocarbures puisque certains décors sont positionnés près du réservoir à essence,
- c) le film ne doit pas se décoller par suite de variations brusques de température, un test illustre parfaitement cette exigence,
- d) la résistance au vieillissement,
- e) une bonne tenue à la chaleur,
- f) la stabilité dimensionnelle du film collé après chaque test.

2.3.2.2 OBJECTIFS DE LA FORMULATION

Pour obtenir le système adhésif désiré, la sélection des polymères acryliques est jugée comme le meilleur compromis qui permette de répondre au double impératif du collage qui doit :

- être applicable avec un matériel d'enduction classique,
- avoir une adhérence élevée sur les deux supports destinés à être assemblés.

Le choix est rendu difficile par le fait que les supports ne sont pas de même nature. De plus l'application visée est large, il faut donc obtenir un ensemble de propriétés qui ne peuvent être atteintes qu'en associant un ensemble de polymères.

Il y a deux manières pour combiner des polymères. La première consiste en un mélange physique de deux polymères et la deuxième, en un mélange avec formation de liaisons chimiques donc formation de copolymères.(cf. annexes 2)

Il nous a semblé que les copolymères statistiques constituent le meilleur compromis pour atteindre notre objectif. Nous verrons plus en détail, dans les paragraphes suivants, les conditions de synthèse, de caractérisation et les propriétés physiques des copolymères statistiques.

L'élaboration d'un mélange de polymères impose trois choix :

- Le choix des composants
- le choix de la composition
- le choix de la technique de préparation et de mise en oeuvre.

Chacun conditionne les propriétés de l'adhésif final. Le dernier point contrôle la morphologie du polymère résultant, donc les propriétés de celui-ci. Pour obtenir le système adhésif fixé, nous avons donc sélectionné les polymères acryliques pour le large choix de monomères existants, leur aptitude à être copolymérisés et surtout pour leur utilisation en tant que produit à haute performance.

Dans la pratique industrielle, lorsque le polymère résultant nécessite la présence de plus de trois monomères, il apparaît plus simple de combiner un ensemble de copolymères à deux parfois trois constituants par simple mélange physique. La qualité et les propriétés de ces mélanges ne sont pas toujours parfaitement reproductibles car elles dépendent fortement du degré de compatibilité des constituants.

Nous avons donc décidé de synthétiser des vrais copolymères à trois, voire quatre constituants dans des conditions strictes de synthèse afin d'améliorer la reproductibilité des résultats du collage.

2.3.3 SYNTHÈSE DES COPOLYMÈRES ACRYLIQUES

2.3.3.1 PRINCIPE DE LA POLYMÉRISATION RADICALE ET CHOIX DES COMPOSANTS

En général, le procédé de polymérisation radicalaire est limité à la formation de macromolécules à partir de monomères possédant des liaisons éthyléniques. Il s'agit d'une réaction en chaîne comprenant quatre phases :

- l'amorçage,
- la propagation,
- le transfert,
- la terminaison.

La première étape est amorcée par un composé susceptible de se cliver en radicaux libres. Le développement de la chaîne procède après amorçage par addition continue de monomères afin d'augmenter la longueur de chaîne. Il y a alors formation d'un macroradical. En fin de réaction, la chaîne arrête sa croissance par des réactions de recombinaison ou de dismutation.(cf. annexes 2)

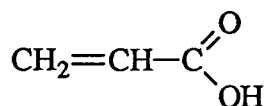
2.3.3.1.1 CHOIX DES MONOMÈRES

Le constituant principal d'un adhésif sensible à la pression sera la résine polyacrylique de masse moléculaire élevée. Les monomères sont très réactifs et les polymères très stables. On dispose d'une gamme importante de monomères qui peuvent satisfaire beaucoup de demandes.

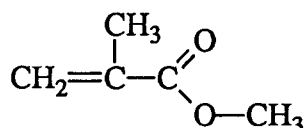
2.3.3.1.1.1 MONOMÈRES COHÉSIFS

Il s'agit là des monomères permettant d'obtenir des polymères à température de transition vitreuse élevée afin d'augmenter leur dureté intrinsèque et par conséquent obtenir un adhésif résistant au cisaillement.

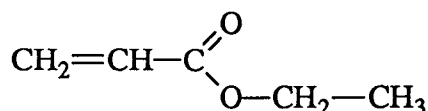
- L'acide acrylique, monomère très polaire, permet d'augmenter l'adhésion notamment sur les métaux,



- le méthacrylate de méthyle permet d'accroître la résistance aux solvants,



- l'acrylate d'éthyle est un monomère à multiples usages

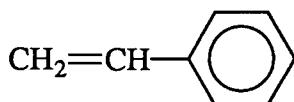


- l'acrylonitrile qui est un monomère permettant d'obtenir une excellente adhérence sur une gamme de substrats très variée mais qui présente l'inconvénient majeur d'être toxique et volatil,

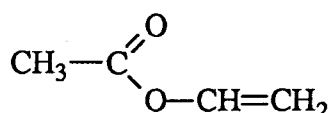


Des monomères vinyliques peuvent être copolymérisés avec les monomères acryliques :

- en faible proportion, le styrène accroît la cohésion du polymère



- l'acétate de vinyle est un monomère qui possède une bonne adhérence sur le PVC et de plus il est d'une grande transparence



2.3.3.1.1.2 MONOMÈRES À EFFET PLASTIFIANT

Les trois principaux sont :

- l'acrylate de n-butyle,

- l'acrylate d'isobutyle,

ces deux monomères sont employés pour leur résistance à l'eau, et

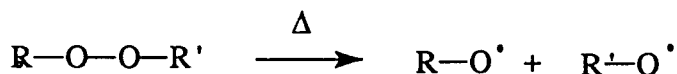
- l'acrylate de 2-éthyle-hexyle, très utilisé dans la formulation des adhésifs pour son pouvoir collant.

2.3.3.1.2 LES GÉNÉRATEURS DE RADICAUX LIBRES

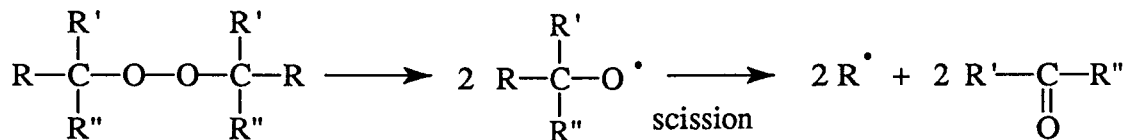
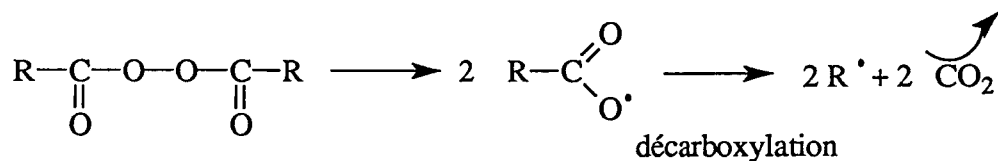
Ce sont essentiellement les dérivés azoïques et les peroxydes. Ils se caractérisent par des températures et vitesses de décomposition variables suivant leur structure moléculaire. Pour la photoréticulation, les dérivés de la benzoïne et de la benzophénone sont utilisés.

2.3.3.1.2.1 LES PEROXYDES ORGANIQUES

Cette famille de produit est dérivée du peroxyde d'hydrogène. Il existe deux sortes de peroxydes, à scission hétérolytique ou homolytique. La réaction de décomposition est la suivante



Selon le type de peroxyde employé, on observe une seconde réaction de décomposition

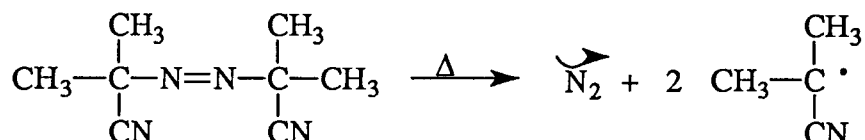


Les peroxydes organiques se divisent en plusieurs familles et au sein de chacune d'entre elles, le temps ou la température de demi-vie peut varier de façon assez sensible selon le substituant R. Ce temps de demi-vie correspond, pour un produit et une température donnée, à la disparition de 50% du produit de départ.

2.3.3.1.2.2 LES COMPOSÉS AZOÏQUES

Cette série d'amorceurs possède souvent une fonction nitrile et se décompose homolytiquement sous l'effet de la chaleur pour donner naissance à deux radicaux libres en libérant une molécule d'azote.

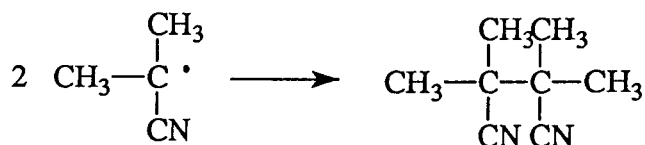
Le plus utilisé des composés azoïques est l'azo-isobutyro-nitrile ou AIBN commercialisé sous le nom de AZDN par la société ATOCHEM.



L'avantage principal des dérivés azoïques est qu'ils ne génèrent pas de dérivés oxygénés qui sont bien souvent gênants pour la stabilité du produit polymérisé ainsi que pour sa coloration. D'autre part, les peroxydes peuvent se rompre par la simple action de la lumière. Le seul inconvénient des dérivés azoïques est qu'ils se présentent sous forme solide et qu'ils sont peu solubles.

Ces produits ont une autre particularité. En effet, l'azote disponible lors de la réaction d'initiation permet la formation de matières plastiques et d'élastomères cellulaires.

En l'absence de doubles liaisons ou de sites réactifs, les radicaux se recombinent pour donner du tétra méthyle succino nitrile (TMSN)



Cela signifie que l'AIBN peut se comporter en même temps comme un catalyseur et un agent gonflant.

La vitesse de la réaction d'amorçage dépend :

- de l'efficacité de l'amorceur,
- de l'utilisation d'accélérateurs se dissociant en radicaux (la durée de demi-vie varie).

La réaction d'amorçage présente une énergie d'activation élevée (environ 30 kcal.mol⁻¹) et est donc fortement dépendante de la température. Les radicaux libres engendrés lors de la réaction d'amorçage sont paramagnétiques. La RPE est une méthode spectrochimique bien adaptée pour les mettre en évidence.

2.3.3.1.3 CHOIX DU SOLVANT

L'acétate d'éthyle a été choisi pour son point d'ébullition relativement bas, en effet la nécessité d'un mode opératoire strict de synthèse nous conduit dans un premier temps à synthétiser le copolymère dans des conditions de température très contrôlées. Le bas point d'ébullition (78°C) permet d'effectuer la polymérisation à la température de reflux de l'acétate d'éthyle.

Il faut également noter que la température affecte de manière importante la vitesse et le degré de polymérisation. Dans la formulation du futur adhésif, d'un point de vue macromoléculaire, le degré de polymérisation est l'un des facteurs importants car il influence directement :

- la cohésion,
- la température de transition vitreuse et par conséquent le "tack".

Un accroissement de la température augmente la vitesse de polymérisation et donc diminue la masse moléculaire du polymère. (cf. annexes 2)

De plus l'acétate d'éthyle possède, dans le cas qui nous préoccupe, une constante de transfert très faible. Ce paramètre est primordial car les polymères synthétisés sont de hautes masses moléculaires. Parmi les solvants usuels en polymérisation radicalaire, l'acétate d'éthyle est le plus performant de ce point de vue.

L'acétate d'éthyle possède d'autres qualités, parmi lesquelles on peut citer la possibilité de récupération et surtout le bon pouvoir solvant vis-à-vis des monomères mais aussi des polymères acryliques.

2.3.3.2 MODE OPÉRATOIRE DE LA SYNTHÈSE

Les résines polymériques à base de monomères acryliques ont été synthétisées avec une variété de monomères commercialisée par la société Elf Atochem. Il s'agit de l'acide acrylique, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate de 2-éthyle-hexyle, l'acrylate de 2-hydroxy-éthyle et le méthacrylate de méthyle, ils sont habituellement utilisés en copolymérisation radicalaire.

Il existe plusieurs procédures pour effectuer une copolymérisation radicalaire. Toutefois, celle que nous décrivons ci-après permet d'obtenir des polymères ayant une étroite répartition des poids moléculaires (faible polymolécularité) et surtout une distribution statistique des unités monomères le long de la chaîne polymérique.

La réaction est effectuée dans un réacteur muni d'une agitation, d'une prise de température, d'un orifice permettant d'y ajouter une ampoule à brome et un réfrigérant.

Le solvant se trouve dans le réacteur préchauffé à 70°C avec une agitation lente et constante. L'agitation est un facteur important car si elle est trop forte, elle favorise prématurément les réactions de terminaison par recombinaison.

Toutes les proportions sont données en pourcentage pondéral.

Dans l'ampoule à brome est placé un mélange contenant les monomères de la réaction en présence de l'initiateur choisi. L'azo-isobutyro-nitrile, à une concentration pondérale de 0,5%, est parfaitement dissout dans le mélange monomère. L'amorceur azoïque est préféré à un peroxyde pour éviter la prise en masse du mélange de monomères. Le solvant de polymérisation choisi est l'acétate d'éthyle. Celui ci est chauffé de manière à obtenir le reflux puis on commence à ajouter lentement le mélange de monomères et d'amorceur.

Dans la solution contenant 33% d'acétate d'éthyle en fin de réaction, on obtient, au bout de 3,5 heures de polymérisation à $80\pm 2^\circ\text{C}$, une solution polymérique dont la viscosité moyenne à 23°C est de 15000 mPa.s.

A partir d'un certain poids moléculaire, les macromolécules formées précipitent au sein du solvant et elles sont encore gonflées par le monomère et les oligomères intermédiaires. En fin de polymérisation, il reste toujours entre 2 et 5% de monomères résiduels, (ceci est vérifié en vérifiant l'extrait sec par rapport à l'extrait sec théorique).

La solution est diluée par ajout de 10% d'acétate d'éthyle supplémentaire et on effectue une post polymérisation en introduisant 1% d'une solution à 10% d'AIBN dans l'acétate d'éthyle pendant environ une heure et demi afin de consommer les monomères résiduels.

Puis, la solution polymérique est rediluée dans un mélange 50 / 50 d'acétate d'éthyle et d'alcool isopropylique de manière à obtenir une résine adhésive à 50% d'extrait sec et de viscosité avoisinant 3000 mPa.s.

2.3.3.3 RÉSULTATS ET INFLUENCE DES PARAMÈTRES DE POLYMÉRISEMENT

L'élaboration de la résine de base requiert un mode opératoire très strict qu'il a fallu déterminer en contrôlant et en prévoyant l'évolution des différents paramètres affectant la polymérisation radicalaire.

Nous avons synthétisé plusieurs résines de compositions en monomères rigoureusement identiques, seul le taux d'amorceur ou la quantité de solvant initialement introduite ont été changés :

1) copolymères acide acrylique / acrylate de n-butyle / méthacrylate de méthyle (respectivement 5, 85 et 10 en poids)

Les données expérimentales sont regroupées dans le tableau suivant; les quantités de solvant et d'amorceur sont exprimées pondéralement pour 100 de monomères:

	Solvant	Amorceur	Viscosité en mPa.s à 25°C	Extrait sec théorique	Extrait sec réel
Solution 1	70	0,50	450	45,50%	45,10%
Solution 2	70	0,30	1.100	45,50%	45,25%
Solution 3	50	0,50	3.500	45,50%	45,45%
Solution 4	50	0,30	8.200	45,50%	44,80%

Remarque :

La solution 2 a été obtenue avec un temps de polymérisation allongé d'une heure car, dans les conditions de synthèse, le temps d'amorçage de la réaction a considérablement augmenté. En effet, il existe une quantité d'oxygène dissoute dans le solvant et celle-ci inhibe la réaction. Or, pour l'obtention de cette solution, le rapport oxygène/taux d'amorceur a très sensiblement augmenté, ce qui nous a placé dans des conditions limites de polymérisation.

La solution 4 augmente très rapidement en viscosité au cours de la polymérisation, le copolymère obtenu possède des fractions de très hautes masses moléculaires mais la solution est trop visqueuse pour être utilisée dans l'état et nécessite une dilution préalable avant l'enduction des éprouvettes.

2) copolymères acide acrylique / acrylate de 2-éthyle-hexyle / styrène (8 / 86 / 6 en poids)

Ces copolymères ont été obtenus dans les mêmes conditions de synthèse que précédemment, les résultats sont regroupés ci dessous :

	Solvant	Amorceur	Viscosité en mPa.s à 25°C	Extrait sec théorique	Extrait sec réel
Solution 1'	70	0,50	700	45,50%	45,10%
Solution 2'	70	0,30	2.100	45,50%	45,25%
Solution 3'	50	0,50	7.600	45,50%	45,45%
Solution 4'	50	0,30	18.000	45,50%	44,80%

Deux phénomènes ont été observés lors de la synthèse de ces copolymères

- la viscosité plus importante, elle est liée à la présence en très grande proportion de l'acrylate de 2-éthyle-hexyle qui possède des substituants latéraux très volumineux et procure aux copolymères en solution une viscosité intrinsèque plus importante qu'avec l'acrylate de n-butyle.

- l'aspect des résines synthétisées varie à mesure que l'on augmente la masse moléculaire des copolymères. En effet, la solution 3' est légèrement trouble alors que la solution 4' est trouble. Les solutions 1' et 2' sont parfaitement limpides, ce qui est probablement dû à la sélectivité au cours de la synthèse. C'est à dire que le fait d'avoir introduit du styrène dans le copolymère a permis de synthétiser un homopolymère de polystyrène (monomère vinylique et non acrylique).

Il y a donc eu enrichissement en l'un ou deux des monomères en début de réaction et, la viscosité croissante du milieu réactionnel aidant, préparation de copolymères plus riche en un ou deux autres monomères en fin de réaction. Ce qui expliquerait une hétérogénéité de structure et l'apparition d'une solution trouble liée à une légère incompatibilité des polymères au sein de la solution.

3) copolymères acide acrylique / acrylate de n-butyle / acrylate de 2-éthyle-hexyle (10 / 25 / 65 en poids)

	Solvant	Amorceur	Viscosité en mPa.s à 25°C	Extrait sec théorique	Extrait sec réel
Solution 1"	70	0,50	500	45,50%	45,10%
Solution 2"	70	0,30	750	45,50%	45,25%
Solution 3"	50	0,50	1.100	45,50%	45,45%
Solution 4"	50	0,30	12.000	45,50%	44,80%

Ces solutions, pour avoir une viscosité proches de celles obtenues dans le premier cas, nécessitent un temps de polymérisation allongé car les monomères qui participent à la réaction ne sont pas très réactifs.

La solution 2" a été obtenue difficilement car l'initiation de la réaction a été très lente et industriellement elle ne pourrait être fabriquée dans des conditions reproductibles.

2.3.3.4 RÉSULTATS ET VALIDATION DU MODE OPÉRATOIRE

2.3.3.4.1 PRÉPARATION DES ÉPROUVETTES

La résine synthétisée doit être appliquée sur un film PVC. plastifié. Pour le dépôt du film de colle, plusieurs méthodes peuvent être mise en oeuvre.

La composition adhésive est appliquée à la racle sur un papier transfert anti adhérent que l'on porte dans une étuve à 85°C pendant 3 minutes de manière à évaporer les solvants et les éliminer totalement du film de colle puis on effectue un contrecollage sur le support PVC. souple. Il est à noter que dans ce cas les propriétés adhésives seront mesurées sur une surface qui subit une inhibition par l'air à l'interface adhésif/support. Toutes les éprouvettes sont enduites avec une masse de colle de 30g au mètre carré.

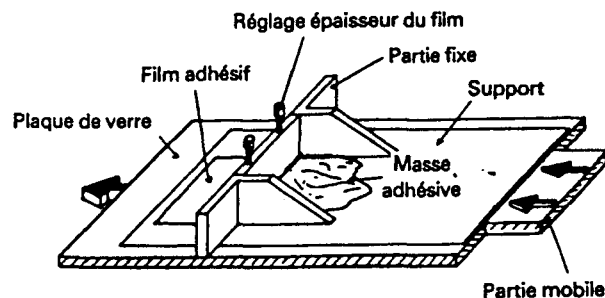


Figure 10 : *table d'enduction*

Les éprouvettes ont été posées sur des plaques en acier inoxydable avec une pression de 20000 Pa pendant 10 secondes de manière à répartir uniformément la pression. sur l'échantillon protégé avec une mousse.

2.3.3.4.2 EXPRESSION ET INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

	TACK en Newton	Adhésion en N/cm	Cohésion en minutes
Solution 1	17,1*	1,20*	1,50
Solution 2	6,9	7,95*	5
Solution 3	5,3	6,75	17
Solution 4	4,8	6,05	35
Solution 1'	18,2*	1,90*	1,33
Solution 2'	15,2	9,00**	3,33
Solution 3'	13,3	7,50	12
Solution 4'	9,5	6,80	30
Solution 1''	22,0*	2,10*	0,66
Solution 2''	18,6*	3,15*	1,5
Solution 3''	15,1**	3,85**	6
Solution 4''	11,2	4,80	20

* la rupture est 100% adhésive avec transfert total de la masse adhésive sur le substrat.

** la rupture est cohésive ou adhésive mais la masse adhésive reste sur le PVC

Les compositions adhésives, qui ont rigoureusement la même composition monomérique, nous montre des résultats très différents par la simple variation d'un des paramètres de la polymérisation.

La solution 1 présente un tack exceptionnel, lié à son bas poids moléculaire mais les molécules transfèrent totalement d'un support à l'autre. Il s'agit d'une composition qui pourrait être mélangée à une autre de manière à lui procurer une augmentation de tack, mais elle ne pourrait convenir à l'élaboration d'un adhésif car elle flue facilement et présente une faible adhésion.

Les solutions 2, 3 et 4 manifestent un tack moyen mais une très bonne adhésion intrinsèque. Toutefois, elles manquent singulièrement de cohésion. Ceci se traduit par une résistance au fluage très faible. Ces compositions polymériques sont thermoplastiques avec des

enchaînements et enchevêtrements de molécules purement linéaires. Dans des conditions de mesure significativement au delà de la Tg, ceci se traduit par un glissement aisé des chaînes d'où une cohésion faible.

Les mêmes observations peuvent être faites pour les autres solutions ayant les mêmes compositions monomériques. On remarque toutefois que l'introduction d'acrylate de 2-éthylehexyle permet d'accroître sensiblement le tack.

2.3.3.4.3 DISCUSSION

Il faut intervenir sur la structure moléculaire afin d'augmenter les propriétés mécaniques. Habituellement, un défaut de cohésion est compensé par l'introduction ou l'augmentation de noeuds de réticulation, ou d'un accroissement de la température de transition vitreuse du système.

Une autre solution consiste à introduire des fonctions chimiques associatives. Toutefois, dans le cas des systèmes auto-adhésifs, réticuler le système en vue d'obtenir une augmentation de cohésion interne, conduit à deux problèmes :

1) La température de transition vitreuse augmente ainsi que le module d'élasticité du système et on obtient un adhésif de type structural dont la résistance au pelage devient faible.

2) L'augmentation de viscosité entraîne un mauvais mouillage du support et donc une diminution du tack.

Le cahier des charges des constructeurs automobiles n'a pas d'exigence chiffrée particulière quant à la tenue des films autoadhésifs souples au test du cisaillement (cohésion du film).

Par contre, l'exigence se situe au niveau de l'aspect visuel après chaque test. Le film ne doit ni fluer ni présenter de variations dimensionnelles tant transversalement que longitudinalement (les éprouvettes se présentent sous la forme de carrés de 50 mm * 50 mm posées sur les plaques d'essai). Les écarts tolérés doivent être inférieurs à 0,5%. C'est cette méthode qui nous servira d'étalon pour évaluer la cohésion de nos différentes colles.

2.3.4 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX EN COLLAGE

2.3.4.1 INTRODUCTION

Dans les chapitres qui précèdent nous avons mentionné les nombreux paramètres qui influencent les performances du collage mais quoiqu'il en soit, ce sont essentiellement les propriétés physico-chimiques et structurales qui conditionnent ces résultats.

Il est difficile d'étudier les relations structure-propriétés des matériaux, car ceux-ci nécessitent des échantillons bien définis, notamment une faible hétérogénéité de composition et une faible molécularité. Or dans le cas des monomères utilisés en polymérisation radicalaire statistique, ces conditions sont quasi impossibles à remplir.

Mais on sait qu'un adhésif trop cristallin n'est pas souhaitable car trop fragile. Or, les solutions polymériques synthétisés d'après notre mode opératoire présentent un caractère amorphe important donc une bonne conformation pour l'élaboration de nos formulations. Dans tout ce qui suit, nous abordons les aspects mettant en évidence, à l'aide de tests pratiques de laboratoire, l'importance des paramètres de formulation de l'adhésif sensible à la pression.

Pour éviter l'hétérogénéité de structure nous n'avons pas choisi pour nos différentes formulations le styrène. L'acrylate de 2-éthyle-hexyle a été abandonné car dans l'élaboration du mode opératoire, il nécessite d'augmenter le temps de polymérisation, ce qui sur le plan industriel n'est pas souhaitable économiquement.

A partir des théories connues de l'adhésion et de l'étude bibliographique des copolymères statistiques, nous avons essayé de déterminer les meilleurs choix de molécules pour atteindre l'objectif fixé par le cahier des charges.

Les paragraphes qui suivent présentent les résultats obtenus en fixant le choix des composants ainsi que la technique de préparation et de mise en oeuvre. Les résultats permettront de fixer la composition de la résine acrylique.

Les résultats expérimentaux concernent des assemblages PVC-acier inoxydable et PVC-tôle peinte car ce sont eux qui permettront de quantifier au mieux l'adhérence des décors sur les supports acier ou peinture

2.3.4.2 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

2.3.4.2.1 INFLUENCE DE LA MASSE MOLÉCULAIRE

Deux facteurs primordiaux sont à prendre en compte pour apprécier les performances d'un adhésif

- son niveau d'adhésion sur le support,
- son niveau de cohésion interne.

Pour évaluer l'adhésion d'un adhésif sensible à la pression en fonction de divers paramètres de formulation, il faut imposer la cohésion de celui-ci.

Or, pour évaluer la cohésion, il faut rechercher une rupture dans l'adhésif et non à l'interface. Ainsi on bénéficie d'une énergie de rupture très supérieure liée à la dissipation viscoélastique dans la masse de l'adhésif.[79]

Au moment de l'établissement de l'interface, les chaînes macromoléculaires s'étalent partiellement à la surface du substrat en créant des points d'ancrage grâce au travail d'adhésion.

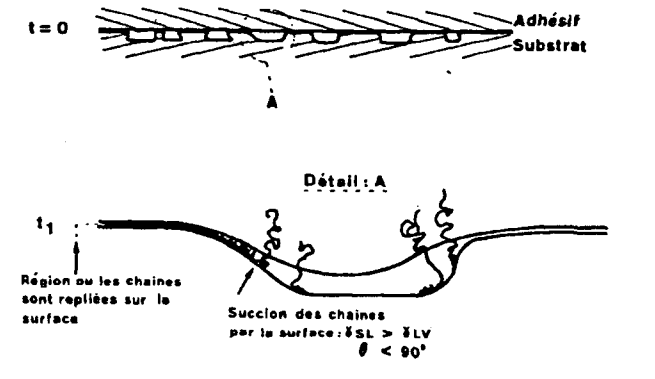


Figure 11 : formation de l'interface par succion

L'énergie correspondante est supérieure à l'énergie cohésive dans l'adhésif et quand on applique les contraintes conduisant à la rupture, les chaînes sont extraites de la masse du polymère par un processus de succion (modèle de De Gennes) dont l'efficacité énergétique dépend de la longueur.

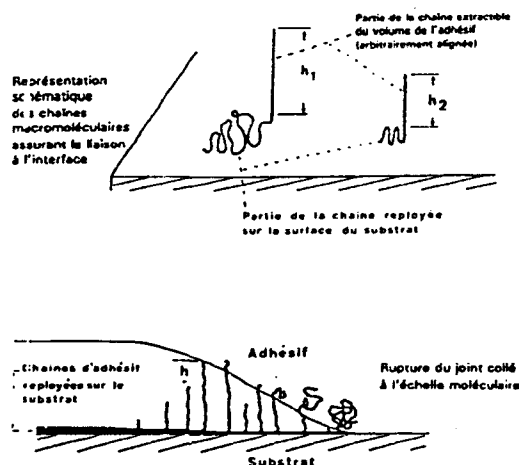


Figure 12 : dissipation viscoélastique à la rupture de l'interface de l'assemblage

Ceci montre qu'il faut utiliser des masses moléculaires importantes pour éviter les molécules de faible énergie conformationnelle. Pour les adhésifs sensibles à la pression, il faut que la Tg soit proche de la température ambiante à la vitesse de rupture.[80]

En résumé, lorsqu'il y a mise en contact, les macromolécules sont déformées donc hors d'équilibre, ceci correspond à un accroissement de la partie entropique de l'énergie libre :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Après réorganisation, il y a ségrégation des petites masses moléculaires près de la surface puisque la mobilité est suffisante.

2.3.4.2.1.1 RÉSULTATS EN CISAILLEMENT

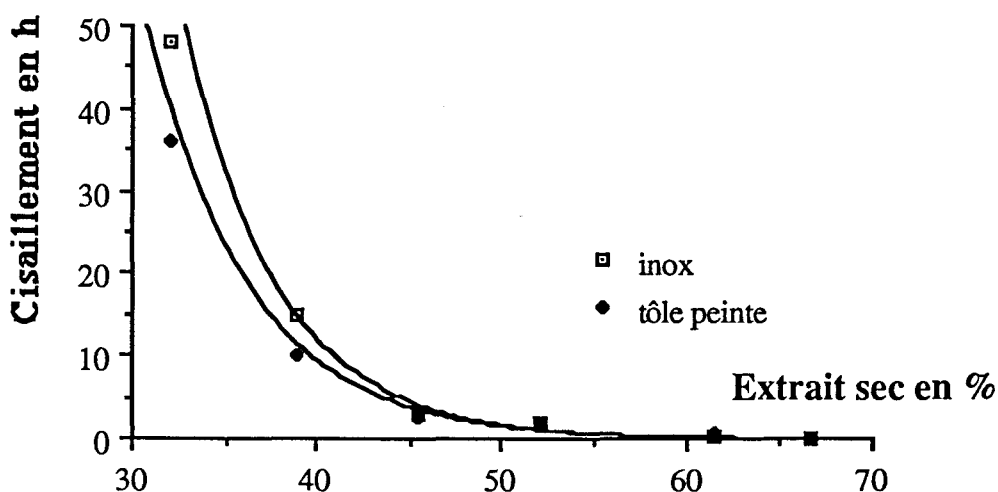
En général la meilleure technique expérimentale de détermination des masses moléculaires totales en nombre est la chromatographie par perméation de gel. Par commodité pratique, ces masses moléculaires n'ont pas été déterminées précisément mais elles ont été reliées par analogie à l'extrait sec de la solution polymérique.

Nous avons utilisés, pour des raisons pratiques, nos copolymères statistiques en solution dans l'acétate d'éthyle et ajusté la viscosité à 3500 mPa.s. Puis, l'extrait sec a été déterminé en évaporant le solvant dans une étuve portée à 110°C pendant 10 minutes.

Les résultats expérimentaux concernent des assemblages PVC-acier inoxydable et PVC-tôle peinte et sont représentés sur la figure ci dessous. Ils concernent des copolymères ayant rigoureusement la même composition monomérique mais à des degrés d'avancement différents :

Acide acrylique / Acrylate de n-butyle / acétate de vinyle dans les proportions pondérales 10 / 80 / 10

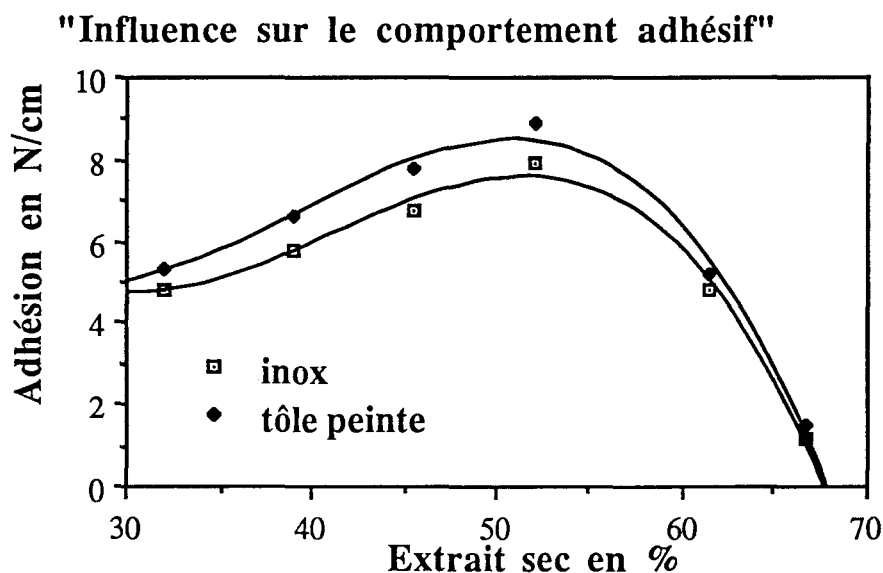
"Influence sur le comportement au cisaillement"



On voit donc que la résistance mécanique de l'adhésif est une fonction croissante de la masse moléculaire puisque celle ci augmente avec la décroissance de l'extrait sec.

2.3.4.2.1.2 RÉSULTATS EN PELAGE

Les résultats présentés concernent les mêmes compositions polymériques dont les mesures ont été effectuées par pelage avec un angle de 90° à une vitesse de 300 mm/min.



Deux observations sont faites quant à ces résultats :

- La composition ayant 52 % d'extrait sec se retrouve en partie sur les deux supports après test, on observe là les prémices d'une carence cohésive du liant,

- pour les compositions ayant un extrait sec supérieur à 60% (61,5% et 66,6%), la colle se dépose totalement sur la plaque.

L'adhésif sensible à la pression pour être résistant doit être compris entre 500.000 et 1.500.000 dans l'échelle des masses moléculaires.

Comme le montrent les résultats, la composition polymérique de base est l'élément fondamental de l'adhésif, mais il faudra distinguer trois paramètres qui en influencent la cohésion

- le poids moléculaire initial de la résine utilisée dans la formulation de l'adhésif,
- la composition monomérique de cette résine,
- le taux d'agent réticulant.

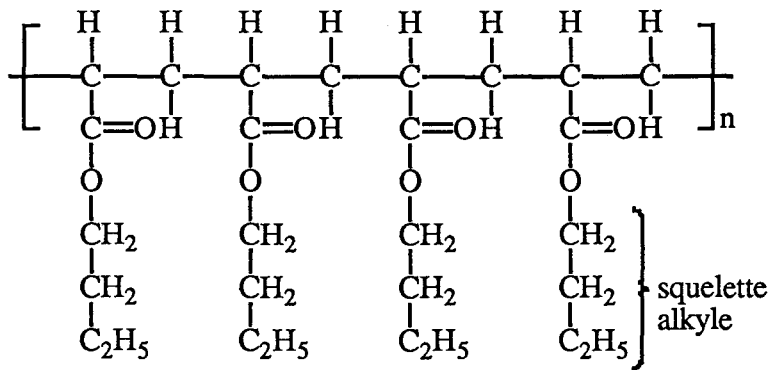
2.3.4.2.2 INFLUENCE DE LA COMPOSITION

Le grand nombre de monomères existants nous offre l'embarras du choix. Deux types sont à retenir

- monomères à effet plastifiant interne,
- monomères à effet cohésif.

L'adhésif devant manifester du tack à basse température, l'adhésif doit se trouver dans un état éloigné de la transition vitreuse et son module d'élasticité doit être bas.

1) L'acrylate de n-butyle a été choisi car l'homopolymère (polyacrylate de n-butyle) permet d'obtenir une température de transition vitreuse de -45°C .



La longueur du squelette alkyle abaisse la température de transition vitreuse et augmente la flexibilité du polymère, ce qui reflète une grande capacité adhésive.

Toutefois, dès que la longueur de chaîne devient excessive, des domaines cristallins se forment pour donner un réseau polymérique plus rigide qui entraîne un abaissement de tack. L'acrylate de n-butyle permet d'obtenir une solution polymérique très homogène donc très transparente.

2) L'acide acrylique a été choisi pour apporter de la cohésion interne à l'édifice macromoléculaire et, par son groupement fonctionnel, il forme un centre actif pour une réticulation ultérieure.

De plus le groupement carbonyle produit la meilleure influence car il améliore l'adhésion spécifique sur les substrats polaires comme les métaux ou le verre.

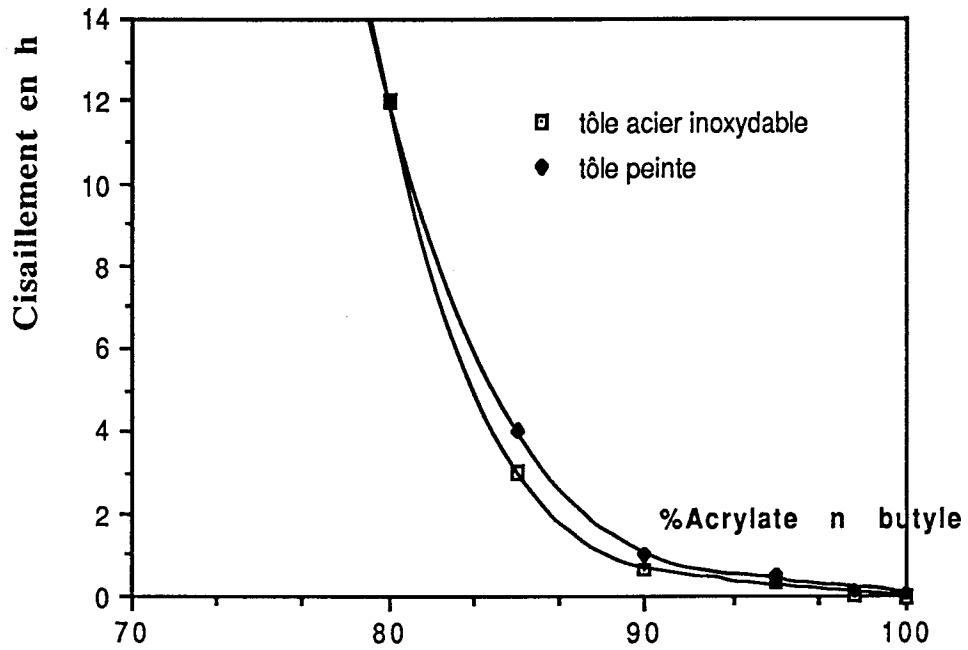
3) Le méthacrylate de méthyle est potentiellement intéressant car

- outre ses bonnes propriétés optiques, il permet d'accroître la résistance du polymère aux agents chimiques,
- il améliore la cohésion,
- il permet de diminuer la viscosité du polymère en solution dans l'acétate d'éthyle.

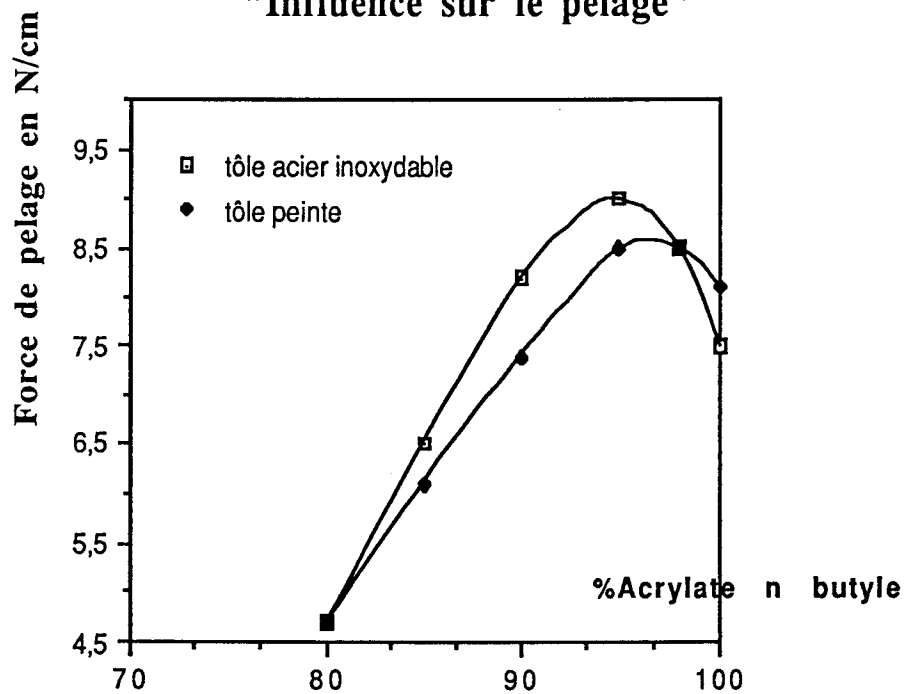
Des formulations ont été établies pour évaluer l'influence des monomères sur les performances adhésives des copolymères résultants. Les résultats expérimentaux sont présentés dans les paragraphes suivants.

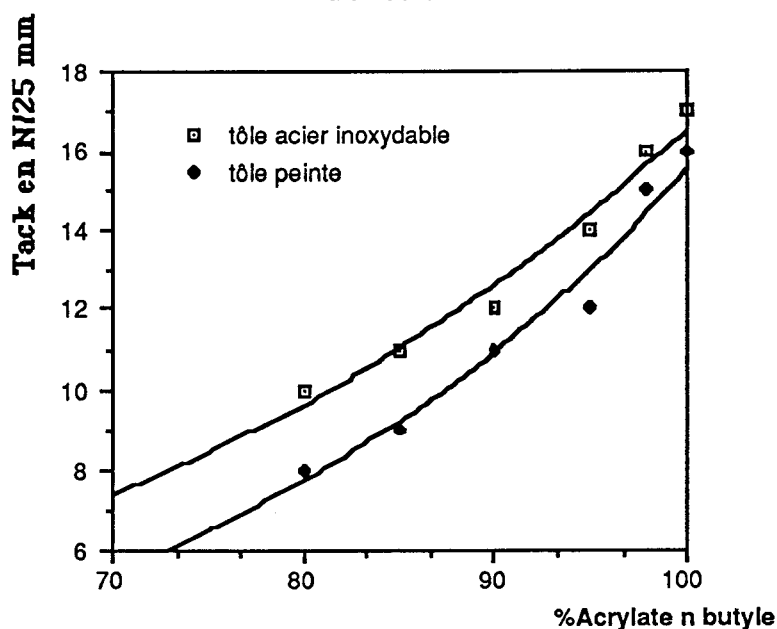
2.3.4.2.2.1 COPOLYMÈRE ACIDE ACRYLIQUE / ACRYLATE DE N-BUTYLE

"Influence sur la cohésion"



"Influence sur le pelage"



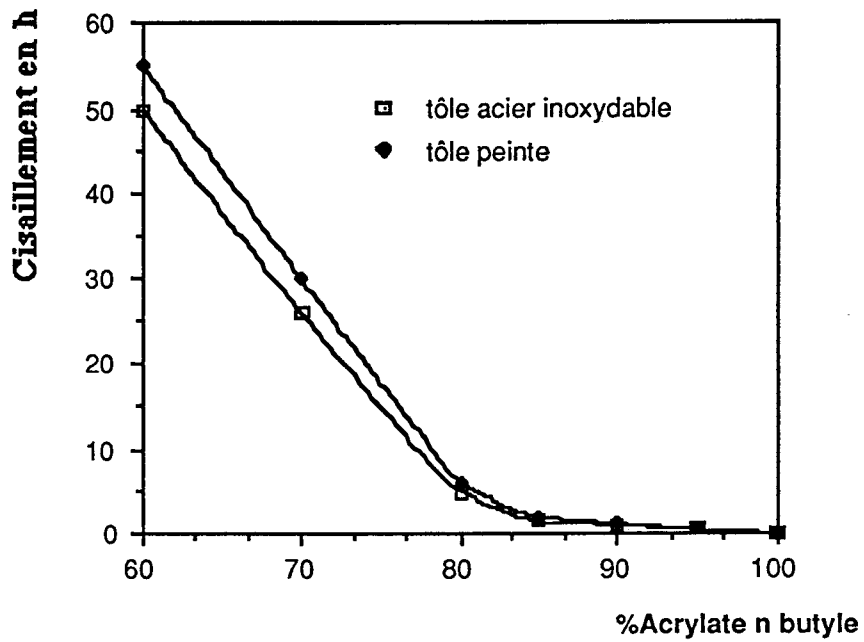
"Influence sur le tack"

Néanmoins, les effets bénéfiques de l'acide acrylique sont vite limités car les monomères avec groupements polaires augmentent spectaculairement la température de transition vitreuse (acide polyacrylique $T_g = 106^{\circ}\text{C}$).

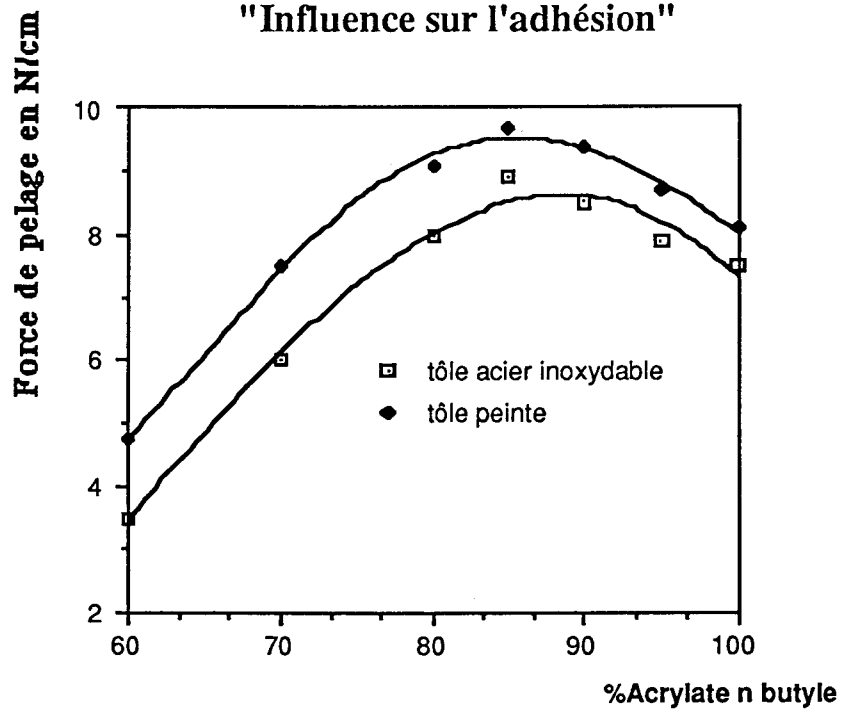
Ceci s'oppose à la force d'adhésion et traduit une baisse sensible du tack et du pelage du copolymère. Dès qu'on dépasse une valeur limite, les résultats deviennent inacceptables. D'autre part on remarque un écart de valeurs suivant le substrat utilisé, écart allant dans le sens prévisible et souhaité.

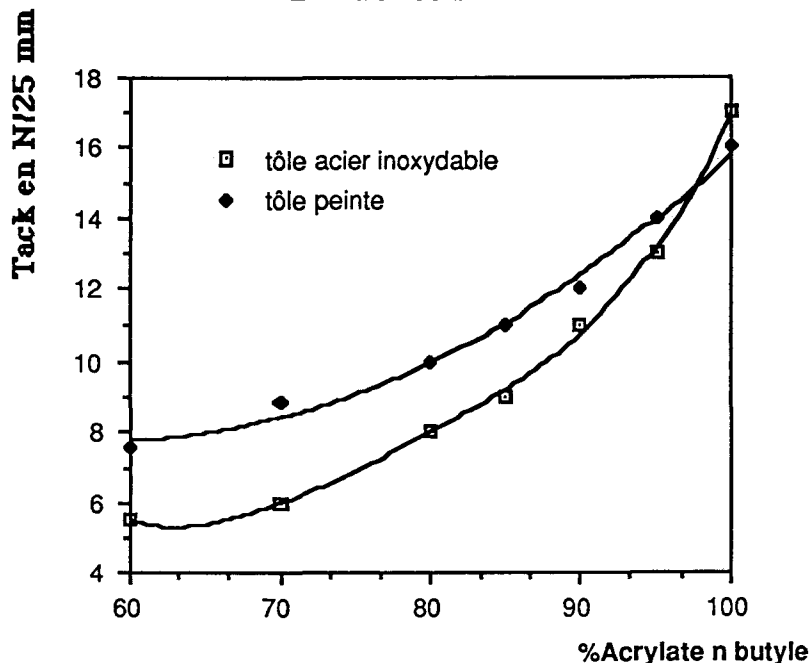
2.3.4.2.2.2 COPOLYMÈRES MÉTHACRYLATE DE MÉTHYLE / ACRYLATE DE N-BUTYLE

"Influence sur le cisaillement"



"Influence sur l'adhésion"



"Influence sur le tack"

Ces résultats nous permettent de montrer qu'il est possible, par l'utilisation de monomères judicieusement choisis, d'obtenir un adhésif ayant de très bonnes propriétés adhésives et, par un ajustement de formulation, une augmentation significative de la cohésion interne de cet adhésif à température ambiante.

2.3.5 OPTIMISATION DE LA FORMULATION

2.3.5.1 LA RÉTICULATION DES COPOLYMÈRES ACRYLIQUES

2.3.5.1.1 OBJECTIFS

C'est une structure tridimensionnelle qui apportera la cohésion de l'adhésif. La réticulation améliore la résistance à la traction et au fluage des adhésifs sensibles à la pression. Elle diminue les mouvements libres des molécules polymériques et, par conséquent, améliore la tenue au fluage, même avec une faible densité de réticulation.

La densité de réticulation doit être faible pour ne pas trop affecter, voire annuler, le tack et l'adhésion. Généralement, pour réticuler un adhésif acrylique, on introduit pendant la polymérisation des groupements acrylates renfermant d'autres sites réactifs.

La principale difficulté n'est pas la réticulation elle-même, mais elle consiste à maintenir une faible densité de réticulation et de produire un polymère ayant les mêmes caractéristiques fabrication après fabrication.

Le principe de la réticulation est de pouvoir retenir une partie de la flexibilité des chaînes et de diminuer la trop haute tension de relaxation. Une petite diminution de flexibilité minimise les effets sur les propriétés adhésives. Deux approches peuvent être utilisées pour la réticulation:

a) par introduction de groupes fonctionnels le long de la chaîne polymérique et d'un additif polyfonctionnel capable de réagir avec les groupes pendants,

b) par introduction de molécules à multiples fonctionnalités capables d'interactions et de donner lieu à une réticulation intermoléculaire. Les groupes fonctionnels fréquemment utilisés pour la réticulation sont les groupements carboxyliques, hydroxyles, époxy, amines ou amides

Les groupements carboxyliques sont très souples d'utilisation car ils réagissent aussi bien avec d'autres groupements réactifs qu'avec des additifs à plusieurs fonctions réactives.

Il existe d'autres voies pour obtenir la réticulation d'un polymère acrylique, une méthode consiste à incorporer un ou plusieurs monomères multi insaturés tout en évitant un épaissement trop rapide de la résine en solution ce qui limite très rapidement la manipulation de celle-ci. De plus cette synthèse n'est toujours reproductible pour maintenir constante la densité de réticulation.

Cette solution est donc écartée.

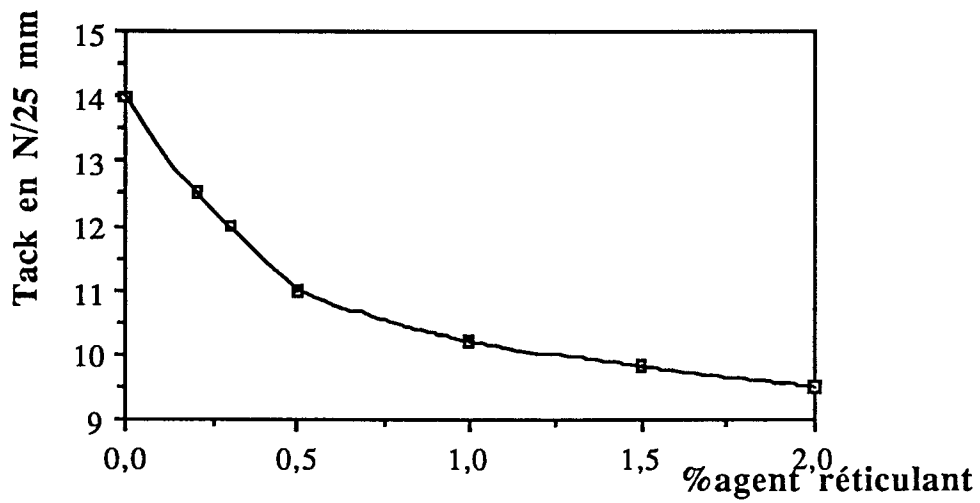
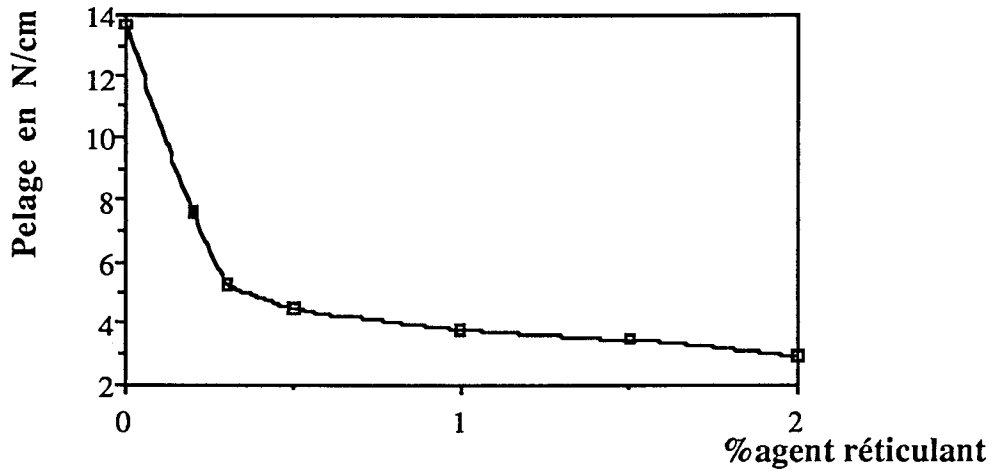
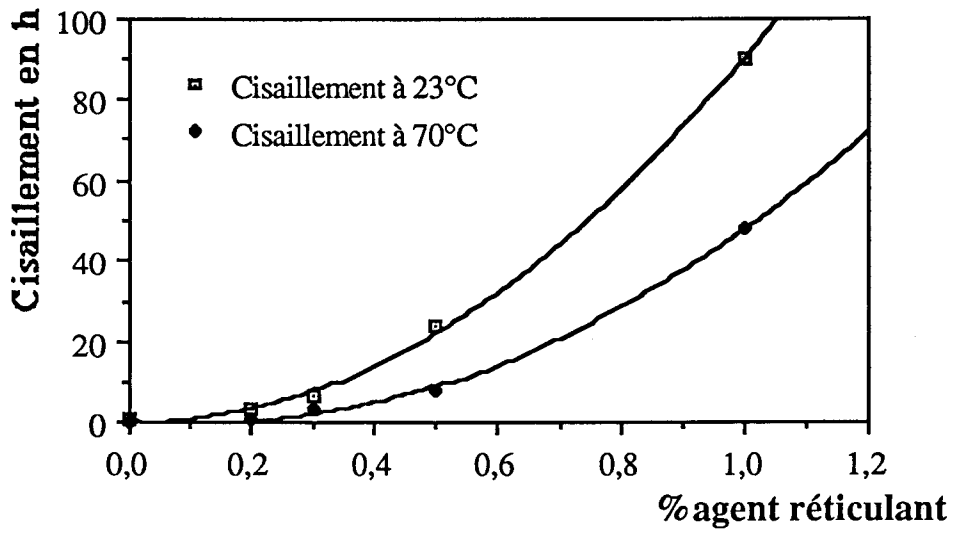
2.3.5.1.2 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX DE L'INFLUENCE DE LA RÉTICULATION

L'utilisation des sels de métaux multivalents s'avère très intéressante pour la réticulation des solutions polymériques, notamment les esters d'acides orthométalliques et les complexes de chélates métalliques.(cf. annexes 2)

Les composés du titane et du zirconium sont utilisés dans l'industrie des encres d'imprimerie et leur utilisation se montre potentiellement intéressante pour la réticulation des polymères en solution. Les propriétés de l'adhésif sensible à la pression recherché vont donc être déterminées, pour une grande partie, par la nature et la quantité de l'agent réticulant additionné à la solution polymérique.

2.3.5.1.2.1 INFLUENCE DU TAUX D'AGENT RÉTICULANT

Le di isopropoxy bis (2,4-pentandionato) titane (cf. annexes 2) a été utilisé dans différentes proportions pour une solution copolymérique à base de : acide acrylique / acrylate de n-butyle / méthacrylate de méthyle (5 / 85 / 10)



On observe donc l'augmentation de la cohésion, accompagnée de la chute des valeurs d'adhésion (pelage et tack).

Dans le type d'application utilisée, il faut tenir compte des ruptures adhésives qui se produisent. Les valeurs de cohésion restent assez faibles et ne représentent pas la réelle résistance interne de la colle mais plutôt la résistance au cisaillement de la couche superficielle sous polymérisée.

D'autre part, l'agent réticulant en faible quantité dans la solution polymérique (entre 0 et 1% en poids) donne lieu à un accroissement linéaire de la force de cohésion (exprimée en N/mm^2), par contre, au delà de 1,5%, la courbe a tendance à s'aplanir et montre que des ajouts supplémentaires se montreraient inopérants. L'application de cet agent réticulant a donc des effets limités pour la réticulation des copolymères acryliques.

Ces résultats montrent que quelques dixièmes de pour-cent de l'agent réticulant suffisent à augmenter considérablement la résistance mécanique sans altérer les propriétés adhésives. Les propriétés thermiques sont même largement améliorées.

Remarque : la réticulation ne peut avoir lieu aisément qu'en présence de groupements acides carboxyliques.

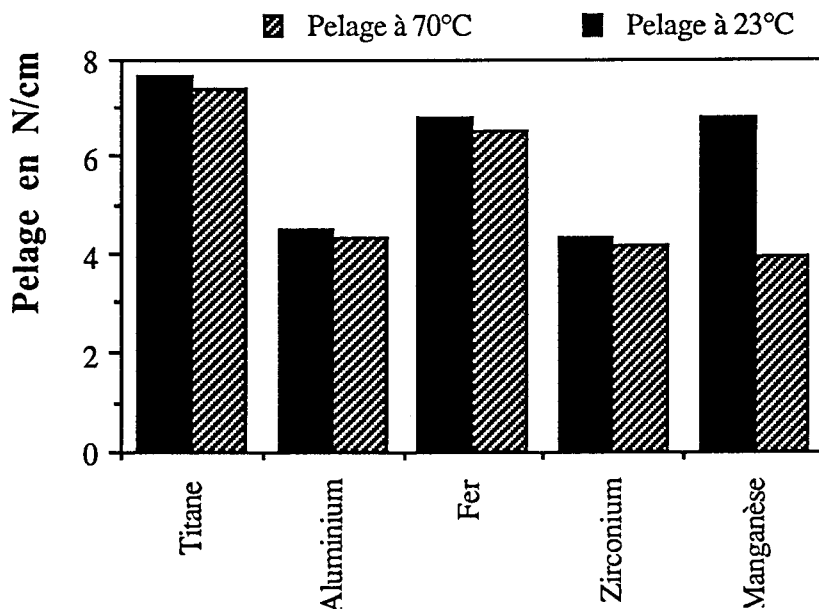
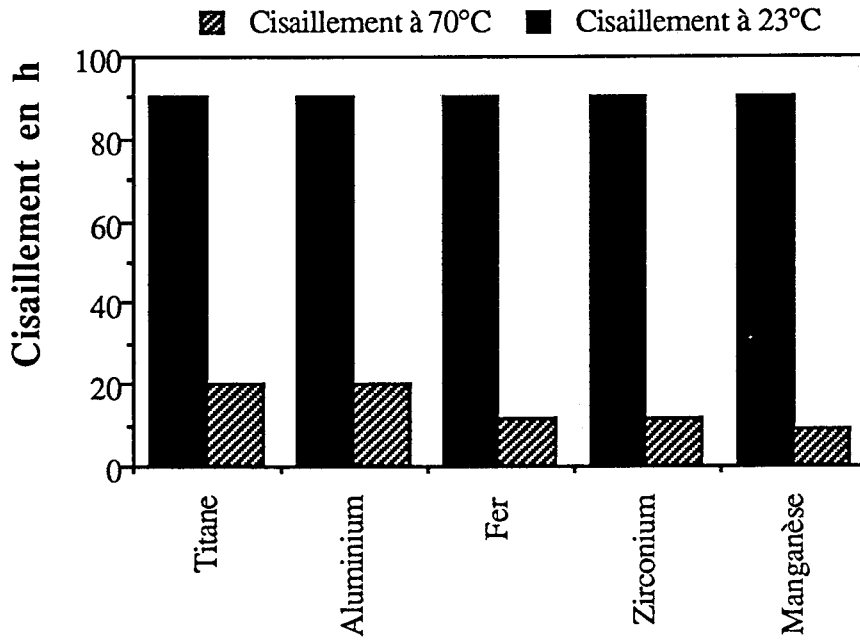
Les groupes hydroxyles seuls donnent lieu à des réticulations bien souvent inattendues à température ambiante et les résultats n'ont pas toujours été reproductibles dans nos divers essais avec des copolymères acide acrylique / acrylate de n-butyle / acrylate de 2-hydroxy éthyle / méthacrylate de méthyle (3 / 80 / 7 / 10)

En effet, nous avons observé des variations allant jusque 50% de perte d'adhérence pour les résultats de cisaillement et jusque 35% pour la résistance de l'adhésion par pelage.

2.3.5.1.2.2 INFLUENCE DE L'ATOME CENTRAL

Après les résultats précédents où l'efficacité de l'apport d'agent réticulant a été démontré, il nous a fallu déterminer le meilleur compromis pour la formulation de nos autoadhésifs.

Dans les complexes de métaux, il existe une variété d'agents réticulants où seul l'atome métallique central change. Les figures suivantes comparent les effets en cisaillement et en pelage, en utilisant comme atome central : le Titane, l'Aluminium, le Fer, le Zirconium et le Manganèse.



La cohésion dépend du taux de l'agent réticulant présent dans l'adhésif mais l'atome central a également un rôle important. C'est le dérivé du Titane qui convient le mieux avec les supports utilisés car il est le plus réactif.

2.3.5.2 L'ADHÉSION SUR SUPPORTS NON POLAIRES

Lors de l'utilisation finale, il existe une grosse limitation pour l'usage des résines acryliques à base solvant. Elle concerne l'adhésion sur des supports non polaires du type polyoléfine (polyéthylène ou polypropylène non traités) et elle est due à la grande polarité des groupes acryliques.

Celle-ci engendre une grande différence d'énergie cohésive de surface par rapport à celle du substrat et crée un travail d'adhésion faible expliquant un mauvais mouillage sur la surface à coller.

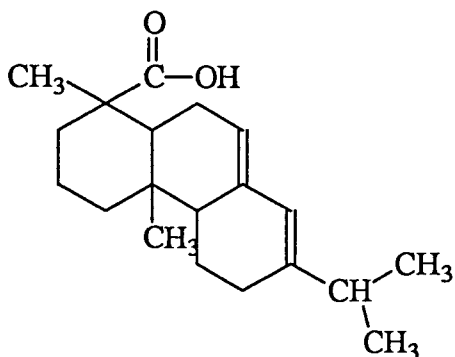
Il n'est nul doute que la mauvaise adhésion des autoadhésifs acryliques sur polyéthylène ou polypropylène constitue un handicap important quant au développement commercial pour l'industrie automobile et notamment pour l'usage extérieur (pare-chocs, baguettes de protection de bas de porte etc...). Les résines dites tackifiantes constituent les plus importants additifs permettant de modifier le comportement adhérent des polyacrylates.

Il n'est pas dans notre intention de passer en revue toutes les substances capables d'entrer dans la formulation des polymères acryliques car elles forment une immense famille. Les plus intéressantes dans notre application sont des résines naturelles extraites du pin et produisent deux grands types de familles :

- les dérivés de l'essence de térébenthine,
- les dérivés de la colophane.

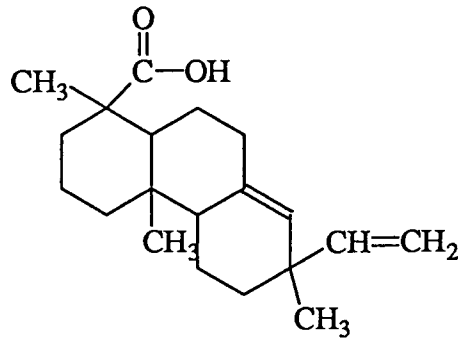
Nous nous sommes intéressés essentiellement aux dérivés de la colophane pour leur degré de compatibilité avec nos résines. La colophane est constituée par des dérivés de deux groupes d'acides résiniques :

1) les dérivés de l'acide abiétique qui représentent 75% des acides résiniques contenus dans la colophane



acide abiétique

2) les dérivés de l'acide dextropimarique



acide dextropimarique

Il existe une multitude de dérivés qui permettent de répondre à beaucoup d'impératifs de formulation. Toutefois ces résines sont connues pour leur instabilité. La présence de deux doubles liaisons conjuguées donnent lieu à des réactions d'addition. Afin de stabiliser les résines on les utilise sous forme :

- dismutées et on obtient une stabilité améliorée par la création d'un noyau benzénique à côté d'un cycle saturé;

- hydrogénées et la stabilité devient maximale mais la perte des insaturations diminue le pouvoir tackifiant.

Il est possible par ajout de certaines résines d'augmenter simultanément le tack et l'adhésion, notamment avec des résines stabilisées et polymérisées.

Une résine liquide à température ambiante peut convenir pour l'élaboration d'un produit sensible à la pression qui requiert un bon tack et également un repositionnement mais l'adhésion au pelage quant à elle décroît sensiblement à mesure que la quantité de résine augmente.

Plus le point de ramollissement d'une résine est élevé, plus on augmente la cohésion de celle-ci et meilleure est l'adhésion de la résine polyacrylique.

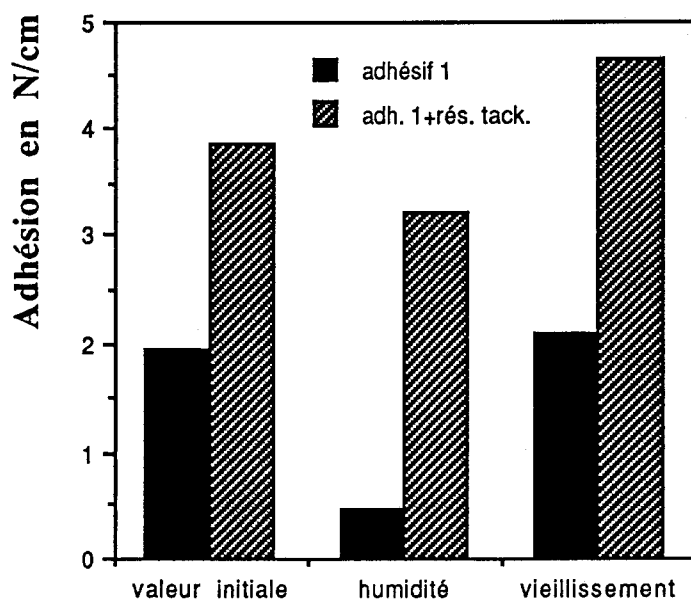
Résultats expérimentaux

Nous avons écarté les résines fortement colorées donc incompatibles avec l'exigence d'un adhésif transparent incolore.

La meilleure solution, dans notre cas, consiste à choisir une résine dismutée pour la stabilité et estérifiée pour la cohésion. Afin d'améliorer nettement la cohésion de la résine tackifiante, celle-ci est estérifiée, en général par la glycérine ou la pentaérythrite. A mesure que l'on augmente la fonctionnalité de l'aduit polyol, le pouvoir tackifiant diminue.

Ainsi, il nous est possible, à partir d'une résine estérifiée par le glycérol, d'augmenter la valeur du tack de 120% sur support polypropylène et d'augmenter le pouvoir adhésif face aux forces de pelage de 150% avec 30% de résine en poids.

"Influence de la résine tackifiante"



Le graphe ci dessus permet d'évaluer les performances adhésives de la composition adhésive avec 30% de résine tackifiante en poids, les tests ont été effectués sur plaque en polypropylène grainé préalablement dégraissé à l'éthanol.

Les valeurs d'adhérence augmentent linéairement jusque 30% de résine puis brusquement celles-ci diminuent, ceci est attribué au fait qu'au delà de 30% de résine, on influence la température de transition vitreuse et par la même on détériore l'adhésion.

2.3.6 ÉVALUATION DES PERFORMANCES ADHÉSIVES DU FILM COLLÉ

Le cahier des charges des constructeurs automobiles concernant l'application de bandes décoratives en milieu extérieur est particulièrement exigeant. Il était important de savoir comment chaque paramètre influence de telle ou telle manière les performances et comment satisfaire aux besoins de l'utilisateur.

Afin d'appliquer les théories précédemment explicitées, nous avons étudié plusieurs résines et comparé leurs performances.

Les tests ont été effectués sur des copolymères de compositions identiques. Les mesures expérimentales veulent mettre en évidence l'influence du degré de polymérisation (quantifié par son extrait sec) et l'influence du taux et de la nature du système réticulant.

Les caractéristiques sont données par :

Résine 1 : copolymère acide acrylique / acrylate de n-butyle / méthacrylate de méthyle / acétate de vinyle : 45 % de matières non volatiles

Résine 2 : copolymère de composition identique à la résine 1 : 52 % de matières non volatiles

Ti : di isopropoxy bis (2,4 pentandionato) titane

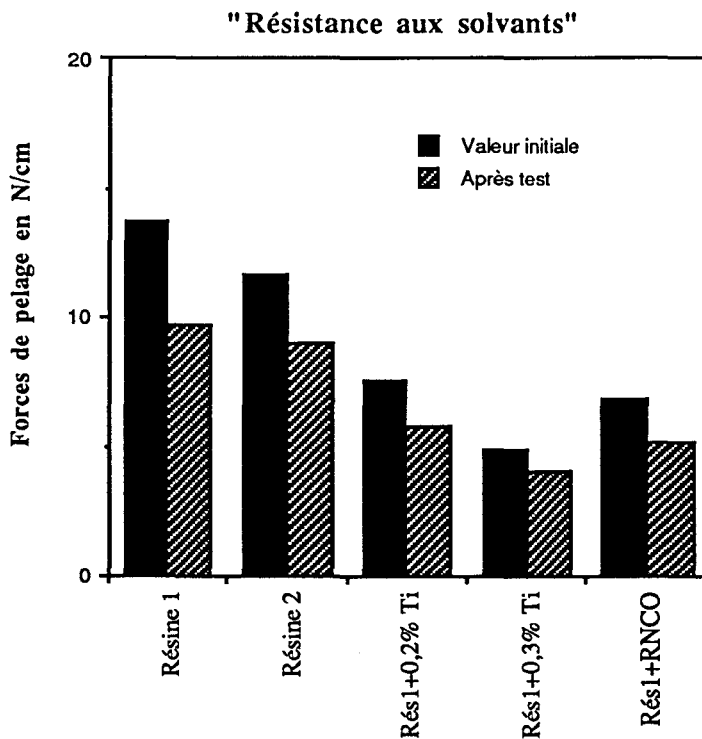
RNCO : Desmodur L-75 (triisocyanate) commercialisé par la société BAYER

2.3.6.1 ADHÉSION

Elle est mesurée après 24 heures de pose dans une enceinte climatisée à $23 \pm 2^\circ\text{C}$ avec un angle de pelage de 90° . Les résultats sont présentés sur les histogrammes ci-dessous (exigence minimale : 3 N.cm^{-1}) et servent de point de référence pour les tests de vieillissement et de tenue au cahier des charges.

2.3.6.2 RÉSISTANCE AUX PRODUITS CHIMIQUES

L'échantillon est conditionné pendant 24 heures dans une enceinte climatisée ($23 \pm 2^\circ\text{C}$). Ensuite, la plaque est immergée pendant une minute dans un mélange dit "Carburol" (42,5% toluène-42,5% isooctane-15% méthanol). La mesure s'effectue 30 minutes après le test, les résultats sont présentés ci dessous :



La perte d'adhérence est moins importante au fur et à mesure que le taux d'agent réticulant augmente dans la résine de base car le solvant est moins actif.

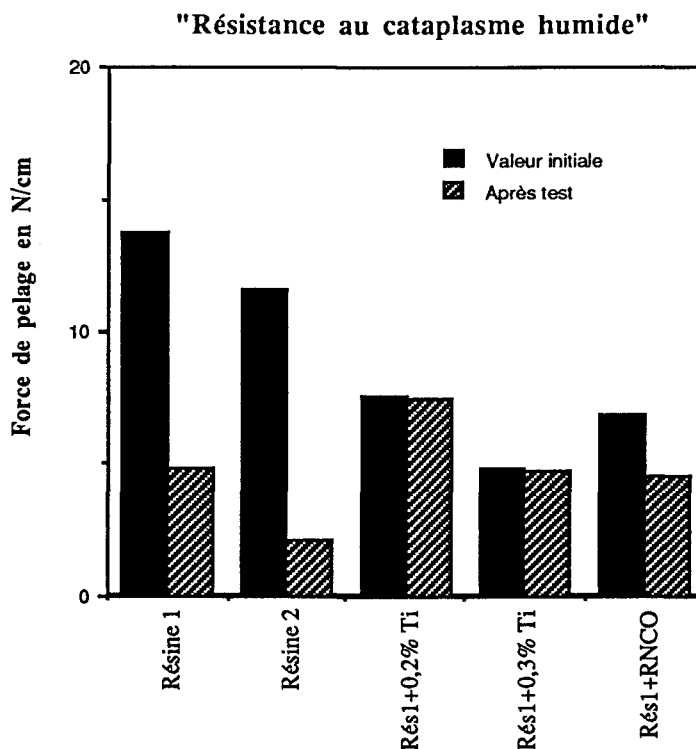
On conçoit bien le compromis indispensable qu'il faut trouver car l'adhésion initiale est très sensiblement diminuée lorsque le taux d'agent réticulant est croissant.

2.3.6.3 RÉSISTANCE AU CHOC THERMIQUE ET À L'HUMIDITÉ

L'échantillon est préparé dans un cataplasme humide. Les échantillons sont posés sur les plaques pendant 24 heures dans les mêmes conditions que précédemment. Les plaques sont enrobées dans du coton hydrophile que l'on imbibe d'eau distillée et que l'on place dans un sachet de polyéthylène fermé hermétiquement pour donner un système étanche.

Le sachet ainsi conditionné séjourne 72 heures dans une étuve maintenue à $70 \pm 2^\circ\text{C}$, puis l'échantillon est placé en moins de 2 minutes dans une enceinte maintenue à la température de -20°C où il séjournera 2 heures.

Après retrait de l'enceinte, on ouvre immédiatement le sachet et on dégage le coton après décongélation. On conditionne l'échantillon dans une enceinte à $23 \pm 2^\circ\text{C}$ et la mesure est effectuée au bout de 2 heures.



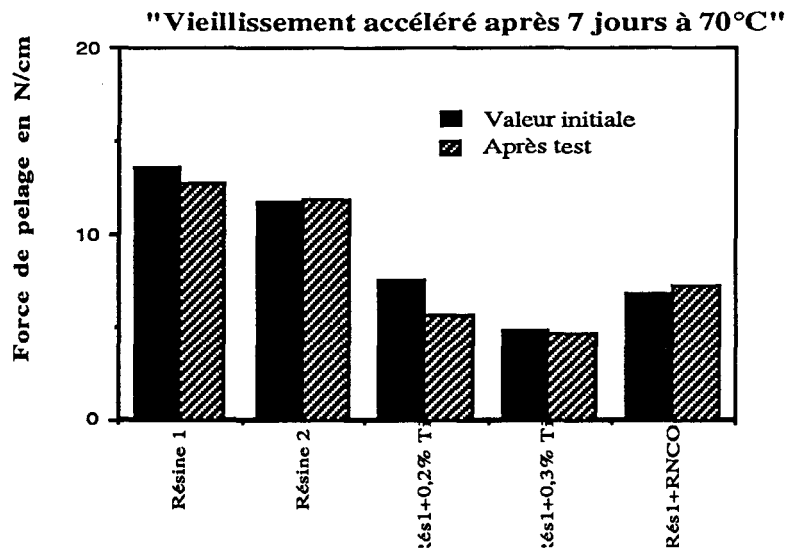
Deux observations importantes peuvent être effectuées à l'étude de ces résultats :

- l'apport du système réticulant permet de conserver une adhésion quasi intacte après ce test, l'agent réticulant isocyanate est moins performant,

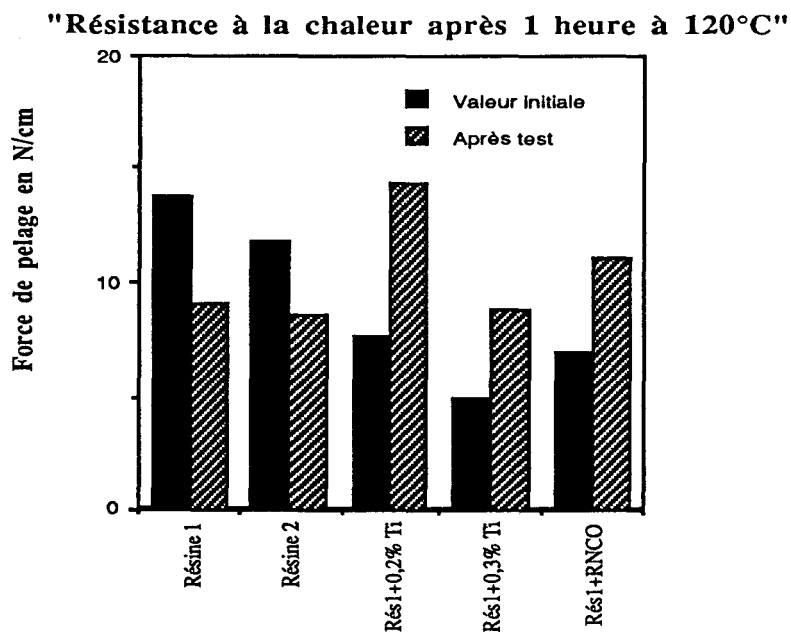
- la masse moléculaire de la résine acrylique a une importance prépondérante pour la tenue à l'humidité.

2.3.6.4 RÉSISTANCE À LA CHALEUR

2.3.6.4.1 SEPT JOURS À 70°C



2.3.6.4.2 UNE HEURE À 120°C



2.3.6.5 DISCUSSION

Les adhésifs acryliques à base solvant sensibles à la pression occupent une place à part vis à vis des autres produits utilisés pour cette application car lorsque chaque paramètre est soigneusement étudié, il est possible d'optimiser et d'adapter la formulation qui joue un rôle très important dans la pratique industrielle. Le système acrylique a été choisi pour ses caractéristiques générales et principalement :

- très bonne tenue au vieillissement où ces adhésifs ont montré une très bonne résistance aux conditions ambiantes extérieures, (l'adhérence n'étant pas très affectée pendant la soumission des échantillons aux lampes UV et dans un milieu très oxydant). De plus, l'excellente transparence de la colle n'y est quasiment pas amoindrie.

- Les résultats précédents nous ont montré qu'il est possible d'obtenir une excellente balance entre l'adhésion et la cohésion pourvu que le système réticulant soit performant. Des tests ont montré qu'aucun autre système n'est capable d'avoir des résultats en cisaillement et en pelage simultanément aussi élevés. Ceci est dû aux macromolécules acryliques plus rigides que celles des caoutchoucs naturels par exemple.

- Le comportement à l'humidité est très bon. Ces produits s'appliquent donc à l'usage extérieur, c'est cette dernière propriété qui est à l'origine du choix du système à base solvant.

- La résistance à la chaleur est élevée, dans une gamme de température moyenne (inférieure à 150°C) et on s'aperçoit donc que les autoadhésifs synthétisés se comportent très bien face à la migration des plastifiants contenus dans le ruban PVC.

Tous ces points vérifient donc que le choix du système adhésif acrylique à base solvant est adapté pour répondre au problème posé car les autres systèmes concurrençant celui-ci présentent au moins une limitation pour l'usage envisagé ici.

2.4 COMPARAISON DU POUVOIR ADHÉSIF ET CARACTÉRISATION DE QUATRE COPOLYMÈRES ACRYLIQUES

2.4.1 COMPARAISON DES POUVOIRS ADHÉSIFS . RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Les résultats expérimentaux qui suivent, comparent les valeurs adhésives de diverses formulations.

L'adhésif 1 est une résine acrylique que nous avons synthétisé et ayant la composition monomérique suivante : acide acrylique / acrylate de n-butyle / méthacrylate de méthyle / acétate de vinyle (4 / 81 / 10 / 5)

Les autres adhésifs sont des compositions adhésives commerciales, utilisées pour les mêmes applications et dans des conditions identiques : Adhésif 7, adhésif 9 et adhésif T.

Ces quatre solutions acryliques à base solvant ont été appliquées à 35 g.m^{-2} sur des films identiques en PVC de couleur noire.

Caractéristiques physiques

Adhésif 1 + 0,2% Ti : Extrait sec de 46% et 2500 mPa.s à 23°C

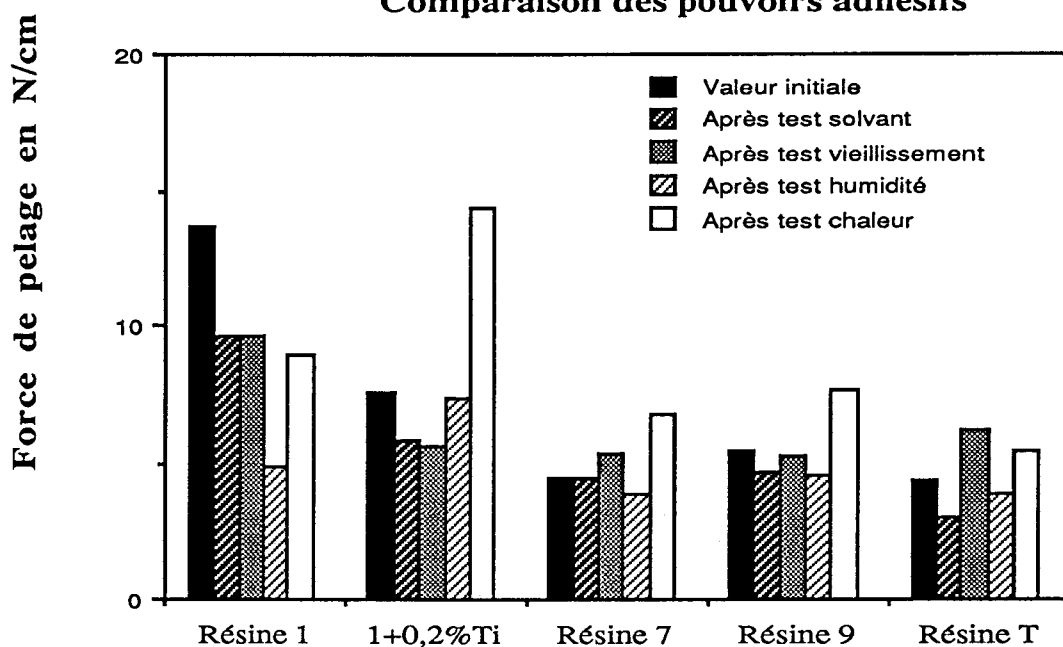
Adhésif 7 : Extrait sec de 32% et 3500 mPa.s à 23°C

Adhésif 9 : Extrait sec de 40% et 5000 mPa.s à 23°C

Adhésif T : Extrait sec de 40% et 5000 mPa.s à 23°C

Les adhésifs 9 et T sont constitués de la même résine acrylique de base mais ont un système réticulant différent, l'un à base de diisocyanate de para xylylène (XDI pour la résine 9), l'autre à base d'un complexe d'aluminium (Adhésif T).

La figure suivante présente les résultats obtenus après avoir soumis les éprouvettes aux divers tests représentatifs du vieillissement accéléré.

"Comparaison des pouvoirs adhésifs"Interprétation des résultats expérimentaux

- L'adhérence de notre formulation (résine 1 + 0,2% Ti) est jugée très satisfaisante après le test en atmosphère humide, qualité obtenue par une forte teneur en acrylate de n-butyle (81% en poids dans la résine).

- La tenue après test thermique est excellente sur le type de film employé, celle-ci est conditionnée par l'ajout du dérivé de titane qui présente une bonne réactivité mais également se présente comme un promoteur d'adhérence dans des conditions sévères de température (1 heure à 120°C).

- L'adhérence n'est pas trop affectée face aux agents chimiques grâce à l'ajout, même en faible quantité (10% en poids), du méthacrylate de méthyle qui augmente également la cohésion de l'adhésif avec l'effet conjugué de l'acide acrylique.

2.4.2 CARACTÉRISATION DES COPOLYMÈRES ACRYLIQUES

Pour pouvoir comprendre les caractéristiques du film collé, la connaissance des monomères acryliques est indispensable tant sur le plan qualitatif que quantitatif. Partant de ces considérations, il est possible d'intervenir en concertation avec les formulateurs d'adhésifs pour contrôler la qualité des produits fournis ou pour améliorer la formulation en fonction de la spécificité de certains collages.

Les adhésifs testés précédemment ont été étudiés par Résonance Magnétique du ^{13}C et du ^1H en solution dans le chloroforme deutéré (CDCl_3).

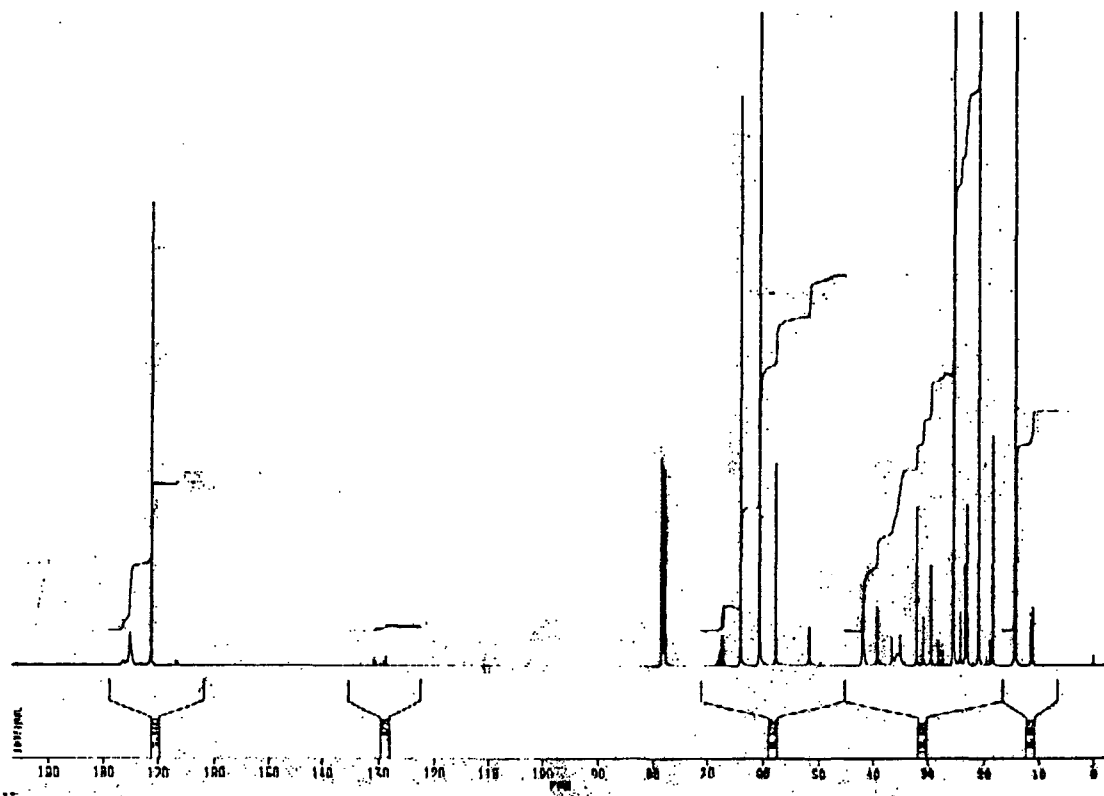
L'observation et le dépouillement des spectres obtenus nous a permis :

1) de mettre en évidence le système solvant employé au cours de la polymérisation ainsi que les solvants de dilution qui permettent d'ajuster la viscosité de la solution acrylique;

2) d'observer les monomères acryliques employés lors de la synthèse, notamment grâce aux carbones porteurs de la fonction carbonyle qu'il est possible d'identifier clairement.

2.4.2.1 ÉTUDE DE L'ADHÉSIF 7

SPECTRE ^{13}C DE LA RÉSINE 7



Le spectre RMN ^{13}C ci-dessus, dont les déplacements chimiques des différents signaux sont donnés dans le tableau ci-après, en corrélation avec son spectre RMN ^1H permet d'attribuer avec certitude les pics caractéristiques des différents produits qui composent le système solvant de la résine 7 :

- le pic à 60,5 ppm révèle la présence d'acétate d'éthyle, confirmé sur le spectre du proton par un quadruplet à 3,80 ppm du CH_2 en α de l'atome d'oxygène de la fonction ester, les autres pics caractéristiques se retrouvent sur les deux spectres;

- l'éthanol est localisé par le groupe CH_2 porteur de la fonction alcool, sur le spectre ^{13}C à 57,3 ppm et un quadruplet à 3,60 ppm sur le spectre du proton;

- l'isopropanol par le groupe CH porteur de la fonction alcool que l'on retrouve à 63,7 ppm sur le spectre;

- une quatrième composante entre dans la formulation du système solvant révélée par l'étude des deux spectres, qui donne la présence d'un hydrocarbure linéaire il s'agit du n-hexane.

δ en ppm	Attribution du signal
176,4	COOH de l'acide acrylique
175,1	C d'un groupement ester COOR
171,4	C de COOEt dans l'acétate d'éthyle
171,1	C d'un groupement ester hydroxylé (COOCH ₂ CH ₂ OH)
67,1	CH ₂ en α d'un hétéroatome O
63,7	CH en α d'un hétéroatome O (bande caractéristique de l'isopropanol)
60,5	CH ₂ en α d'un hétéroatome O
57,6	CH ₂ en α d'un hétéroatome (bande de l'éthanol)
51,7	CH ₂ en α d'un hétéroatome O
41,8	CH ₂ appartenant au squelette carboné du polymère
39,2	CH ₂ du groupement alkyle de l'acrylate de 2-éthyle-hexyle
34 à 35,5	massif attribué aux CH appartenant au squelette carboné du polymère
32	CH ₂ attribué au n-hexane
29,3	CH ₂ dans une chaîne carbonée
25,4	CH ₃ de l'isopropanol
22,9	CH ₂ d'une chaîne alkyle (peut être attribuée au n-hexane)
20,3	CH ₃ du groupement acétate
18,4	CH ₃ de l'éthanol
14,2	CH ₃ d'une chaîne alkyle (attribuée au n-hexane)
11,5	CH ₃ d'une longue chaîne carbonée, attribuée à l'acrylate de 2-éthyle-hexyle

La poursuite de l'analyse nous permet de déterminer la nature des groupements alkyles du polymère acrylique mis en solution dans les solvants précédemment identifiés, il s'agit de

- l'acrylate de 2-éthyle-hexyle;
- l'acrylate de 2-hydroxy-éthyle;
- l'acide acrylique

La RMN ^{13}C est particulièrement intéressante car il est possible de déterminer les quantités relatives des monomères à partir de l'intégration des carbones carbonyles ainsi on obtient le pourcentage de chaque monomère dans les conditions suivantes.

Les spectres ont été obtenus en utilisant des temps de pulse suffisamment longs de manière à obtenir des temps de relaxation suffisamment courts pour qu'ils deviennent négligeables. De même l'ajout d'une espèce chimique paramagnétique dans le solvant deutéré (CDCl_3) a été nécessaire pour réduire considérablement l'effet NOE ainsi les intensités des pics ne sont plus affectées par l'effet de découplage du proton.

L'examen des intensités des différents pics nous a permis d'obtenir les résultats suivants :

nature du produit	% mesuré
acétate d'éthyle	39
n-hexane	7
isopropanol	16
éthanol	6
acide acrylique	0,50
acrylate de 2-hydroxy-éthyle	27,30
acrylate de 2-éthyle-hexyle	4,20

Remarque sur la composition de cet adhésif :

a) le système solvant comprend un mélange de 4 solvants dont deux alcools. L'alcool isopropylique et l'alcool éthylique possèdent plusieurs propriétés intéressantes :

- ils sont peu chers
- ils possèdent des points d'ébullition peu élevés.

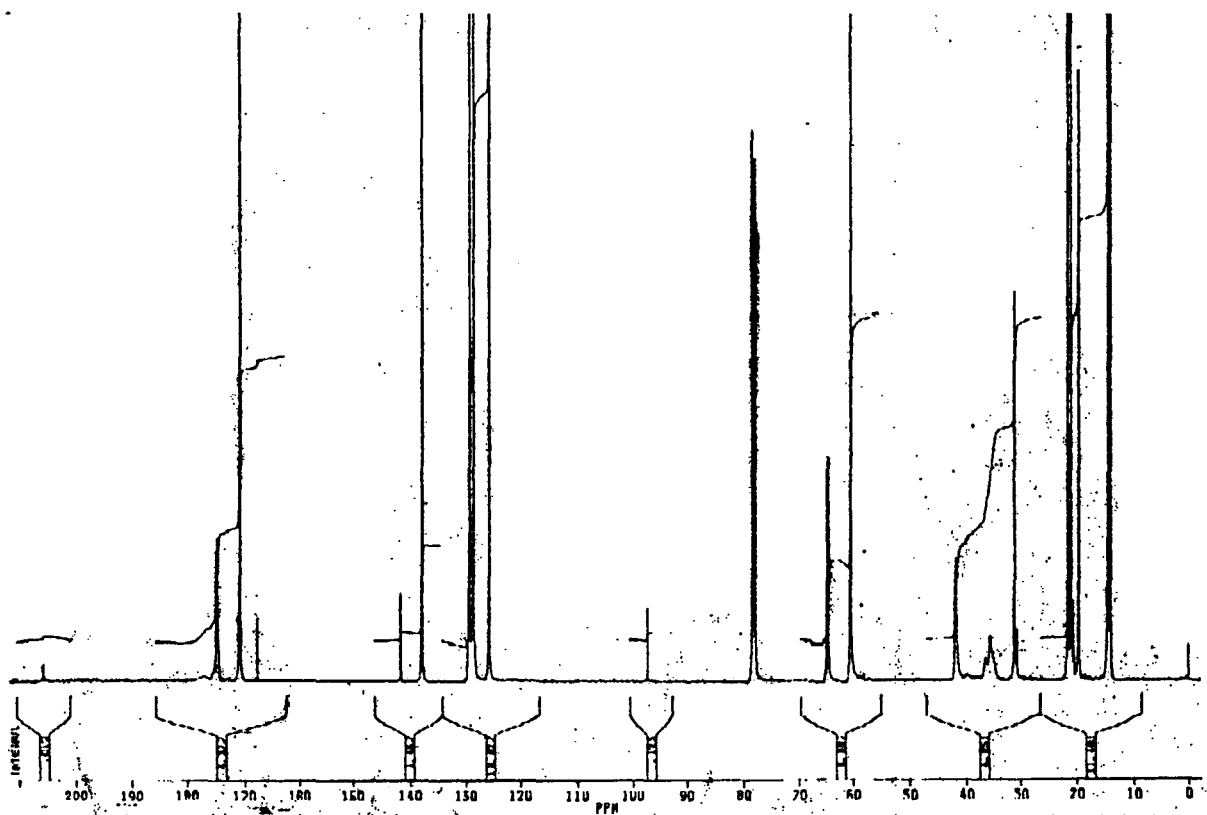
Toutefois leur utilisation ne peut être envisagée lors de la synthèse des polyacrylates, car d'une part ils ne sont pas de bons solvants pour ceux-ci et d'autre part leur constante de transfert, en polymérisation radicalaire, n'est pas suffisamment basse pour obtenir des polymères à haute masse moléculaire nécessaires dans l'élaboration des adhésifs sensibles à la pression. Ces deux composés sont employés comme diluant pour abaisser la viscosité.

b) deux monomères présents dans la formulation, l'acrylate de 2-éthyle-hexyle et l'acrylate de 2-hydroxy-éthyle, confirment les résultats expérimentaux laissant apparaître un tack agressif.

La principale caractéristique de cet adhésif vient de son absence quasi parfaite de retrait sur les supports les plus variés et ceci après les tests les plus rigoureux. Il est à noter que cette composition contient une densité de fonctions hydroxyles relativement importante (acrylate de 2-hydroxy-éthyle et acide acrylique), créant beaucoup de sites réactifs pour la post réticulation de l'adhésif. c'est ce qui explique la bonne stabilité dimensionnelle quelle que soit le support utilisé.

2.4.2.2 ÉTUDE DES ADHÉSIFS 9 ET T

SPECTRE RMN ^{13}C DES RÉSINES 9 ET T



Les résines 9 et T sont issues de la même composition polymérique mais possèdent des agents réticulants différents: la résine 9 réticule avec le para xylylène diisocyanate, la résine T avec un complexe métallique.

Ces deux adhésifs se présentent sous la forme de deux composants à mélanger avant emploi, les durées de vie en pot sont très différentes car elles varient de 4 à 8 heures pour la résine 9 et de 3 à 5 jours pour la résine T.

Le tableau ci-dessous regroupe les principaux déplacements chimiques de la résine de base et l'attribution des pics caractéristiques.

δ en ppm	Attribution du signal
177,1	COOH de l'acide acrylique
174,7	C porteur du groupe ester dans l'acrylate de n-butyle
170,7	C du groupe carbonyle dans l'acétate
170,4	C du groupe carbonyle dans l'acétate
141,6	C sp^2 en α d'une fonction ester
137,8	CH dans un noyau aromatique porteur d'un CH_3 (présence du toluène dans le système solvant)
129,3	CH_2 sp^2 aromatique du toluène
128,5	CH_2 sp^2 aromatique du toluène
125,6	CH_2 sp^2 aromatique du toluène
97,2	CH_2 sp^2 en β d'une fonction ester (acétate de vinyle libre)
64,5	CH_2 en α d'un hétéroatome O
60,3	CH_2 en α d'un hétéroatome O dans l'acétate d'éthyle
41,8	CH_2 appartenant au squelette carboné du polymère
35,4 à 36,4	massif attribué aux CH du squelette carboné du polymère
31	C sp^3 appartenant à une chaîne carbonée en β d'un hétéroatome O
21,2	CH_3 appartenant au toluène
20,4	CH_3 de la fonction acétate
14,3	CH_3 de l'acétate d'éthyle de la chaîne alkyle
13,9	CH_3 dans la chaîne alkyle de l'acrylate de n-butyle

L'interprétation nous révèle la présence de deux produits dans le système solvant

- le toluène qui présente le gros avantage d'être le solvant le moins coûteux parmi le petit groupe de solvants utilisables dans l'élaboration des adhésifs acryliques sensibles à la pression.

Le principal inconvénient provient de son point d'ébullition sensiblement plus élevé qui provoque, dans certaines applications, des difficultés de mise en oeuvre dues à la fragilité à la chaleur des supports d'enduction .

- L'acétate d'éthyle qui est le solvant permettant les formulations d'adhésifs acryliques avec le meilleur niveau de performance.

L'analyse par RMN ^{13}C nous a permis de mettre en évidence dans la formulation de trois monomères :

- deux monomères sont des dérivés acryliques : l'acide acrylique et l'acrylate de n-butyle
- le troisième monomère est l'acétate de vinyle révélé par la présence de monomère libre dans la solution probablement due à la différence de réactivité de la fonction vinylique face aux fonctions acryliques. Ce monomère présente l'avantage, lorsqu'il est en faible quantité, d'accroître simultanément l'adhérence et la cohésion de la composition macromoléculaire.

L'analyse quantitative par RMN ^{13}C a permis de déterminer la composition, les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

Nature du produit	% mesuré
toluène	39
acétate d'éthyle	26
acide acrylique	0,70
acrylate de n-butyle	32,20
acétate de vinyle	2,10

CONCLUSION DE LA DEUXIÈME PARTIE

Les adhésifs acryliques sensibles à la pression à base solvant occupent une place particulière vis-à-vis des autres produits organiques utilisés dans cette application.

Certes ils représentent un faible pourcentage de la production mondiale des adhésifs sensibles à la pression mais, nous l'avons montré, leurs propriétés d'usage sont remarquables. Cela tient particulièrement à leurs performances élevées en terme de tenue au vieillissement de l'antagonisme pouvoir adhésif et cohésion de l'adhésif.

Dans cette étude, nous avons voulu montrer que la réalisation d'un bon collage, caractérisé par des tests destructifs de résistance au pelage et au cisaillement sur des films minces de PVC plastifié sur des tôles peintes au moyen de copolymères acryliques, passe par une bonne connaissance des propriétés physico-chimiques des résines acryliques, notamment :

- choix des monomères,
- influence de la masse moléculaire de la résine,
- étude des différents additifs susceptibles d'entrer dans la formulation en vue de l'optimisation de certains impératifs de collage.

A partir des connaissances théoriques des mécanismes de l'adhésion, même si certaines approches restent qualitatives, nous avons formulé un adhésif atteignant un bon niveau de performances pour le type d'assemblage à effectuer. Des compromis ont été recherchés pendant la mise en oeuvre (viscosité, tack de l'adhésif) et pour le vieillissement du collage (adhésion et cohésion de la masse adhésive).

L'agent réticulant, qui possède un bon pouvoir d'adhésion et une bonne réactivité avec les polymères synthétisés, a permis d'obtenir un adhésif dont l'extrait sec est élevé (45 à 50%). A cet extrait sec, la viscosité de la résine est suffisamment basse pour être compatible avec un bon étalement sur le support.

Les solutions adhésives synthétisées présentent de remarquables qualités filmogènes.

2.5 ANNEXES 2

2.5.1 LES MÉLANGES DE POLYMÈRES

Depuis que les matières plastiques existent, les utilisateurs ont essayé de mélanger des polymères pour obtenir de nouveaux matériaux. La diversité des macromolécules étant extrêmement grande, il est très difficile de choisir le meilleur matériau en fonction de l'application souhaitée.

En vue d'utilisations de plus en plus spécifiques, il a fallu combiner des propriétés qui ne pouvaient être atteintes avec de simples homopolymères et c'est de cette nécessité qu'ont résulté diverses techniques d'associations de polymères.

Il y a principalement deux manières pour combiner des polymères. La première consiste en un mélange physique de deux polymères et la deuxième, en un mélange avec formation de liaisons chimiques donc formation de copolymères.

2.5.1.1 LES MÉLANGES PHYSIQUES

Bien que cette méthode soit la plus économique et la plus simple pour associer des polymères, elle a vite été abandonnée pour cause de mauvaises propriétés de mélanges ou de non reproductibilité des résultats. Les propriétés de ces mélanges dépendent fortement du degré de compatibilité des constituants.

Or, la grande majorité des polymères amorphes sont incompatibles entre eux [81], aussi bien en solution peu diluée qu'à l'état solide ou fondu. En effet, du fait de leur masse moléculaire élevée, ces polymères ont une faible entropie de mélange (ΔS) et une enthalpie légèrement positive provenant d'un mélange endothermique pour donner une énergie libre positive car

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

d'où incompatibilité ou insolubilité entre les polymères.

Les divers constituants du mélange forment des agrégats inhomogènes. Les particules formant ces agrégats ne sont reliées entre elles que par de faibles forces du type Van der Waals entraînant ainsi une faible cohésion du matériau [82]. Il existe quelques rares couples compatibles. Le plus connu est le système polystyrène-poly(oxy(diméthyl-2,6 phénylène-1,4)). Toutefois les causes de leur compatibilité ne sont pas très bien connues.[83, 84, 85]

Ce mélange ne présente qu'une seule phase, il est transparent et a des propriétés intermédiaires aux composantes isolées.

2.5.1.2 LES MÉLANGES PAR VOIE CHIMIQUE

Il existe trois sortes de copolymères obtenus par voies chimiques.

2.5.1.2.1 LES COPOLYMÈRES GREFFÉS

Le développement de ces copolymères provient de l'amélioration des propriétés mécaniques du polymère résultant. Tout copolymère greffé comprend généralement deux éléments structuraux : une chaîne linéaire d'un polymère A qui constitue le squelette et des branchements latéraux d'un polymère B. Du fait d'un grand nombre de combinaisons possibles et des méthodes de greffage très variées, ces copolymères présentent un grand intérêt industriel. Les plus connus sont l'ABS, le polystyrène choc etc...

De nombreux ouvrages traitent des différents modes de synthèse ainsi que des caractérisations des polymères greffés.[86, 87]

En général, on retrouve les propriétés caractéristiques de chacun des constituants du polymère résultant et non pas la moyenne de ces propriétés d'où leur intérêt grandissant.

Dans la plupart des cas, on observe une morphologie biphasique mais l'homogénéité de structure est beaucoup plus faible que dans le cas des mélanges physiques.

2.5.1.2.2 COPOLYMÈRES SÉQUENCÉS

Dans l'ensemble ces copolymères présentent des propriétés très similaires aux copolymères greffés. Les divers constituants sont reliés par leurs extrémités de chaînes et non plus latéralement en différents points.

On observe également une morphologie biphasique mais celle ci se produit à l'échelle microscopique et non macroscopique comme dans le cas des mélanges physiques. En effet, la liaison chimique limite l'ampleur de la ségrégation.

Dans de nombreux cas, la faible taille des domaines résultant confère une transparence élevée et de bonnes propriétés mécaniques de ces copolymères. Le système le plus étudié pour les copolymères séquencés est à base de polystyrène et de polydiène (butadiène ou isoprène) donnant les SBS et SIS.[88, 89, 90, 91]

2.5.1.2.3 COPOLYMÈRES STATISTIQUES

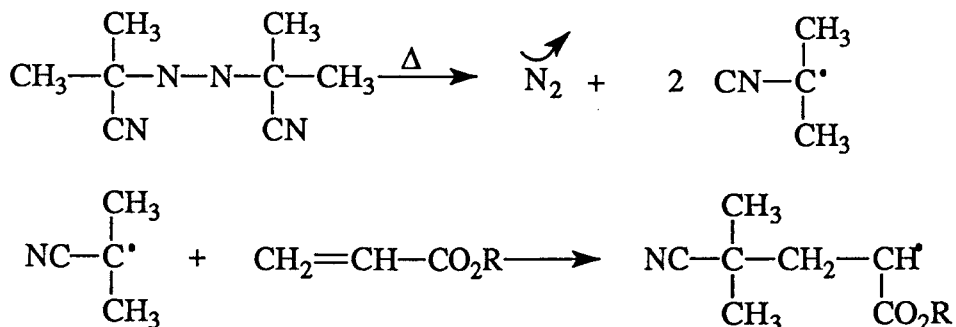
C'est l'association de polymères la plus courante faisant intervenir une liaison chimique.

Dans ces polymères, les unités monomères sont réparties au hasard ou statistiquement le long de la chaîne polymérique. Il existe un cas particulier où le placement n'est plus le fait du hasard mais a lieu en alternance pour les unités monomères : ce sont les copolymères alternés.

Les segments qui se suivent le long de la chaîne sont trop courts pour pouvoir se séparer. Par conséquent, les copolymères statistiques présentent une structure monophasique et, contrairement aux mélanges physiques incompatibles, sont amorphes et optiquement transparents.

2.5.2 MÉCANISME DE LA POLYMÉRISATION RADICALEIRE

1) Initiation et amorçage

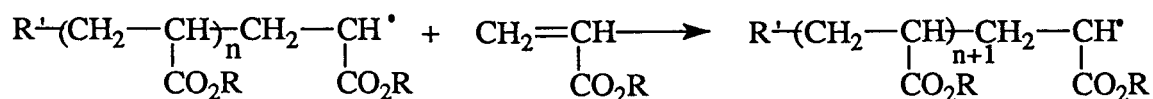


2) La propagation ou croissance

La réaction de croissance consiste en l'addition se déroulant très rapidement de n molécules de monomères au radical engendré par la réaction d'initiation.

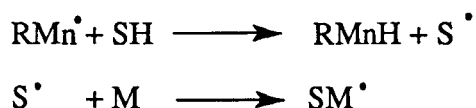
La réaction de croissance nécessite une énergie d'activation beaucoup plus faible que la réaction d'amorçage et dépend moins de la température.

Propagation

3) Réactions de transfert de chaîne

La formation de chaînes linéaires est théoriquement explicable dans le cas où l'on utilise des monomères exclusivement monovalents.

En réalité, on s'aperçoit, lors de la polymérisation des monomères acryliques, que la polymérisation radicalaire conduit à des macromolécules ramifiées. La cause de la formation de ces chaînes ramifiées est le fait d'une réaction de transfert de chaîne entre le polymère en croissance et le polymère selon le modèle :

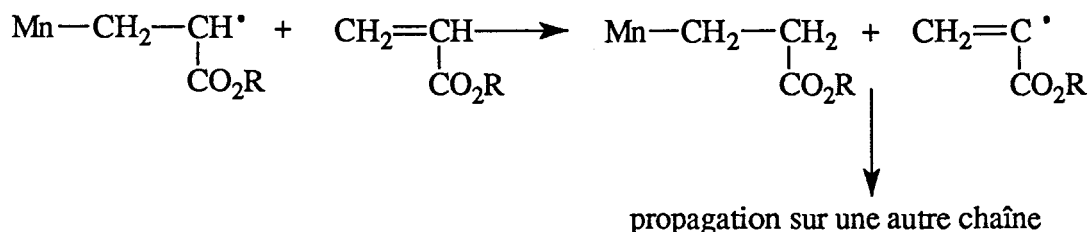


RM_n^{\cdot} est la chaîne en croissance, SH est un agent de transfert, S^{\cdot} est un radical permettant le réamorçage d'une nouvelle chaîne polymérique et M est l'unité monomère.

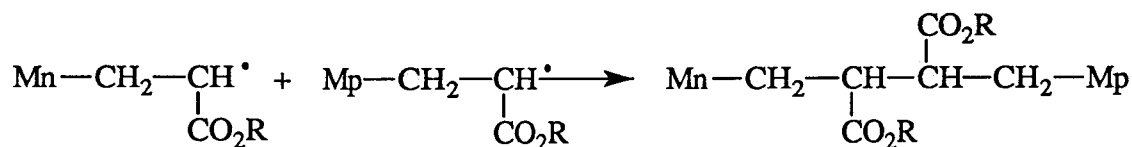
En général, les différents agents de transfert sont l'amorceur, le monomère, le solvant et le polymère. Lorsque l'on veut un polymère à bas degré de polymérisation, on introduit un agent de transfert dont l'influence dépendra de sa structure, de la température et des monomères. Le plus souvent, on utilise les composés mercaptans.

Transfert de chaîne

- transfert au monomère

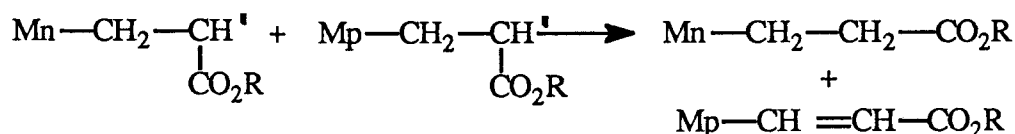


Cette réaction conduit à l'addition des masses moléculaires,



b) la dismutation

Elle procède par capture d'un atome d'hydrogène d'une chaîne macromoléculaire en croissance par une autre chaîne.

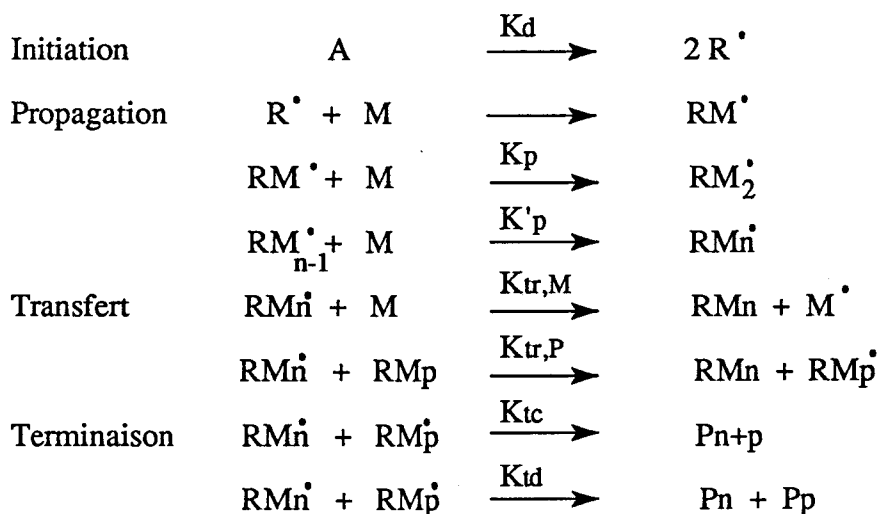


- terminaison monomoléculaire

Lorsque la viscosité du milieu réactionnel augmente de manière importante ou si la phase polymère précipite, les radicaux des chaînes en croissance ont de plus en plus de difficulté à donner lieu à une réaction de terminaison bimoléculaire et leur concentration augmente. Mais ces radicaux sont susceptibles de réagir avec les molécules de monomères qui peuvent encore diffuser. Pour des taux de conversion élevés, cette diffusion est impossible et la polymérisation cesse complètement.

2.5.3 CINÉTIQUE DE POLYMÉRISATION

Schéma classique de la polymérisation



En considérant un certain nombre d'hypothèses :

- les radicaux polymères sont équiréactifs quelque soit le degré de polymérisation,
- les vitesses de terminaison et d'amorçage sont égales,

la vitesse de disparition du monomère est donnée par

$$- d[M] / dt = V_a + V_p$$

V_a est la vitesse d'amorçage et V_p est la vitesse de propagation

on considère que $V_a \ll V_p$ car le nombre de molécules de monomères est très faible dans l'étape d'initiation devant celui de l'étape de propagation, d'où

$$V_p = - d[M] / dt = K_p [R^*] [M]$$

l'hypothèse de l'état stationnaire dit que $V_a = V_t$ où V_t est la vitesse de terminaison

$$\text{donc } 2 K_d [A] = (K_{tc} + K_{td}) [R^*]^2$$

$[R^*]$ représente la concentration totale en radicaux, donc

$$[R^*] = \left[2 \frac{K_d}{(K_{tc} + K_{td})} [A] \right]^{1/2}$$

En remplaçant $[R^*]$ dans l'équation de V_p on obtient

$$V_p = K_p \left[\frac{2 K_d}{(K_{tc} + K_{td})} \right]^{1/2} [A]^{1/2} [M]$$

La vitesse de propagation est donc proportionnelle à la racine carrée de la concentration en amorceur

Étude du degré de polymérisation

Le degré de polymérisation est défini comme étant le rapport de la vitesse de propagation à la somme des vitesses de formation des centres actifs susceptibles de stopper la propagation de la chaîne :

$$\overline{DP_n} = \frac{V_p}{\Sigma V_{\text{transf}} + V_{\text{term}}}$$

$$\overline{DP_n} = \frac{K_p [M] [R^*]}{(K_{tc} + K_{td}) [R^*]^2 + K_{tr,M} [M] [R^*] + K_{tr,p} [P] [R^*] + K_{tr,S} [S] [R^*]}$$

En réarrangeant, cette équation devient :

$$\frac{1}{\overline{DP_n}} = \frac{K_{tr,M}}{K_p} + \frac{K_{tr,P}}{K_p} \frac{[P]}{[M]} + \frac{K_{tr,S}}{K_p} \frac{[S]}{[M]} + \frac{(K_{tc} + K_{td})^{1/2}}{K_p} \frac{2^{1/2} [A]^{1/2}}{[M]}$$

On pose

$$C_M = K_{tr,M} / K_p \quad \text{constante de transfert au monomère}$$

$$C_P = K_{tr,P} / K_p \quad \text{constante de transfert au polymère}$$

$$C_S = K_{tr,S} / K_p \quad \text{constante de transfert au solvant (celle ci peut être négligeable dans certains cas)}$$

$$\frac{1}{\overline{DP_n}} = \frac{(K_{tc} + K_{td})}{K_p^2 [M]} V_p + C_M + C_S \frac{[S]}{[M]} + C_P \frac{[P]}{[M]}$$

Cette équation illustre une caractéristique importante de la polymérisation radicalaire : la longueur de chaîne est inversement proportionnelle à la vitesse de propagation donc à la racine carrée de la concentration en amorceur. Il n'est donc pas possible d'augmenter simultanément V_p et M_n .

D'autres paramètres propres à la polymérisation radicalaire peuvent influencer la cinétique de polymérisation :

- lorsque la viscosité du milieu réactionnel est très importante et que la phase polymère précipite au sein du solvant, les macromolécules formées sont encore gonflées par le monomère et éventuellement les oligomères intermédiaires. Dès lors, les radicaux des chaînes en croissance auront de plus en plus de difficultés à se recombinaison et la fin de polymérisation aura tendance à donner lieu à une réaction de terminaison monomoléculaire. Pour des taux de conversion élevés, la polymérisation cesse complètement. Il s'agit de l'effet de gel qui provoque une accélération de la vitesse de propagation et une diminution de la vitesse de terminaison, entraînant une augmentation de la masse molaire moyenne.

- Un autre paramètre est la diminution du taux de conversion qui résulte de l'augmentation de viscosité. Ainsi, l'étape de propagation est déterminée par un processus de diffusion, mais ce phénomène est peu marqué dans les systèmes à basse température de transition vitreuse.

2.5.4 LA COPOLYMÉRISATION STATISTIQUE RADICALAIRE

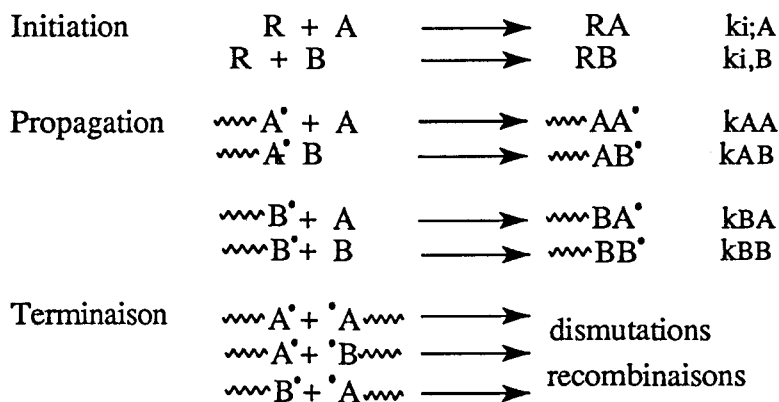
En général, la composition copolymérique formée est différente de la composition du mélange de monomères. Toutefois, dans certains cas, il est possible d'établir une corrélation entre la composition du mélange de monomères et la composition du copolymère formé.

2.5.4.1 CINÉTIQUE DE COPOLYMÉRISATION RADICALAIRE

Trois étapes conditionnent la cinétique de copolymérisation radicalaire :

- les réactions d'amorçage,
- les réactions de propagation,
- les réactions de terminaison.

Ces différentes réactions peuvent être schématisées de la manière suivante :



k_{AA} , k_{AB} , k_{BA} et k_{BB} sont les constantes de vitesse de propagation,

k_{tc} et k_{td} sont les constantes de vitesse de recombinaison et de dismutation.

Lorsqu'on envisage le cas le plus fréquent de la copolymérisation de deux monomères A et B, la composition des macromolécules formées dépend évidemment de la proportion relative des deux monomères. Il est rare que toutes les macromolécules aient la même composition. Ce cas correspond à la formation d'un copolymère azéotropique.

Le plus souvent, les polymères formés au début de la réaction sont plus riches en l'un des monomères que ceux formés à la fin de la réaction. Dans un copolymère, les macromolécules diffèrent plus ou moins fortement par leur degré de polymérisation et par leur composition. Il est possible de prévoir la composition du copolymère statistique en fonction de la réactivité des monomères au début de la réaction et, par suite, la forme des courbes donnant l'évolution de la composition des macromolécules en fonction du taux de conversion.

En régime stationnaire, la vitesse de formation des centres actifs A^\bullet est égale à leur disparition, on peut écrire :

$$k_{AB} [A^\bullet] [B] = k_{BA} [B^\bullet] [A]$$

C'est à dire que B^\bullet réagit avec A aussi rapidement que A^\bullet réagit avec B. D'autre part on a :

$$- d[A] / dt = k_{AA} [A^\bullet] [A] + k_{BA} [B^\bullet] [A]$$

et

$$- d[B] / dt = k_{AB} [A^\bullet] [B] + k_{BB} [B^\bullet] [B]$$

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A]}{[B]} \frac{k_{BA}}{k_{AB}} \frac{k_{AA}[A] + k_{AB}[B]}{k_{BA}[A] + k_{BB}[B]}$$

on pose $r_A = k_{AA} / k_{AB}$ et $r_B = k_{BB} / k_{BA}$

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A]}{[B]} \frac{r_A[A] + [B]}{r_B[B] + [A]}$$

Pour avoir un copolymère azéotropique $d[A] / d[B] = [A] / [B]$

$$\frac{r_A[A] + [B]}{r_B[B] + [A]} = 1$$

ce qui est exceptionnellement rare en copolymérisation radicalaire.

r_A et r_B sont appelés rapport de réactivité des monomères A et B et ils caractérisent la réactivité d'un centre actif donné pour un monomère de même type ou de l'autre type.

Dans le cas présent, nous avons choisi des monomères dont les rapports de réactivité sont inférieurs à 1, c'est à dire que chaque monomère n'a pas une tendance marquée à réagir avec lui même plutôt qu'avec l'autre monomère. Les monomères seront répartis au hasard dans les macromolécules et donneront une distribution statistique. Ainsi, le copolymère sera homogène en composition et cette homogénéité sera d'autant plus marquée que le taux de conversion de la réaction est élevé.

2.5.4.2 CAS DES TERPOLYMÈRES

L'équation de composition pour des systèmes de trois polymères a été établie par GOLDFINGER et ALFREY [95]. Une chaîne peut se terminer par trois motifs A^\bullet , B^\bullet , C^\bullet et chaque monomère A, B, et C peut réagir sur cette chaîne. Ainsi, on arrive à deux systèmes de trois équations traduisant :

- la vitesse de disparition de chacun des monomères,
- l'hypothèse de l'état stationnaire.

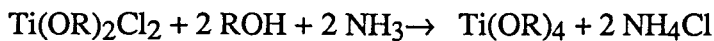
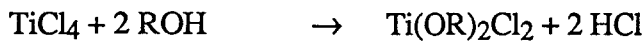
La combinaison de ces deux systèmes donne l'équation de composition du terpolymère, équation ayant été étendue au cas d'un système à n monomères [92].

Cette équation a été vérifiée pour trois et quatre monomères, et il a été ainsi démontré que pour tout système, il n'y a qu'une seule composition en monomères qui puisse donner lieu à une composition azéotropique.

2.5.5 LA RÉTICULATION DES COPOLYMÈRES ACRYLIQUES

2.5.5.1 LES ORTHO ALKYLES TITANATES

Ce sont des esters de l'acide orthotitanique monofonctionnels. Ces produits sont obtenus à partir du tétrachlorure de titane selon le processus ci-dessous:



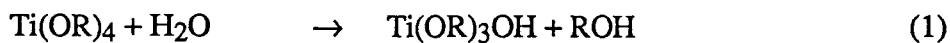
Pour la préparation des esters d'acide orthotitanique à longue chaîne, on opère par une réaction de transestérification :



où R est un groupement alkyle à nombre de carbone supérieur à 4.

2.5.5.1.1 RÉACTION AVEC L'EAU

Sous l'action de l'eau, les orthotitanates d'alkyles s'hydrolysent très facilement et libèrent les alcools



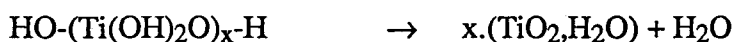
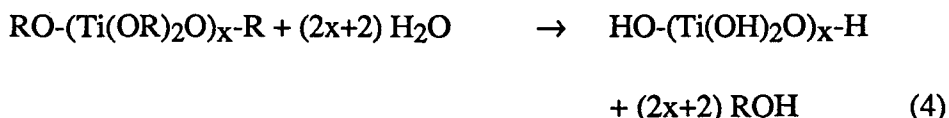
Les produits de cette réaction ne sont pas isolables et se transforment spontanément :



Ces produits de condensation maintenus en présence d'eau réagissent et se transforment en titanates d'alkyles fortement condensés



Ces produits sont quasi insolubles dans les solvants usuels, mais ils peuvent encore réagir avec l'eau pour aboutir à des hydrates de dioxyde de titane



Le mécanisme de ces deux réactions prête à controverses et semble être très complexe.

Les réactions (1) à (3) sont spontanées et peuvent être déclenchées par simple action de l'humidité atmosphérique, ils peuvent donc être la cause de la modification des propriétés d'un matériau, tandis que les produits de condensation sont beaucoup moins sensibles et disposés à déclencher une réaction.

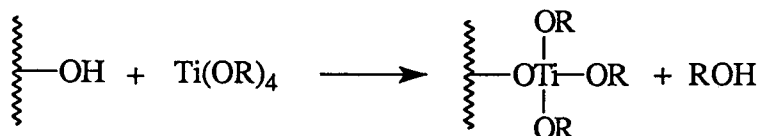
2.5.5.1.2 RÉACTION AVEC LES ALCOOLS ET ESTERS

L'intérêt de ce genre de composés est qu'ils peuvent également réagir avec d'autres composés contenant des groupements hydroxyles tels que les polyols, les cétones (sous leur forme énolique), les hydroxy esters ou même les phénols.

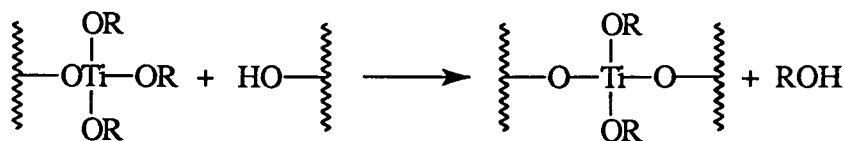
Ils réagissent suivant le même processus qu'avec un alcool et généralement à température ambiante.



En présence de polymères comprenant des groupes hydroxyles ou acides carboxyliques, ceux-ci réagissent avec les orthotitanates :

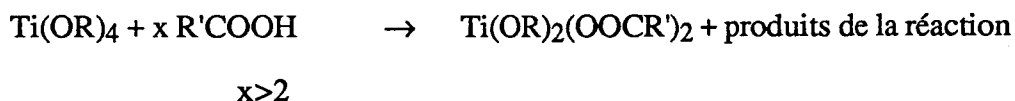


Le produit provenant de cette réaction peut continuer à réagir :



Cette réaction, où l'équilibre entre les facteurs stériques et les solubilités joue un rôle important, se produit quasi quantitativement si l'alcool, dégagé lors de la réaction, est éliminé par distillation. Il existe une exception pour le méthanol qui précipite en titanate de méthyle.

Lorsqu'on fait réagir les orthotitanates d'alkyles avec un acide carboxylique, on réussit la double acylation mais pour des raisons stériques, la réaction ne peut se poursuivre même en présence d'un fort excès d'acide carboxylique



TiCl_4 permet d'obtenir une tri ou tétra acylation

2.5.5.1.3 CONCLUSION PARTIELLE

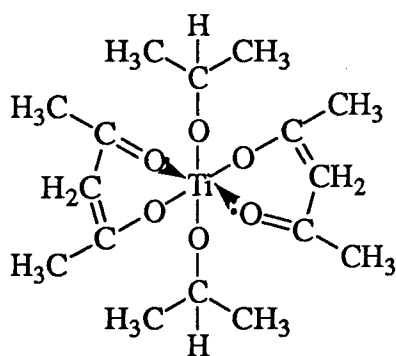
Les ortho titanates d'alkyles réticulent très facilement les polymères hydroxylés ou carboxylés. En général, les produits qui en résultent ont une structure tridimensionnelle.

La nature, la répartition des groupes hydroxyles et la masse moléculaire du polymère imposeront le déroulement de la réticulation.

2.5.5.2 LES COMPLEXES DE TITANE

Les complexes de titane contiennent des substituants qui ont un deuxième groupe fonctionnel avec une paire d'électrons libres.

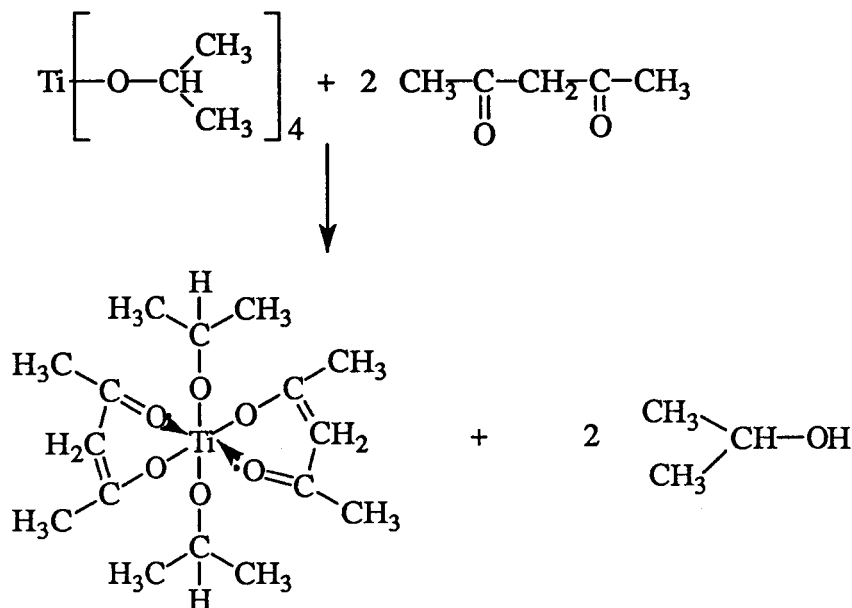
Des liaisons supplémentaires sont ainsi possibles avec l'atome de métal central et on peut obtenir non seulement des complexes mais aussi des complexes alcoxy-chélatés. C'est notamment le cas du composé suivant :



di isopropoxy-bis-(2,4-pentanedionato)-titane

La réactivité des agents chélatés, notamment leur capacité à être hydrolysés, est fortement diminuée par le blocage des sites de coordination de l'atome de titane central, tandis que les groupes alcoxydes conserve toujours leur réactivité. Le complexe chélaté pur avec l'acétyl acétonate est un composé très stable qui ne réagit normalement qu'aux hautes températures.

Ce composé est préparé à partir du tétra isopropoxy titane

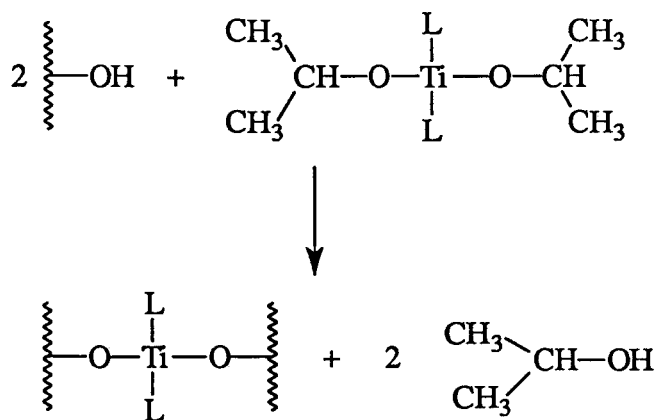


Les groupes alcoxydes sont suffisamment protégés par les agents chélatants pour être significativement moins réactifs. Par la nature hydrophobe de l'acétyl acétone (ou 2,4-pentanedione), ces produits sont solubles dans l'eau en présence de tiers solvants. Le diisopropoxy-bis-(2,4-pentanedionato)-titane est soluble dans l'isopropanol.

L'isopropanol ainsi que l'acétyl acétone sont par ailleurs d'excellents inhibiteurs de réticulation, qualité très intéressante pour l'élaboration et la mise en œuvre de nos adhésifs.

Ce complexe de titane réagit également en présence de groupes fonctionnels mais, comparativement aux orthotitanates d'alkyles, beaucoup plus lentement. Ceci est dû, comme pour le comportement à l'hydrolyse, à l'effet protecteur de l'agent chélatant face aux groupes réactifs.

C'est ainsi qu'avec un polymère hydroxylé, on obtient une réticulation suivant le schéma



où L = Ligand acétyl acétonate

Ce n'est que sous l'effet des hautes températures que l'agent chélatant acétyl acétionate peut également se cliver.

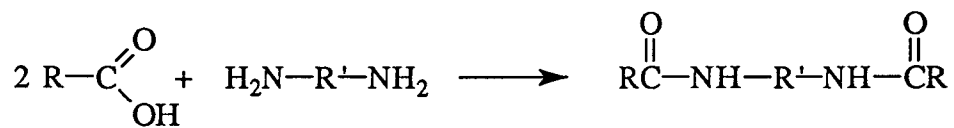
2.5.5.3 AUTRES MODES DE RÉTICULATION

Il existe une multitude de méthodes de réticulation applicables aux polymères renfermant des groupes fonctionnels réactifs.

Les polymères à fonctions carboxyliques sont plus souples d'utilisation et réagissent avec beaucoup d'autres groupes tels que certains additifs multifonctionnels.

Le contrôle de la réticulation peut être effectué en introduisant un faible nombre de fonctions carboxyliques dans la molécule polymérique pour s'assurer une réticulation intramoléculaire faible.

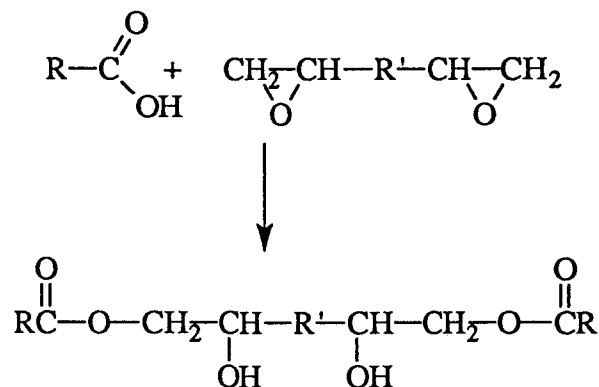
a) A ce titre, les diamines sont vraiment très efficaces en tant qu'agent de réticulation et on obtient des polymères réticulés avec formation de fonctions amides aux points de jonction.



L'inconvénient majeur de ce type de réticulation réside dans le fait que cette réaction ne peut être inhibée dans nos conditions d'utilisation, et on introduit par conséquent la notion de mélange bi composant avec durée de vie en pot. Il s'agit d'une contrainte d'usage suffisamment importante pour être rédhibitoire.

De plus, la manipulation des diamines nécessite des conditions sévères de contrôle en matière d'hygiène et sécurité de travail.

b) On peut également former des groupes esters par réticulation avec les fonctions époxydes



Cette réaction est également aisée. Un mélange bi composant est à prévoir avec une durée de vie en pot plus longue (environ 8 heures pour une résine à 40% d'extrait sec).

c) Une action réticulante par les isocyanates est particulièrement intéressante car ceux ci peuvent à la fois engendrer une structure tridimensionnelle et accroître l'adhérence de la résine par la formation de liaisons uréthanes.

Ils peuvent à la fois réagir avec des fonctions carboxyliques, des fonctions hydroxyles (contenues dans l'acrylate d'hydroxy éthyle par exemple) et des fonctions amides (par incorporation d'acrylamide).

Les essais qui ont été effectués se sont montrés très intéressants surtout sur le PVC

L'emploi de ce mode de réticulation nécessite une technologie de mise en oeuvre de type bi composant et la durée de vie en pot varie très fortement suivant l'isocyanate choisi.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce travail avait pour but la synthèse d'un revêtement polyuréthane enduit d'un adhésif sensible à la pression destiné à l'élaboration de décors pour l'industrie automobile.

Nous nous sommes préalablement attachés à la synthèse et la caractérisation des réseaux polyuréthanes grâce à la spectrométrie RMN du proton ^1H et du carbone ^{13}C et à la spectroscopie infra rouge. Nous avons obtenu des matériaux homogènes et transparents qui répondent en tous points aux exigences du cahier des charges imposé par les constructeurs automobiles.

Le système polyuréthane synthétisé se présente sous la forme d'un mélange à deux composants dont les viscosités ont été ajustées afin de faciliter le mélange. Le système catalytique a été étudié de manière à obtenir le meilleur compromis entre la durée de vie en pot et le temps de gel.

Le revêtement polyuréthane enduit possède une bonne adhérence sur son support en PVC.

De plus une étude bibliographique a montré que ces matériaux polyuréthanes sont potentiellement intéressants du point de vue de la protection de l'environnement, car ils sont recyclables notamment par la valorisation énergétique.

Après l'élaboration de la protection extérieure du décor, nous nous sommes préoccupés des travaux de synthèse et mise au point d'un adhésif à base de résines acryliques de manière à obtenir un collage très performant de ces mêmes décors sur les supports.

Expérimentalement, nous avons montré que l'adhésif sensible à la pression est une composition thermoplastique de haute masse moléculaire associée à d'autres constituants qui permettent de modifier certaines propriétés de l'adhésif : le tack, l'adhésion suivant les supports et la cohésion par réticulation physico-chimique. La viscosimétrie et la RMN nous ont permis le contrôle de ces résines acryliques ainsi que la caractérisation des polymères mis en oeuvre par les professionnels.

Sur le plan environnemental, ce type d'adhésif ne présente pas toutes les caractéristiques requises pour l'élaboration d'un matériau "propre". Toutefois au vu du haut niveau de l'adhésion et de la multitude de formulations possibles, il n'est pas possible d'abandonner ce type d'adhésif dans le futur immédiat. Il existe néanmoins des alternatives qui, bien qu'onéreuses au niveau de l'investissement, contribuent à s'affranchir du problème des émissions de solvant. Les solutions sont variées et la plus intéressante à notre avis consiste à récupérer les solvants par condensation, ce système présente l'avantage d'être adapté pour tout type de solvants et de mélanges de solvants

BIBLIOGRAPHIE

- [1] S.L. COOPER, A.V. TOBOLSKY, "Properties of linear elastomeric polyurethanes", J. Appl. Polym. Sci., 10, 1837-44, (1966)
- [2] S.L. COOPER, A.V. TOBOLSKY, "Anomalous depression of rubbery modulus through crosslinking", J. Appl. Polym. Sci., 11, 1361-9, (1967)
- [3] X. HU, R.J. YOUNG, "Structure/properties relationships in highly crosslinked polyurethanes : Part.I. Synthesis, characterization and tensile behaviour", Plast. and Rub. Proc. and Applic., 12, 113-8, (1989)
- [4] C.S. SCHOLLENBERGER, H. SCOTT, G.R. MOORE, Rubber World, 137-138, 549, (1968)
- [5] C.S. SCHOLLENBERGER, K. DINBERGS, S.P.E. transactions, 38, (1961)
- [6] A. DAVIS, D. SIMS, "Weathering of Polymers", Applied Science Publishers Ltd, London, (1983)
- [7] J. LEMAIRE, R. ARNAUD, J.L. GARDETTE, Pure Appl. Chem., 55, 1603, (1983)
- [8] Z. OSAWA, Dev. Polym. Photochem., 3, 209, (1982)
- [9] K. WAGNER, G. MENNICKEN, Livre du congrès FATIPEC, 289, (1962)
- [10] T. AGAWA, J. Japan Soc. Col. Mat., 38, n° 11, 461, (1965)
- [11] M. KAPLAN, G. WOOSTER, J. Paint. Techn.(OD), 41, n° 537, 551, (1969)
- [12] E.R. WELLS, J.C. HIXENBAUGH, H.L. HEISS, K.A. PIGOTT, A.C.S. Div. Org. Coat. and Plast. Chem., 27, n° 1, 263, (1967)
- [13] D. KAMENETZKY, J. GRIGNON, J.M. TAUZIA, J.J. VILLENAVE, M. BARATCHART, Recueil de conférences ADHECOM, Université de BordeauxI, (1985)
- [14] S.D. SENECKER, T.A. PLOTTER, Journal of Coating Chemistry, 63, n° 793, Feb. (1991)
- [15] H. VON GRUBER, Congrès FATIPEC, 231-7, (1970)
- [16] B. BOUTEVIN, J.P. HUGON, Y. PIETRASANTA, Eur. Polym. J., 17, 723, (1981)

- [17] M. SUMI, Y. CHOKKI, Y. NAKATE, N. NAKAPA YASAI, I. KANZAWA, *Makro. Chem.*, **78**, 146, (1964)
- [18] C.W. MACOSKO, "RIM Fundamentals", Hanser Publishers, München, 246 p, (1989)
- [19] L.H. PEEBLES, *Macromolecules*, **7**, 872-82, (1976)
- [20] L.H. PEEBLES, *Macromolecules*, **29**, 2695-714, (1976)
- [21] S. ABOUZAHAR, G.L. WILKES, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 2695-714, (1984)
- [22] J.W. BAKER, J.B. HOLDSWORTH, *J. Chem. Soc.*, **26**, 713-26, (1974)
- [23] M. SATO, "Studies on 1.alkenyl isocyanates and their derivatives", *J. Org. Chem.*, **26**, 770-9, (1961)
- [24] P.J. FLORY, "Principles of Polymer Chemistry", New York Ithaca : Cornell University Press, 672 p, (1953)
- [25] M. GORDON, *Proc. Roy. Soc., London*, **A 268**, 240-56, (1962)
- [26] C.W. MACOSKO, D.R. MILLER, *Macromolecules*, **9**, n° 2, 199-211, (1976)
- [27] D.R. MILLER, C.W. MACOSKO, S.J. PERRY, *Macromolecules*, **9**, 206-11, (1976)
- [28] J.L. STANFORD, R.F.T. STEPTO, *The Brit. Polym. J.*, **9**, 124-32, (1977)
- [29] J.L. STANFORD, R.F.T. STEPTO, R.H. STILL, "Characterization of highly crosslinked polymers", *ACS Symposium series, Am. Chem. Soc.*, **243**, 1-20, (1984)
- [30] W. OLCZYK, *Organika*, n° 81, (1979)
- [31] H. VON GRUBER, *Congrès FATIPEC*, 231, (1970)
- [32] F. HOSTETTIER, E.F. COX, *Rubber World*, **140**, 87, (1959)
- [33] G. OERTEL, *Polyurethane Handbook*, Mac Millian Publishing Company, (1985)
- [34] H.V. HANSEN, A.R. LECKART, *US Patent* 4,584,362, (1986)
- [35] *COSCAT 83 Catalyst, Technical Information Sheet*, Cosan Chemical Corporation, (1991)
- [36] N.I. SAX, "Dangerous properties of industrial materials", Sixth edition, Van Nostrand Reinhold Company, New York, (1984)
- [37] SITTIG, MARSHAL, "Handbook of toxic and hazardous chemicals and carcinogenics", Noyes Publication, (1985)
- [38] J. VERDU, "Vieillissement des plastiques", *AFNOR technique*, Ed. Eyrolles, (1984)
- [39] B.J. BRISCOE, *Tribology of polymers, "Physico chemical aspects of polymers surfaces"*, Plenum Press, New york, 387-412, (1983)

- [40] L.H. LEE, "Polymer wear and its control", ACS Symposium series, LEE L.H. Ed, 27-38, (1985)
- [41] K.H. ZUM GAHR, "Microstructure and wear of materials", Tribol. Ser.10, Elsevier, Amsterdam, (1987)
- [42] S. WU, Polymer Interface and Adhesion, M. Dekker Inc., New York, (1982)
- [43] K.L. MITTAL, Polymer Science and Technology, 9A, 129, (1975)
- [44] K.L. MITTAL, Polymer Engineering and Science, 17, 467, (1977)
- [45] A.J. KINLOCH, "Durability of Structural Adhesives", Applied Science Publishers, London, 1, (1983)
- [46] W.C. WAKE, Polymer, 19 (3), 291, (1978)
- [47] S. BUCHAN, W.D. RAE, Trans. Inst. Rubber Ind., 21, 323, (1946)
- [48] W.J. VAN OOIJ, Surface Sci., 68, 1, (1977)
- [49] W.J. VAN OOIJ, Kautsch. Gummi Kunst., 30 (10), 739, (1977)
- [50] B.V. DE RYAGIN, N.A. KROTOVA et V.P. SMILGA, "Studies in Soviet Science", Adhesions of solids, (1978)
- [51] S.M. SKINNER, R.L. SAVAGE et I.E. RUTZLER, J. Appl. Phys., 24, 438, (1953)
- [52] S.S. VOYUTSKII, "Autocohesion and adhesion of High Polymers", Interscience Publishers, New York, (1963)
- [53] I.I. ZHUKOV et S.L. TALMUD, Kolloïd. Zhur., 1, 5, (1935)
- [54] J.J. BIKERMAN, "The Science of adhesive joints", 2^{ème} éd., Acad. Press New York, (1968)
- [55] P.O. SEIDLER, Adhäsion, 11, 503, (1963)
- [56] R.J. GOOD et L.A. GIRIFALCO, J. Phys. Chem., 61, 904, (1957)
- [57] F.M. FOWKES, "Recent Advances in Adhesion", L.H. LEE Ed., Gordon and Breach Science Publishers, New York, (1973)
- [58] L.H. SHARPE et H. SCHONHORN, Adv. Chem. Ser., 43, 189, (1964)
- [59] W. A. ZISMAN, Ind. and Eng. Chem., 55, 19, (1963)
- [60] G.A. DYCKERHOFF et P.J. SELL, Angew. Makromol. Chem., 21, 169, (1972)
- [61] J.R. DANN, J. Coll. Interface Sci., 32 (2), 302, (1970)
- [62] W.J. MURPHY, M.W. ROBERTS et J.R. ROSS, Farad. Trans. I., 68, 1190, (1972)
- [63] J.C. BOLGER, S.P.E. Tech. Papers, 18, 402, (1972)

- [64] L.J. HART-SMITH, *Adhesives Age*, 21 (10), 32, (1978)
- [65] J.P. JEANDREAU, "Calcul et dimensionnement des assemblages collés", 5è journées d'études sur l'adhérence, Journées d'enseignement, Université LYON I, 18-19 juin, (1990)
- [66] J.P. JEANDREAU, "Intrinsic mechanical characterization of structural adhesives", *Int. J. of Adhesion and Adhesives*, 6, n°4, 229-31, (1986)
- [67] J.P. JEANDREAU, *Matériaux et Techniques*, 4-5, 11-5, (1992)
- [68] J.L.GARDON, *Progr. Org. Chem. Technol.*, 47 (1), (1977)
- [69] M. TOYANA, *J. Appl. Polym. Sci.*, 17, 3495, (1973)
- [70] G.R. HARNED, *J. Polym. Sci., Polymer Physics Ed.*, 21, 1415, (1983)
- [71] J.B. DONNET, *L'actualité chimique*, 7, 262-9, (1987)
- [72] J.B. DONNET, "physico-chimie des interfaces et technologies nouvelles", *Informations Chimie*, 259, 12-22, (1985)
- [73] A.N. GENT, *Rubber Chem. Technol.*, 47, n°1, 202, (1974)
- [74] J.M. GIRAUD, *Matériaux et Techniques*, 5, 255-9, (1980)
- [75] O. VOLKERSEN, *Luftfahrtforschung*, 15, 41-3, (1938)
- [76] W.G. FORBES et L.A. MAC LEOD, *I.R.I. Trans*, 34, 154, (1958)
- [77] S.S. VOYUTSKII et V.M. ZAMAZII, *Rubber Chem. Technol.*, 30, 544, (1957)
- [78] J. SCHULTZ, *Adhésifs*, 46, Octobre-Novembre, (1974)
- [79] P.G. DE GENNES, "Wetting statics and dynamics", *Previous on modern Physics*, 54, 827-63, (1985)
- [80] S. KRAUSE, *Macromolécules*, 3 (1), 84, (1970)
- [81] S.L. AGGARWAL et R.A. LIVIGNI, *Polym. Engng. Sci.*, 17 (8), 498, (1977)
- [82] H.E. BAIR, *Polym. Engng. Sci.*, 10 (4), 247, (1970)
- [83] E.P. CIZEK, U.S. Patent n° 3383435, (1968)
- [84] L.W. KLEINER, F.E. KARASZ et W.J. MAC NIGHT, *Polym. Engng. Sci.*, 19 (7), 519, (1979)
- [85] H. BATTARD et G.W. TREGGAR, "Graft Copolymers", J. Wiley Edit., New York, (1967)
- [86] R.J. CERESA, "Block and Graft Copolymers", J. Wiley Edit., New York, (1973)
- [87] S.L. AGGARWAL, *Polymer*, 17 (11), 938, (1977)

- [88] G. HOLDEN, E.T. BISHOP et N.R. LEGGE, *J. Polym. Sci., Part C* 26, 37, (1969)
- [89] M. MORTON, *Encycl. Polym. Sci. Technol.*, 15, 508, (1971)
- [90] M. SWARCZ, "Block and Graft Copolymers", Syracuse University Press, New York, (1973)
- [91] C. GOLDFINGER et T. ALFREY, *J. Chem. Phys.*, 12, 322, (1944)
- [92] C. WALLING et E.R. BRIGGS, *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 1774, (1945)