

USTL Université des Sciences et Technologies de Lille
Laboratoire d'Ingénierie Moléculaire

N° d'ordre:

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

Spécialité "Chimie Organique et Macromoléculaire"

par

Véronique MASUREL

Ingénieur H.E.I.



MODULATION STRUCTURALE DES CHAINES POLYURETHANNES POUR DES BESOINS SPECIFIQUES

CONFIDENTIEL

Soutenue le 03 Décembre 1998 devant la Commission d'Examen

D. COUTURIER	Professeur U.S.T.Lille	Président
J. P. BUSNEL	Professeur Université du Maine Le Mans	Rapporteur
G. LEVESQUE	Professeur Université de Bretagne Sud Lorient	Rapporteur
L. TIGHZERT	Professeur U.S.T.Lille	Examineur
B. RIGO	Professeur H.E.I. Lille	Examineur

A ma famille.....

A Tophe.....

*Toute relation humaine, aussi difficile soit-elle, peut être
rendue facile, en restant calme et en prenant un peu sur soi.*

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire d'Ingénierie Moléculaire, de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, dirigé par le Professeur D. Couturier, que je tiens à remercier pour m'avoir accueilli au sein de son équipe et pour la formation scientifique dont il m'a fait bénéficier.

J'adresse tout d'abord mes plus vifs remerciements à Messieurs J.-P. Busnel et G. Levesque d'avoir accepté d'être membres de ce jury et d'avoir examiné mon travail aussi consciencieusement. Je les prie de bien vouloir trouver l'expression de mon plus grand respect.

J'ai aussi été très honorée de compter parmi les membres du jury Madame L. Tighzert et Monsieur B. Rigo et les remercie de leur participation. En particulier, merci à Monsieur Rigo pour ses précieux conseils et son soutien.

Je remercie tous les membres du Laboratoire d'Ingénierie Moléculaire, c'est à dire toutes les équipes de Messieurs Couturier, Vast et Barbry, qui m'ont apporté soutien et réconfort durant ces deux années passées en leur compagnie. En particulier, merci à Monsieur B. Hasiak et aux plus anciens Steph, Eric, Béa, les Isa, les David, Véro, Arnaud, Alain, Séverine, Guillaume, Xavier... pour leur bonne humeur mais surtout de m'avoir supporté pendant deux ans malgré mon caractère impulsif. Je n'oublie pas les petits nouveaux, Philippe, Fabien, Grégoire (merci pour ton enthousiasme et ta sympathie de tous les jours), Olivier..... et tous ceux non mentionnés mais qui se reconnaîtront.....

Je remercie aussi tous les membres du Laboratoire de Chimie Organique d'H.E.I. pour leur aide et les bons moments passés en leur compagnie.

Je remercie par ailleurs tout personnellement les membres du Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide (Bâtiment C6), en particulier R. Séguéla, J.-M. Lefebvre, V. Miri..... de leur accueil et en particulier Said Elkoun pour sa disponibilité de tous les jours, son aide, ses conseils techniques mais surtout son admirable côté humain.

J'adresse ma vive reconnaissance à tous ceux qui ont participé et contribué à la réalisation de ce travail et à tous mes collègues de travail de l'Université (Maîtres de Conférence, Professeurs, Techniciens, Moniteurs et Thésards.....) avec qui j'ai travaillé pendant deux ans avec grand plaisir.

Enfin, je tiens à remercier Tophe et l'ensemble de ma famille, en particulier mes parents et ma soeur, pour leurs encouragements et leur soutien.

AVANT-PROPOS.

La réalisation d'ouvrage d'art nécessite l'emploi de coffrages en acier ou en bois, moules dans lesquels le béton est coulé. L'opération de décoffrage proprement dite consiste à retirer le moule sans léser l'ouvrage.

Dans la pratique, les parois internes de ces coffres sont recouverts d'agents de démoulage (huiles) devant faciliter le décoffrage. Cette solution actuelle n'est pour diverses raisons, pas satisfaisante. De nombreux problèmes se posent en effet, à savoir :

- adhérence ponctuelle du béton,
- toxicité des huiles pour l'homme et l'environnement,
- détérioration des moules au contact du béton (corrosion).

Ce travail de thèse a donc eu pour but de faire la preuve qu'un film-polymère, déposé en fine épaisseur sur ces moules, pourrait servir à la fois d'agent protecteur mais aussi d'agent de décoffrage permanent.

➔ Pourquoi choisir à priori un revêtement polyuréthane ?

Ce type de revêtements [1] montre des performances bien supérieures à d'autres types de protection (résines époxy...) et est recherché pour :

- ◆ sa haute tenue
 - en flexion
 - à l'abrasion
 - à l'eau
 - aux acides et bases
 - aux autres agents chimiques
 - aux minéraux, huiles végétales, white spirit, pétrole, paraffine
- ◆ la diversité de ses composants de base
- ◆ ses caractéristiques d'applications excellentes en spray, rouleau et pinceau
- ◆ son séchage rapide
- ◆ son excellente adhésion à de nombreux substrats

Pourtant, à l'heure actuelle, les expériences relatées dans les brevets montrent une certaine limite d'utilisation des revêtements existants : en effet, après une dizaine d'utilisations, les propriétés du revêtement s'altèrent, non par effet chimique mais à cause des contraintes mécaniques auxquelles il est soumis.

Une amélioration récente a déjà été apportée par la société BAYER SA. Elle a incorporé dans le film 5 à 6 % de poudre de Téflon (PTFE) ce qui a permis :

- d'augmenter la résistance mécanique et chimique
- de faciliter le décoffrage du béton qui n'adhère plus aux parois grâce au PTFE.

Nous avons voulu étudier la faisabilité de l'emploi de polyuréthanes comme polymères pour cet usage industriel. Nous devons évaluer les limites de l'utilisation de tels produits vis à vis d'un cahier des charges techniques, avant d'envisager un développement industriel où il conviendra de situer le bénéfice éventuel dans une perspective économiquement favorable.

SOMMAIRE.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
PARTIE I. LA CHIMIE DES ISOCYANATES.....	3
I. Généralités.....	5
II. Les réactions du groupe isocyanate.....	6
III. Les polyisocyanates monomères.....	19
IV. Les partenaires hydroxylés utilisés.....	26
V. Les différents systèmes polyuréthannes.....	31
VI. Relations structure-propriétés.....	36
PARTIE II. MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	42
I. Les réactifs.....	44
II. Techniques expérimentales.....	48
III. Essais mécaniques.....	55
PARTIE III. ELABORATION DU FILM POLYURETHANNE.....	57
Introduction.....	59
I. Cahier des charges du film réticulé.....	60
II. Méthode de synthèse.....	61
III. Essais préliminaires.....	65
IV. Evolution des formulations et synthèse du film.....	72
V. Mise en oeuvre.....	87

PARTIE IV. RELATIONS STRUCTURE - PROPRIETES.....	93
I. Rappels bibliographiques.....	95
II. Propriétés mécaniques des réseaux.....	98
III. Etude de la structure et des propriétés physiques des réseaux.....	114
PARTIE V. TESTS ET RESULTATS INDUSTRIELS.....	127
Introduction.....	129
I. Les coffrages en acier : généralités.....	130
II. Essai au stade industriel.....	131
Conclusion.....	137
CONCLUSION GENERALE.....	138
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	141
ANNEXES.....	148

INTRODUCTION.

La caractéristique unique et remarquable de la famille des polyuréthanes réside dans la large gamme de matériaux pouvant être élaborés, allant des élastomères souples à des polymères vitreux rigides, en passant par des mousses de différentes duretés. Cette grande variété de propriétés résulte de la possibilité de varier les divers composants de base d'un polyuréthane au niveau de leurs natures chimiques, de leurs concentrations et de leurs masses molaires. Suivant également la fonctionnalité de ces composants de base, il est possible d'élaborer des polyuréthanes soit thermoplastiques ou « segmentés linéaires » ou soit thermodurcissables ou « réticulés ». Leurs excellentes propriétés, notamment mécaniques, leur permettent ainsi d'être utilisés dans de nombreuses applications, et en particulier en tant que revêtements.

La **Première Partie** passe en revue la chimie des polyuréthanes. Aucune donnée de la littérature ne se rapporte précisément à des matériaux polyuréthanes pouvant être utilisés en tant que revêtements anti-adhérents. Nous résumerons donc l'état actuel des connaissances en prenant comme exemple particulier le domaine des peintures et vernis.

La **Deuxième Partie** présente les réactifs ainsi que les techniques expérimentales utilisés durant cette thèse.

La **Troisième Partie** expose l'étude permettant d'orienter le choix sur une structure chimique s'adaptant à l'usage prévu : synthèses de diverses résines, étude de leurs propriétés générales et mise en oeuvre par pulvérisation.

La **Quatrième Partie** a pour objet d'étudier l'influence des principaux constituants de base d'une formulation sur les propriétés mécaniques des films fins. Elle dresse un bilan des relations structure-propriétés observées sur toute une gamme de films polyuréthanes synthétisés.

Enfin, la **Cinquième Partie** présente les essais réalisés et les résultats obtenus jusqu'à ce jour en situation réelle d'un revêtement, et montre les avantages et les limites du système testé.

Première Partie :

LA CHIMIE

DES ISOCYANATES.

PARTIE I.

LA CHIMIE DES ISOCYANATES.

I. GENERALITES	5
II. LES REACTIONS DU GROUPEMENT ISOCYANATE.....	6
II.1. Réactions indésirables.....	6
II.2. Réactions des fonctions isocyanates.....	8
II.3. Réactivité des isocyanates.....	9
II.4. Catalyse de la réaction.....	11
III. LES POLYISOCYANATES MONOMERES.....	19
III.1. Les isocyanates usuels.....	19
III.2. Stabilité à la lumière et action des peroxydes sur les isocyanates.....	21
III.3. Teneurs limites en monomères volatils dans les vernis.....	24
IV. LES PARTENAIRES HYDROXYLES UTILISES.....	26
IV.1. Les polyesters hydroxylés.....	26
IV.2. Les polyéthers hydroxylés.....	27
IV.3. Caractéristiques et comparaison.....	28
IV.4. Les autres partenaires.....	30
IV.5. Les extenseurs de chaîne.....	30
V. LES DIFFERENTS SYSTEMES DE POLYURETHANNES.....	31
V.1. Huiles et alkydes-uréthannes.....	31
V.2. Vernis monocomposant à groupements isocyanates libres.....	32
V.3. Vernis à séchage au four.....	32
V.4. Vernis à deux constituants.....	33
V.5. Systèmes polyuréthannes en phase aqueuse.....	34
V.6. Systèmes polyuréthannes en phase solvant à teneur en COV réduite...	35
VI. RELATIONS STRUCTURE - PROPRIETES.....	36
VI.1. Interactions chimiques entre groupements dans les polyuréthannes...	37
VI.2. Séparation microphasique.....	39
VI.3. Propriétés mécaniques.....	41

I. GENERALITES.

Les principes de la chimie des polyuréthanes sont maintenant bien connus. Ils ont été décrits plusieurs fois depuis les années 1936-1938, où Otto Bayer et ses collaborateurs ont découvert la réaction de polyaddition des polyisocyanates sur les polyols qui conduit aux polyuréthanes [2, 3, 4, 5, 6].

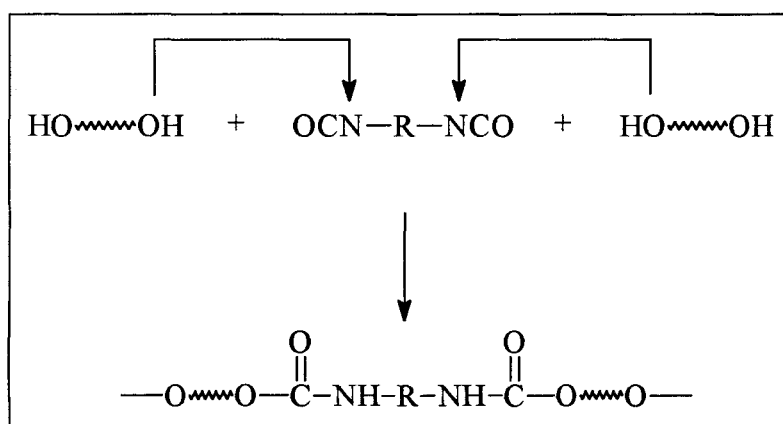


Figure 1 : Mécanisme de formation des polyuréthanes.

Le groupement uréthane présente une stabilité chimique exceptionnelle et a la faculté de former des liaisons hydrogènes avec des molécules voisines (Cf. 1ère Partie, VI) à l'intérieur même du réseau. Il en résulte la formation de domaines de haute rigidité alternant avec des chaînes flexibles, à l'origine des propriétés particulièrement intéressantes des polyuréthanes.

II. LES REACTIONS DU GROUPEMENT ISOCYANATE.

La réaction de poly-addition des isocyanates n'est pas limitée à la seule préparation des polyuréthanes [7,8].

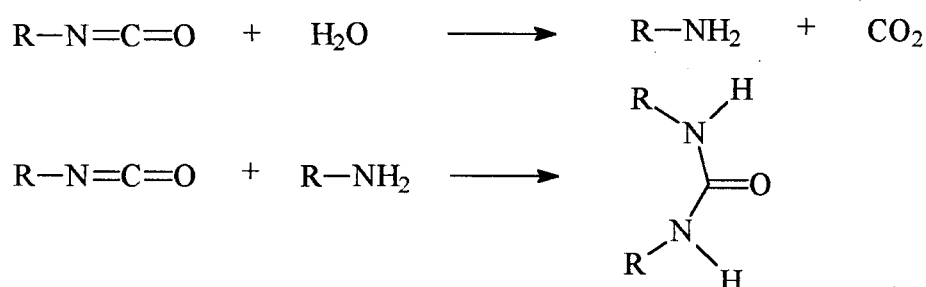
En effet, les isocyanates réagissent avec tous les groupements qui disposent d'un atome d'hydrogène mobile. Ces autres types de réaction sont à limiter pour maîtriser les propriétés du polymère recherchées. En fait, ces réactions secondaires sont considérées comme des réactions parasites dans la mesure où elles limitent le nombre de fonction uréthane susceptible de se former.

II. 1. Réactions indésirables avec les composés à hydrogènes mobiles.

Les groupements isocyanates sont capables de réagir avec des composés à hydrogène mobile tels que les alcools, amines, imines, groupements carboxyles, et dans le cas le plus simple avec l'eau.

→ Réaction avec H₂O.

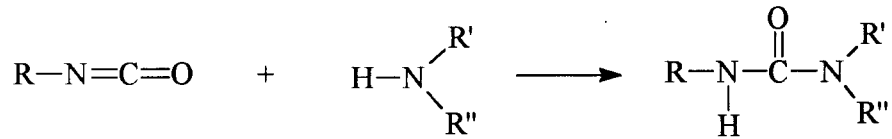
L'eau a une réactivité comparable à celle d'un alcool secondaire. Très gênante et rapide en présence de catalyseurs, cette réaction provoque l'hydrolyse des fonctions isocyanates conduisant à la libération de CO₂ et à la formation successive d'amine puis d'urée :



Une application de cette réaction est la fabrication de mousses obtenues par émission de dioxyde de carbone gazeux, au moment de la formation du polymère. Pratiquement, on introduit un peu d'eau qui provoque l'hydrolyse de quelques fonctions isocyanates.

→ **Formation d'urées substituées (uréines).**

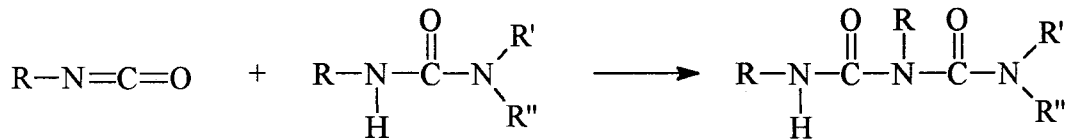
Contrairement à la réaction avec l'eau qui conduit à des urées symétriques, la réaction des amines sur les groupements isocyanates permet l'obtention d'urées asymétriques.



Ces urées confèrent résistance et dureté aux polyuréthanes.

→ **Formation de bi-urée (biurets).**

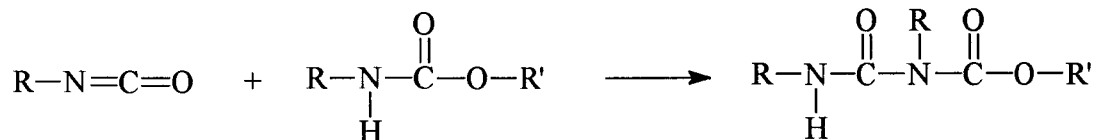
Cette réaction parasite entre les urées précédentes et un groupe isocyanate crée des ponts fragiles lors d'un vieillissement humide.



La réaction lente est accélérée par des catalyseurs métalliques ou alcalins.

→ **Formation d'allophanates.**

Un excès d'isocyanates réagit à chaud avec les uréthanes pour donner des allophanates.

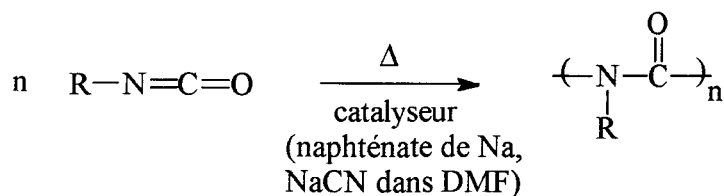
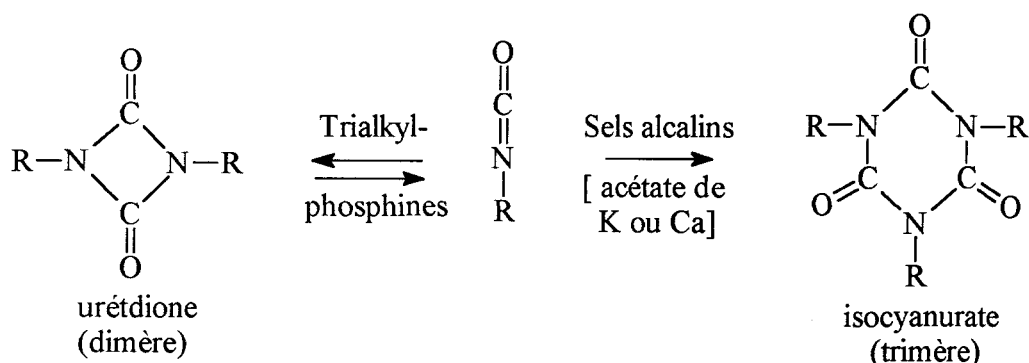


Ceux-ci peuvent se former lors de la fabrication de prépolymères à terminaisons isocyanates. Ils entraînent une réticulation structurale.

II. 2. Réactions des fonctions isocyanates.

→ Polymérisation.

Comme cas particulier d'une addition de groupements isocyanates, on peut considérer leur polymérisation qui conduit à des polymères cycliques ou linéaires, selon les composants de départ, et selon les catalyseurs [3] :

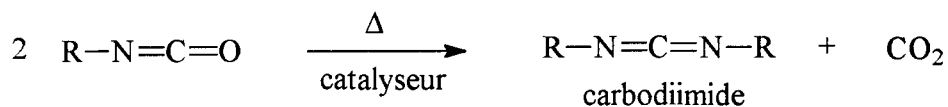


Avec les polyisocyanates, on obtient naturellement des produits de haut poids moléculaire. Le groupement urédione est peu stable, il se dissocie facilement thermiquement au point de fusion ou en présence de catalyseur tel que des phosphines. Par contre, le groupement isocyanurate est un des éléments les plus stables thermiquement de la chimie des polymères. Les températures relativement basses favorisent la dimérisation et les températures élevées la trimérisation, ce qui explique la formation de dimères avec les isocyanates très réactifs.

→ Formation de carbodiimides.

A côté des réactions d'addition, on doit aussi considérer la réaction de condensation pour l'obtention de polymère à partir de polyisocyanates avec élimination de dioxyde de carbone.

Des mono- et polyisocyanates peuvent être transformés en mono- ou polycarbodiimides sous l'influence de catalyseurs spéciaux tels que l'oxyde de 1-éthyl 3-méthyl 1-phospholène ou des combinaisons métalliques.



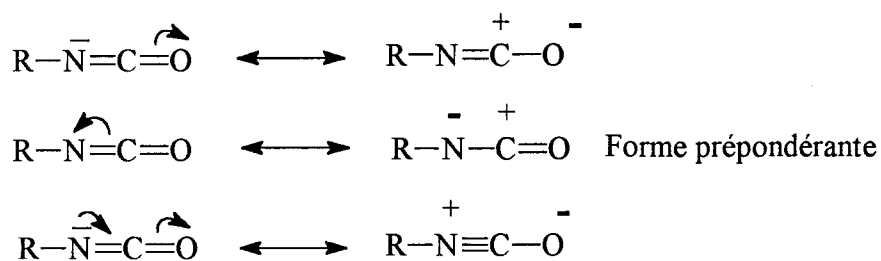
Les réactions avec les isocyanates, amines, urées ou uréthanes augmentent le taux de ramification des polymères linéaires et la tenue thermique. L'eau réagit avec les isocyanates en formant du dioxyde de carbone : il y a alors expansion du polyuréthane et production d'urées, donc accroissement de la dureté. Les vitesses de réaction sont très différentes et sont modulées par l'utilisation de catalyseurs (Cf. 1ère Partie, II. 4.).

II. 3. Réactivité des isocyanates.

→ Réactivité de la fonction isocyanate.

La grande réactivité de la fonction isocyanate -N=C=O , basée sur la double liaison N=C , est analogue à celle des cétones $(\text{R})_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$.

La répartition des charges au sein du groupe isocyanate NCO peut être représentée par les formes mésomères suivantes [3] :



Ainsi l'atome de carbone (porteur d'une charge partielle positive) peut être facilement attiré par un partenaire nucléophile et l'azote (délocalisation des électrons) reste disponible pour un élément électrophile. La paire d'électrons libres sur l'azote peut être influencée par le groupement porteur de la fonction isocyanate.

→ **Réactivité du groupement isocyanate.**

La réactivité des isocyanates dépend beaucoup de la nature et de la structure des groupements liés à la fonction isocyanate. Les isocyanates aromatiques sont plus réactifs que les isocyanates aliphatiques. La présence de groupements électroattracteurs ou d'une deuxième fonction NCO sur le noyau augmente la réactivité, même si celle-ci dépend toutefois de leurs positions relatives voire de la différence de natures des fonctions [9].

Isocyanate	Vitesses de réaction relative
Phénylisocyanate	1
2,4-Toluène diisocyanate (TDI 2,4)	4.3
2,6-Toluène diisocyanate (TDI 2,6)	0.9

Tableau I : *Vitesse de réaction du phénylisocyanate, du TDI 2,4 et TDI 2,6 [8].*

→ **Conséquences.**

Indépendamment d'influences stériques, les isocyanates réagissent avec leurs partenaires d'addition d'autant plus rapidement que ces derniers sont plus nucléophiles et que l'isocyanate lui-même est plus électrophile.

La vitesse de réaction dépend en fait de la structure chimique des deux partenaires.

→ **Réactivité du partenaire sur la fonction isocyanate.**

Pour certains composés, l'ordre suivant des vitesses de réaction a été établi :

amines aliphatiques > NH₃ > amines aromatiques > urées aliphatiques > alcools primaires aliphatiques > alcools secondaires aliphatiques > eau > urées aromatiques > phénol > alcools tertiaires aliphatiques.

Les réactions d'addition les plus rapides sont donc obtenues avec les amines aliphatiques secondaires et primaires : plus leur basicité augmente plus elles réagissent rapidement.

Dans le cas des alcools, les rapports approximatifs entre les vitesses de réaction des alcools primaires, secondaires et tertiaires ont été calculés et sont environ 1 : 0,3 : 0,005. Ce rapport de vitesse est plus compliqué à établir pour les autres composés de la liste précédente.

Il faut aussi remarquer que, indépendamment des différences de réactivité entre les composés, les autres facteurs tels que les rapports molaires, les influences catalytiques et anticatalytiques, la nature des solvants (formation de préadduits réactifs), et surtout la température, jouent un rôle décisif pour le développement de la réaction et expliquent que les classements précédents ne soient pas toujours vérifiés.

II. 4. Catalyse de la réaction.

Les catalyseurs des réactions d'addition des isocyanates sont souvent utilisés pour accélérer le durcissement des peintures et des vernis polyuréthanes.

Globalement, les catalyseurs les plus importants sont les amines tertiaires et certains composés métalliques, en particulier les composés à base d'étain. On distingue les catalyseurs non réactifs (amines tertiaires comme les N-alkylmorpholines, le DABCO..., les naphtésates de plomb et de cobalt, le dibutyldilaurate d'étain, etc...) et les catalyseurs réactifs contenant des groupements réagissant avec les isocyanates donc participant à la réaction (méthyléthanolamine, triisopropanolamine, prépolymères uréthanes contenant des groupes hydroxyles OH ou amines NH₂ terminaux...).

Les catalyseurs s'utilisent généralement à raison de 0.05 à 1 % de la masse des composés réactifs. Beaucoup de catalyseurs, en absence de composés contenant des atomes à hydrogènes actifs, peuvent provoquer des réactions de polymérisation et de condensation des groupements isocyanates sur eux-mêmes. Ainsi, en pratique, on mélange le catalyseur non pas avec l'isocyanate mais avec la combinaison de composés à hydrogènes mobiles choisie.

→ Les caractéristiques d'un catalyseur adapté.

Le catalyseur doit avant tout respecter un certain nombre de critères [10] :

- Les propriétés du film (stabilité / dureté) ne doivent pas être modifiées par le catalyseur (éviter les réactions secondaires),
- Le mélange contenant le catalyseur doit être stable et donner des résultats reproductibles,
- Le « pot-life » (durée de vie en pot)* des systèmes à deux composants doit être compatible avec le type de traitement / utilisation prévu,
- Les temps de durcissement et séchage doivent être les plus courts possibles,
- Le catalyseur est toujours mélangé à l'alcool.

→ Les amines tertiaires.

Le rôle catalytique des amines tertiaires pour la réaction des isocyanates avec les alcools, polyesters et polyéthers hydroxylés, a fait l'objet de recherches approfondies [11, 12].

Il en résulte que l'activité catalytique des amines tertiaires croît avec leur basicité. Mais dans beaucoup de cas, cette règle n'est pas respectée puisque l'activité dépend aussi de la stabilité des complexes intermédiaires (Cf. mécanisme) et avant tout des facteurs stériques. Soulignons que les amines catalysent à la fois la réaction isocyanate alcool et isocyanate eau.

→ Les catalyseurs métalliques.

Ils agissent plus fortement que les amines tertiaires. Des recherches ont été effectuées avec des sels métalliques d'acides minéraux et organiques, des halogénures métalliques, combinaisons organométalliques, alcoolates et complexes métalliques de métaux les plus variés [12, 13, 14].

* Temps pendant lequel l'application du produit demeure possible.

Temps de gel de différents systèmes catalysés polyol / isocyanate

Catalyseur	Temps de gel à 70°C (en mn)		
	Toluène diisocyanate	m xylène diisocyanate	Hexaméthylène diisocyanate
Sans catalyseur	> 240	> 240	> 240
Triéthylamine	120	> 240	> 240
NN'-endoéthylènepipérazine	4	80	> 240
Octoate de zinc	4	3	4
Dibutyl dioctoate d'étain	6	3	3
Octoate de plomb	2	1	2
Oléate de potassium	10	8	3
Nitrate de bismuth	1	0.5	0.5
Tétra octyl titanate	5	2	2
Octoate ferrique	16	5	4
Octoate de cobalt (divalent)	12	4	4
Naphténate de zinc	60	6	10
Chlorure d'antimoine	13	3	6
Chlorure stannique	3	0.3	0.5
Chlorure ferrique	6	0.5	0.5

Tableau II : *Etude de trois isocyanates différents mis en réaction dans le dioxanne à 70°C avec une quantité équivalente d'un propylènetriol en présence de divers catalyseurs [12].*

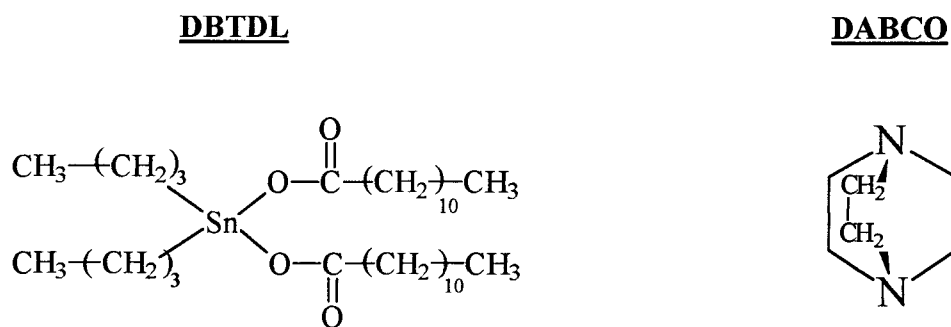
Cette méthode permet les classements suivants :

- isocyanate aromatique + polyétherpolyol par ordre catalytique décroissante
sels de Bi, Pb, Sn, N,N'-endoéthylènepipérazine, bases fortes, sels de Ti, Fe, Sb, U, Cd, Co, Th, Al, Hg, Zn, Ni, trialkylamine, sels de Ce, Mo.V.Cu.Mn.Zn, trialkylphosphine,
- par contre pour la réaction diisocyanate aliphatique + polyétherpolyol, on a le classement suivant :
sels de Bi, Fe, Sn, Pb, Ti, Sb, bases fortes, sels de Co.Zn. N,N'-endoéthylènepipérazine, trialkylamine.

Il existe des catalyseurs spécifiques qui peuvent modifier l'ordre normal de réactivité des isocyanates. Ainsi, les amines tertiaires accélèrent la réaction des groupes hydroxyles aussi bien avec les isocyanates aromatiques qu'aliphatiques. En revanche les sels de Bi, Sn II, Pb, Co, Sn IV accélèrent plus les réactions des isocyanates aliphatiques que celles des aromatiques.

On voit donc que *l'activité catalytique* peut être *sélective*.

Les catalyseurs métalliques sont surtout très importants pour les peintures polyuréthannes à base d'isocyanates aliphatiques : à cause de leur faible réactivité, ces derniers ont besoin d'accélérateurs très efficaces. Il est d'ailleurs possible de mélanger plusieurs catalyseurs : par exemple, le mélange bien connu diazabicyclo [2.2.2] octane (DABCO) / dilaurate de dibutylétain (DBTDL) montre un effet de synergie très intéressant.



→ Problèmes posés.

Le problème majeur des catalyseurs métalliques les plus courants et les plus efficaces est lié à leur toxicité. En effet, ceux à base de mercure sont considérés comme des poisons, ceux à base de plomb sont très toxiques et leur activité peut se trouver inhibée par l'eau, tandis que ceux à base d'étain sont toxiques, moins performants et non spécifiques.

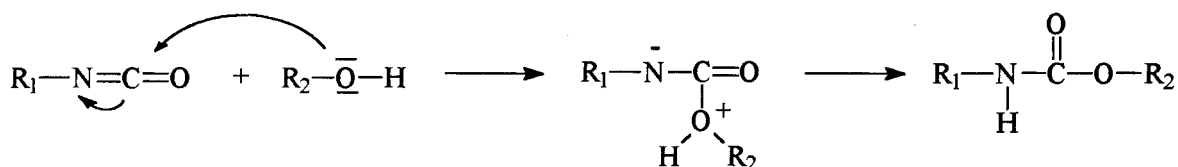
Les meilleurs catalyseurs apparaissent être ceux à base de bismuth [15, 16]. Ils possèdent les mêmes performances (efficacité, rôle catalytique sans favoriser la réaction isocyanate / H₂O) et surtout présente un très bon profil de toxicité.

Pourtant, les catalyseurs à base d'étain restent les plus utilisés (DBTDL) et les recherches sur de nouveaux catalyseurs à base de ce métal se poursuivent [17, 18]. Un mélange triphényl-bismuth et DBTDL s'est avéré très efficace [19] et il est possible de moduler le pot-life et le temps de durcissement en ajustant le ratio des deux catalyseurs.

→ Le mécanisme.

Le mécanisme de la réaction isocyanate-composé hydroxylé pourrait se résumer en l'attaque nucléophile de l'oxygène de l'alcool sur le groupement carbonyle de l'isocyanate suivi d'un transfert de proton :

Mécanisme de base

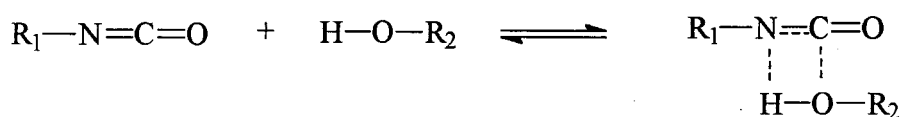


Des études mécanistiques approfondies [19, 20] ont montré en réalité que la réaction mettait toujours en jeu des complexes intermédiaires instables activant l'un ou/et l'autre des deux partenaires de la réaction.

En fait, selon la présence ou non de catalyseur, il est possible d'activer soit l'isocyanate soit l'alcool soit les deux composés simultanément.

● Activation des complexes existants.

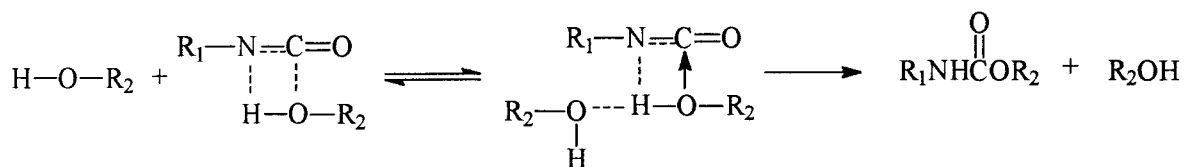
Lors de la mise en présence d'un isocyanate et d'un alcool, un complexe intermédiaire se forme automatiquement, augmentant la densité électronique du carbone de l'isocyanate :



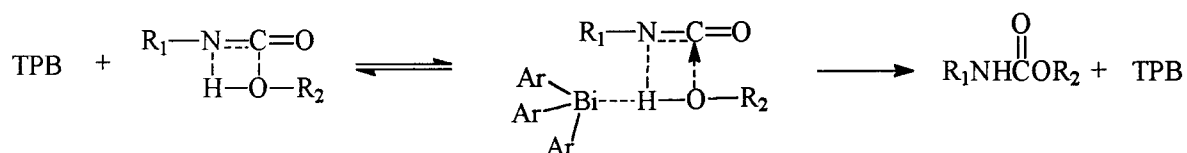
Le complexe existant peut alors être activé :

- soit par un groupement hydroxyle libre (ou par l'uréthane résultant),
- soit par un catalyseur à base de bismuth [19], en particulier le triphénylbismuth TPB (peu efficace seul),

Processus autocatalytique.



Activation directe des complexes existants par un catalyseur

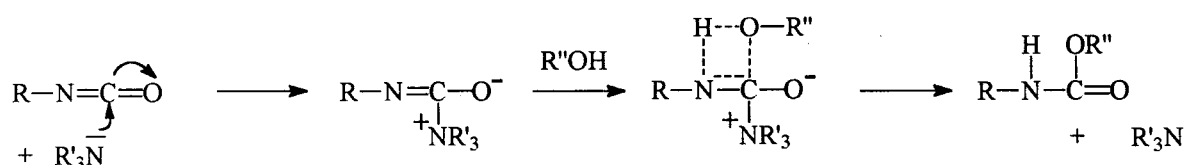


Dans les deux cas, il y a éloignement de l'hydrogène alcoolique rendant plus facile l'attaque par l'oxygène.

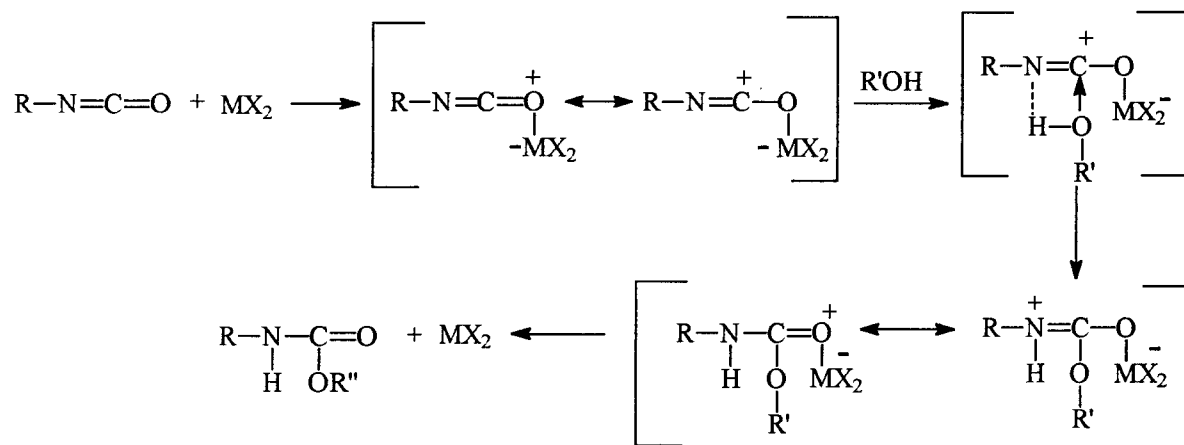
● **Activation de l'isocyanate.**

Selon le catalyseur utilisé, le mécanisme d'activation du groupement isocyanate sera différent.

Baker, Gaunt, Davies et Holdsworth [20, 21] proposent le mécanisme suivant en présence d'amines : la première étape consiste en la formation d'un complexe entre l'amine et le carbonyle de l'isocyanate. Cela facilite la réaction d'attaque du groupement hydroxyle sur le groupement isocyanate :



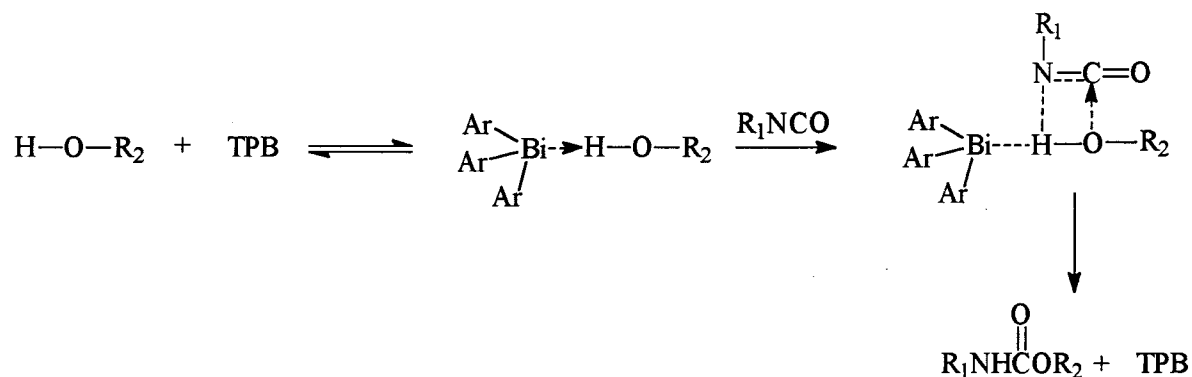
Bailey, Spaunburgh avancent un mécanisme différent pour les catalyseurs métalliques [12] en faisant intervenir des complexes de coordination. Cet effet de coordination amène en fait les deux réactifs à proximité l'un de l'autre, ce qui peut expliquer l'efficacité catalytique de ces métaux.



Le potentiel plus élevé permet une attaque facilitée de l'alcool.

● **Activation de l'alcool.**

Elle peut se faire à l'aide de catalyseurs métalliques divers, par exemple par le triphénylbismuth TPB :

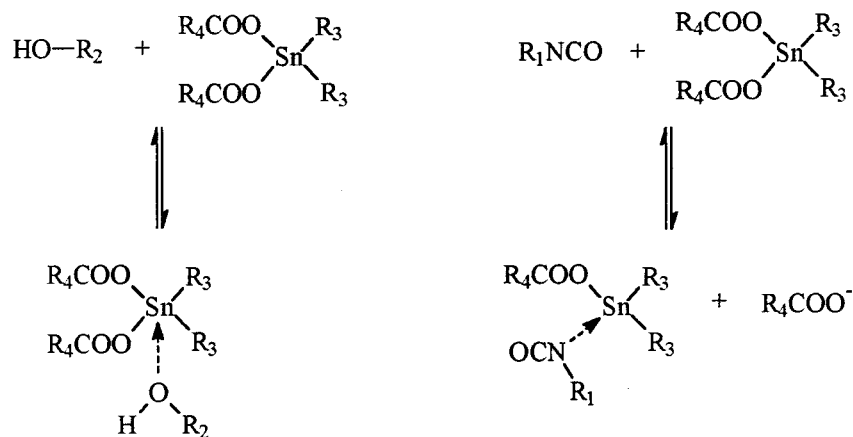


Nous avons donc vu que selon le catalyseur métallique, l'ordre de formation du complexe de coordination est variable.

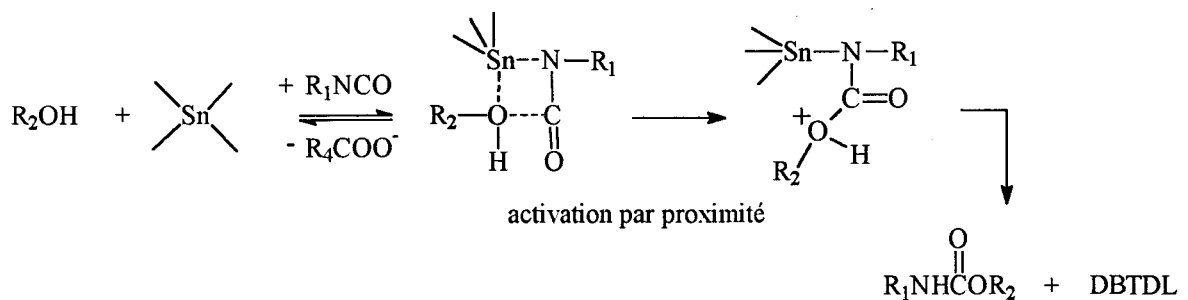
En 1979, Sacher [22] a distingué deux mécanismes différents selon le catalyseur métallique utilisé :

- pour tous les métaux sauf Sn, formation d'un complexe (isocyanate-métal) (remplacement du ligand mobile du métal par RNCO) augmentant l'électrophilie du carbone de l'isocyanate et favorisant l'attaque nucléophile de l'oxygène de l'alcool non complexé
- pour les métaux à base de Sn, formation d'un alkoxide (alcool / métal) réagissant sur l'isocyanate pour former un carbamate hautement réactif, attaqué par l'oxygène de l'alcool non complexé.

En 1997, Luo et coll. [19] ont réalisé une étude approfondie sur le mode d'action du DBTDL qui montre que ce catalyseur peut former un complexe à la fois avec l'alcool mais aussi avec l'isocyanate :



Par conséquent, la réaction catalysée entre l'isocyanate et le composé hydroxylé se déroule par la formation intermédiaire d'un complexe ternaire :



En conclusion, l'étude mécanistique de la réaction isocyanate-alcool s'avère très complexe.

III. LES POLYISOCYANATES MONOMERES.

La fabrication des polyisocyanates en grande quantité s'effectue exclusivement par le procédé de phosgénation, c'est à dire par réaction d'amines primaires sur le phosgène, lui même obtenu par réaction du chlore sur l'oxyde de carbone à haute température en présence de catalyseurs. Il existe d'autres méthodes d'obtention des isocyanates sans emploi du phosgène mais en général, elles n'ont présenté aucun intérêt dans la production industrielle mais sont utilisées dans les laboratoires [23].

III. 1. Les isocyanates usuels.

Il existe deux grandes catégories d'isocyanates commerciaux : les aromatiques et les aliphatiques (Cf. Tableaux III et IV).

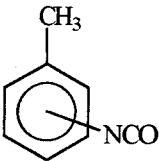
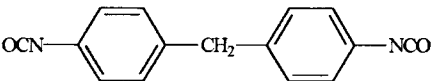
Nom Chimique Structure	Caractéristiques	Abréviation
 <p>Toluène diisocyanate</p>	<p>Tension de vapeur élevée à 20 °C $4,2 \cdot 10^{-2}$ Torr</p> <p>Produit industriel</p> <p>2 isomères (2,4 et 2,6)</p>	<p>TDI</p> <p>(80 /20) (65 /35)</p>
 <p>4,4'-diphénylméthane diisocyanate</p>	<p>Très faible tension de vapeur à 25 °C 10^{-5} Torr</p> <p>Produit industriel</p>	<p>MDI</p>

Tableau III : Les principaux isocyanates aromatiques.

Le TDI vient en tête de la production mondiale et est composé de deux isomères. Les grands produits techniques qui lui correspondent sont des mélanges (qui ont moins tendance à cristalliser que les composés purs).

Le MDI est également un grand produit industriel, utilisé sous sa forme purifiée (solide cristallisé blanc) et dans ses formes impures (liquide brun contenant des homologues de fonctionnalité supérieure et isomères : sa fonctionnalité moyenne est de 2.6 à 2.8).

Il en existe d'autres tels que le xylène diisocyanate (XDI), le 1,5-naphtalène diisocyanate (NDI) mais ces derniers sont moins utilisés.

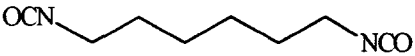
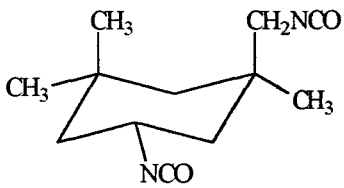
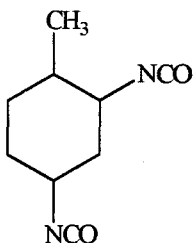
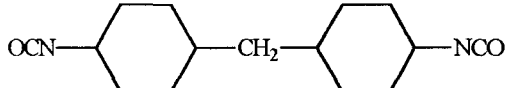
Nom Chimique Structure	Caractéristiques	Abréviation
 <p>Hexaméthylène diisocyanate 1,6</p>	<p>Tension de vapeur élevée à 20 °C $3,4 \cdot 10^{-2}$ Torr</p> <p>Produit industriel</p> <p>Très stable à la lumière</p>	HDI
 <p>Isophorone diisocyanate</p>	<p>Tension de vapeur faible à 20°C $3 \cdot 10^{-4}$ Torr</p> <p>2 groupements NCO à réactivité très différente</p>	IPDI
 <p>Toluène diisocyanate hydrogéné ou hexasahydrotoluène diisocyanate</p>	<p>Disponible en quantité limitée</p> <p>Tension de vapeur équivalente à celle du TDI</p> <p>Peinture très stable à la lumière</p>	HTDI ou MCH
 <p>MDI hydrogéné ou 4,4'- dicyclohexylméthane diisocyanate</p>	<p>Très coûteux</p> <p>Utilisé en couche de finition</p> <p>Très stable à la lumière</p>	H ₁₂ MDI ou PICM

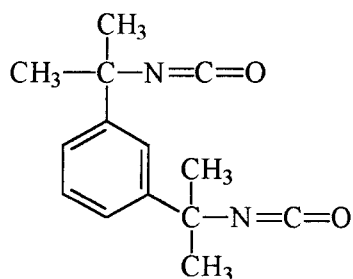
Tableau IV : Les principaux isocyanates aliphatiques.

Le HDI a été le premier polyisocyanate utilisé pour fabriquer des peintures stables à la lumière.

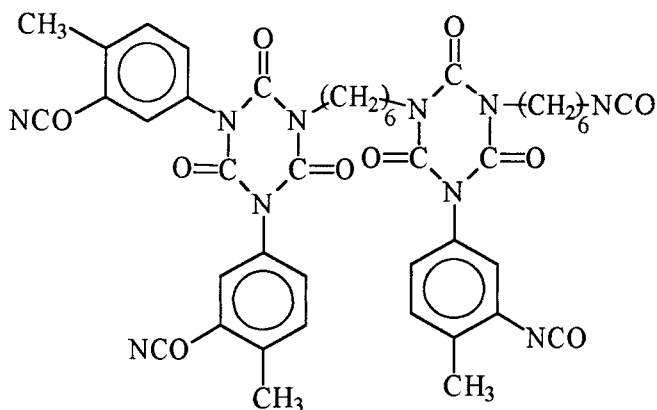
Il est encore le plus utilisé dans ce domaine parce que les autres polyisocyanates aliphatiques sont moins réactifs.

Il existe encore bien d'autres diisocyanates, à la fois aromatiques (composés benzyliques), aliphatiques (décrits dans des brevets datant des dix dernières années) mais aussi des composés intermédiaires entre les structures isocyanates aromatique et aliphatique (comme le tétraméthyl-m-xylidène diisocyanate TMXDI ou l'isocyanurate aliphatique à base de HDI) mais nous ne tenons pas ici à faire un catalogue.

TMXDI



DESMODUR HL (BAYER)

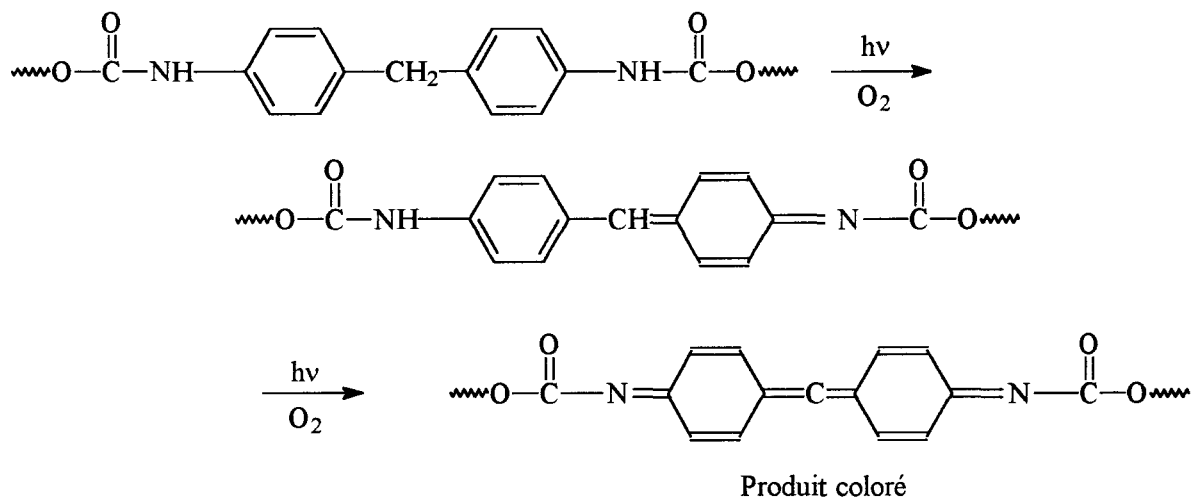


Soulignons aussi que récemment d'autres produits difonctionnels sont apparus dans la littérature. Ils possèdent un seul groupement isocyanate et une double liaison réactive [24].

III. 2. Stabilité à la lumière et action des peroxydes sur les isocyanates.

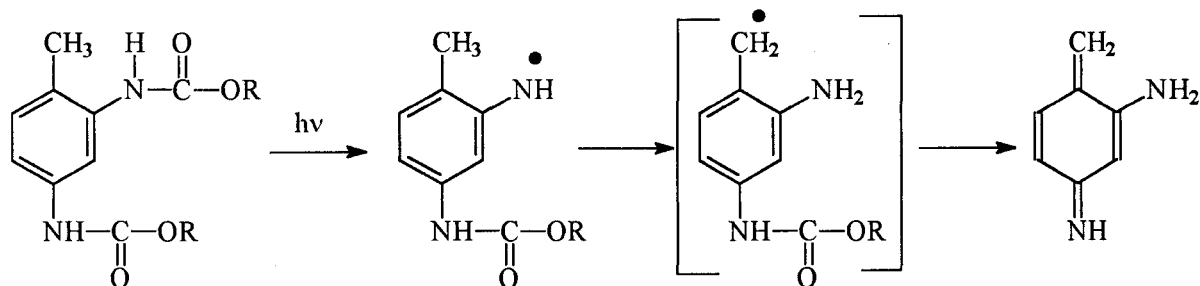
Les isocyanates aromatiques présentent l'inconvénient majeur, pour certaines applications, de donner des films jaunissant à la lumière. Soulignons cependant que dans la lumière, seuls les rayons U.V. peuvent provoquer une modification chimique du film vernis ; les rayons visibles et infrarouge ont des énergies trop faibles mais peuvent toutefois favoriser une légère coloration.

Le jaunissement à la lumière solaire est nettement plus important pour les systèmes à base de MDI que ceux dérivés du TDI, à cause de la constitution chimique différente. Principalement, il est attribué à la photooxydation du pont méthylène situé entre les deux noyaux aromatiques suivie d'une décomposition [25]. On admet la formation d'hydroperoxydes avec l'oxygène suivie de la destruction de l'édifice moléculaire. Les quinones imides qui en résultent peuvent donner lieu à une réaction d'addition avec les hydrogènes actifs des groupements uréthanes et continuer le processus de dégradation [26, 27].



Soulignons qu'un autre processus contribue au jaunissement : le réarrangement de photo-Fries (valable pour MDI et TDI).

Pour les systèmes à base de TDI, la tendance au jaunissement sous l'action des rayons U.V. augmente avec la proportion en isomère 2,4. L'apparition de coloration s'explique par la formation de structures de type quinonique :



Cependant, la stabilité des polyuréthanes dérivés du TDI dépend du polyol utilisé comme partenaire. Par ordre de stabilité : polyoxypropylènediol > éthylèneglycol > triéthylèneglycol >

polyéthylèneglycol. Un choix judicieux des composants permet donc de réduire l'inconvénient du jaunissement.

Les traces de peroxydes contenues dans les polyéthers peuvent parfois être suffisantes pour provoquer de fortes colorations lors de la fabrication d'adducts ou de prépolymère, surtout avec les isocyanates aromatiques. En fait, l'excellente stabilité à la lumière obtenue par les polyisocyanates aliphatiques est due à leur structure chimique qui ne donne pas lieu par hydrolyse ou photolyse à des combinaisons colorées. Cela ne veut pas dire pour autant qu'il n'y a pas de dégradation photochimique de la structure du polymère. Une étude récente faite par Wilhelm et coll. [25] résume les mécanismes de photooxydation des polyuréthanes aliphatiques, soulignant que l'oxydation est induite par les méthylènes CH_2 en α du groupe NH.

Conclusion

Dans le cadre de l'usage prévu, la résistance à la lumière ne fait pas partie des critères à respecter (Cf. 3ème Partie, I). Nous utiliserons donc de préférence un diisocyanate aromatique, nettement moins coûteux et plus courant.

S'il s'avère nécessaire, il est toujours possible d'utiliser des agents de protection contre la lumière (APL) [28, 29] :

- soit des absorbeurs / stabilisateurs UV (AUV) tels que les benzotriazoles, les benzophénones ou oxalanilides [protection préventive], qui font « écran » et empêchent les radiations de pénétrer dans le revêtement
- soit des récepteurs de radicaux tels que les HALS (« Hindered Amine Light Stabilizers ») c'est à dire des amines encombrées telles que les pipéridines [rôle de « premier secours », retarde la formation de craquelures], qui stabilise le revêtement lui-même.

D'autres APL, tels que les « Quenchers » ou les destructeurs d'hydroperoxydes (thioéthers, phosphites), existent mais sont moins employés dans le domaine de la peinture.

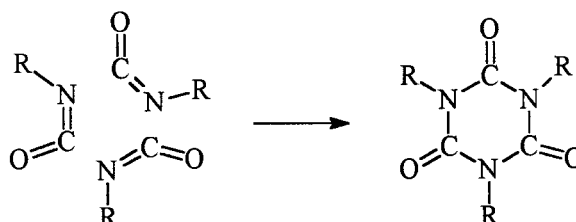
Remarque : les polymères fortement réticulés sont beaucoup plus résistants à la dégradation solaire que les linéaires ; ceci est dû à une mobilité moindre des chaînes, affectant la propagation et les étapes d'initiation.

III. 3. Teneurs limites en monomères volatils dans les peintures et vernis.

A part le MDI, les autres monomères importants TDI, HDI et IPDI ne sont pas utilisables directement et tels quels comme durcisseurs dans les peintures et vernis, sans des précautions de ventilation spéciales, à cause de leur tension de vapeur relativement élevée et des inconvénients physiologiques inhérents à leurs vapeurs.

Les trois diisocyanates volatils mentionnés ci-dessus (entre autres) sont donc dans la pratique transformés en polyisocyanates beaucoup moins toxiques, à savoir :

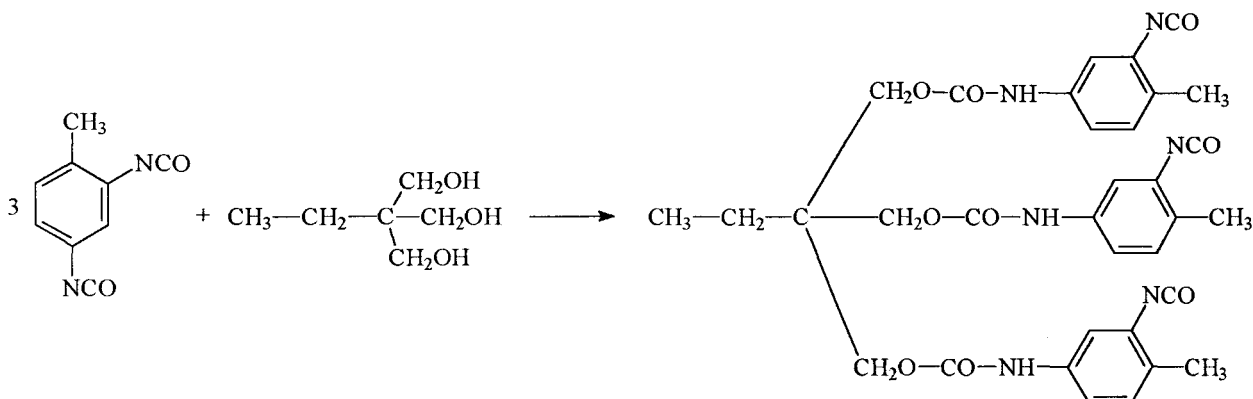
- en polyisocyanurate



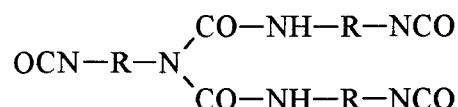
Cette réaction n'est pas rigoureusement stoechiométrique. Il se forme souvent des produits plus condensés composés de plusieurs noyaux isocyanurates et dont la fonctionnalité augmente d'une unité à chaque fois. Ces produits donnent des séchages plus rapides que le trimère simple.

- en adducts à groupements isocyanates au moins trifonctionnels, utilisés eux-mêmes comme durcisseurs dans les systèmes à deux composants.

Le durcisseur standard le plus représentatif (le premier sur le plan chronologique et le seul pendant de nombreuses années) est un adduct très connu sous le nom de Desmodur L : (Société BAYER)



- en prépolymères à groupements isocyanates libres pour les systèmes à un composant durcissant par réaction avec l'humidité
- en faisant réagir 2 ou 3 molécules de monomères difonctionnels pour obtenir soit des isocyanates d'urées, soit des isocyanates à structure biurets :



Ces adducts et prépolymères sont soumis à une **épuration** poussée [Brevet BAYER] pour abaisser le plus possible leur teneur en monomère volatil diisocyanate grâce à un processus de distillation spécial [30].

Globalement, l'emploi de produits contenant au maximum 0.7 % de monomère diisocyanate (calculé sur l'extrait sec) exclut avec une grande marge de sécurité, le danger de dépasser les concentrations maximales admises MAC (pour les vapeurs de TDI, la concentration limite dans l'atmosphère d'un atelier est de 0.02 ppm) quelles que soient les méthodes d'applications.

Des procédés de fabrication modernes permettent à l'heure actuelle d'obtenir des prépolymères contenant moins de 0.1% de TDI libre et ne contenant que des oligomères du type (TDI - diol - TDI). Ceux-ci sont vendus sous forme de résines solides en solution [31,32].

Remarque : ces transformations conduisent dans la majorité des cas à des produits de fonctionnalité ≥ 3 et non plus à des produits linéaires.

IV. LES PARTENAIRES HYDROXYLES UTILISES.

Pour la synthèse des polyuréthanes, il est nécessaire de disposer comme partenaires de réaction pour les di- et polyisocyanates, de combinaisons polyhydroxylées, substances contenant au moins deux groupements hydroxyles par molécule.

La structure chimique et le poids moléculaire de ces polyols ont autant d'influence sur les propriétés des polyuréthanes que ceux des polyisocyanates, puisqu'ils constituent la partie souple du polymère. Les composés polyhydroxylés doivent être bon marché et faciles à obtenir.

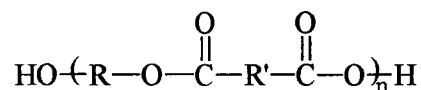
Deux types de polyols sont couramment utilisés et répondent à ces exigences :

- les polyesters
- les polyéthers.

De nos jours, on utilise des combinaisons polyhydroxylées dont le poids moléculaire moyen varie en général entre 400 et 6000 suivant les applications envisagées.

IV. 1. Les polyesters hydroxylés.

Ces composés, obtenus par condensation de polyacides et de polyols, ont pour formule générale :



Les matières premières les plus usuelles sont :

- pour les diacides : l'acide adipique et l'acide phtalique (ou son anhydride)
- pour les diols : l'éthylène glycol, le propylène glycol, les butylènes glycols
- pour les triols : le glycérol ou propane triol, le triméthylolpropane.

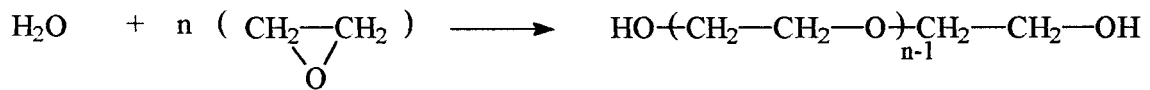
Les polyesters peuvent être liquides ou solides et sont caractérisés par :

- leur indice d'acide qui permet d'apprécier le degré de l'estérification
- leur indice d'hydroxyle, indispensable pour le calcul des quantités d'isocyanate nécessaires pour la transformation en polyuréthannes
- leur viscosité, repère pour la dimension moléculaire moyenne du polyester
- leur coloration, qui est pour ainsi dire l'image optique de pureté
- leur teneur en eau, indication nécessaire pour maîtriser la réaction parasite des isocyanates avec l'eau lors de la réaction avec les isocyanates.

IV. 2. Les polyéthers hydroxylés.

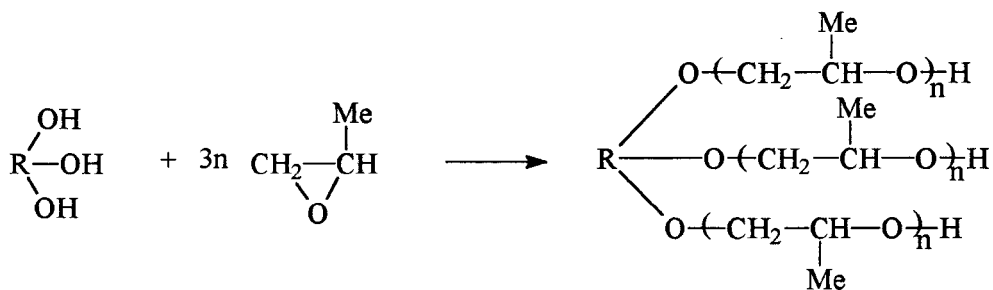
Ils sont obtenus :

- ➔ par polymérisation d'époxydes, oxyde d'éthylène ou de propylène en présence d'amorceur
 - l'eau pour l'obtention de glycol
 - des polyols pour une fonctionnalité > 2



L'oxyde d'éthylène permet d'obtenir des groupements *hydroxyle primaire* très réactifs mais hydrophiles et plus facilement hydrolysables que ceux dérivés de l'oxyde de propylène.

- ➔ par addition d'oxyde de propylène essentiellement sur un polyol simple (glycol, glycérol, triméthylolpropane)



L'oxyde de propylène *seul* conduit à des fonctions alcools exclusivement secondaires réagissant lentement ; les polyuréthannes qui en dérivent résistent très bien à l'hydrolyse.

IV. 3. Caractéristiques et comparaison [4].

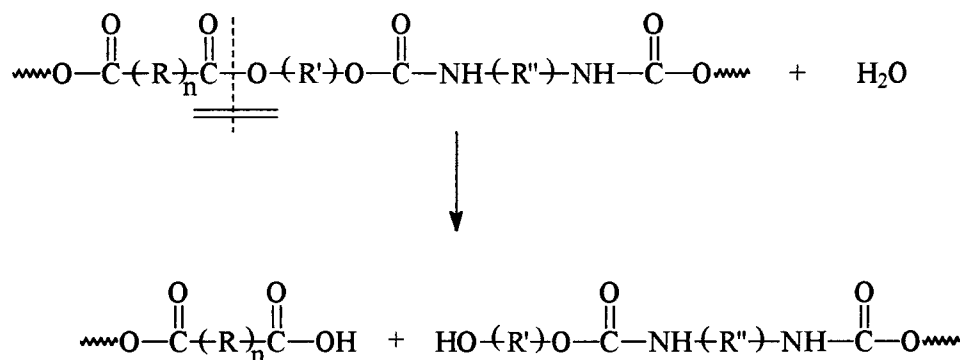
Les polyéthers conviennent particulièrement bien pour la préparation d'adduits NCO, entièrement solubles dans les hydrocarbures aromatiques tels que le xylène. Cette compatibilité avec les solvants aromatiques est un avantage des polyéthers sur les polyesters.

La viscosité des polyéthers est nettement plus faible que celle des polyesters. La différence est très sensible à basse température. Cet avantage est très important pour les mastics souples pour le bâtiment et pour les enduits de coulée sans solvant que l'on peut facilement mettre en oeuvre par temps froid.

Mais la **différence majeure** entre ces deux types de polyols provient de leur stabilité différente à l'hydrolyse. Le pont éther donne aux polyuréthanes une résistance beaucoup plus importante à l'hydrolyse que le groupement ester [33] :

Stabilité des polyesters polyols dans les polyuréthanes.

Elle dépend essentiellement de la résistance du groupement ester à la saponification.

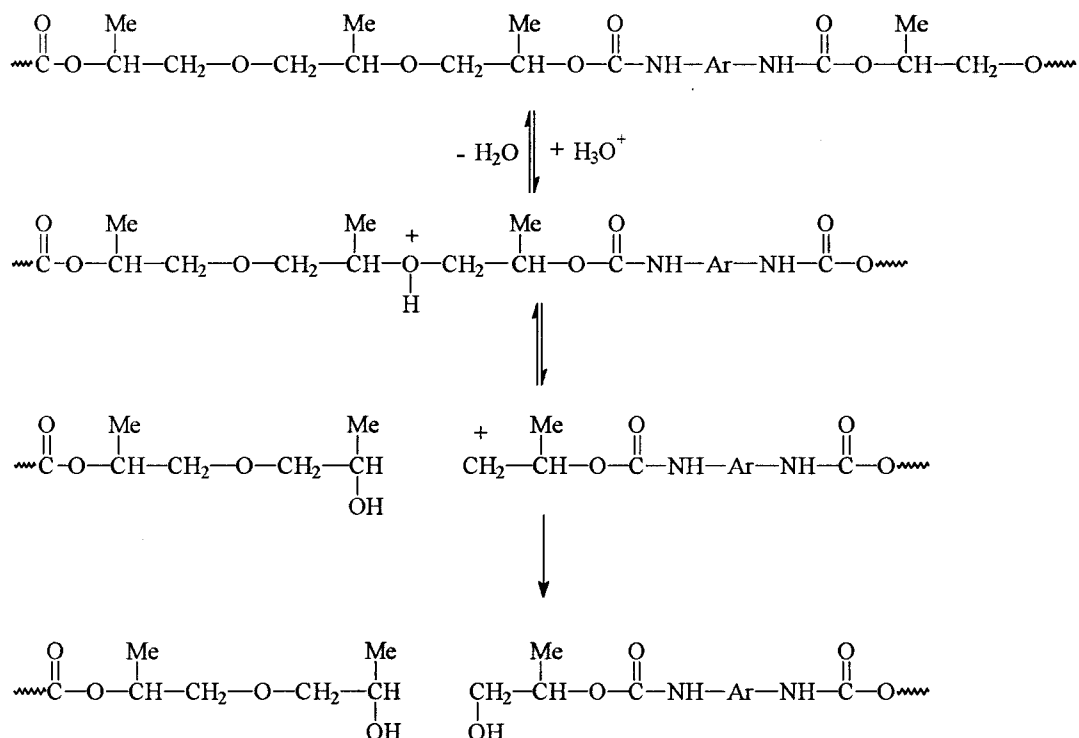


Initialement, l'hydrolyse affecte le groupe ester du bloc polyester tandis que le groupement carboxylique nouvellement formé sert de catalyseur à la poursuite de l'hydrolyse : c'est un processus autocatalytique.

Il est clair que le mécanisme de l'hydrolyse alcaline concerne la décomposition du groupe ester c'est à dire de la liaison acyl - oxygène CO---O. Par conséquent, la stabilité réelle dépendra donc de la nature chimique du fragment acyl (polarité, structure...).

Stabilité des polyéthers polyols dans les polyuréthannes.

Contrairement aux blocs polyester, les blocs polyéthers sont insaponifiables. Par contre, en milieu acide, leur stabilité est moindre.



Dans ce cas, il y a formation réversible de l'acide conjugué suivi d'un cleavage hétérolytique et formation d'un groupe hydroxyle et d'un ion carbonium immédiatement transformé en son acide conjugué.

Toutefois, les polyuréthannes polyéthers sont moins stables thermiquement et moins résistants aux oxydants et aux U. V. (oxydation en α de la fonction éther avec formation d'hydroperoxydes et scission des chaînes) [26]. Ils sont aussi plus sensibles aux solvants que leurs homologues en série polyester.

Conclusion : Pour nous consacrer à l'étude des paramètres physico-chimiques des résines à trouver, nous allons utiliser les polyuréthannes à base de polyéthers, ce qui limitera les risques de dégradation chimique ou photochimique.

IV. 4. Les autres partenaires.

A côté des deux principaux partenaires hydroxylés décrits ci-dessus, de nombreux autres polymères à atomes d'hydrogène actifs sont aussi utilisés dans la fabrication des peintures et vernis polyuréthannes :

- les polyesters hydroxylés modifiés avec des acides gras,
- les polyacrylates hydroxylés,
- les polycaprolactones polyols,
- les esters cellulosiques,
- les huiles de ricin,
- les résines époxyhydroxylées,
- les résines diverses (silicones, cétoniques, phénoliques...).

IV. 5. Les extenseurs de chaîne [34].

A côté des macrodiols (polyéthers et polyesters) on utilise souvent un ou plusieurs extenseurs de chaîne. Le choix de ce(s) dernier(s) détermine généralement les caractéristiques de la portion de segments durs du polyuréthane (tout comme le choix du diisocyanate) (Cf. 4ème Partie).

De nombreux composés sont disponibles :

- les diols aliphatiques ou branchés, cycloaliphatiques ou aromatiques avec $M_n < 400$. Les plus utilisés sont l'éthylène glycol et le 1,4 butanediol,
- les triols à chaîne courte tels que le glycérol, le triméthylolpropane ou le 1,2,6 hexanetriol,
- les amines, pour les systèmes polyuréthane/urée, telles que la MOCA (4,4'-méthylènebis-(2-chloroaniline)) ou la DETDA (3,5-diéthyltoluènediamine).

V. LES DIFFERENTS SYSTEMES DE POLYURETHANNES.

Les systèmes de polyuréthannes se classent en six catégories (classification ASTM) suivant leur mécanisme de durcissement [8, 35, 36]:

- **Type I** : les huiles et alkydes uréthannes, polyuréthannes à chaînes grasses insaturées qui durcissent par oxydation à l'air, en présence des mêmes siccatifs que les huiles et alkydes séchant à l'air,
- **Type II** : les systèmes monocomposant à groupements isocyanates libres durcissant avec l'humidité de l'air,
- **Type III** : les systèmes monocomposant à groupements isocyanates masqués, à séchage au four [vernis et poudres],
- **Type IV** : les systèmes à deux composants qui durcissent à température ordinaire (avec ou sans solvant) c'est à dire les peintures et vernis classiques,
- **Type V** : hybride de II et IV,
- **Type VI** : - les laques
 - les dispersions aqueuses,
 - les systèmes, possédant des insaturations acryliques et réticulant sous irradiation.

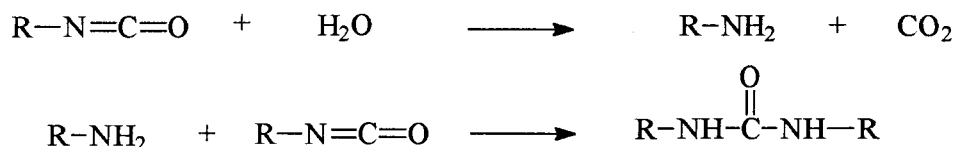
V. 1. Huiles et alkydes-uréthannes (Type I).

Ces liants ne doivent pas être confondus avec les vrais polyuréthannes car leurs performances sont sensiblement moins bonnes. Il s'agit d'huiles siccatives ou de résines alkydes travaillées avec un isocyanate pour en améliorer la qualité et séchant par fixation de l'oxygène. Ils sont très peu employés dans l'industrie [37].

V. 2. Vernis mono-composant à groupements isocyanates libres (Type II).

Pour de tels vernis, la réticulation par formation de liaisons uréthannes est exclue, les vernis sèchent à l'humidité de l'air.

Le durcissement repose sur les deux réactions chimiques suivantes :



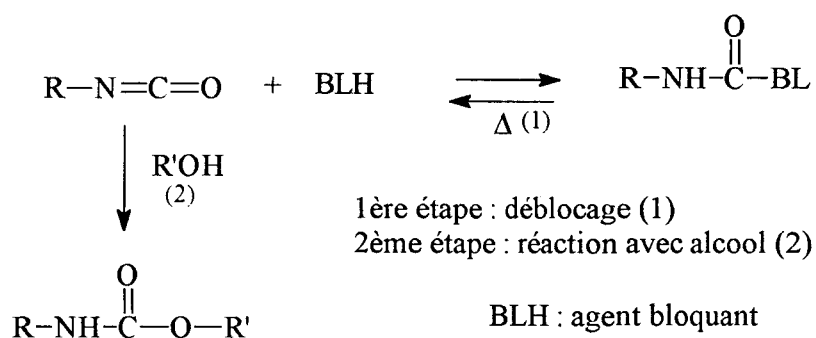
Une molécule d'eau consomme deux groupements isocyanates. Le film qui en résulte est un polyuréthane polyuréé.

Ces systèmes donnent des propriétés de films, à savoir résistance à l'usure et une résistance chimique, comparables à celles des systèmes à deux composants. Seules les difficultés inhérentes à leur fabrication expliquent leur développement tardif (solvants parfaitement anhydres pour stockage). Par ailleurs, il faut savoir que la peinture ne sèche pas si l'humidité est inférieure à 30%.

Ils trouvent de nombreux emplois dans le domaine de la protection des sols mais offrent moins de possibilité que les systèmes à deux composants [38].

V. 3. Systèmes à groupements isocyanates masqués à séchage au four (Type III).

La chimie des isocyanates bloqués (utilisés pour des raisons techniques et économiques) est bien connue et se résume en :



Vernis isolant

Cette propriété est mise à profit dans les vernis à séchage au four : les isocyanates sont « bloqués » en général par du phénol pour qu'ils ne réagissent pas sur les groupements hydroxyles à la température ordinaire. A chaud ($T > 160\text{ }^{\circ}\text{C}$) les groupements isocyanates sont libérés, le phénol se vaporise et la cuisson se réalise alors principalement par formation d'uréthanes et d'allophanates.

Les agents de blocage sont variés : phénol, caprolactames, thiols, ion bisulfite, oximes, amines..

Poudres

Les deux réactifs pour cette application sont généralement un isocyanate bloqué solide et une résine polyester solide contenant des groupements hydroxyles libres [24]. Le composé de blocage de prédilection est l' ϵ -caprolactame. Le phénol soulève des problèmes de protection de l'environnement et ne permet pas un bon étalement des films. Les deux composés sont fondus (160 à 200 $^{\circ}\text{C}$), mélangés et finalement pulvérisés pour produire le produit fini.

V. 4. Vernis à deux constituants (Type IV).

Le séchage de ces vernis repose essentiellement sur la réaction de groupement isocyanate et hydroxyle, donnant des liaisons uréthanes particulièrement stables.



Toutefois, Hebermehl et Berger [39] ont montré que la vitesse de séchage de ces vernis est fonction de la teneur en humidité de l'air ambiant ; en atmosphère totalement déshydratée, le séchage est très lent. En présence d'humidité, il se forme des liaisons urées et on admet que pour 100 fonctions uréthanes, il se forme de 9 à 21 fonctions urées. On pourrait redouter que les variations du taux d'humidité atmosphérique rendent impossible la reproductibilité des films. Il n'en est rien et les polyurées ainsi formées ont peu d'influence sur les propriétés des films obtenus.

Les possibilités de formulation sont très nombreuses et la fabrication de tels systèmes ne soulève pas de difficulté particulière. Ces systèmes peuvent être élaborés sans solvant (à base de MDI) ou avec solvant selon les réactifs utilisés.

V. 5. Systèmes polyuréthannes en phase aqueuse (Type VI).

En vue de respecter les nouvelles législations en matière de baisse de COV (teneur en composés organiques volatils) [40], les systèmes traditionnels à deux composants à base de solvants tendent à être remplacés dans certains domaines de l'industrie par des polyuréthannes à base aqueuse.

Réduire les émissions de COV est une chose, les supprimer totalement en est une autre. Bien que les principes qui se trouvent à la base de la technologie des dispersions polyuréthannes (PUD) soient connus depuis plus de trente ans, leur usage était autrefois réduit pour des raisons de coûts et de performances moindres.

Actuellement, les dispersions PUD peuvent s'adresser à la plupart des secteurs où les polyuréthannes sont déjà utilisés comme revêtement. Les dispersions de PU consistent essentiellement en chaînes de polyuréthannes de masse moléculaire élevée, stabilisées dans des particules de forme substantiellement sphérique (typiquement d'un micron de diamètre) dans une phase aqueuse continue. Il est possible de stabiliser les PU (possédant des NCO libres) dans l'eau en utilisant un agent émulsifiant externe ou un agent tensioactif seul : toutefois, les particules ont tendance à avoir une taille trop importante, ce qui peut entraîner des problèmes de sédimentation et la formation de film médiocre lors du séchage. La technique utilisée consiste donc à stabiliser la structure moléculaire (greffage de sites acides ou basiques dans la chaîne de polymère) [41]. Contrairement aux polyuréthannes à base de solvants, la viscosité d'une dispersion de PU n'est pas entièrement dépendante de la masse moléculaire du polymère. Il est donc possible de fabriquer des dispersions à haute teneur en solide (environ jusqu'à 60% en poids) sans augmenter la viscosité jusqu'à des niveaux impraticables.

La chimie des dispersions polyuréthannes a été passée en revue de manière détaillée [42] et les PUD disponibles peuvent être classés d'après leur système de stabilisation interne :

- anionique

Ils comprennent des monomères contenant des groupes carboxyliques ou acides sulfoniques dans la chaîne polyuréthane. On doit utiliser des monomères dans lesquels le groupe acide présente une faible réactivité vis à vis des groupements isocyanate par exemple en raison de

leur encombrement stérique. Les groupements acides sont neutralisés durant la fabrication au moyen d'une base appropriée (amine tertiaire) avant la dispersion du polymère ou du prépolymère dans l'eau.

- cationique

Ces PUD sont préparés de manière similaire en utilisant des monomères contenant un groupe amine tertiaire. Le centre ionique pour la stabilisation dans l'eau est obtenu par quaternisation au moyen d'un agent d'alkylation ou par protonation avec un acide approprié.

- non ionique

PUD dans lesquels les centres ioniques sont remplacés par des chaînes polyéthers hydrophiles. Les chaînes d'oxyde de polyéthylène (masse moléculaire 200 - 4000) sont généralement utilisées comme sites de dispersions. Ce type de polyuréthanes est très sensible à l'eau.

Parmi ces trois systèmes, les PUDs anioniques sont les plus largement utilisés.

V. 6. Systèmes polyuréthanes en phase solvant à teneur en COV réduite.

Les matières premières classiques des polyuréthanes ne permettent pas d'atteindre des viscosités d'applications correctes.

D'où l'apparition de nouvelles matières premières à savoir :

- développement de polyols adaptés c'est à dire possédant des masses moléculaires réduites pour compenser l'augmentation de viscosité induite par une faible teneur en solvant.
- Evolution des isocyanates et utilisation du trimère isocyanurate HDI ou du dimère urétdione HDI
- Nouveau type de formulation permettant d'obtenir des polyuréthanes à haut extrait sec grâce à l'emploi de diluant réactif. Ce sont des molécules de très bas poids moléculaire qui font baisser la viscosité. Elles ne sont pas comptabilisées comme VOC puisqu'elles participent à la réaction et restent dans le film de peinture (cétimines et aldimines).

VI. RELATIONS STRUCTURE - PROPRIETES.

Les polyuréthannes élastomères (thermoplastiques) sont des matériaux assimilés à des copolymères blocs, de type $(A - B)_n$ où A représente le segment souple (polyéther ou -ester, polybutadiène) et B le segment rigide (diisocyanate condensé sur extenseur de chaînes). A température ambiante, le segment souple A possède une température de transition vitreuse (T_g) au dessous de la température d'utilisation et possède donc des propriétés caoutchoutiques. Par contre, le segment dur B a une température de transition vitreuse ou un point de fusion au dessus de la température d'utilisation donc se trouve dans un état vitreux et peut être soit amorphe, semi - cristallin ou cristallin. Le comportement physique de ces matériaux dépend alors du ratio segment rigide / segment souple [43].

Dans le cas où l'allongeur de chaînes utilisé lors de la synthèse est un composé trifonctionnel, le polyuréthane devient réticulé. La morphologie diffère alors de celle d'un polyuréthane segmenté linéaire par l'impossibilité des segments rigides à s'organiser en phase cristalline. Ceci est schématisé sur les figures 2 et 3.

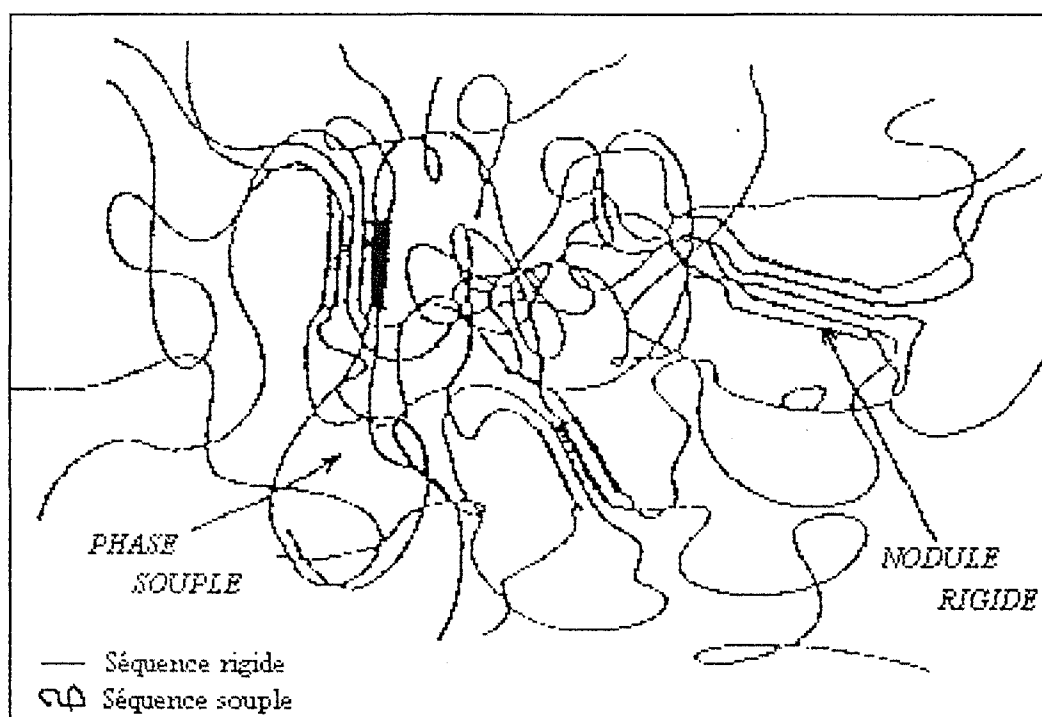


Figure 2 : Exemple de morphologie d'un PU segmenté linéaire présentant une structure cristalline des segments rigides.

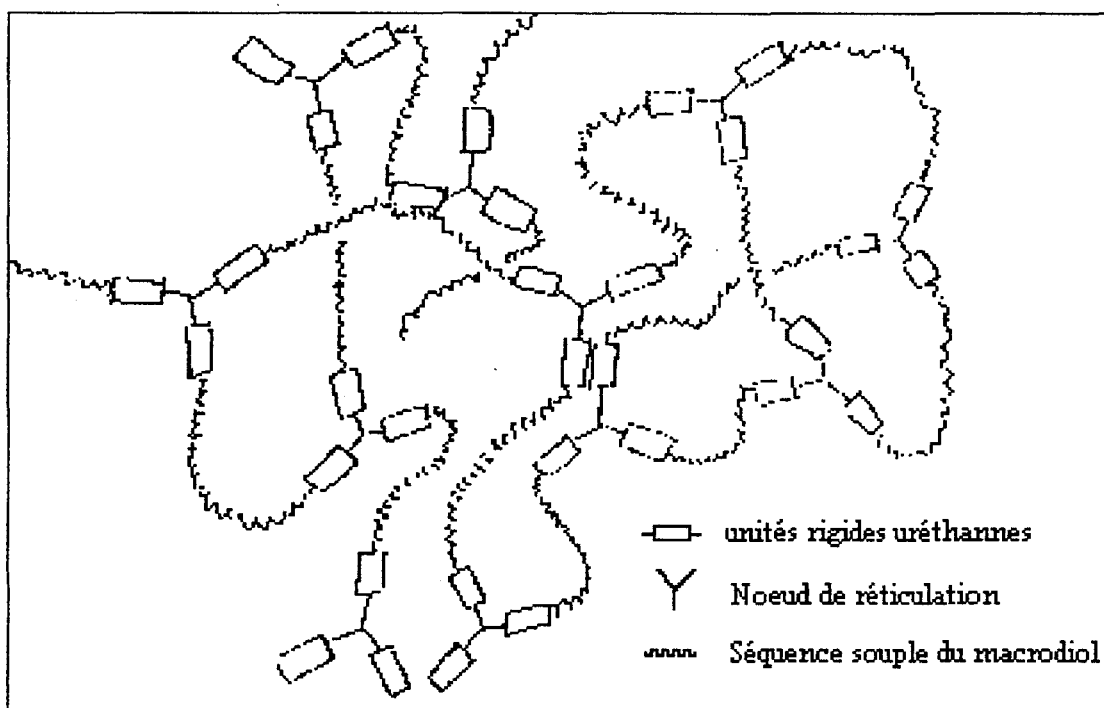


Figure 3 : Exemple de morphologie d'un réseau polyuréthane.

Les interactions polaires fortes (liaisons hydrogène) entre les blocs entraînent leur agrégation en domaines. Les propriétés mécaniques des polyuréthanes dépendent du degré de ségrégation des deux phases et de la force des interactions entre elles [44, 45].

VI. 1. Interactions chimiques entre groupements dans les polyuréthanes.

La cohésion des matériaux est assurée par des interactions s'établissant entre diverses molécules. Dans le cas des matériaux polymériques, les interactions rencontrées sont principalement de type interatomique (liaison covalente) et intermoléculaire (interactions de Van der Waals et liaisons hydrogène). Dans les polyuréthanes, le groupement uréthane est en fait l'élément de jonction entre les polymères de poids moléculaire moyen. Il présente une stabilité et une rigidité exceptionnelle (forte énergie cohésive). Cette faculté de former des liaisons solides avec des molécules voisines (liaisons hydrogène et interactions fortes dipôle - dipôle) et de constituer ainsi des domaines de haute rigidité alternant le cas échéant avec des chaînons flexibles explique les excellentes propriétés mécaniques des polyuréthanes.

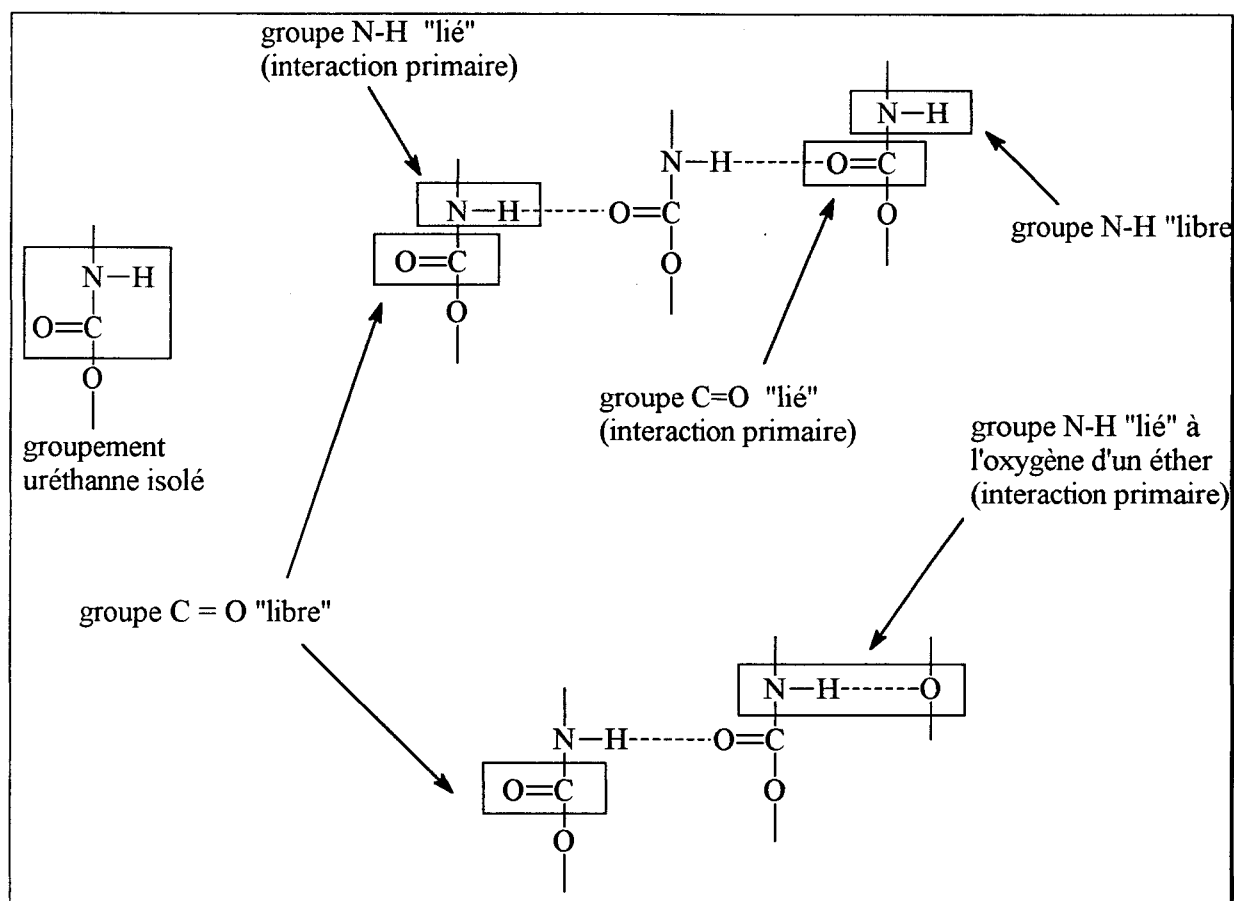


Figure 4 : Interactions impliquant le groupe uréthane [46].

Le polyuréthane typique comporte de nombreuses liaisons hydrogènes, le donneur de proton étant le groupe NH de la liaison uréthane tandis que l'accepteur de proton peut se trouver soit dans les segments durs (CO de l'uréthane) soit dans les segments souples (CO d'un ester ou -O- d'un éther). Le premier type forme des liaisons « segment rigide - segment rigide » tandis que le deuxième forme des segments rigides mélangés à une phase de segments souples (on parle alors de degré de séparation microphasique).

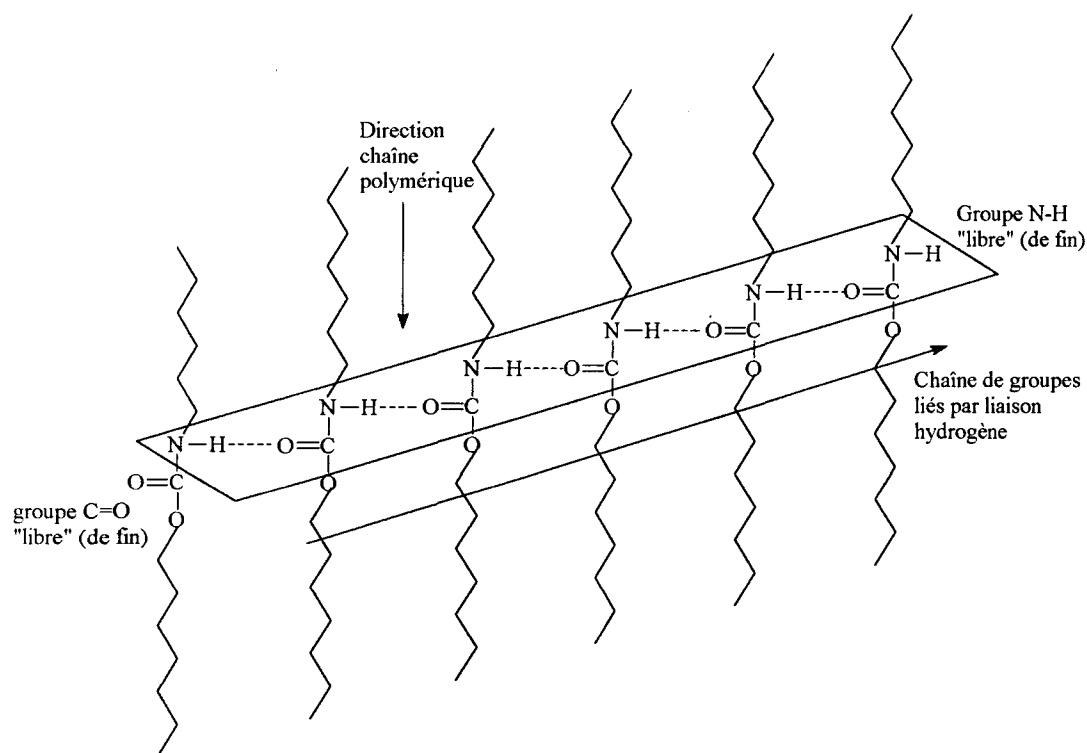


Figure 5 : Représentation schématique d'une « chaîne de groupes uréthannes » liés par liaison hydrogène [46].

La quantité de ces deux types de liaison hydrogène est évaluée par le degré de séparation de la microphase : une amélioration de cette séparation favorise les liaisons interuréthannes [47].

VI. 2. Séparation microphasique.

L'insolubilité mutuelle des deux types de segments résulte en un matériau constitué de microdomaines et donc, par conséquent, de morphologie complexe due à des hétérogénéités provenant :

- des constituants (trois monomères différents), formant des blocs,
- de l'immiscibilité thermodynamique des segments souples et rigides entre eux qui, ajoutés aux liaisons supplémentaires s'établissant dans le polymère, conduit à une ségrégation de phase entre segments souples et segments rigides (domaines de l'ordre de 10 à 100 nm),
- des zones cristallines qui peuvent éventuellement se former.

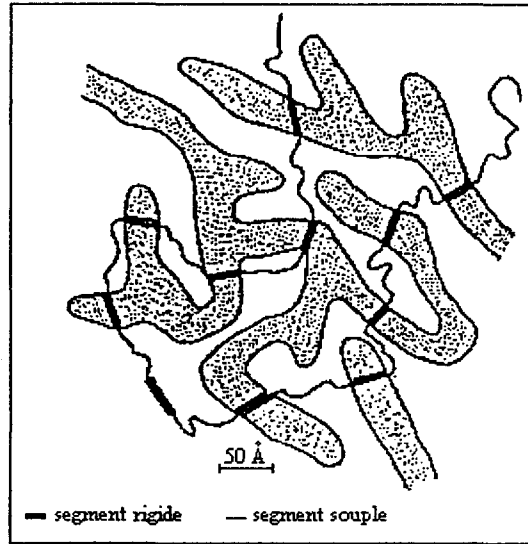
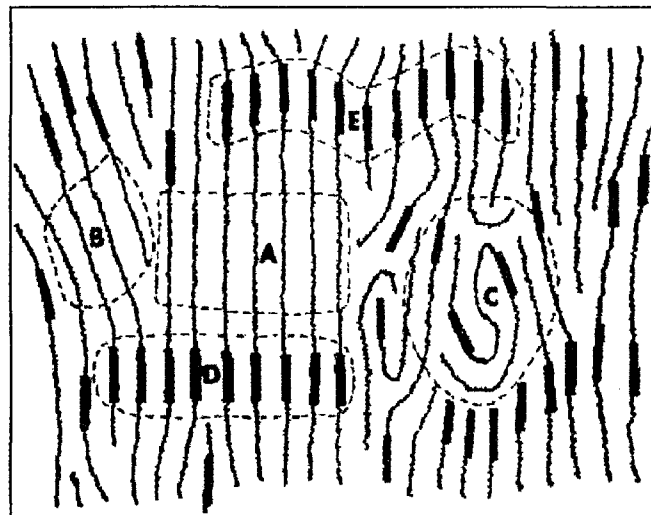


Figure 6 : Représentation schématique de la structure constituée de microdomaines dans les polyuréthannes segmentés [48].

En résumé, les facteurs qui influent sur le degré de séparation de phase sont la longueur des différents segments, la quantité des deux types de liaisons hydrogène, la polarité des segments et leur capacité à cristalliser, la composition et l'histoire thermique du polyuréthane.



- A** Cristallisation des segments souples induite par les contraintes (sous déformation)
- B** Blocs de segments souples paracristallins
- C** Solution amorphe de segments rigides et souples
- D** Domaines cristallins de segments rigides
- E** Domaines de segments rigides paracristallins

Figure 7 : Modelé de structure de polyuréthane [48].

VI. 3. Propriétés mécaniques.

Les propriétés mécaniques des polyuréthanes sont, d'une façon générale, fonction de la proportion des segments durs et souples. Le pourcentage volumique des segments durs influent sur le module d'élasticité, la résistance, les propriétés à haute température tandis que les segments souples agissent sur la déformation [45, 49].

Toutes ces propriétés mécaniques sont contrôlées par la structure moléculaire c'est à dire dépendent :

- de la nature et de la quantité de segments souples, rigides, allongeurs de chaînes,
- de la longueur des chaînes, de leur masse moléculaire, du degré de réticulation, du pourcentage résiduel en oligomères,
- des conditions de synthèse (vitesse de réaction, nature du solvant, qualité de séchage du film),
- de la qualité de la microséparation de phase conduisant à la formation de domaines rigides dispersés dans une matrice caoutchoutique,
- du catalyseur, des additifs utilisés.

Des recherches extensives sur les relations structure - propriétés ont permis une évaluation de l'influence de tous ces paramètres (Cf. 4ème Partie).

Deuxième Partie :

MATERIAUX ET TECHNIQUES

EXPERIMENTALES.

PARTIE II.

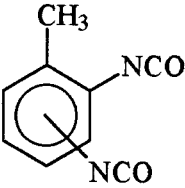
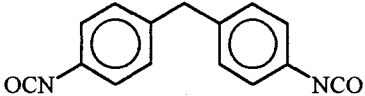
MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

I. LES REACTIFS.....	44
I.1. Les diisocyanates.....	44
I.2. Les polyols.....	44
I.3. Les agents réticulants / Allongeurs de chaîne.....	46
I.4. Les catalyseurs.....	47
II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	48
II.1. Techniques d'analyse.....	48
II.1.1. Spectroscopie infrarouge atténuée ATR.....	48
II.1.2. Analyse Enthalpique Différentielle AED.....	49
II.1.3. DSC modulée.....	50
II.1.4. Analyse viscoélastique DMA.....	51
II.1.5. Diffraction des rayons X aux petits angles.....	51
II.1.6. Analyse par Force Atomique AFM.....	52
II.2. Résistance chimique.....	53
III. ESSAIS MECANQUES.....	55
III.1. Dureté Shore D.....	55
III.2. Traction.....	55
III.3. Compression.....	56

I. LES REACTIFS.

Les réseaux polyuréthanes que nous avons préparés sont obtenus à partir d'un macrodiol, d'un diisocyanate et d'un ou plusieurs agents réticulants (fonctionnalité supérieure à 2).

I. 1. Les diisocyanates.

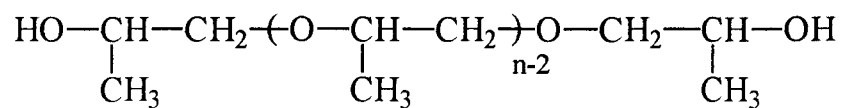
Nom	Structure	Provenance
Toluène diisocyanate 2,4 et 2,6	 M = 174 g/mol	Acros TDI (80 / 20)
Diisocyanate 4, 4' diphenylméthane	 M = 250 g/mol	Aldrich MDI 98 %

I. 2. Les polyols.

Les macrodiols utilisés sont des produits commerciaux polyétherdiols, dérivés de l'oxyde de propylène qui présentent l'avantage :

- d'être liquides ou moyennement visqueux
- sans coloration ni odeur notable
- de présenter un caractère moins hydrophile que les polyéthylène glycols grâce à la présence de groupement méthyle CH₃.

Ils sont caractérisés par leur indice d'hydroxyle et leur masse molaire moyenne M_n .



L'indice d'hydroxyle I_{OH} et le nombre de fonctions hydroxyles contenues dans 1000 g de substance (équivalent hydroxyle par kilogramme eq_{OH}) sont liés par la relation :

$$\text{eq}_{\text{OH}} = \frac{I_{\text{OH}}}{56,1}$$

et la masse molaire est donnée par la formule :

$$M_n = \frac{f}{\text{eq}_{\text{OH}}} * 1000 \quad \text{avec } f : \text{fonctionnalité}$$

Polypropylène glycols	Caractéristiques				Provenance
	Masse molaire [g / mol]	état physique ^a	I_{OH}	eq_{OH}^b [OH / kg]	
PPG 425	425	L	264	4.7	Acros
PPG 1200	1200	L	93.5	1.67	Aldrich
PPG 2000	2000	L	56.1	1	Acros
PPG 3000	3000	L	37.4	0.67	Acros
PPG 4000	4000	L	28.05	0.5	Acros

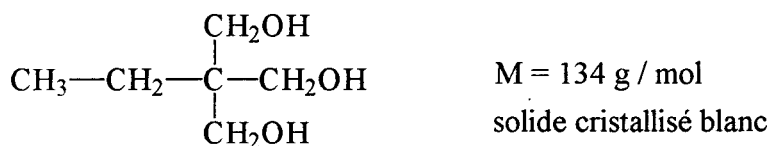
a L = liquide

b mg de potasse équivalent à 1 g de polyol

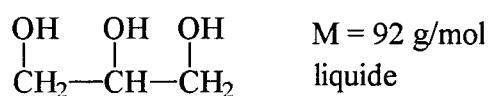
Tableau V : Propriétés physico-chimiques des polydiols.

I. 3. Les agents réticulants / Allongeurs de chaîne.

- Ethyl-2-hydroxyméthyl-2-propanediol-1,3 ou Triméthylolpropane (TMP) (ACROS)

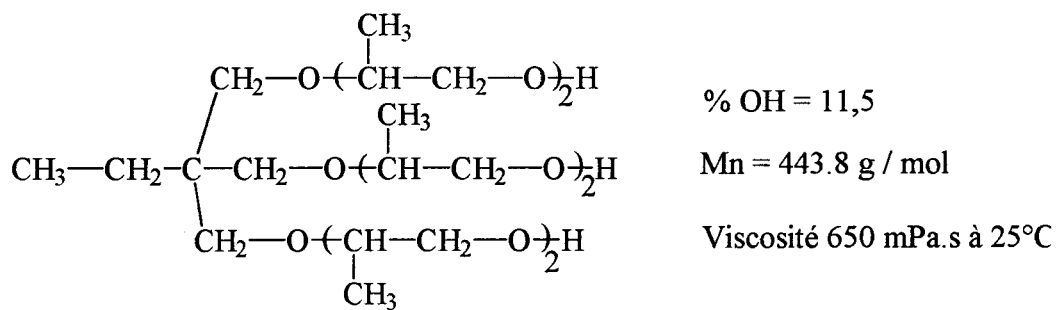


- Le glycérol (ACROS)



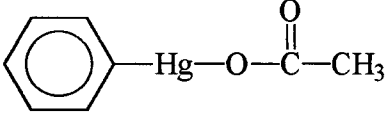
- Desmophen 550 U (BAYER)

Il se trouve sous la forme d'un liquide jaunâtre presque inodore et ne présente aucun danger particulier.



Son avantage est de concilier des propriétés d'allongeur de chaîne et d'agent réticulant.

I. 4. Les catalyseurs.

Nom	Formule	Provenance
Dilaurate de dibutylétain DBTDL	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{Sn} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{C}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_3 \\ \text{O}-\text{C}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ <p>liquide</p>	Fluka
Acétate de phénylmercure	 <p>solide</p>	Strem

II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

La littérature relate des méthodes conventionnelles et modernes d'examen permettant de caractériser les films de polymère, et présente plus ou moins clairement les relations entre la structure des vernis et leurs propriétés physiques et chimiques [50].

Or pour améliorer les fabrications de peintures et vernis mais surtout pour répondre à des besoins spécifiques, il est indispensable de connaître au maximum ces relations.

Les revêtements synthétisés seront donc caractérisés aussi bien d'un point de vue physico-chimique (II) que mécanique (III). Nous essayerons de faire une synthèse de tous les résultats et d'en déduire certaines relations structure-propriétés (Cf. 4ème Partie).

II. 1. Techniques d'analyse.

II. 1.1. Spectroscopie Infra Rouge par Réflexion Totale Atténuée (ATR).

C'est l'une des techniques la plus fréquemment utilisée pour caractériser une surface et identifier un film polymère [51] (Cf. Annexe I).

Dans le cas des polyuréthanes en particulier, cette technique renseigne sur la présence de groupements fonctionnels sur une épaisseur de quelques dizaines de microns à quelques microns ; un profil en profondeur peut même être dressé.

Conditions expérimentales.

La caractérisation IRTF-ATR a été effectuée à l'aide d'un spectromètre Brüker IFS 28, connecté à un ordinateur pour l'acquisition et le traitement des données. Les angles d'incidence (variables de 30 à 60°) sont sélectionnés en utilisant un porte échantillon rotatif muni d'une échelle d'angle graduée. Un cristal de ZnSe à la position centrale de 45 ° (14 réflexions) a été utilisé.

Cette technique permet de s'assurer que la réaction alcool-isocyanate est terminée. La réaction est estimée achevée lorsque la bande d'adsorption due à la vibration asymétrique de valence de la fonction isocyanate $-N=C=O$ a disparu. Nous avons également pu vérifier de cette manière l'évaporation complète des solvants.

II. 1.2. Analyse Enthalpique Différentielle (AED).

L'analyse enthalpique différentielle (AED), plus connue sous le sigle DSC (Differential Scanning Calorimetry), est une technique thermoanalytique utilisée pour mesurer les températures et les chaleurs associées aux transitions dans les matériaux en fonction du temps ou de la température. De telles mesures fournissent des informations qualitatives et quantitatives sur les changements physiques (transition vitreuse, fusion, cristallisation etc...) ou chimiques (polymérisation, réticulation, dégradation, oxydation etc...) mettant en jeu des processus endothermiques ou exothermiques, voire les changements de chaleur spécifique dans un matériau.

La connaissance de la température de transition vitreuse (T_g) ainsi que de la température de fusion (T_m) est très importante pour toute application industrielle. La température de transition vitreuse marque en effet la frontière entre deux états fondamentaux : l'état vitreux (dur et cassant) et l'état caoutchoutique (élasticité élevée). Se manifestant dans une plage de température restreinte, elle révèle la nature polymérique du matériau et permet donc de déceler une brusque variation des propriétés physiques du polymère. Par conséquent, une simple fluctuation thermique accidentelle peut avoir des incidences malheureuses sur le matériau si la température d'utilisation de celui-ci est trop proche de la T_g .

Conditions expérimentales.

Les essais (appareil Setaram DSC 111) ont été conduits sur une gamme de température de 20°C à 350°C à une vitesse de chauffe de 5°C/min sur des échantillons d'environ 90 mg mis dans des tubes de quartz.

Pour la détermination de la température de transition vitreuse T_g des films, nous avons dû utiliser une technique plus récente, dérivée de la DSC, mais beaucoup plus performante, la DSC modulée.

II. 1.3. La DSC modulée (MDSC).

Son principe consiste à superposer une oscillation sinusoïdale (modulation) à la rampe de température conventionnelle pour former un profil thermique dans lequel la température de l'échantillon est continuellement augmentée en fonction du temps, d'une manière non-linéaire. Ce profil thermique complexe revient à réaliser deux essais en même temps, un essai traditionnel à vitesse de chauffe constante (sous-jacente) et un essai à une vitesse sinusoïdale plus rapide (instantanée) (Cf. Annexe I).

Cette technique permet d'obtenir une sensibilité et une résolution nettement améliorées.

Conditions expérimentales.

Les essais ont été pratiqués sur un système d'analyse thermique DSC 2920 (TA instruments) équipé d'une MDSC avec accessoire de refroidissement mécanique (RCS). La calibration de température a été réalisée avec l'indium (429,75 K) à 2 K/min. Aucun étalonnage de Cp n'a été fait.

Les échantillons (2,5 à 7,5 mg) mis dans des capsules non hermétiques, ont été refroidis, de la température ambiante à - 60°C à 10 K / min, jusqu'à l'équilibre, avant de commencer la mesure.

Les conditions expérimentales utilisées ont été :

$$T = T_0 + qt + A \sin \omega t$$

$T_0 = - 60 \text{ }^\circ\text{C}$
 $q = 2 \text{ K/min}$
 $A = 0.212 \text{ }^\circ\text{C}$
 $\omega = 2\pi / P$ avec $P = 40$ secondes
vitesse (oscillation) = 0 - 4 °C/min.

sur une gamme de température de 213 à 473 K. L'acquisition des données a été réalisée par un ordinateur relié à la MDSC.

Pour notre étude (Cf. 4ème Partie), seuls les signaux donnant Cp (J/g/°C) et la phase (déphasage entre le flux de chaleur total et la température) en fonction de la température seront analysés. Nous obtiendrons ainsi une valeur de Cp et de Tg pour la période considérée c'est à dire pour 40 secondes.

II. 1.4. Analyse viscoélastique (DMA).

Elle permet de déterminer les caractéristiques dynamiques d'un matériau. Son principe consiste à imposer des oscillations de faible amplitude à un matériau (donc de très faibles déformations) et à enregistrer sa réponse (étude non destructive des déformations réversibles).

Cette technique donne accès à deux modules dynamiques :

E' en phase avec la déformation (représentant physiquement la partie d'énergie accumulée dans l'échantillon donc récupérable) et E'' présentant un déphasage de 90° avec la déformation (énergie dissipée dans le matériau en frottements internes, ceux-ci résultant de la viscosité du milieu).

Le comportement viscoélastique d'un polymère peut donc être complètement caractérisé par les valeurs de E' , E'' et $\tan \delta$, qui sont liés par la relation :

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}$$

E' module d'élasticité
 E'' module de perte visqueuse
 $\tan \delta$ facteur de dissipation

Conditions expérimentales.

Les essais ont été effectués en traction à l'aide d'un viscoélasticimètre Rheometrics RSA II sur des films d'épaisseur moyenne de 150 μm . Des échantillons de 35 mm de long et 5 mm de large ont été testés sur une gamme de température allant de -100°C à 200°C et sous une fréquence de sollicitation de 1 Hz. L'amplitude de la déformation a été fixée à 0.1 %.

II. 1.5. Diffraction des rayons X aux petits angles.

Cette technique, permettant d'accéder à des informations structurales à l'échelle de quelques dizaines de nanomètres, est couramment utilisée pour étudier la morphologie des polymères semi-cristallins et en particulier pour obtenir des informations sur l'arrangement et l'orientation des parties cristallines.

Conditions expérimentales.

Les mesures ont été réalisées sous vide sur un banc de type Luzzati-Baro. Le rayonnement est focalisé par deux collimateurs circulaires de 0.5 mm de diamètre. Le deuxième collimateur et le film photographique sont placés respectivement à 50 et 400 mm du premier collimateur.

Le rayonnement $K\alpha_1$ (1,54 Å) du cuivre est sélectionné à l'aide d'un filtre de nickel à partir de l'émission d'un tube à rayon X opérant sous une tension de 40 kV et une intensité de 20 mA.

II. 1.6. Microscopie à effet de Force Atomique (AFM).

Cette technique expérimentale non destructive mise au point par Binnig et coll. permet l'analyse de la surface des matériaux, qu'ils soient isolants ou conducteurs, avec une très haute résolution (quelques nanomètres à plusieurs dizaines de microns). Elle consiste à balayer une surface avec une sonde métallique ou diélectrique extrêmement fine en mesurant en chaque point de celle-ci une grandeur physique, permettant d'effectuer une topographie de la surface de l'échantillon étudié.

Le microscope à force atomique (Figure 8) présente plusieurs modes d'utilisation : AFM de contact, AFM de non contact et AFM mode tapping. La grandeur physique détectée par ces différentes microscopies est spécifique à chacune d'entre elles.

Conditions expérimentales.

Nous avons utilisé l'AFM en « mode tapping » (dérivé de l'AFM résonnant) :

- en application topographique c'est à dire en construisant une image topographique de la surface à partir des variations d'amplitude de l'oscillateur (pointe-ressort). Des vibrations de fortes amplitude permettent d'amener régulièrement la pointe en contact avec la surface puis de la retirer. Les temps de contact pointe-surface étant très courts, tous les problèmes de dégradations de surface sont minimisés. Son seul inconvénient est que la résolution atomique n'est pas atteinte, actuellement elle est de l'ordre de 5 à 6 Å.
- en image de phase, la grandeur physique recueillie n'est plus l'amplitude du signal comme précédemment, mais les variations de phase entre l'oscillation « à vide » de

l'ensemble (microlevier-pointe) et le signal de réponse de l'oscillateur lorsque la pointe balaye la surface. Il est ainsi possible de distinguer des domaines présentant une différence d'adhésion (amortissement quand adhésion importante donc augmentation de la phase et inversement).

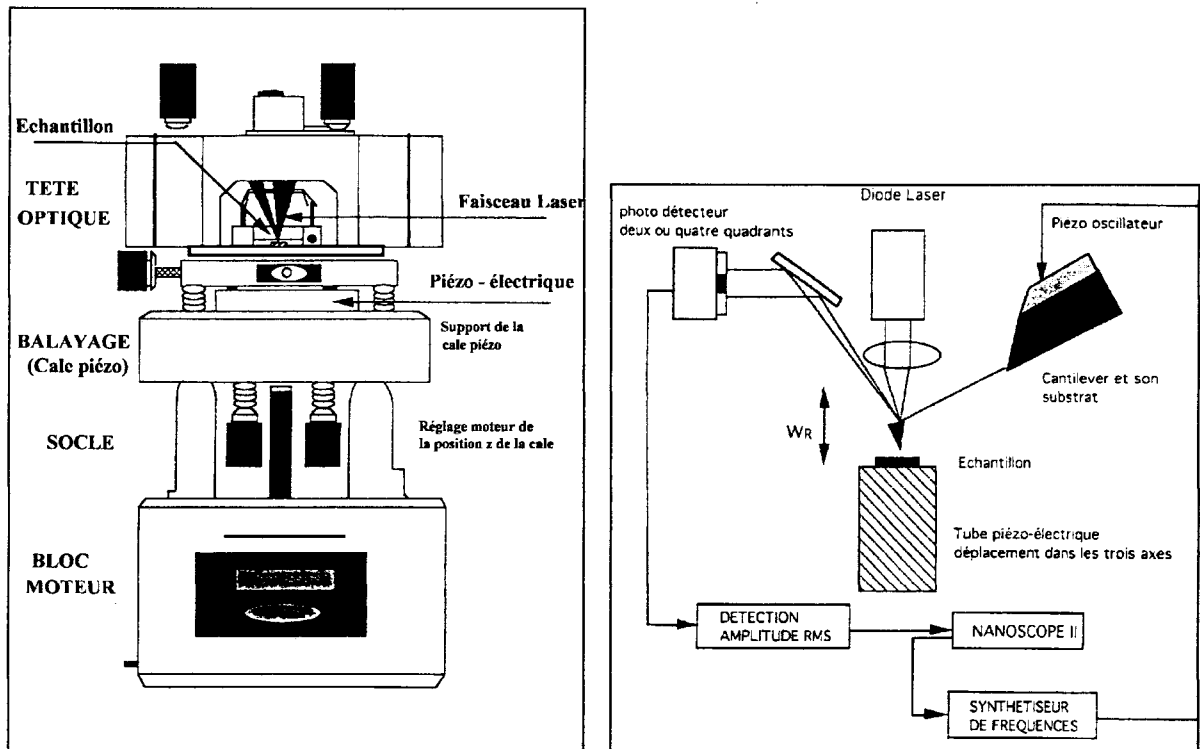


Figure 8 : *Microscope de Force Atomique Multimode SPM nanoscope III*
Digital Instruments.

II. 2. Tests chimiques.

Aussi bien d'un point de vue industriel que scientifique, un revêtement protecteur doit toujours subir des tests de stabilité à l'hydrolyse afin d'évaluer l'altération éventuelle de ses propriétés « protectives » au cours du temps. En effet, l'eau, les solvants, les produits chimiques sont souvent des facteurs de destruction des revêtements.

Méthode d'évaluation.

La résistance à la basicité est extrêmement importante quand un revêtement est appliqué sur du matériel de construction basique tel que le ciment, ou simplement en contact avec ce dernier. Il est très important de pouvoir la déterminer de manière fiable et rapide.

Nous avons réalisé des tests « accélérés » de stabilité aux alcali : ils consistent à immerger un film prépesé dans une solution de NaOH à 2, 5, 10, 20 % pendant une période de 15 jours. Le film est ensuite rincé, séché et pesé. On enregistre la perte de masse en fonction du temps : on considère que ceci constitue une mesure de la stabilité aux alcali.

III. ESSAIS MECANIQUES.

III. 1. Dureté Shore D.

Cette méthode est un essai empirique essentiellement conçu dans un but de contrôle. L'essai consiste à appliquer, par l'intermédiaire d'un ressort étalonné, un effort tendant à enfoncer un pénétrateur de forme définie dans le matériau.

Nous avons utilisé un pénétrateur mesurant les duretés Shore D et effectué les essais sur des cylindres de 40 x 30 mm (selon la norme NF Iso 868).

III. 2. Traction.

Lors d'un essai de traction, l'échantillon est soumis à une force de traction uni-axiale qui augmente continûment [52]. On relève l'élongation du spécimen en fonction de la force appliquée. La courbe contrainte-déformation peut alors être déduite des mesures force-élongation grâce aux relations suivantes :

$$\text{Déformation : } \varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} = \frac{l - l_0}{l_0}$$

l_0 = longueur initiale

l = longueur mesurée (mm)

Δl = allongement (mm)

Contrainte nominale :

$$\sigma_N = \frac{F}{S_0} \quad S_0 = e \times l$$

F = force (N)

S_0 = aire de la section initiale (mm²)

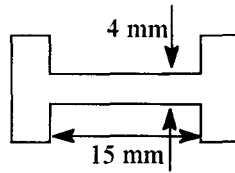
σ_N = contrainte nominale (MPa)

e = épaisseur de l'échantillon

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$$

Conditions expérimentales.

Les essais de traction ont été effectués sur des éprouvettes du type suivant :



découpées à l'emporte - pièce dans des films polyuréthannes coulés. Les essais ont été réalisés à température ambiante sur une machine d'essai Instron 1026. Des cellules de 2, 5, 10 Kg (selon l'épaisseur de l'échantillon) et une vitesse de déplacement de la traverse de 50 mm / min ont été choisies. L'effort F et l'allongement Δl , à partir desquels nous calculons ϵ et σ_N , ont été enregistrés sur une table traçante.

III. 3. Compression.

Cet essai (Norme NF T51-101) permet d'obtenir les mêmes grandeurs caractéristiques qu'en traction, c'est à dire la contrainte à la rupture, la contrainte au seuil d'écoulement, la déformation à la rupture etc.

Il a été conduit sur des cylindres droits de longueur $h_0 = 20$ mm (longueur utile), de diamètre $d = 10$ mm ($h_0 = 2d$) sur une machine de traction / compression INSTRON 8516, reliée à un ordinateur pour l'acquisition des données. La vitesse de déplacement de la traverse est de 1 mm/min.

Troisième Partie :

ELABORATION DU

FILM POLYURETHANNE.

PARTIE III.

ELABORATION DU FILM POLYURETHANNE.

INTRODUCTION.....	59
I. CAHIER DES CHARGES POUR LA PRODUCTION D'UN FILM RETICULE RESISTANT AU PH ELEVE.....	60
II. METHODE DE SYNTHESE.....	61
II.1. Synthèse du prépolymère.....	61
II.2. Etude et caractérisation du prépolymère.....	62
II.3. Synthèse du réseau polyuréthane.....	64
III. ESSAIS PRELIMINAIRES.....	65
III.1. Synthèses de films : les premières formulations.....	65
III.2. Résultats expérimentaux.....	66
III.2.1. Résistance chimique.....	66
III.2.2. Discussion.....	70
III.3. Problèmes majeurs et conclusion sur cette étude.....	71
IV. EVOLUTION DES FORMULATIONS ET SYNTHESE DU FILM.....	72
IV.1. Réduction de la toxicité du prépolymère.....	72
IV.2. Mise en place de nouvelles formulations.....	74
IV.3. Propriétés des films.....	77
IV.3.1. Tests chimiques.....	77
IV.3.2. Propriétés mécaniques.....	78
IV.4. Etude catalytique et exothermicité de la réaction.....	80
V. MISE EN OEUVRE.....	87
V.1. Essais préliminaires.....	87
V.2. Influence du solvant : étude du temps de séchage.....	88

INTRODUCTION.

Le béton fraîchement coulé est hautement alcalin en raison de sa teneur en hydroxyde de calcium Ca(OH)_2 , se formant lors de l'hydratation des silicates de calcium ($\text{pH} \approx 12.6$). Les liants à mettre en jeu devront donc être choisis tels qu'ils soient inertes et inattaqués par l'alcalinité du béton [53]. Le revêtement final devra présenter des propriétés non adhésives et mécaniques remarquables.

Dans un premier temps, nous avons choisi deux diisocyanates aromatiques pour :

- raison économique (faible coût et commercialisation répandue)
- raison de commodité (réactivité élevée donc durcissement rapide).

Le(s) partenaire(s) hydroxylé(s) devra(ont) être judicieusement choisi selon les clauses du cahier des charges suivant*.

* Ce cahier des charges a été établi à priori par le laboratoire.

I. CAHIER DES CHARGES POUR LA PRODUCTION D'UN FILM RETICULE RESISTANT AU PH ELEVE.

L'élaboration du matériau doit se faire en respectant :

- des critères chimiques et physiques

- résistance * à pH 13 pendant la coulée du béton et tant que le ciment est humide
* aux frottements avec des agrégats rugueux contenant silice, alumine...

Cela impose donc que le matériau utilisé soient inerte à l'hydrolyse et résistant à l'agression chimique.

Notre choix du partenaire hydroxylé s'est donc porté sur des polyols polyéthers insaponifiables. Pour la réticulation, l'emploi d'un triol à chaîne courte devrait permettre l'obtention d'un réseau serré imperméable à l'eau.

- des critères mécaniques

Le produit doit être relativement élastique pour résister à l'agression mécanique et au déchirement, mais dur en même temps pour éviter la déformation.

Le système bi-composant se voit tout indiqué. La dureté serait apportée par une forte densité de réticulation et la souplesse par l'emploi d'un polyol à haut poids moléculaire.

- critères environnementaux et humains

Dans le but de respecter la législation relative à la protection de l'environnement, il est nécessaire que :

- * la toxicité du produit soit réduite au maximum voire inexistante
- * son élaboration doit pouvoir être faite dans des installations simples. Pour cela, les réactifs doivent être facilement miscibles et de viscosité acceptable
- * sa mise en oeuvre doit pouvoir être assurée par du personnel non spécialisé
- * il n'y ait pas d'émission de vapeurs organiques.

II. METHODE DE SYNTHESE.

Nous avons opté pour les systèmes polyuréthanes bi-composants classiques : le composé I sera un prépolymère à fonctions isocyanates NCO terminales libres tandis que le composé II hydroxylé sera soit un diol, soit un triol voire un mélange des deux.

La synthèse se déroule donc en deux étapes [54] :

- préparation du prépolymère
- élaboration du film et coulée.

II. 1. Synthèse du prépolymère.

Le procédé consiste à fabriquer le prépolymère de la manière la plus fiable, rapide et simple possible, tout en respectant les règles d'hygiène et de sécurité en rigueur.

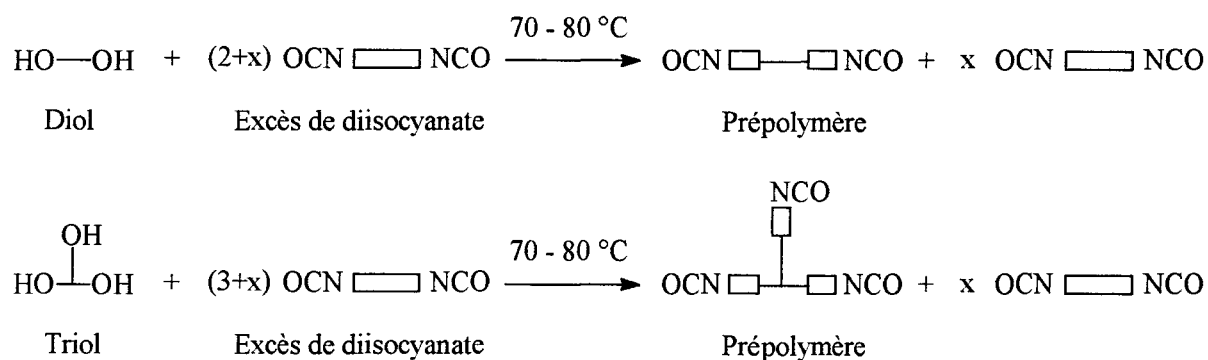


Figure 9 : Schéma de synthèse.

D'une manière générale, les prépolymères sont obtenus par réaction d'isocyanates et de polyols dans un rapport molaire $\text{NCO} / \text{OH} > 1$:

- si $\text{NCO} / \text{OH} = 2$ on peut obtenir un composé bien défini à deux fonctions isocyanates
- si $1 < \text{NCO} / \text{OH} < 2$ le prépolymère présente des chaînes plus ou moins longues
- si $\text{NCO} / \text{OH} > 2$ il reste du diisocyanate libre, à moins que l'on ait favorisé la formation de liaisons allophanates.

II. 2. Etude et caractérisation du prépolymère.

La synthèse est suivie par IRTF afin d'établir la teneur en fonctions isocyanates résiduelles et de visualiser l'avancement de la réaction, ainsi que la présence éventuelle de réactions secondaires.

A intervalles de temps réguliers, une comparaison est effectuée entre l'aire de la bande d'absorption à 1720 cm^{-1} (carbonyle CO de l'uréthane) et celle de la bande à 2275 cm^{-1} (carbonyle NCO de l'isocyanate). La fin de la réaction est donnée par un rapport constant des intensités.

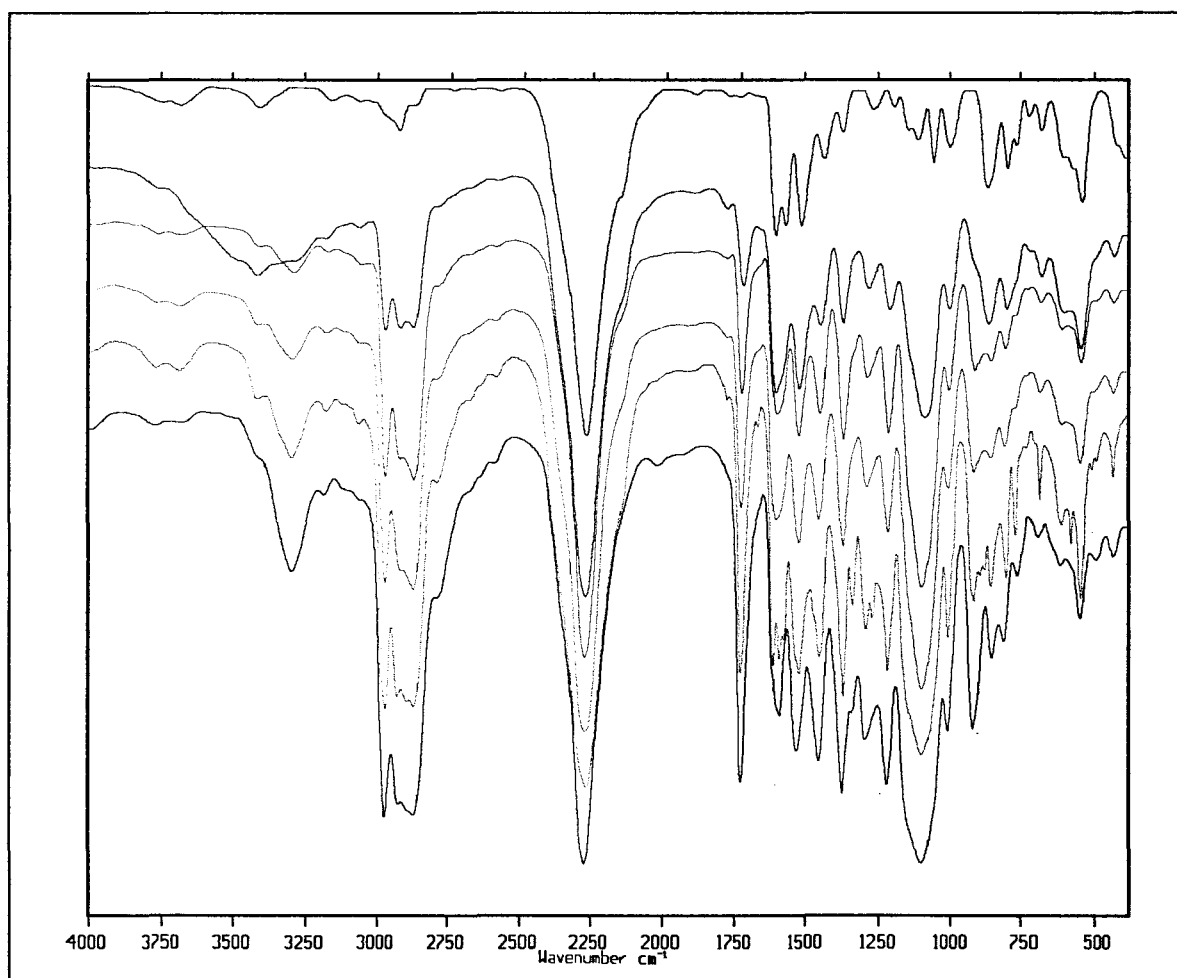


Figure 10 : *Elaboration d'un prépolymère à base de TDI et de PPG 4000.*

Suivi en Spectroscopie IR de l'évolution des bandes NCO et CO (uréthannes) au cours du temps pour des temps de réaction compris entre 5 minutes et 3 heures.

La comparaison entre les spectres infrarouge des monomères et du prépolymère montre l'absence de réactions parasites.

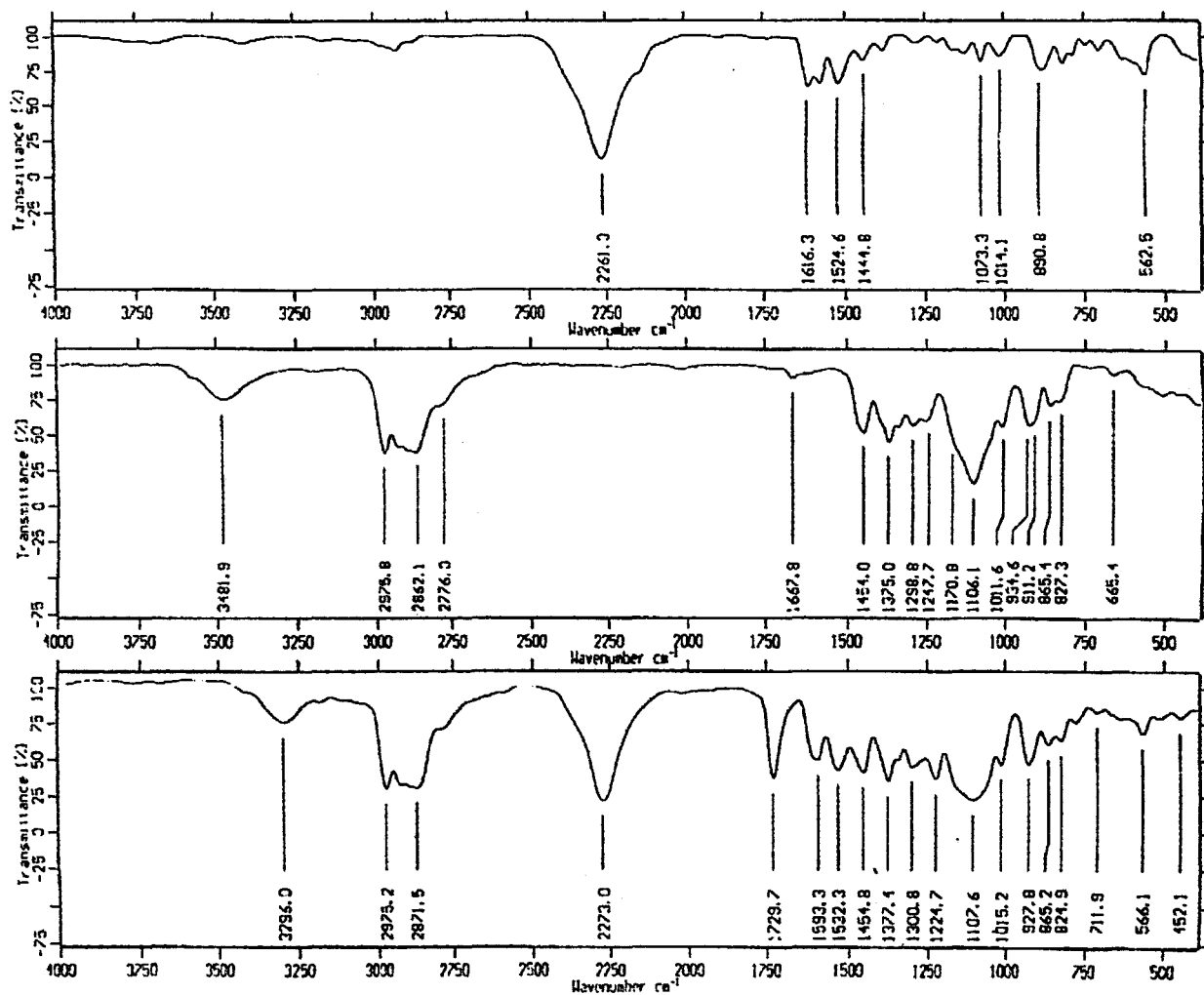


Figure 11 : Spectres des monomères et d'un des prépolymères synthétisés.

1. Spectre du TDI
2. Spectre du polyol PPG 4000
3. Spectre du prépolymère.

La caractérisation des monomères est donnée dans l'annexe II. Les conditions de synthèse sont présentées dans l'annexe III et l'analyse des spectres IR des divers prépolymères synthétisés en annexe IV.

II. 3. Synthèse du réseau polyuréthane.

La synthèse se fait par mélange du prépolymère synthétisé et du polyol, sous pression réduite, afin d'effectuer un dégazage et ainsi éviter la formation de bulles lors de l'application.

Les composants sont mis en proportions telles que le rapport (NCO/OH) = 1. Nous calculerons donc avec précision les quantités à mélanger pour éviter :

- une surréticulation (excès de NCO)

ou - une sousréticulation

qui provoquerait une modification des propriétés de séchage et de mise en oeuvre, ainsi que de la dureté, et des résistances aux produits chimiques et aux solvants.

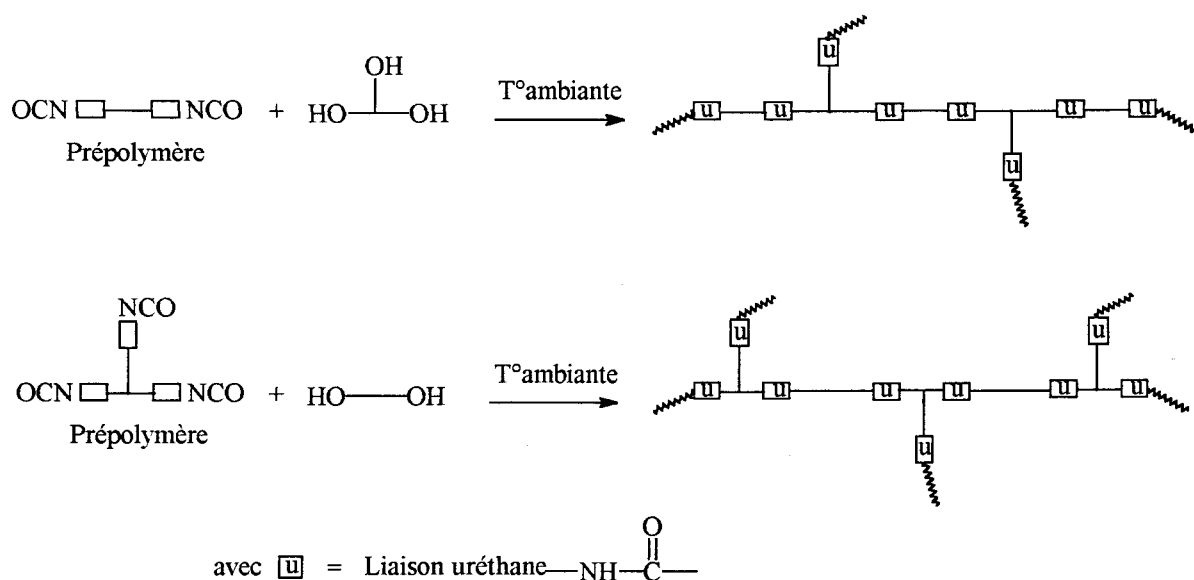


Figure 12 : Schéma de synthèse.

Quant à la préparation des échantillons-tests, elle est effectuée de la manière suivante :

- dans un premier temps, enduction à l'aide de la solution de polyuréthane sur des plaques de verre ou d'acier en vue de choisir les films apparaissant comme répondant aux critères voulus. Nous avons utilisé une racle ERICHSEN afin d'obtenir des films minces d'épaisseurs comparables.
- dans un second temps, projection à l'aide d'un spray.

Les détails sont donnés dans le chapitre suivant.

III. ESSAIS PRELIMINAIRES.

Le but de cette étude est d'obtenir un film répondant aux critères imposés. Pour cela, de nombreuses formulations ont dû être testées avant d'aboutir au choix « du produit retenu ».

III. 1. Synthèses de films : les premières formulations.

Se basant sur les travaux déjà réalisés au laboratoire [16], nous avons décidé de synthétiser dans un premier temps, selon le mode de synthèse décrit en annexe III, deux prépolymères à base de TDI et de PPG 4000, l'un contenant 16,8 % de NCO (4 eq NCO / kg), l'autre contenant 8,4 % de NCO (2 eq / kg).

La réaction entre les deux parties, prépolymère isocyanate synthétisé et partenaire(s) hydroxylé(s) est ensuite effectuée en respectant les proportions stoechiométriques alcool-isocyanate.

L'un des polyols utilisés lors du couplage est le TMP. Celui-ci se présente sous la forme de cristaux blancs (point de fusion 57-58 °C) et s'avère très peu soluble dans le PPG. C'est pourquoi, nous devons diluer le mélange polyol avant son couplage avec le prépolymère. Tous les revêtements seront donc élaborés dans la même quantité de diluant anhydre (toluène, cyclohexanone, THF).

n° film	Prépolymère ^a (composition)	Partenaire(s) hydroxylé(s) ^b		
		TMP (%)	PPG 425 (%)	PPG 1200 (%)
1	93,2 % TDI 6,8 % PPG 4000	95	5	-
2		90	10	-
3		85	15	-
4		75	25	-
5		50	50	-
6	4 eq NCO / kg 16,8 % NCO libres	95	-	5
7		80	-	20
8		75	-	25
9		50	-	50

a) % molaire

b) % de fonctions réactives

Tableau VI : Les différentes formulations.

n° film	Prépolymère ^a (composition)	Partenaire(s) hydroxylé(s) ^b		
		TMP (%)	PPG 425 (%)	PPG 1200 (%)
10	85,9 % TDI 14,1 % PPG 4000 2 eq NCO / kg 8,4 % NCO libres	95	5	-
11		90	10	-
12		80	20	-
13		75	25	-
14		50	50	-
15		95	-	5
16		85	-	15
17		80	-	20
18		75	-	25
19		50	-	50

a) % molaire

b) % de fonctions réactives

Tableau VII : Les différentes formulations.

III. 2. Résultats expérimentaux.

Les films ont été enduits sur plaque de verre.

Ils ont d'abord séché à l'air à température ambiante pendant 24 à 48 h, puis à l'étuve à 80° C pendant une semaine. La majorité des films s'avèrent réticulés sauf les films 9, 14, 16, 17, 18 et 19 qui nécessiteront de 1 jour à plus d'un mois supplémentaire à l'air pour sécher. Les spectres ATR des films confirment l'achèvement total de la réaction (Cf. Annexe V).

Tous les revêtements obtenus apparaissent comme des matériaux jaunes pâles, homogènes et transparents.

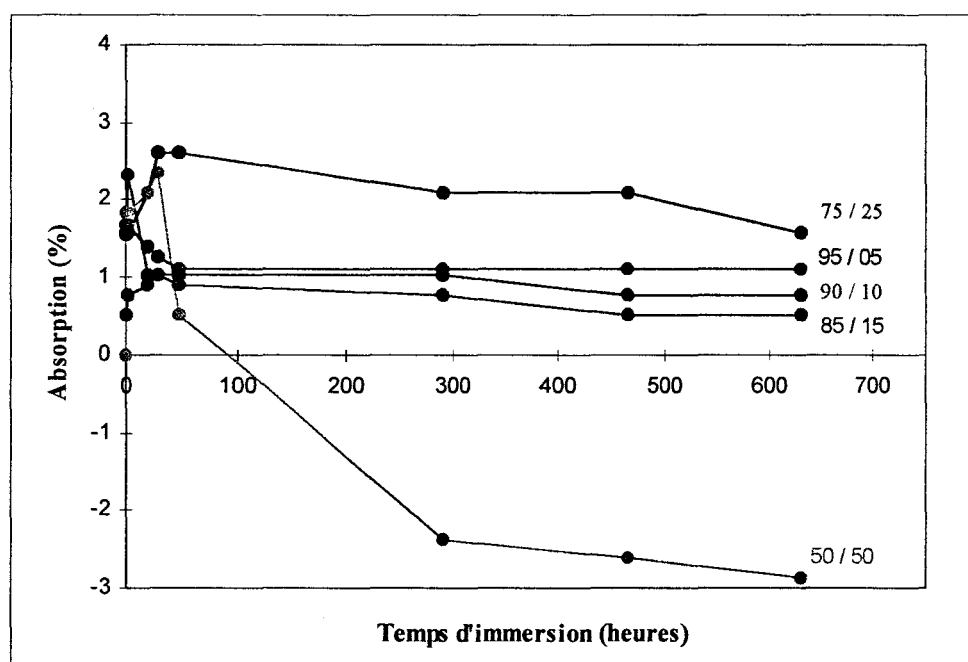
III. 2.1. Résistance chimique.

Les tests ont été réalisés à température ambiante. Les films comparés possèdent la même épaisseur et ont initialement la même masse.

n° films		Stabilité (30 jours)		
		H ₂ O	NaOH (0,1 N)	HCl (1,2 M)
1	95 / 5	inchangé *	à peine trouble	inchangé
2	90 / 10	inchangé	légèrement trouble	inchangé
3	85 / 15	inchangé	légèrement trouble	inchangé
4	75 / 25	mou, blanc opaque	mou, opaque	inchangé
5	50 / 50	mou, opaque	mou, opaque	inchangé

* pas de changement d'aspect du film.

Tableau VIII : Influence du taux de réticulation.



L'absorption est définie par : $(m-m_0)/m_0$ en %.

Graph 1 : Stabilité à la soude de films polyuréthannes formés de (TDI / TMP / PPG) en proportions diverses dans une solution de NaOH à 0.1 N à 21 °C.

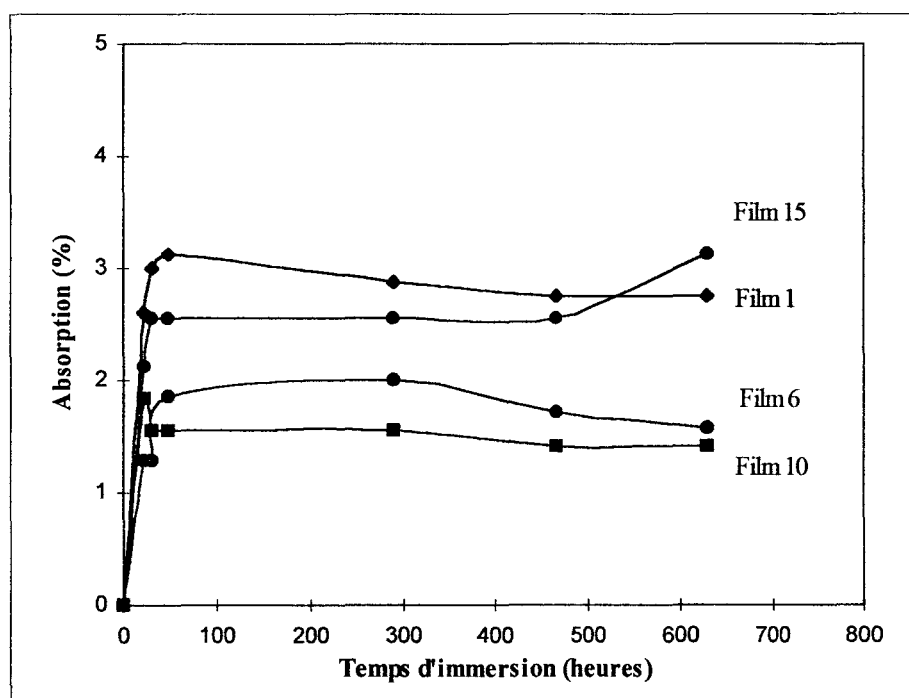
Les films testés s'avèrent très résistants à la soude, puisque l'absorption n'atteint même pas 3 % quelque soit le film. Cependant, à partir de la composition 75/25, les films se dégradent (ramollissement), se dénaturent, donc perdent leurs caractéristiques protectrices.

Les mêmes constatations ont été faites pour les tests dans l'eau et l'acide chlorhydrique HCl (même allure de courbes).

Films			Stabilité (30 jours)		
n °	Polyols	Prépolymère	H ₂ O	NaOH (0,1 N)	HCl (1,2 M)
1	TMP	4 eq	inchangé *	à peine trouble	inchangé
10	PPG 425	2 eq	inchangé	opaque	inchangé
6	TMP	4 eq	inchangé	inchangé	inchangé
15	PPG 1200	2 eq	inchangé	opaque	inchangé

* pas de changement d'aspect du film

Tableau IX : Influence de la composition du prépolymère.



L'absorption est définie par : $(m-m_0)/m_0$ en %.

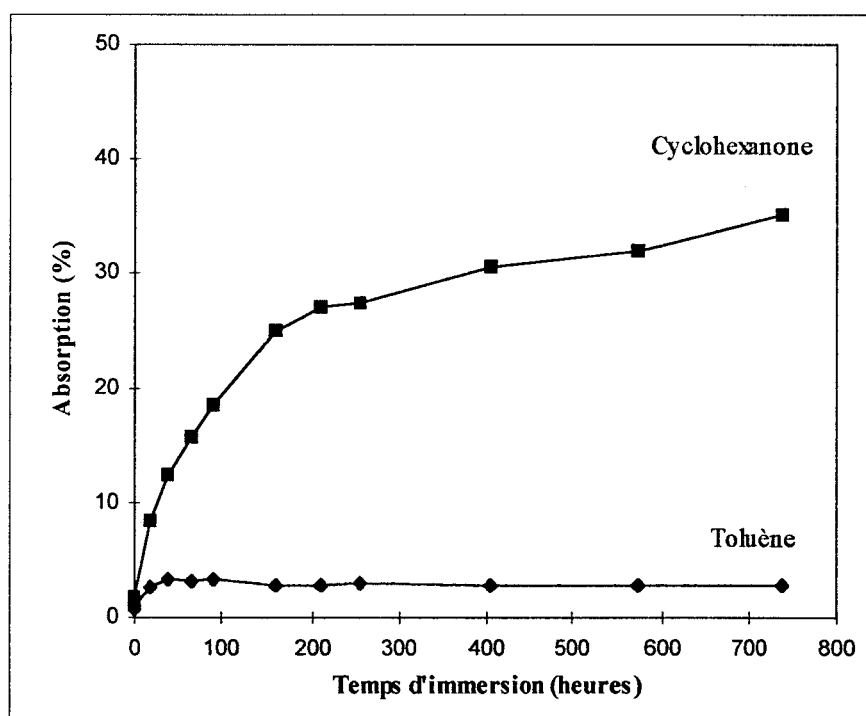
Graph 2 : Stabilité à la soude de films polyuréthannes à base de deux prépolymères (% NCO différents) et formés de (TDI / TMP / PPG) dans une solution de NaOH à 0.1 N à 21 °C.

Leur résistance chimique n'est plus à démontrer et au maximum une augmentation de masse de 3% a été enregistrée. Pourtant, les deux films élaborés à partir du prépolymère à 2 eq NCO / kg changent d'aspect et se dégradent extérieurement (perte de transparence et ramollissement). Les mêmes résultats ont été obtenus dans l'eau et l'acide chlorhydrique.

Films		Stabilité (30 jours)		
Solvant	TMP / PPG	H ₂ O	NaOH (0,1 N)	HCl (1,2 M)
Toluène	95 / 5	inchangé *	très légèrement trouble	inchangé
Cyclohexanone	95 / 5	jaune opaque, mou, extensible	blanc complètement opaque, mou	inchangé

* pas de changement d'aspect du film

Tableau X : Influence du solvant d'élaboration.



L'absorption est définie par : $(m-m_0)/m_0$ en %.

Graphe 3 : Stabilité à la soude de films polyuréthanes de même composition (TDI / TMP / PPG) mais élaborés dans des solvants différents dans une solution de NaOH à 0.1 N à 21 °C.

L'utilisation de la cyclohexanone est à proscrire : la soude (comme l'eau) attaque le film et le détruit.

III. 2.2. Discussion.

Les polyuréthanes élaborés à base de polyéthers s'avèrent résistants d'un point de vue chimique [55], et possèdent une très bonne tenue à la soude (pH 13) ce qui laisse supposer que leur contact avec du béton n'engendrera pas leur dégradation chimique.

Film	Apparence	Résistance Acidité	Résistance basicité	Dureté
1	o	o	o	o
2	o	o	o	o
3	o	o	o	o
4	o	o	x	o
5	o	o	x	x
6	o	o	o	o
7	o	-	-	x
8	o	-	-	x
9	x	-	-	x
10	o	-	-	o
11	o	o	o	x
12	o	-	-	x
13	o	-	-	x
14	x	-	-	x
15	o	o	x	x
16	x	-	-	-
17	x	-	-	-
18	x	-	-	-
19	x	-	-	-

o accepté x rejeté - non mesuré

Tableau XI : Bilan des propriétés des films obtenus.

Selon les formulations, des tendances peuvent être mises en évidence :

- d'après les tableaux (VIII et IX) et les graphes (1 et 2), plus la proportion de triol baisse, plus la tenue aux agents chimiques diminuent ; la densité de réticulation étant moindre, l'eau (soude) a plus de facilité à pénétrer dans le réseau et à établir des interactions à l'intérieur même de l'édifice. Le prépolymère à 2 eq NCO / kg possèdent 2 fois plus de longues chaînes que son homologue à 4 eq NCO / kg ce qui explique sa moins bonne stabilité,
- d'après le tableau (X) et graphe (3), le solvant d'élaboration a une grande influence sur les propriétés du film. En effet, les films PU dans la cyclohexanone

seule s'avèrent instables à la soude, donc ne peuvent convenir. Cependant, il se pourrait que la cyclohexanone ne se soit pas entièrement évaporée du film. Aussi, ces derniers ont été placés dans une étuve à 80 °C pendant plusieurs jours puis le même test a été renouvelé. Les résultats ont été identiques. Ainsi, il semblerait que le toluène ait plus de facilité à quitter le film PU que la cyclohexanone (point d'ébullition différents, respectivement 110 °C et 155 °C). Par ailleurs, ils possèdent des propriétés physiques différentes : le toluène doit être considéré comme un diluant, la cyclohexanone comme un solvant capable d'établir des interactions avec les liaisons uréthanes (entre autres), d'où son affinité pour le réseau.

III. 3. Problèmes majeurs et conclusion sur cette étude.

Des réserves sont à émettre quant à ces premiers résultats. En effet, le TMP est difficilement soluble dans le toluène comme dans la cyclohexanone ou le THF. Un broyage en fines particules ne donne pas de meilleurs résultats si bien qu'il est en réalité difficile de connaître la quantité véritable de TMP dans le polymère final, une partie de ce dernier restant dans le pot de préparation du mélange avant enduction.

D'autre part, un problème de toxicité se pose au niveau des prépolymères synthétisés. En effet, un dosage HPLC (méthode décrite en annexe VI) montre que le taux de monomère volatil résiduel libre (TDI) est de 36 % pour le prépolymère à 4 eq NCO/kg, ce qui est largement au dessus des CMA. Ce taux si élevé provient de la formulation même, dans laquelle le rapport (NCO/OH) $\gg \gg 2$, c'est à dire du choix des proportions des différents réactifs.

Pour remédier à ces problèmes :

- de solubilité du TMP, nous incorporerons désormais ce composant au prépolymère,
- de toxicité, nous établirons des formulations telles que la quantité de monomère diisocyanate soit nulle ou minimale.

IV. EVOLUTION DES FORMULATIONS ET SYNTHÈSE DU FILM.

Nous avons décidé de conserver la formulation de base (TDI / PPG) à 4 eq NCO / kg pour le prépolymère auquel sera ajouté du TMP en proportions diverses.

Le partenaire hydroxylé ne pouvant quant à lui plus être à base de TMP, nous avons choisi un composé liquide à température ambiante présentant les propriétés d'allongeurs de chaîne et d'agent réticulant : le Desmophen 550 U (adduit du méthylolpropane et d'oxyde de propylène). Celui-ci nous permet d'introduire des noeuds de réticulation chimique et de former un réseau qui devrait être relativement serré. Cependant, la morphologie du polyuréthane final se trouve modifiée par rapport aux formulations des essais préliminaires. Il se pourrait donc que les propriétés du réseau moléculaire soient affectés, ce qu'il nous faudra vérifier.

IV. 1. Réduction de la toxicité du prépolymère.

Diverses formulations de prépolymères ont dans un premier temps été élaborés à partir de (TDI /PPG4000) et de TMP en quantité variable, afin d'obtenir des prépolymères contenant 12 %, 8.5 %, 7.5 % et 5% de NCO libres / kg (Cf. mode opératoire en annexe III). Cependant, un taux de 5 % est trop faible, puisqu'il y a formation dans le milieu réactionnel d'une masse solide attribuée à des chaînes de polymères bloquées ($NCO/OH < 1$). Notons qu'il est absolument nécessaire de travailler en présence de diluant ; notre choix s'est porté sur le toluène, si l'on veut obtenir un produit manipulable de faible viscosité.

Pour s'affranchir des problèmes de toxicité, il est nécessaire d'établir des formulations telles que la quantité de monomère diisocyanate libre soit minimale voire nulle. Pour cela, il faut éviter la formation d'oligomères à haut poids moléculaires, responsables d'ailleurs de l'augmentation de viscosité du prépolymère, et choisir des proportions stoechiométriques des réactifs convenables.

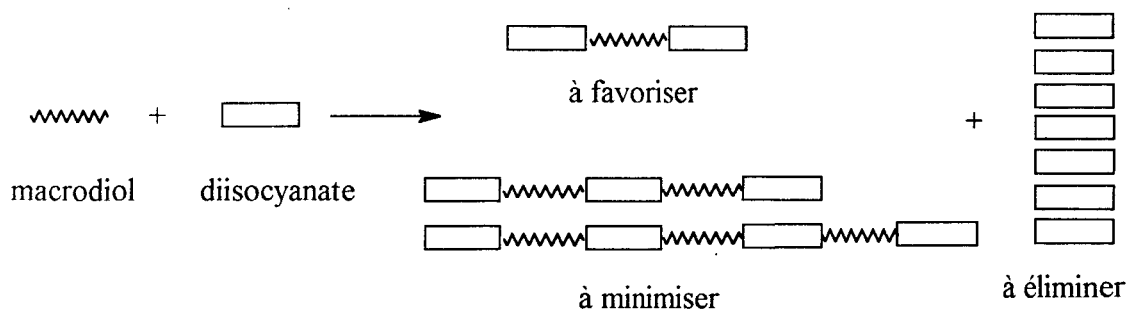
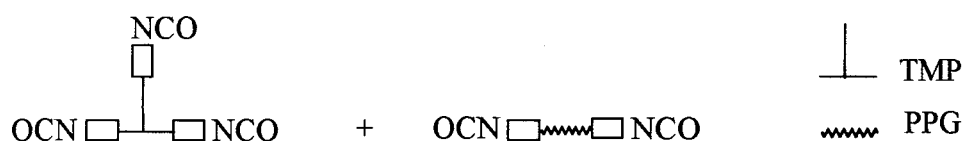


Figure 13 : Schéma de principe de la synthèse de prépolymères.

Dès lors, les réactifs seront introduits en proportions telles que $NCO/OH = 2$ dans le cas d'un diol et $NCO/OH = 3$ dans les cas d'un triol afin d'obtenir un prépolymère bien défini, majoritairement composé d'oligomères du type :



Ceci reste cependant conditionné par le mode opératoire, en particulier par l'ordre et la vitesse d'addition des réactifs et surtout par la température de réaction [56]. De cette manière, si la réaction se déroule correctement, la quantité de monomère diisocyanate libre dans le prépolymère devrait être minimisée.

Soulignons que durant ces cinq dernières années, de nouvelles méthodes industrielles de synthèse [57, 58] permettant de baisser le taux résiduel de TDI libre à moins de 0.1 % et d'obtenir à plus de 95 % des oligomères du type diol-TDI-diols sont apparues. Le procédé consiste à mélanger les réactifs dans les proportions telles que le ratio NCO/OH soit de 10:1. L'excès de diisocyanate est ensuite distillé sous pression réduite [31].

L'avantage de cette technique de fabrication, outre le respect des lois concernant l'émission de VOC, est d'obtenir des prépolymères à viscosité réduite (baisse de la quantité de diluant à utiliser).

Au stade laboratoire, nous n'avons pas utilisé ces méthodes.

IV. 2. Mise en place de nouvelles formulations.

La synthèse de nouveaux prépolymères reste basée sur la formulation initiale (TDI/PPG) à 4 eq NCO/kg à laquelle est ajoutée la quantité de TMP nécessaire à l'obtention d'un produit bien défini diisocyanate-polyol 2:1.

Nous utiliserons divers PPG : 425, 1200, 2000, 3000, 4000. La préparation des prépolymères a nécessité l'emploi d'un catalyseur, à savoir le DBTDL à raison de 0.5 % en poids des réactifs, afin d'initier la réaction et augmenter la réactivité des polyétherpolyols très peu réactifs, vue leur forte masse moléculaire. Par ailleurs, nous avons utilisé le toluène comme diluant.

Prépolymère (TDI/PPG/TMP)										
n °	TDI	425	1200	2000	3000	4000	Eq*	TMP	Eq*	% dans Toluène
1	69	24	-	-	-	-	4	7	2.97	77
2	71.6	-	13.5	-	-	-	4	14.9	2.34	70
3	72.6	-	-	9.4	-	-	4	18	2.14	63
4	73.2	-	-	-	6.8	-	4	20	2.06	61
5	74.1	-	-	-	-	5.4	4	20.5	2.04	56

Les proportions sont données en % moles

* équivalent de NCO/kg, calculé sur l'extrait sec

Tableau XII : Les différentes formulations.

Avant la formation de films, il nous faut évaluer la toxicité des prépolymères synthétisés.

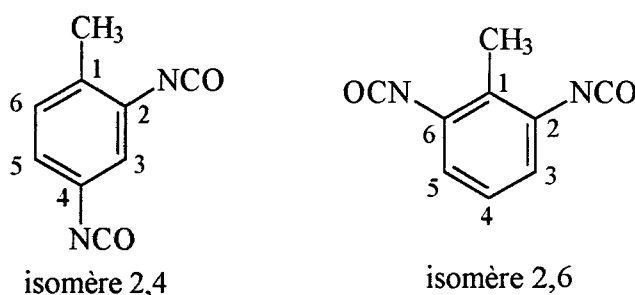
Plusieurs méthodes sont envisageables. Neubauer et coll. [59] proposent une méthode de dosage du TDI libre dans les adduits du type [TDI/TMP] par chromatographie gazeuse. L'utilisation de l'infrarouge est aussi possible. Nous avons cependant préféré utiliser l'HPLC et mis au point une méthode nous permettant de déterminer le taux de diisocyanate résiduel (Cf. Annexe VI).

n° prépolymère	% NCO libre théorique	% NCO libre dosé*	Dosage HPLC TDI libre	
			% TDI 2,4	% TDI 2,6
1	12.1	11.5	0.2	4.6
2	9.8	9.1	0.2	4.5
3	9	8.5	0.3	4.6
4	8.6	8.3	0.3	4.5
5	8.5	7.5	0.3	4.5

* mode opératoire en annexe VII [60, 61, 62].

Tableau XIII : Analyse des prépolymères.

D'après le tableau XIII, il reste globalement moins de 5 % de monomère libre dans le prépolymère ; la majorité étant composé de TDI 2,6. Ceci s'explique par la différence de réactivité du TDI 2,6 par rapport au TDI 2,4 :



Le groupement NCO en para (position 4) est à 25 °C huit fois plus réactif que celui en ortho. A 100°C, le facteur n'est plus que de deux, la position 4 restant cependant le site d'attaque privilégié.

	29 °C	49 °C	72 °C	100 °C
2-NCO	$5.7 \cdot 10^{-6}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$7.2 \cdot 10^{-5}$	$3.2 \cdot 10^{-4}$
4-NCO	$4.5 \cdot 10^{-6}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$3.4 \cdot 10^{-4}$	$8.5 \cdot 10^{-4}$

Tableau XIV : Comparaison des différentes vitesses du TDI à différentes températures [4].

Dans le TDI 2,6, le méthyle en ortho exerce en fait un effet stérique défavorable à l'attaque des groupes NCO. Soulignons que Bailey et coll. 1956 [63] ont aussi montré que plus la réaction avance, plus la réactivité du TDI 2,6 diminue à cause du remplacement d'un des groupes NCO par un groupement uréthane (groupement activant).

Une fois leur toxicité évaluée, les prépolymères ont été couplés à deux agents réticulants différents, le desmophen 550 U et le glycérol, et ceci dans le but de faire varier le pourcentage de segments durs présents dans le réseau.

Tous les films obtenus sont des revêtements homogènes et transparents. A part les films 5A et 5E, à base de PPG 4000, jaunes, tous les autres sont incolores.

n °	Prépolymère (TDI / PPG / TMP)									Film	
	TDI	425	1200	2000	3000	4000	Eq	TMP	Eq	Des ^a	Segment dur ^b
1A	56	19.6	-	-	-	-	4	5.7	2.97	18.7	38.7
2A	57.8	-	10.9	-	-	-	4	12	2.34	19.3	35
3A	58.5	-	-	7.6	-	-	4	14.4	2.14	19.5	33.5
4A	58.9	-	-	-	5.5	-	4	15.9	2.06	19.7	33
5A	59.1	-	-	-	-	4.3	4	16.4	2.04	20.2	32.3

Les proportions sont données en % moles

a = Desmophen 550 U

b = % en poids calculé en considérant (TDI/TMP) comme segment dur.

Tableau XV : Les différentes formulations à base de desmophen 550 U.

n °	Prépolymère (TDI / PPG / TMP)									Film	
	TDI	425	1200	2000	3000	4000	Eq	TMP	Eq	Gly ^a	Segment dur ^b
1E	56	19.6	-	-	-	-	4	5.7	2.97	18.7	59.5
2E	57.8	-	10.9	-	-	-	4	12	2.34	19.3	50.7
3E	58.5	-	-	7.6	-	-	4	14.4	2.14	19.5	47.8
4E	58.9	-	-	-	5.5	-	4	15.9	2.06	19.7	46.3
5E	59.1	-	-	-	-	4.3	4	16.4	2.04	20.2	45.5

Les proportions sont données en % moles

a = Glycérol

b = % en poids calculé en considérant (TDI/TMP/Glycérol) comme segment dur

Tableau XVI : Les différentes formulations à base de glycérol.

IV. 3. Propriétés des films.

Les films synthétisés ont subi un certain nombre de tests qui nous ont permis d'évaluer leurs propriétés aussi bien sur le plan chimique que mécanique.

IV. 3.1. Tests chimiques.

Les films ont subi des tests chimiques de stabilité à l'eau, à la soude, à l'acide chlorhydrique et à divers solvants dans les mêmes conditions opératoires que précédemment (Cf. III.2.1). Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

n° films	Stabilité			
	H ₂ O	NaOH (10 %)	HCl (10 %)	CH ₂ Cl ₂ / Acétone
1	inchangé *	inchangé	inchangé	altération
2	inchangé	inchangé	inchangé	altération
3	inchangé	inchangé	inchangé	altération
4	inchangé	inchangé	inchangé	altération
5	inchangé	inchangé	inchangé	altération

* pas de changement d'aspect du film après plus de 200 heures.

Tableau XVII : Résistance aux agressions chimiques des films synthétisés.

La densité forte des réseaux en fonctions uréthannes fait que les revêtements obtenus résistent très bien aux agressions chimiques et à l'eau. Les ponts éthers s'avèrent comme attendu, résistants aux acides et aux bases. Par contre, l'action des solvants provoque dans tous les cas un gonflement puis une dissolution progressive des films ; les modifications observées étant bien évidemment irréversibles.

A la vue de ces résultats, les performances mécaniques des films ne devraient pas être modifiées par le béton. Par contre, tout contact avec certains solvants est à proscrire.

IV. 3.2. Propriétés mécaniques.

L'évaluation des propriétés mécaniques des films est indispensable vu l'usage industriel prévu. Même si au stade laboratoire, il est difficile de simuler toutes les rudesses auxquelles sera soumis le revêtement en conditions réelles d'utilisation, un certain nombre de tests sont réalisables, fournissant des renseignements sur certaines de ses propriétés.

→ Dureté.

Cette propriété représentant la résistance à la pénétration du matériau, il paraît intéressant de l'évaluer.

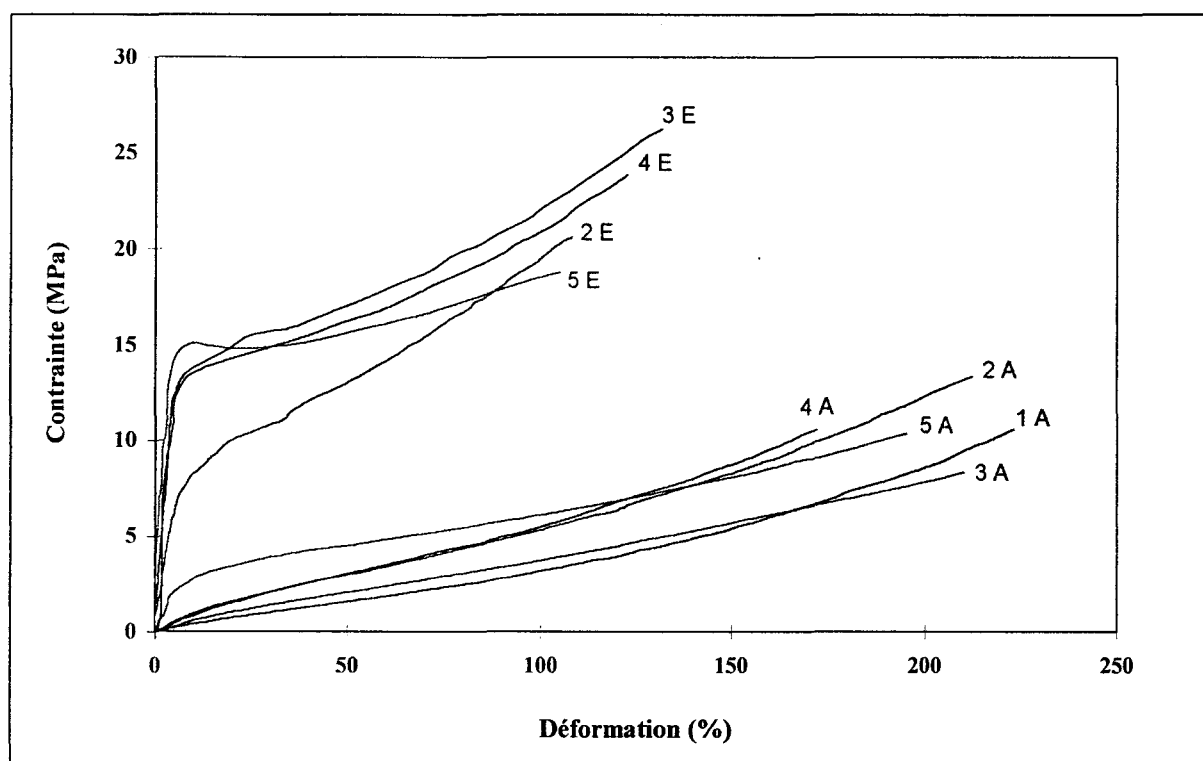
La dureté de nos résines est relativement faible, elle s'échelonne de 35 à 45 Shore D.

Les résultats montrent que l'on peut adapter la dureté aux conditions d'usage, en particulier en variant le taux de réticulation, la longueur des chaînes du triol, la masse moléculaire du polyol et le rapport segments durs / segments souples...

Soulignons que cette mesure de dureté ne donne aucun renseignement sur ce que sera la résistance des revêtements à l'abrasion par frottement ou par choc.

→ Essais de traction.

Ces tests permettent d'avoir accès à des données sur le comportement en tension des films. Ils ont été réalisés sur des films d'épaisseur $800 \pm 100 \mu\text{m}$.



Graph 4 : *Courbes contrainte-déformation nominales pour les films 1A à 5A et 1E à 5E.*

Selon l'agent réticulant utilisé, à savoir un triol court ou long, les films auront respectivement un comportement proche d'un matériau caoutchoutique ou thermoplastique. L'utilisation de PPG de masses moléculaires diverses permet de jouer sur l'extensibilité (Cf. Etude sur les relations Structure - Propriétés, 4ème Partie).

En considérant les courbes effort - allongement de ces films, il a été possible d'orienter notre recherche et d'établir une formulation répondant aux critères du cahier des charges.

IV. 4. Etude catalytique et exothermicité de la réaction.

Jusqu'à présent, nous n'avons pas utilisé de catalyseur lors du couplage ultime entre le prépolymère et le partenaire hydroxylé.

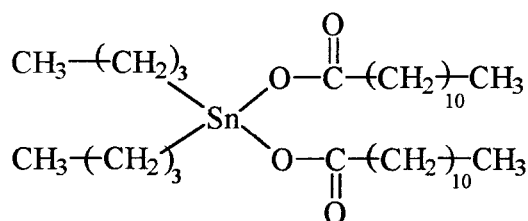
Par exemple, pour le système X, couplage entre un prépolymère (à base de PPG / TMP) et d'un polypropylènetriol (PPT de masse moyenne 450 g / mol), le temps de gel est de 1 h 45 à 21 °C, ce qui est relativement lent.

→ Etude catalytique.

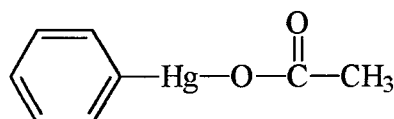
Un catalyseur doit être choisi de telle manière que la durée de vie en pot « pot-life » des réactifs soit la plus longue possible, tout en assurant une vitesse de durcissement du film final la plus rapide possible.

Dans le but de diminuer le temps de prise, nous avons étudié le système X en présence de deux catalyseurs différents, mis en différentes proportions :

DBTDL



Acétate de phénylmercure



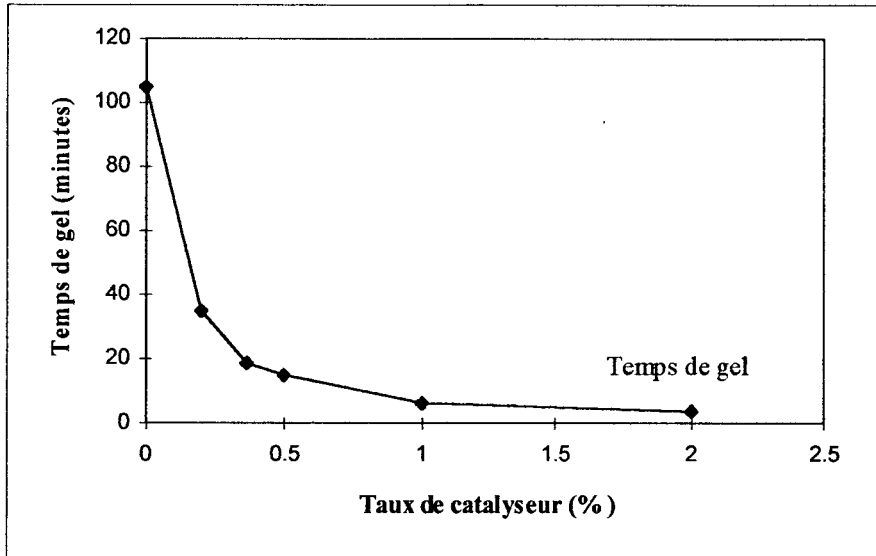
Les mesures du temps de gel sont réalisées à température ambiante (21 °C) sur des éprouvettes faites à partir de 25 grammes de réactifs.

	0 %	0.2 %	0.35 %	0.5 %	1 %	2 %
DBTDL	1 h 45	----	----	50 min	42 min	30 min
Acétate de phénylmercure	1 h 45	35 min	19 min	15 min	6 min 30	4 min

Les pourcentages sont calculés sur l'extrait sec (% massique).

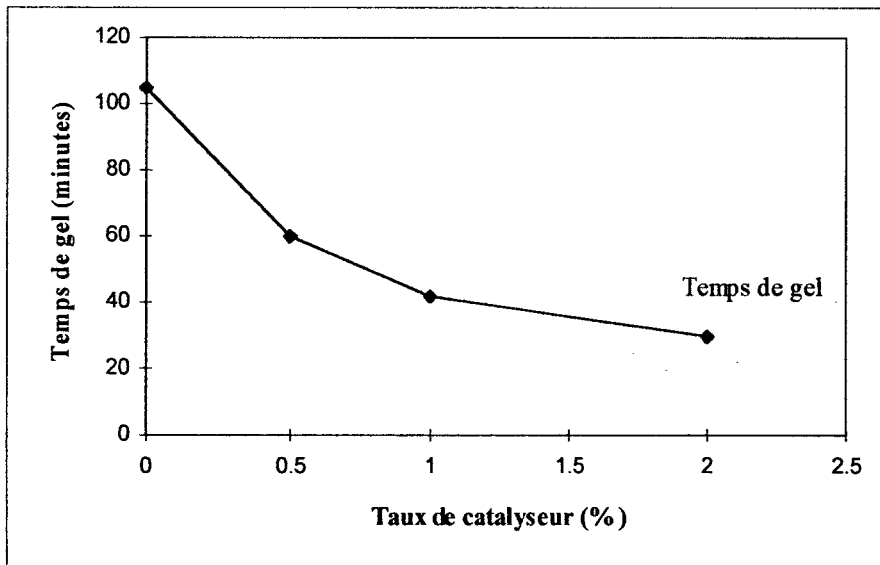
Tableau XVIII : Influence du taux de catalyseur sur le temps de gel.

L'acétate de phénylmercure s'avère être un catalyseur très performant et permet d'avoir des temps de gel beaucoup plus courts que ceux obtenus avec le DBTDL, qui donne des résultats beaucoup moins satisfaisants.



Graph 5 : *Influence du taux d'acétate de phénylmercure sur le temps de gel.*

De faibles quantité d'acétate de phénylmercure suffisent à diminuer considérablement le temps de gel du mélange. Avec 0.2 %, le temps est déjà divisé par trois.



Graph 6 : *Influence du taux de DBTDL sur le temps de gel.*

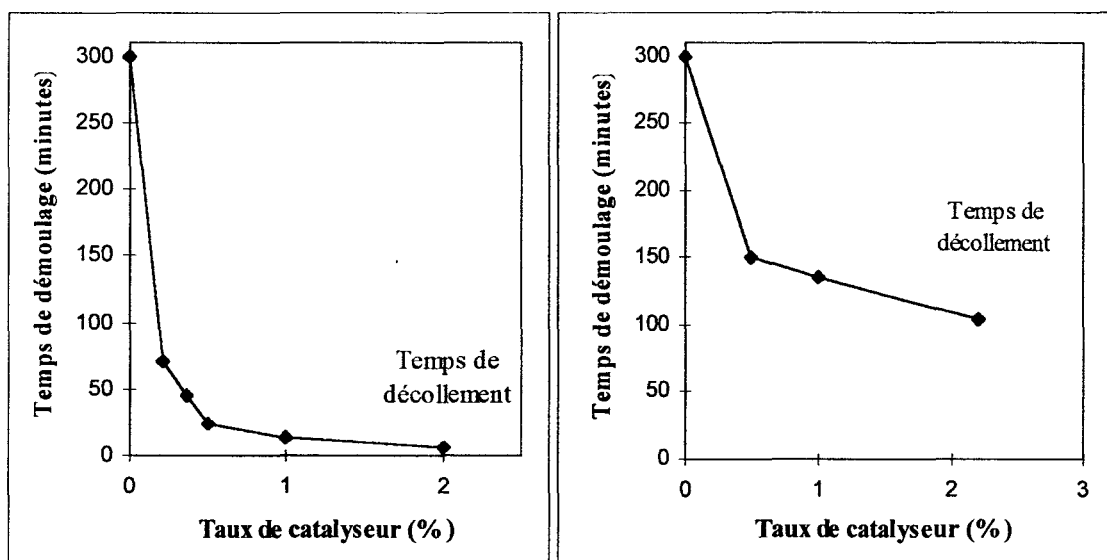
Il faut aller jusqu'à 2% de catalyseur pour atteindre le même temps de gel que celui obtenu avec 0.2% d'acétate de phénylmercure.

	0 %	0.2 %	0.35 %	0.5 %	1 %	2 %
DBTDL	5 h 00	----	----	2 h 30	2 h 15	1 h 45
Acétate de phénylmercure	5 h 00	1 h 10	55 min	24 min	14 min	6 min

Les pourcentages sont calculés par rapport au poids total des réactifs sans solvant.

Tableau XIX : *Influence du taux de catalyseur sur le temps de décollement de l'éprouvette.*

Les mêmes constatations peuvent être faites au niveau de l'évolution du temps de décollement.

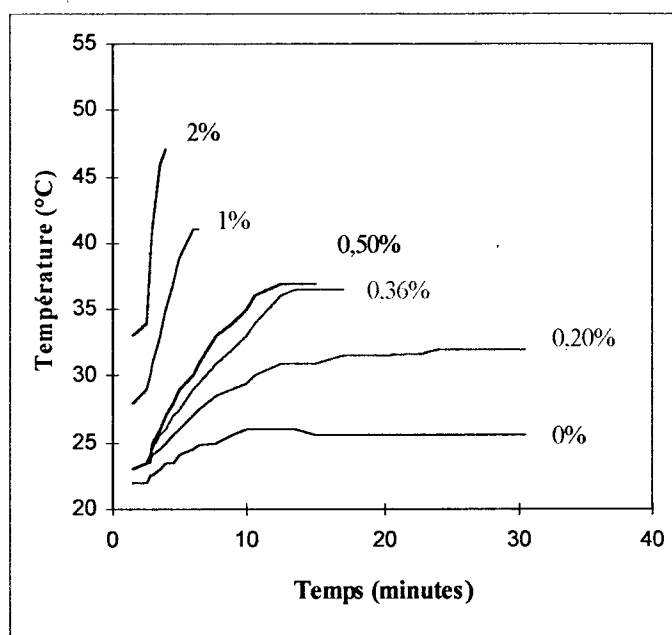


Graph 7 : *Influence du taux d'acétate de phénylmercure et de DBTDL sur le temps de décollement.*

→ **Exothermicité de la réaction.**

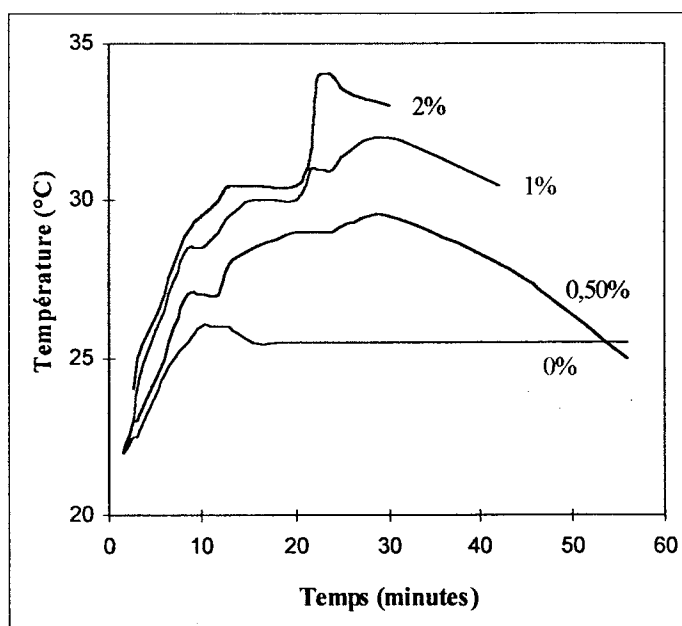
Le catalyseur possède également une influence plus ou moins marquée sur la température d'échauffement de la réaction.

Les deux parties, prépolymère en phase solvant et PPT (catalyseur incorporé), représentant un poids total de 25 grammes, sont mélangées sous pression réduite pendant exactement une minute (dégazage). Le mélange est ensuite versé dans un pot, dans lequel on immerge immédiatement un thermomètre.



La prise de température est stoppée au temps de gel.

Graph 8 : Influence du taux d'acétate de phénylmercure sur l'exothermicité de la réaction.



La prise de température est stoppée au temps de gel.

Graph 9 : Influence du taux de DBTDL sur l'exothermicité de la réaction.

Plus le taux de catalyseur est élevé, plus l'échauffement est important et plus la cinétique de polymérisation est accélérée. Globalement, les courbes ont toute la même allure et deux périodes peuvent être observées :

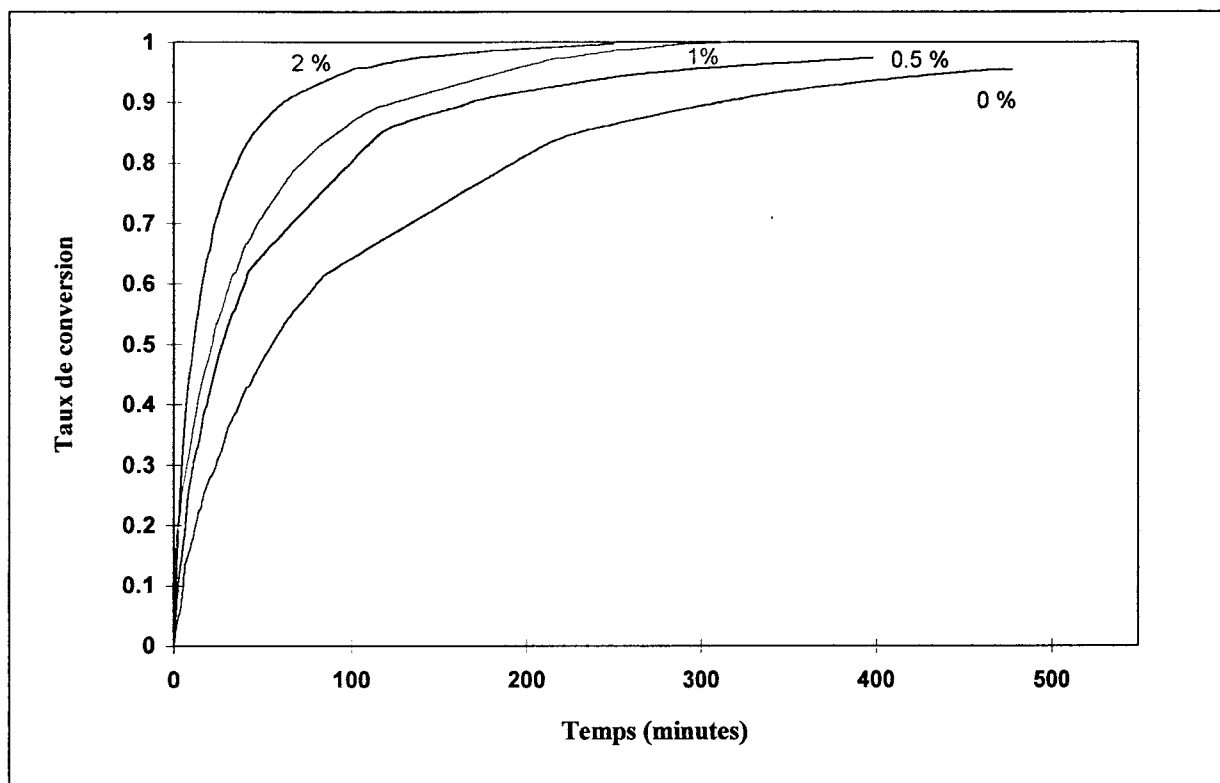
- une période de « mise en régime » (amorçage) où la température du milieu augmente rapidement : polymérisation rapide, taux de conversion important et augmentation progressive de la viscosité
- une période de séchage où la température se stabilise à une valeur d'équilibre (palier fortement marqué Cf. courbes 1 et 2). La polymérisation est fortement ralentie due à une mobilité réduite des réactifs en raison d'une viscosité du milieu devenue trop importante.

Afin de mieux visualiser la réaction de polymérisation de notre polyuréthane à base de solvants organiques, en fonction de la quantité de catalyseur introduite, nous avons suivi la cinétique de polymérisation par infrarouge. Nous avons uniquement travaillé avec l'acétate de phénylmercure, catalyseur le plus efficace.

Le taux de conversion du réactif i , x_i est déterminé en mesurant l'aire du pic de la bande caractéristique ($\nu_{as} = 2300-2250 \text{ cm}^{-1}$) au temps $t = 0$ et au temps t , notées respectivement $A_{i,0}$ et $A_{i,t}$, et à l'aide de l'équation :

$$x_i = 1 - \frac{A_{i,t}}{A_{i,0}}$$

Les résultats expérimentaux (Cf. graphe 10) montrent que le phénomène de polymérisation, caractérisé par le degré de conversion x , est comme attendu très influencé par la quantité de catalyseur utilisé. On constate que l'on atteint le taux de conversion maximal de l'isocyanate beaucoup plus rapidement pour des quantités de catalyseur plus élevées.



Graph 10 : *Cinétique de polymérisation d'une peinture polyuréthane en fonction du taux d'acétate de phénylmercure.*

La limite de conversion est probablement due à l'emprisonnement des sites réactifs au sein du polyuréthane, lorsque le film devient rigide du fait de la réticulation (perte de mobilité).

→ **Toxicité.**

Nous avons pu vérifier expérimentalement l'efficacité supérieure du composé à base de mercure par rapport à celui à base d'étain sur la cinétique de polymérisation de notre polyuréthane.

Il nous paraît dès lors indispensable de présenter et de comparer leur profil toxicologique.

Nous considérerons ici qu'un seul critère représentatif de la toxicité, à savoir les doses létales (orales, dermiques, etc.) notées LD50.

	Oral LD50 Rat (mg/Kg)	Limite d'exposition permissible (PEL)	Valeur de seuil limite (TLV)
Acétate de phénylmercure	22	0.1 mg/m ³	0.1 mg/m ³
DBTDL	175	0.1 mg/m ³	0.1 mg/m ³

Tableau XX : *Données toxicologiques concernant les deux catalyseurs [64].*

D'après le tableau XX, le DBTDL possède un meilleur profil de toxicité que l'acétate de phénylmercure.

Si l'on reprend les résultats précédents, 0.2 % d'acétate de phénylmercure ou 2% de DBTDL permet d'obtenir le même temps de gel. L'efficacité du catalyseur à base de mercure donc son utilisation en très faible quantité permet de palier en partie à son problème de toxicité, puisque 0.2 % de ce catalyseur n'atteint pas la toxicité des 2% de DBTDL.

V. MISE EN OEUVRE.

Une mise en oeuvre par projection (Cf. Annexe VIII) ne peut être effectuée qu'avec une fluidité minimale du polymère. L'utilisation de diluants s'est avéré indispensable, ces derniers s'éliminant par évaporation pendant le séchage.

V. 1. Essais préliminaires.

Ils ont été réalisés sur le système X, produit ne contenant que du toluène.

- L'utilisation d'un pistolet à petite buse (0.5 mm), sous pression de 3 bars environ, a permis d'obtenir des films d'une épaisseur variant de 5 à 15 μm , ce qui est insuffisant pour résister à la rayure. Aucun défaut de surface n'a été observé.
- L'utilisation d'un pistolet à buse plus grosse (2.5 mm) sous pression de 2 à 3 bars environ permet d'augmenter l'épaisseur jusqu'à 100 - 200 μm .

Toutefois des problèmes majeurs se sont posés au fur et à mesure de la projection :

- surface mouchetée blanche, aspect mousse (nuageage)
- défauts de surface tels que les cratères, piqûres, démouillage...

L'aspect « mousse » du film laisse penser à la formation d'urées, confirmée par l'analyse IR/ATR. Par conséquent il y a eu réaction du produit avec de l'eau et dégagement de CO_2 , entraînant l'inévitable formation d'urée. Il en résulte que le film obtenu est un matériau non homogène possédant des caractéristiques totalement différentes de celles voulues.

Les causes probables provoquant une modification structurale du produit sont que les particules pulvérisées sont si fines en sortie de buse qu'elles réagissent avec l'humidité de l'air ambiant ou avec l'eau éventuellement présente sur la surface du substrat.

Une étude approfondie sur le solvant à utiliser s'impose donc.

V. 2. Influence du solvant : étude du temps de séchage.

Jusqu'à présent, le toluène était incorporé seul dans le mélange. Or, de nombreux solvants sont utilisés dans le domaine de la peinture au niveau industriel et souvent, il est préférable d'utiliser un mélange de solvants (dosé convenablement) plutôt qu'un seul.

→ Les solvants industriels.

Parmi les plus courants et les plus utilisés dans le domaine de la peinture, on trouve :

- les aromatiques tels que le toluène, le xylène,
- les cétones comme la butan-2-one (MEK), l'heptan-2-one (MAK), la méthylisobutylcétone (MIBK), la diisobutylcétone, la cyclohexanone,
- le mélange naphta (dénomination industrielle),
- les esters tels que l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, l'éthoxyéthyle acétate,
- les glycols comme le butylglycol,
- l'orthoformiate d'éthyle (dans les réactifs).

Tous ces solvants possèdent des propriétés différentes, qu'il convient de connaître pour effectuer un mélange approprié.

Certains solvants ont en effet la capacité de diffuser plus facilement à travers le film et de s'évaporer plus rapidement. Selon leur structure chimique et leurs propriétés, on peut distinguer [65] :

- les solvants actifs, dits « vrais » dont la fonction primaire est de dissoudre les constituants du vernis, d'assurer une compatibilité du système lors du séchage et de conduire aux propriétés recherchées du film. Ils possèdent un très grand pouvoir solvant, ce sont les cétones, esters, glycols-éthers,
- les solvants latents, qui sont des « non solvants » quand utilisés seuls, mais combinés à des solvants actifs, conduisent à un effet synergique. Ce sont les alcools,
- les diluants, qui mélangés aux autres solvants permettent de réduire la viscosité de la peinture ainsi que le coût. Ce sont tous les solvants hydrocarbonés.

Dans toute formulation, il faut considérer les vitesses d'évaporation progressive des solvants et diluants. Un rapport élevé entre solvants / diluants doit toujours être maintenu pour préserver l'intégrité du film.

Par ailleurs, le solvant de « queue » (dernier solvant à s'évaporer) est toujours un solvant vrai pour éviter tout problème de rejet de la part de la résine (incompatibilité avec le solvant) qui engendrerait une perte de brillance, des défauts (porosités)...

→ Choix du mélange de solvants.

Pour éviter les défauts de surface (Cf. Annexe VIII) lors de la pulvérisation, l'utilisation d'un mélange de solvants, dosés de telle manière à obtenir une courbe d'évaporation progressive, est indispensable. En effet, il faut savoir que lorsque la viscosité de la peinture augmente, l'effet « peau d'orange » provoqué par l'évaporation des solvants s'intensifie. Une évaporation trop rapide et brutale ne permettra donc jamais d'obtenir un film tendu.

Notre choix s'est porté sur divers solvants :

Solvant	T°ébullition [en °C]	Solubilité H ₂ O dans solvant [% massique à 20°C]	Vitesse d'évaporation relative*
Acétate d'éthyle	77	3.3	410
Méthyléthylcétone (MEK)	80	x	x
Toluène	107 - 112	< 0.01	x
Méthylisobutylcétone (MIBK)	114 - 117	1.9	165
Acétate de butyle	127	x	100
xylène	143 - 145	< 0.01	70
éthoxyéthyl acétate	156	6.8	21
diisobutylcétone	168	x	x

* vitesse d'évaporation d'un solvant pur par rapport au n-Butyl acétate = 100.

x non donnée.

Tableau XXI : Propriétés des solvants [65].

Divers mélanges ont été testés et les principaux sont résumés ci-dessous :

Polymère	Toluène	Acétate d'éthyle	MIBK	Acétate de butyle	Diisobutylcétone
65	35	x	x	x	x
70	30	x	x	x	x
61	19.5	19.5	x	x	x
70	15	15	x	x	x
60.6	11.25	x	8.4	14	5.6
60.6	11.25	x	5.6	16.9	5.6
60.6	5.25	x	10.25	17	6.8
66.8	16.5	x	5	8.3	3.3
71.5	6.12	x	7	11.7	4.6

Tableau XXII : Composition en %.

L'utilisation d'un solvant à haute température d'ébullition de fraction de queue permet d'améliorer le nivellement et favorise l'étalement du film. C'est pourquoi nous avons utilisé la diisobutylcétone à raison de 4 à 6 % pour obtenir un film tendu.

Par la même occasion, son utilisation évite les éruptions de solvants lors d'une éventuelle cuisson au four (pour achever le séchage et la réticulation) grâce à son évaporation lente.

→ Temps de séchage.

Le temps de séchage dépend de plusieurs facteurs [66] :

- de la composition même de la résine (formulation),
- de la température,
- du type de support,
- de l'humidité relative de l'air au dessus du film [67],
- de l'épaisseur du film.

Nous pouvons déjà donner quelques résultats typiques tels que :

- la polymérisation est d'autant plus rapide que la température ambiante est élevée,
- l'évaporation des solvants est très influencée par la nature de la résine et du durcisseur. Dès que la formation du film de peinture commence, la perte en solvants est gouvernée par la diffusion à travers le réseau de la résine,
- le phénomène de bullage est plus important sur un support poreux que sur une tôle lisse. En effet, les bulles sont dues soit à l'emprisonnement d'air contenu dans les porosités, soit à des solvants qui se logent dans les pores du support au départ puis explosent en surface (cratères) ou sont piégés dans le film de peinture (bulles) lors du séchage.

Nous nous sommes attachés à étudier le temps de séchage en fonction de la formulation c'est à dire :

- quantité de solvants,
- taux de catalyseur.

La formulation donnant les meilleurs résultats (aspect du film correct, exempt de défaut) en projection contient 40 % de solvants avec un temps de séchage de 3 à 4 heures à l'air. Soulignons que ce temps correspond plus à un temps de « sec au toucher » car en théorie, il faut compter beaucoup plus pour achever la polymérisation dans la masse.

D'ailleurs, S. J. Storfer et coll. [65], s'appuyant sur les travaux d'Hansen reportent qu'à ce stade une peinture contient encore de 10 à 20 % de la quantité de solvants initiale. L'évaporation complète (ou quasi) s'effectue alors par diffusion très lente au travers de la matrice polymérique.

Il est bien entendu possible cependant de diminuer ce temps « de sec au toucher » en ajoutant du catalyseur. Nous avons travaillé avec l'acétate de phénylmercure (Cf. Etude préliminaire concernant son efficacité) et les résultats obtenus ont montré que :

- un taux trop fort de catalyseur (0.75% sur extrait sec) ne permet pas de projeter la peinture avant sa gélification (pistolet à un réservoir),
- une valeur moyenne de 0.5 %, même si elle permet d'avoir un temps de gel acceptable donc de projeter, entraîne l'apparition de nombreux défauts de surface et

en particulier de bulles en fin de séchage : le fait de catalyser la réaction entraîne une réticulation plus rapide de la peinture. Le phénomène de « bullage » observé est dû au piégeage des solvants ou de l'air dans le réseau macromoléculaire formé. En effet la peinture étant sèche en surface, les solvants et l'air s'échappent difficilement,

- une valeur de 0.2 % permet d'abaisser le temps de séchage à 2 heures.

Quatrième Partie :

RELATIONS

STRUCTURE - PROPRIETES.

PARTIE IV.

RELATIONS STRUCTURE - PROPRIETES.

I. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES.....	95
I.1. Propriétés mécaniques.....	95
I.2. Morphologie et cristallinité des polyuréthannes.....	96
I.3. Présentation de l'étude.....	97
II. PROPRIETES MECANIKES DES RESEAUX.....	98
II.1. Influence de l'agent réticulant.....	98
II.2. Influence du macrodiol.....	107
II.3. Influence du diisocyanate.....	110
II.4. Conclusions.....	113
III. ETUDE DE LA STRUCTURE ET DES PROPRIETES PHYSIQUES DES RESEAUX POLYURETHANNES.....	114
III.1. Résultats expérimentaux.....	114
III.1.1. Propriétés thermiques (AED et MDSC).....	114
III.1.2. Propriétés viscoélastiques (DMA).....	120
III.1.3. Microscopie par Force Atomique (AFM).....	122
III.1.4. Diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS)....	124
III.2. Discussion.....	125

I. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES.

Les polyuréthanes segmentés linéaires sont des copolymères multiséquencés présentant une alternance de segments chimiquement différents : les segments élastiques macrodiols et les segments rigides isocyanates. Ces segments sont généralement thermodynamiquement immiscibles [interactions répulsives], si bien qu'il se produit une microséparation de phase de ces derniers dans le matériau et la formation de domaines rigides et souples (taille environ 100 Angstroms ou moins) [44]. Cette ségrégation en domaines dépend essentiellement de l'incompatibilité chimique des segments souples et rigides entre eux et détermine les propriétés générales du polymère.

I. 1. Propriétés mécaniques.

La supériorité des propriétés mécaniques des polyuréthanes est le résultat de la microséparation de phase des domaines élastiques et rigides.

Les domaines constitués par les segments rigides servent généralement de réticulant « physique » (ponts de réticulation et rigidifiant) à la matrice caoutchoutique de segments souples. Ceci provient des interactions intermoléculaires (liaisons hydrogène, forces de Van der Waals) qu'ils développent et/ou à leur cristallisation. A l'opposé, les segments souples (domaine amorphe ou semi-cristallin) fournissent l'élasticité au matériau. Ceci explique que ces matériaux possèdent à la fois un module élevé et un comportement d'élastomères ; tout dépendant cependant de la nature et de l'organisation des blocs uréthanes rigides.

Outre les facteurs physiques précédemment cités, les propriétés mécaniques dépendent aussi de la structure chimique des composants (diisocyanate, polyol, agent réticulant) et de leur proportion respective. Diverses études ont été réalisées sur des films réticulés de polyuréthanes [68, 69, 70, 71]. Celles-ci montrent entre autre qu'une augmentation, soit du pourcentage de segments durs (à masse molaire constante du polyol) ou soit de la longueur des blocs (à pourcentage constant de segments durs) conduit à un matériau possédant un module de Young plus élevé et une élongation à la rupture moindre.

En fait, la rigidité du réseau dépend énormément du rapport [polyol] / [agent réticulant] et surtout de la longueur des chaînes du polyol : à masse moléculaire faible, la densité de réticulation est forte, la mobilité des chaînes est moindre (baisse du volume libre) et le polyuréthane dur.

I. 2. Morphologie et cristallinité des polyuréthannes.

De nombreux travaux ont été réalisés sur la morphologie, les propriétés physiques et mécaniques, ainsi que leurs relations avec la structure chimique des réactifs (et leur proportion), des copolymères polyuréthannes segmentés linéaires. [72, 73, 74].

A côté de l'analyse thermique DSC et de l'analyse viscoélastique DMA, qui permettent la visualisation des températures de transition vitreuse T_g [49, 75, 76], d'autres techniques telles que la diffraction aux rayons X [77, 78] et la microscopie électronique permettent d'observer directement la structure du matériau, en particulier la microséparation de phases, et donnent des informations sur la taille et la forme des domaines (cristaux, globules, structure fibrillaire, sphérolites) [79]. Il a été trouvé que dans la plupart des cas, la ségrégation des segments était incomplète et dépendait de la structure chimique comme de la longueur des segments durs et souples [80, 81], de leur « histoire » thermique, des conditions d'élaboration du matériau, de l'incompatibilité des réactifs (système hétérogène)...[82, 83].

Moins d'études ont été réalisées sur les polyuréthannes réticulés [45, 84, 85] et le plus souvent elles portent sur des matériaux à base de MDI et polyesters. En fait, la morphologie des polyuréthannes réticulés est beaucoup plus complexe.

A côté des divers facteurs précédemment cités qui influent sur la ségrégation de phase, s'ajoutent surtout la réticulation chimique du système, qui peut soit maintenir soit modifier complètement la structure des domaines dans le matériau [85].

Ces dernières années, avec le développement d'une nouvelle technique, l'A.F.M. (Atomic Force Microscopy), la caractérisation de la surface des polymères a été énormément améliorée.

En effet, la morphologie d'un matériau à l'échelle nanométrique et l'obtention d'une image en 3D est possible par cette technique [86].

I. 3. Présentation de l'étude.

Pour répondre au mieux aux besoins industriels, nous avons élaboré toute une gamme de produits, basé sur le système X.

Afin d'évaluer aussi précisément que possible l'influence de la formulation, c'est à dire les effets de la composition en segments durs et souples sur le comportement mécanique, des essais de déformation en traction sur des films minces ont été effectués sur toute la gamme de produits élaborés.

En parallèle, nous avons réalisé une caractérisation des structures de quelques films dans le but d'étudier l'influence de la réticulation chimique sur la morphologie de quelques polyuréthanes réticulés en fonction de l'agent réticulant utilisé (structure chimique, longueur des chaînes...) et de l'histoire thermique du matériau (coulée à température ambiante, tests de vieillissement...). Nous essayerons de mieux comprendre les influences respectives des deux types de réticulation présente, chimique et physique, sur les phénomènes de séparation de phases en nous aidant entre autre de l'AFM qui devrait nous permettre de mieux caractériser la structure de nos réseaux.

Enfin, nous essayerons de corréler ces derniers résultats avec ceux des tests mécaniques pour en déduire des relations structure-propriétés.

II. PROPRIETES MECANIQUES DES RESEAUX.

Comme nous l'avons vu précédemment, les propriétés mécaniques (traction - compression) des polyuréthannes sont contrôlées par la structure moléculaire incluant divers paramètres tels que le type de segments souples, rigides et extendeurs de chaîne, les masses moléculaires....

Nous avons voulu évaluer l'influence de ces derniers dans le cas des films synthétisés, en réalisant une étude systématique de l'influence de chacun des composants présents dans ces réseaux.

II. 1. Influence de l'agent réticulant.

A partir du prépolymère X, nous avons synthétisé divers films par couplage avec deux triols différents : le desmophen 550 U, qui a pour propriétés d'être agent réticulant et allongeur de chaînes, et le glycérol, agent réticulant à chaînes très courtes. Par variation des proportions de chacun de ces composés, il est ainsi possible de modifier la quantité de segments durs présents dans le réseau, donc d'obtenir des films qui devraient présenter des propriétés mécaniques différentes.

n° Films	Prépolymère (TDI/TMP/PPG)			Film composition			
	TDI	TMP	PPG 1200	Des ^a	Gly ^b	% OH Des/Gly	% Segment dur ^c
2A	57.8	12	5.45	19.3	-	100 / 0	35
2B	57.8	12	5.45	14.5	4.8	75 / 25	38.3
2C	57.8	12	5.45	9.65	9.65	50 / 50	42
2D	57.8	12	5.45	4.8	14.5	25 / 75	46
2E	57.8	12	5.45	-	19.3	0 / 100	50.7

Les proportions sont données en % moles

a Desmophen

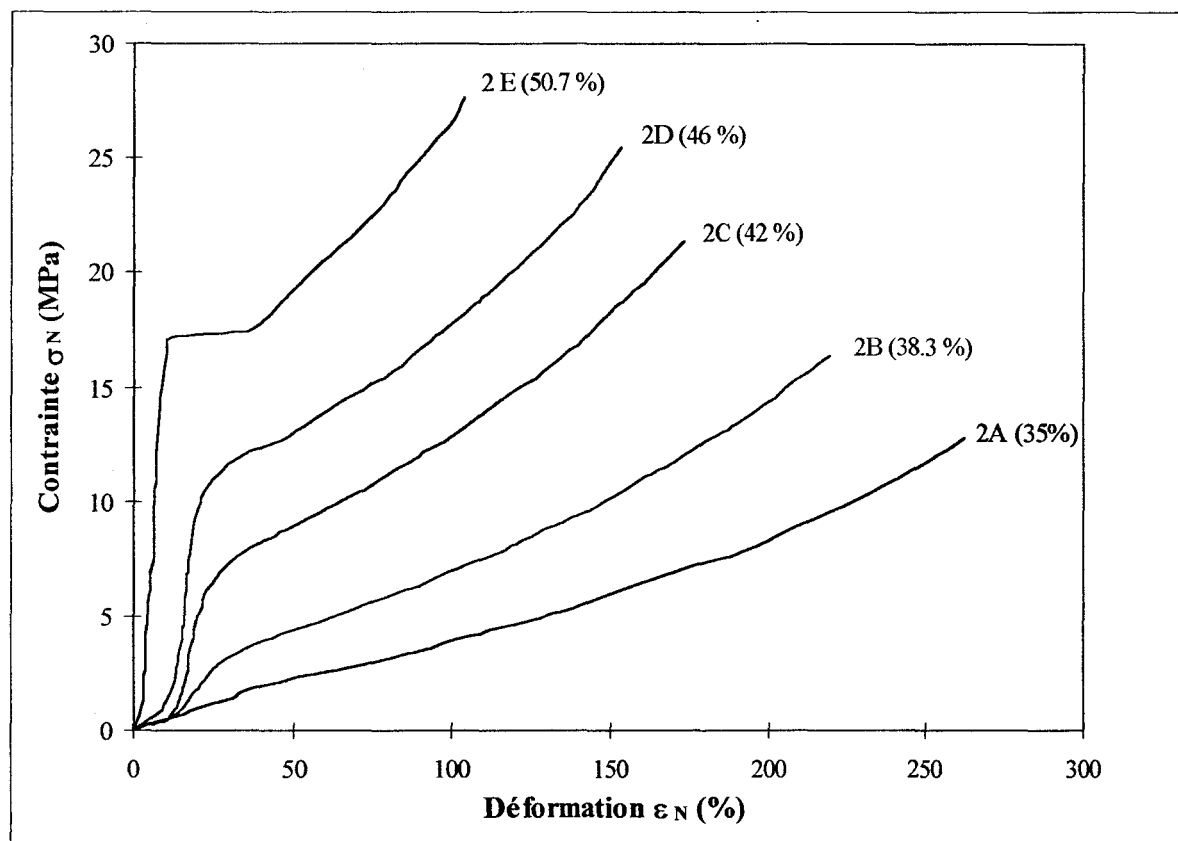
b Glycérol

c % massique calculé en considérant (TDI/TMP/Glycérol) comme segment dur.

Tableau XXIII : Les différentes formulations.

→ Résultats expérimentaux.

Nous avons réalisé des tests de traction à température ambiante sur des films minces d'épaisseur $150 \pm 50 \mu\text{m}$. Les résultats expérimentaux obtenus sont présentés sur le graphe 11.



Graphe 11 : *Courbes contrainte-déformation nominales des films 2A à 2E.*

Nous devons souligner que les courbes présentent à leur commencement un « arrondi » (avant le début de la partie linéaire) correspondant à la mise en charge. Il faudra donc faire abstraction des premières valeurs.

Au fur et à mesure que le pourcentage de glycérol augmente, l'allure des courbes se modifie indiquant ainsi des différences de comportement :

- le film 2 A, c'est à dire sans glycérol, se rapproche d'un matériau typiquement caoutchoutique,

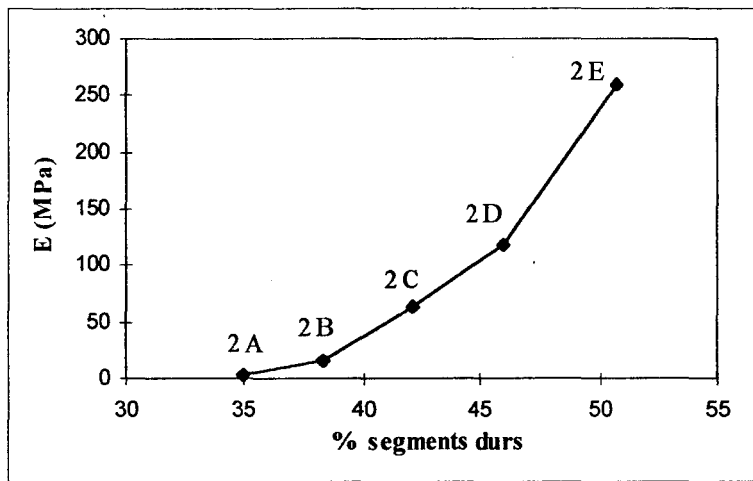
- pour les films 2B, 2C, 2D, la courbe présente plusieurs zones : dans une première zone, la concavité de la courbe se situe vers l'axe des abscisses (comme pour les matériaux ductiles) ; par contre cette concavité est inversée dans la phase finale de déformation (durcissement structural) traduisant à l'échelle moléculaire la limite d'extensibilité. Ces films présentent un comportement de type caoutchoutique « chargé ». En fait, plus la quantité de glycérol augmente, plus les films se rigidifient,
- enfin, le film 2E présente un module initial très élevé et un seuil d'écoulement très marqué. Seule dans la portion de courbe verticale qui marque une rigidité élevée, la déformation est sensiblement réversible. Ce type de comportement est proche de celui d'un matériau thermoplastique.

Les résultats montrent que plus le pourcentage de segments durs augmente (proportion de glycérol croissante), plus le niveau de contrainte augmente.

Le tableau XXIV résume les caractéristiques mécaniques déduites des différentes courbes de déformation précédentes et l'évolution de ces paramètres avec le pourcentage de segments durs est représentée sur les graphes 12 à 15.

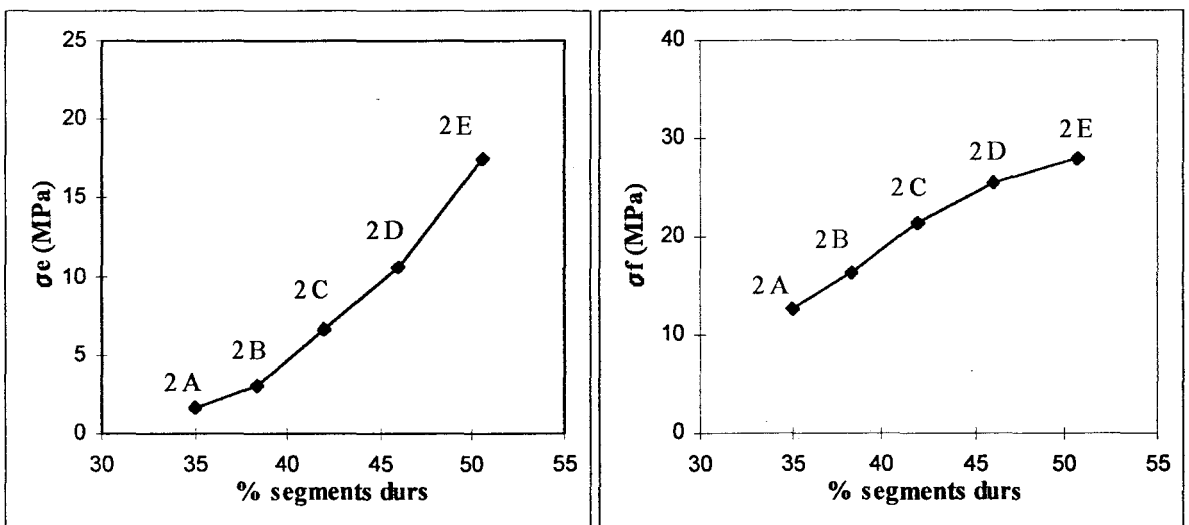
	[Desmophen] / [Glycérol]				
	100 / 0	75 / 25	50 / 50	25 / 75	0 / 100
Module de Young E (MPa)	4,4	15,4	62,9	117,4	260
Contrainte au seuil d'écoulement σ_e (MPa)	-	3,1	6,7	10,6	17,5
Contrainte à la rupture σ_f (MPa)	12,7	16,4	21,4	25,4	28
Durcissement (MPa)	3,6	5,6	7,9	8,5	9,3

Tableau XXIV : Variation du comportement mécanique avec la formulation.



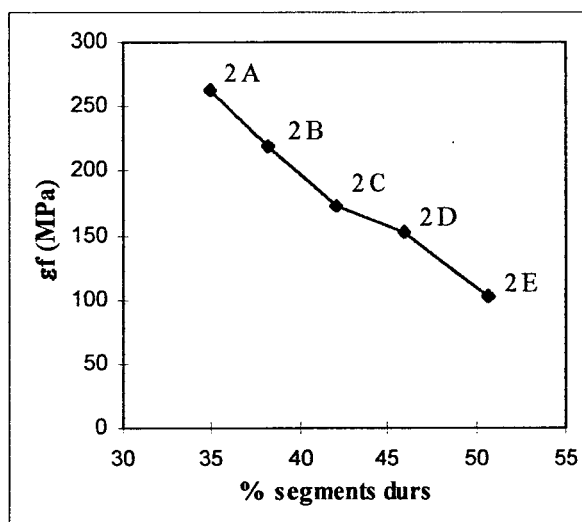
Graphe 12 : Variation du module de Young en fonction du % de segments durs.

Les graphes 12, 13 montrent que le module de Young, la contrainte au seuil d'écoulement ainsi que la contrainte à la rupture augmentent avec la quantité de glycérol.



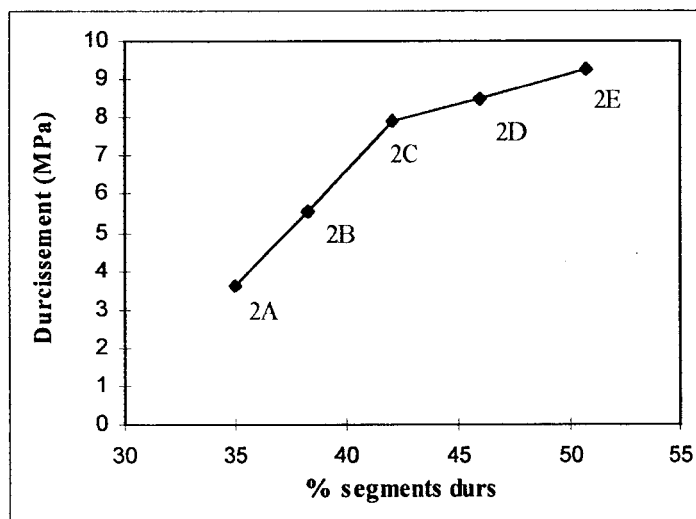
Graphe 13 : Variation de la contrainte au seuil d'écoulement σ_e et de la contrainte à la rupture σ_f en fonction du % de segments durs.

A l'opposé, l'élongation à la rupture (graphe 14) baisse avec l'augmentation du % de segments durs qu'il faut corrélérer à une perte d'élasticité par rigidification du réseau.



Grappe 14 : *Variation de la déformation à la rupture en fonction du % de segments durs.*

Le graphe durcissement en fonction du % de segments durs paraît aussi intéressant. Il semblerait que les films 2C, 2D et 2E présentent un durcissement proche alors que celui du 2A et 2B est beaucoup plus doux.



Grappe 15 : *Variation du durcissement en fonction du % de segments durs.*

→ **Discussion.**

La variation du comportement mécanique observée est due à plusieurs facteurs :

- utilisation de deux agents réticulants possédant une structure chimique différente (triol court et triol très long)
- augmentation progressive du pourcentage de segments durs par ajout de glycérol, donc de la proportion de la phase rigide par rapport à la phase souple jusqu'à obtenir 50:50 de chaque.

La modification de l'allure des courbes au fur et à mesure de l'augmentation de la proportion de glycérol, laisse présager une modification de la structure même du matériau : à 35 % de segments durs, c'est la phase souple qui domine et impose un comportement de type caoutchoutique, tandis qu'à 50 %, ce peut être l'augmentation du degré d'organisation des segments durs ou le fort taux de réticulation qui implique le passage à un comportement de type thermoplastique.

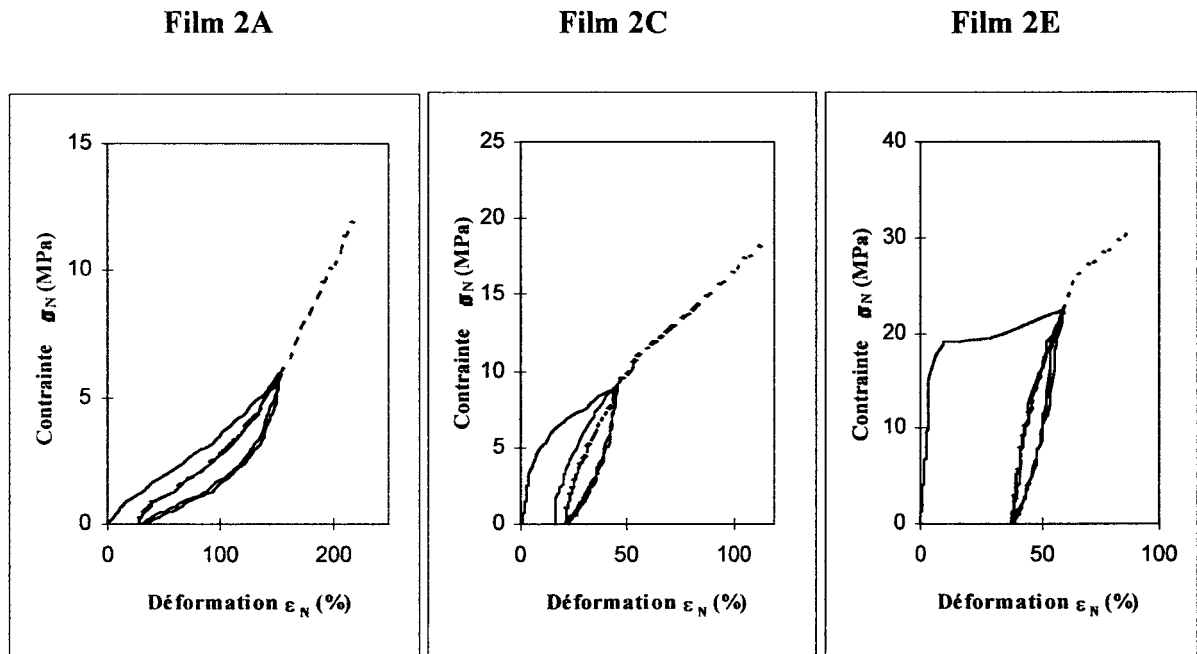
Tous les résultats expérimentaux montrent les conséquences de la perte de mobilité du système par augmentation de la réticulation. Le glycérol contribue à la rigidification du réseau et à la diminution de la distance entre les ponts uréthanes, tandis que le desmophen 550 U, grâce à ses longues chaînes polyéthers mobiles, apporte la souplesse au matériau.

Par conséquent, par simple variation du rapport [Glycérol] / [Desmophen], il est possible d'obtenir toute une gamme de matériaux possédant un comportement mécanique varié de type élastomérique, thermoplastique ou intermédiaire, la flexibilité du film final étant entre autre gouvernée par la densité de réticulation.

Remarque : les résultats des tests de compression sont présentés en Annexe IX. Ils aboutissent aux mêmes conclusions, à savoir un niveau de contrainte augmentant avec la proportion de glycérol.

→ Hystérésis.

Dans le but de compléter l'analyse du comportement en traction des films 2A à 2E, nous avons décidé d'étudier l'hystérésis associée à leur comportement. Les tests ont été effectués à température ambiante sur de films minces d'épaisseur $150 \pm 50 \mu\text{m}$.

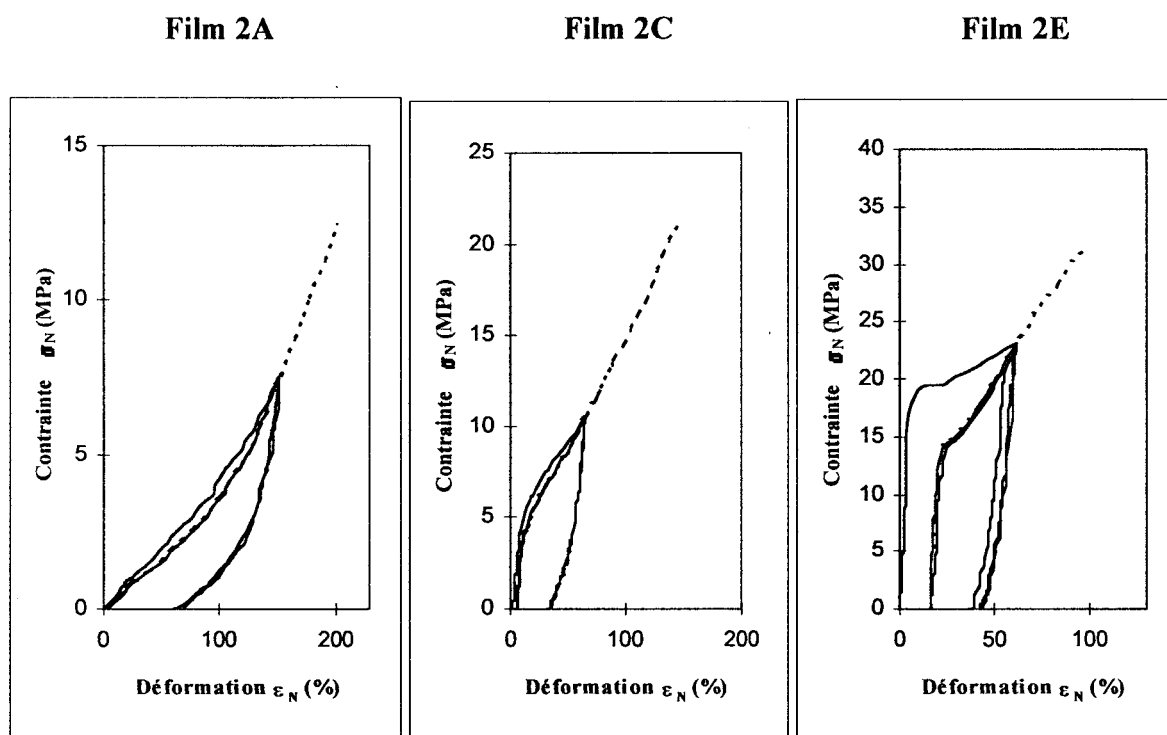


Graph 16 : *Etude du comportement des films en traction sans arrêt (3 cycles)*

Courbes Contrainte (MPa) = f (Déformation %).

Les différences de comportement des matériaux 2A, 2C, 2E apparaissent très nettement sur le graphique 16. Alors que le film 2A présente une courbe d'hystérésis semblable à celle obtenue pour les matériaux caoutchoutiques, le film 2E à l'opposé se comporte comme un matériau viscoélastique.

Dans le but de mettre en évidence la capacité de recouvrance des films, nous avons réalisé des essais avec un arrêt de 5 minutes entre chaque.



Graph 17 : *Etude du comportement des films en traction avec arrêt de 5 minutes (3cycles)*

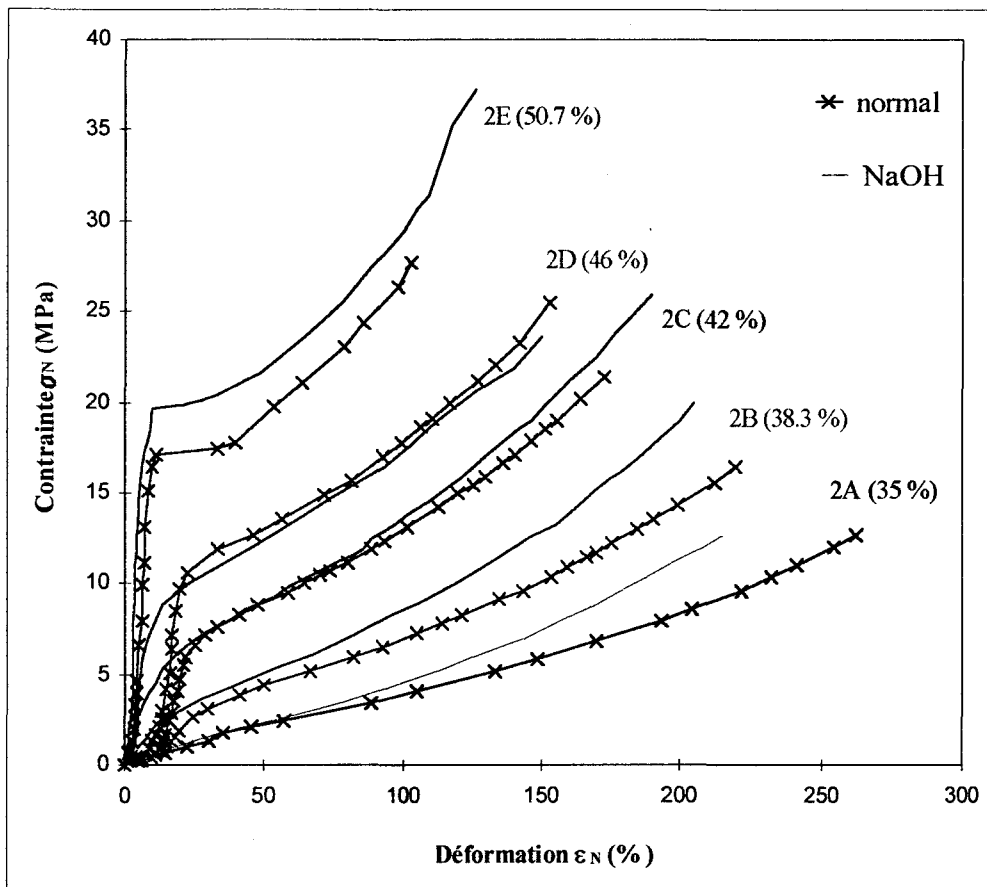
Courbes Contrainte (MPa) = f (Déformation %).

Après une attente de 5 minutes, les films 2A et 2C ont récupéré à 100% tandis que le film 2E n'a récupéré que de 60%.

Les différences de comportement doivent être attribuées à la différence de morphologie des films (Cf. III) et surtout à la quantité différente de segments durs et souples présents. La réponse enregistrée est fonction de la ductilité du matériau mais certainement aussi, de la capacité du domaine dur à se restructurer après déformation.

→ Stabilité à la soude.

Vue l'application industrielle prévue, la stabilité à la soude des films est indispensable. Dans le but de voir s'il y a une altération des propriétés mécaniques des films après un contact prolongé avec un milieu basique, nous avons placé les mêmes films dans une solution de soude à 10 % pendant 1 semaine (168 heures) puis les avons étirés dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment.



Graphe 18 : Evolution de la contrainte en fonction de la déformation des films 2A à 2E après un séjour d'une semaine dans une solution de soude NaOH (10%).

Très peu de modifications sont observées au niveau de l'allure des courbes ce qui laisse supposer que les propriétés mécaniques en traction des films ne sont pas altérées. Seul un durcissement plus prononcé est observé pour chacun des films.

II. 2. Influence du macrodiol.

La flexibilité d'un revêtement polyuréthane est toujours ajustée par le choix du polyol. Pour des polyols chimiquement similaires, plus le pourcentage de fonctions OH est élevé, plus le film sera dur, résistant chimiquement mais moins flexible. La difficulté consiste donc à sélectionner le polyol ou une combinaison de polyols qui assure la flexibilité au revêtement tout en atteignant la dureté voulue.

Afin d'étudier l'influence du polyol sur le comportement mécanique, nous avons modifié la formulation initiale du prépolymère X. Nous conservons la base de 10.9 % de polyol, mais au lieu d'incorporer uniquement du PPG 1200, nous avons ajouté un autre polyol, le PPG 4000, qui possède des chaînes très longues et un % OH moindre. Le taux de segments durs se trouve ainsi diminué ce qui devrait conduire à des films beaucoup plus élastiques.

→ Résultats expérimentaux.

Deux prépolymères différents ont donc été synthétisés :

- l'un, contient un mélange de 50% de PPG 1200 et de 50% de PPG 4000. Ceci revient à un prépolymère contenant 1.44 NCO libres/Kg (Cf. Tableau XXV).

Les films sont jaunes, transparents et deviennent de plus en plus rugueux au fur et à mesure que la concentration en glycérol augmente.

Des tests de traction ont été effectués sur les films 6A à 6E, d'épaisseur moyenne $500 \pm 50 \mu\text{m}$.

- un autre contenant uniquement du PPG 4000. Ceci revient à un prépolymère contenant 1.05 NCO libres/Kg (Cf. Tableau XXVI).

Les films 7D et 7E sont jaunes et transparents et ont séché convenablement. Par contre, tous les autres s'avèrent inachevés même au bout d'un mois et après un séchage à l'étuve à 80°C pendant plus de deux semaines. Ils sont collants donc seront exclus de notre étude.

Nous avons donc réalisé des tests de traction uniquement sur les films 7D et 7E, d'épaisseur $500 \pm 50 \mu\text{m}$.

n° Films	Prépolymère (TDI/TMP/PPG)				Film composition			
	TDI	TMP	PPG 1200	PPG 4000	Des ^a	Gly ^b	% OH Des/Gly	% Segment dur ^c
6A	57.8	12	5.45	5.45	19.3	-	100 / 0	24
6B	57.8	12	5.45	5.45	14.5	4.8	75 / 25	25.8
6C	57.8	12	5.45	5.45	9.65	9.65	50 / 50	27.8
6D	57.8	12	5.45	5.45	4.8	14.5	25 / 75	29.9
6E	57.8	12	5.45	5.45	-	19.3	0 / 100	32.2

Les proportions sont données en % moles

a Desmophen

b Glycérol

c % massique calculé en considérant (TDI/TMP/Glycérol) comme segment dur.

Tableau XXV : Les différentes formulations.

n° Films	Prépolymère (TDI/TMP/PPG)			Film composition			
	TDI	TMP	PPG 4000	Des ^a	Gly ^b	% OH Des/Gly	% Segment dur ^c
7A	57.8	12	10.9	19.3	-	100 / 0	18.3
7B	57.8	12	10.9	14.5	4.8	75 / 25	19.5
7C	57.8	12	10.9	9.65	9.65	50 / 50	20.8
7D	57.8	12	10.9	4.8	14.5	25 / 75	22.1
7E	57.8	12	10.9	-	19.3	0 / 100	23.6

Les proportions sont données en % moles

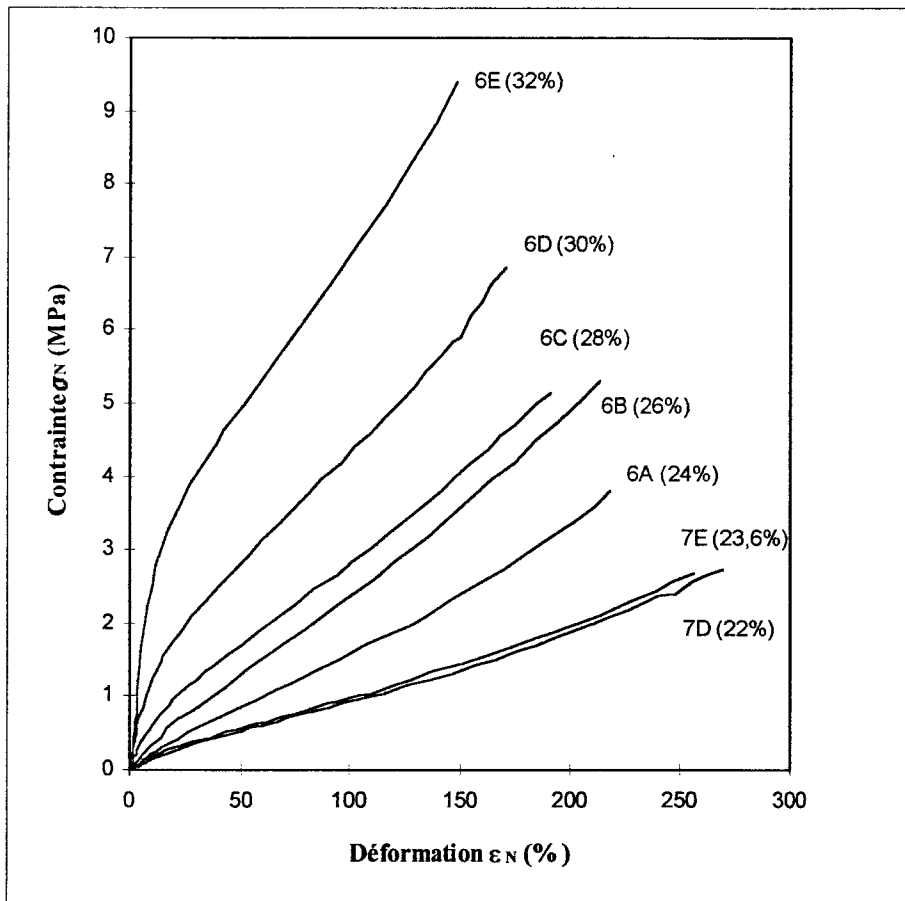
a Desmophen

b Glycérol

c % massique calculé en considérant (TDI/TMP/Glycérol) comme segment dur.

Tableau XXVI : Les différentes formulations.

Les résultats expérimentaux obtenus pour les deux séries sont rassemblés sur le graphe suivant :



Graphe 19 : Courbes contrainte - déformation nominales pour les films 6A à 6E, 7D et 7E. Visualisation de l'influence du PPG utilisé sur les caractéristiques mécaniques en traction.

Tous les films obtenus présentent un comportement proche de celui d'un matériau caoutchoutique.

Plus le taux de segments durs augmente, plus le niveau de contrainte tend à augmenter. Le film 6E, en particulier, apparaît comme un matériau souple mais « renforcé ». La perte de souplesse enregistrée se traduit par ailleurs par une contrainte à la rupture augmentant tandis que l'élongation à la rupture diminue.

→ **Discussion.**

L'ajout de PPG4000 permet d'augmenter l'extensibilité des films par rapport aux matériaux précédemment étudiés (II.1). C'est donc bien le polyol qui détermine la souplesse du matériau. En particulier, plus les chaînes du polyol sont longues, plus le film est flexible et extensible.

L'ajout de glycérol tend à rigidifier la structure du réseau. Ceci provient certainement des interactions intermoléculaires entre segments durs et segments souples qui sont plus importantes et de l'augmentation progressive de la densité de réticulation. Soulignons que même un taux de 100% de glycérol n'est pas suffisant pour obtenir un matériau à comportement mécanique similaire au film 2E.

II. 3. Influence du diisocyanate.

Dans le but d'évaluer l'influence de la structure du diisocyanate utilisé sur les propriétés des films en traction, nous avons synthétisé de nouveaux prépolymères dans lequel du MDI a été incorporé en proportions diverses. Alors que le mélange isomérique TDI 2,4 / TDI 2,6 se caractérise par une structure majoritairement assymétrique, le MDI, quant à lui, doit être considéré comme fort aromatique (deux noyaux séparés par un pont méthylène) et surtout symétrique. Rien que ces considérations laissent supposer une modification structurale des films et donc de leurs propriétés.

→ **Résultats expérimentaux.**

Deux prépolymères différents ont donc été synthétisés dans le toluène :

- l'un, contenant un mélange (90% de TDI et 10% de MDI). Ceci revient à un prépolymère contenant 2.29 NCO libres/Kg (Cf. Tableau XXVII).
- l'autre contenant un mélange (75% de TDI et 25% de MDI). Ceci revient à un prépolymère contenant 2.24 NCO libres/Kg (Cf. Tableau XXVIII).

Ils ont ensuite été couplés au desmophen 550 U et au glycérol en proportions diverses, puis des tests de traction ont été réalisés sur les films 8A à 8E et 9A à 9E, d'épaisseur moyenne $700 \pm 100 \mu\text{m}$.

n° Films	Prépolymère (TDI/TMP/PPG)				Film composition			
	TDI	MDI	TMP	PPG 1200	Des ^a	Gly ^b	% OH Des/Gly	% Segment dur ^c
8A	52	5.8	12	10.9	19.3	-	100 / 0	35.9
8B	52	5.8	12	10.9	14.5	4.8	75 / 25	39.1
8C	52	5.8	12	10.9	9.65	9.65	50 / 50	42.8
8D	52	5.8	12	10.9	4.8	14.5	25 / 75	46.9
8E	52	5.8	12	10.9	-	19.3	0 / 100	51.5

Les proportions sont données en % moles

a Desmophen

b Glycérol

c % massique calculé en considérant (TDI/MDI/TMP/Glycérol) comme segment dur.

Tableau XXVII : Les différentes formulations.

n° Films	Prépolymère (TDI/TMP/PPG)				Film composition			
	TDI	MDI	TMP	PPG 1200	Des ^a	Gly ^b	% OH Des/Gly	% Segment dur ^c
9A	43.4	14.4	12	10.9	19.3	-	100 / 0	37
9B	43.4	14.4	12	10.9	14.5	4.8	75 / 25	40.4
9C	43.4	14.4	12	10.9	9.65	9.65	50 / 50	44
9D	43.4	14.4	12	10.9	4.8	14.5	25 / 75	48
9E	43.4	14.4	12	10.9	-	19.3	0 / 100	52.6

Les proportions sont données en % moles

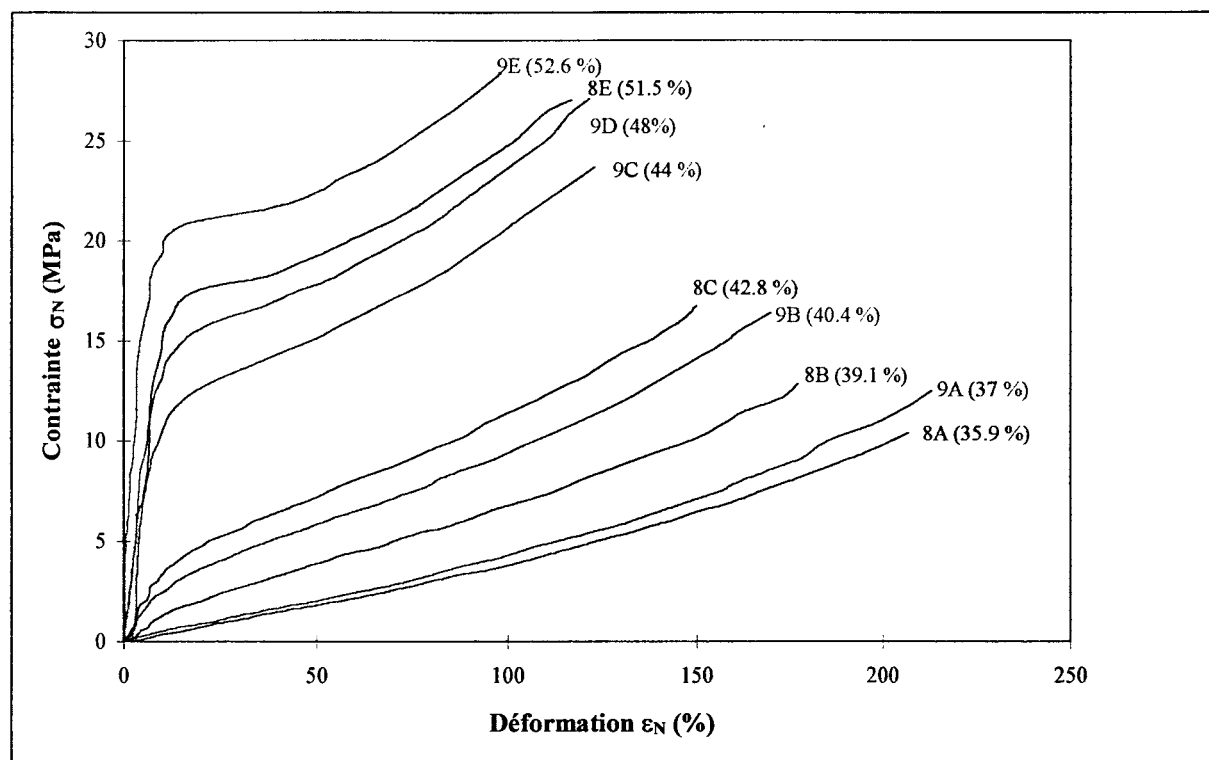
a Desmophen

b Glycérol

c % massique calculé en considérant (TDI/MDI/TMP/Glycérol) comme segment dur.

Tableau XXVIII : Les différentes formulations.

Les résultats expérimentaux obtenus pour les deux séries sont rassemblés sur le graphe suivant :



* les résultats du film 8 D ne figurent pas sur le graphe.

Grphe 20 : *Courbes contrainte - déformation nominales pour les films 8A à 8E, 9A à 9E. Visualisation de l'influence de la structure du diisocyanate utilisé sur les caractéristiques mécaniques en traction.*

A pourcentage de segments durs quasi égal, les films des deux séries présentent le même comportement (même allure de courbes). Pourtant, systématiquement, les courbes des films de la série 9 sont situées au dessus de celles de la série 8. Il semblerait donc que plus on augmente la quantité de MDI présente plus le niveau de contrainte s'avère élevé.

II. 4. Conclusions.

Cette étude systématique des propriétés mécaniques de nos réseaux polyuréthanes nous a permis de mettre en évidence le rôle de chacun des composants, en particulier l'influence de leur structure et de leur proportion relative :

- série 2 : influence de l'agent réticulant,
- séries 6 et 7 : influence du macrodiol (segments souples),
- série 8 et 9 : influence du diisocyanate (segments durs).

Il faut insister sur le fait que cette étude a été réalisée sur des films minces « sans support »; les résultats enregistrés dans ces conditions donnent certes des indications très intéressantes mais insuffisantes. En effet, lorsque le film adhère à son support des contraintes différentes sont développées en son sein, en outre l'orientation des chaînes moléculaires se fait différemment. C'est pourquoi la partie V sera entièrement consacrée aux tests d'un film en conditions réelles d'usage.

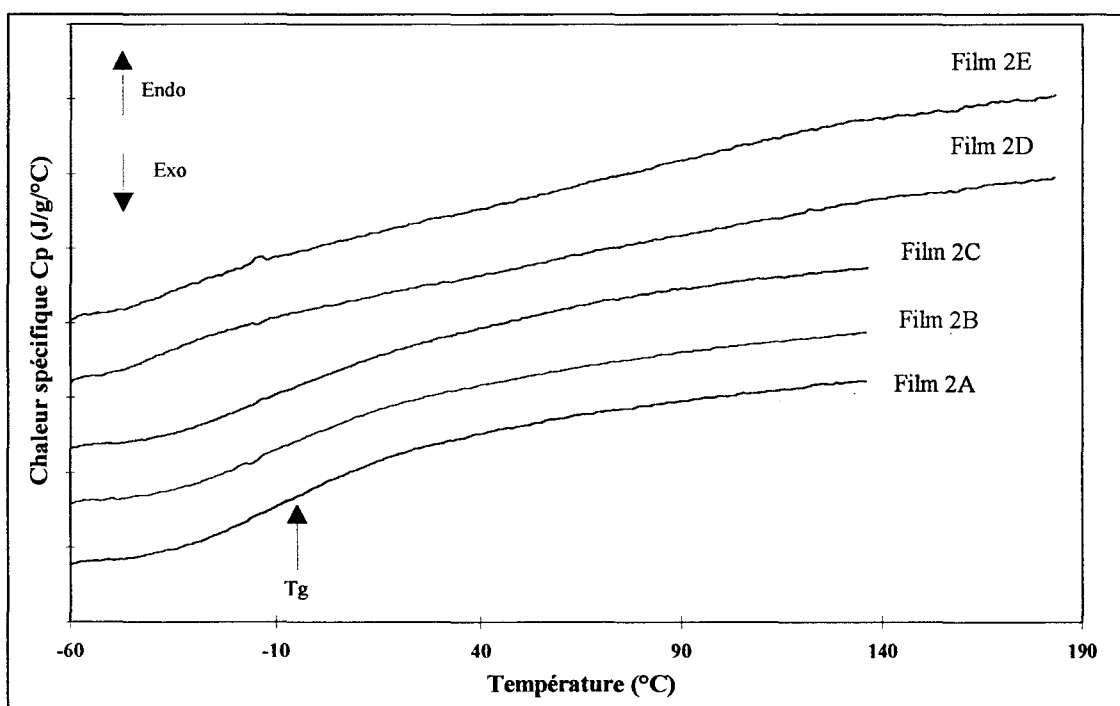
III. ETUDE DE LA STRUCTURE ET DES PROPRIETES PHYSIQUES DES RESEAUX POLYURETHANNES.

Notre étude s'est porté sur les films les films 2A à 2E. Nous avons cherché à évaluer l'influence du pourcentage de segments durs et de la structure chimique des deux agents réticulants utilisés (glycérol et desmophen) sur la morphologie du réseau final. Nous essayerons ensuite de corrélér ces nouveaux résultats aux essais mécaniques et d'affiner nos conclusions sur les relations structure-propriétés.

III. 1. Résultats expérimentaux.

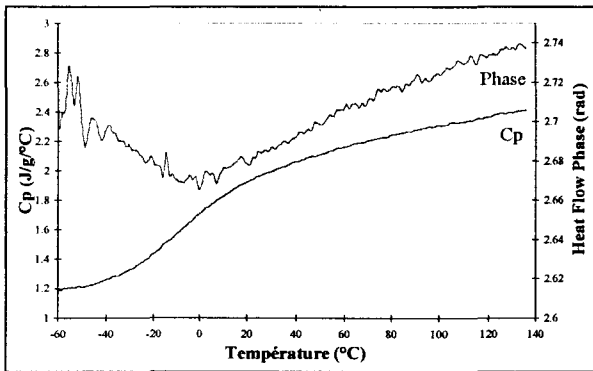
III. 1.1. Propriétés thermiques (Analyses calorimétriques AED et MDSC).

- La transition très étendue qui apparaît à basse température entre -50 et 50 °C (visible sur le graphe 21) peut être attribuée à la température de transition vitreuse des segments souples [45, 49].

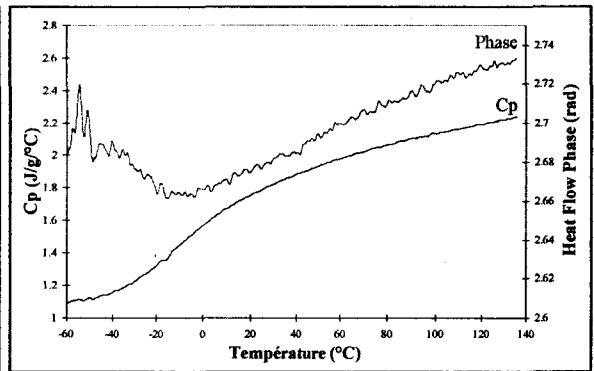


Graphe 21 : Thermographes $C_p = f(T)$ obtenus en MDSC (période 40 secondes) des films 2A à 2E (superposition des courbes).

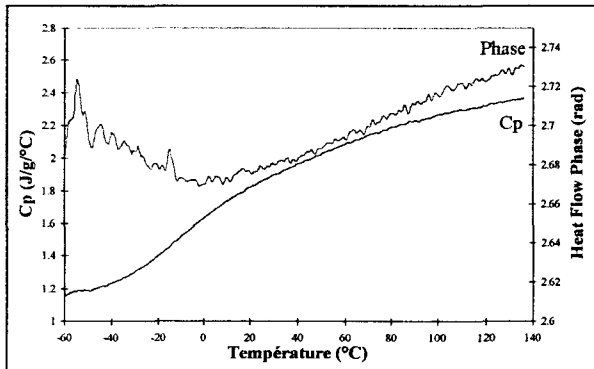
Film 2A



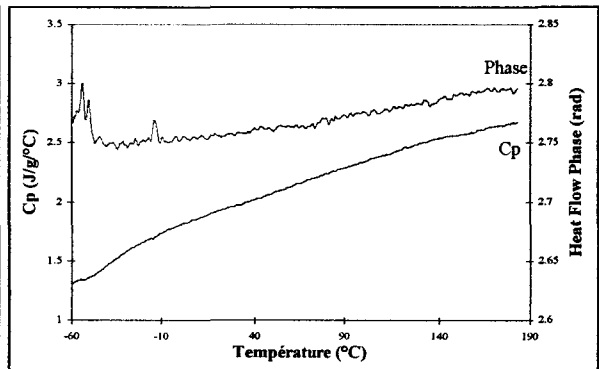
Film 2B



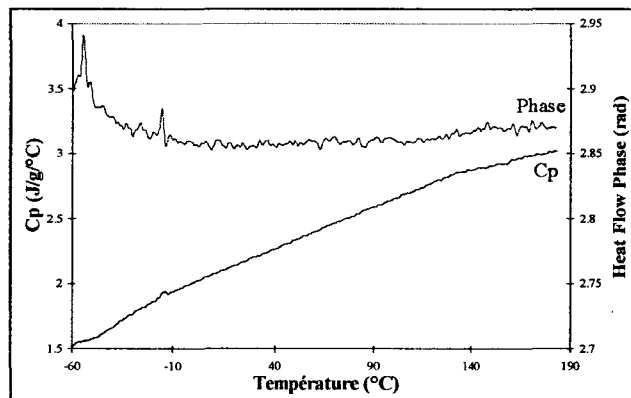
Film 2C



Film 2D



Film 2E



Graphe 22 : Thermographes $C_p = f(T)$ et phase $= f(T)$ obtenus en MDSC (période 40 secondes) des films 2A à 2E.

L'influence de la nature de l'agent réticulant utilisé et de la composition chimique des films est nettement visible sur les thermographes.

En effet, pour les films 2A, 2B, 2C, le saut de C_p est bien marqué (correspondant à une chute de phase) ce qui permet une évaluation assez précise de la température de transition vitreuse. Cette dernière reste relativement constante, ce qui laisse supposer que la pénétration de segments durs isolés dans la phase souple est limitée. Plus la teneur en segments durs augmente, plus la température de transition vitreuse des segments souples tend cependant à se décaler vers les températures plus élevées.

Pour les films 2D et 2E, l'allure des courbes se modifie. Un saut de C_p , prouvant l'existence d'une transition, est observable mais ce dernier s'étend sur une gamme de température très large empêchant toute détermination précise d'une éventuelle transition vitreuse. Il semblerait donc qu'à partir d'un certain taux de glycérol, la transition vitreuse des segments souples soit difficilement discernable.

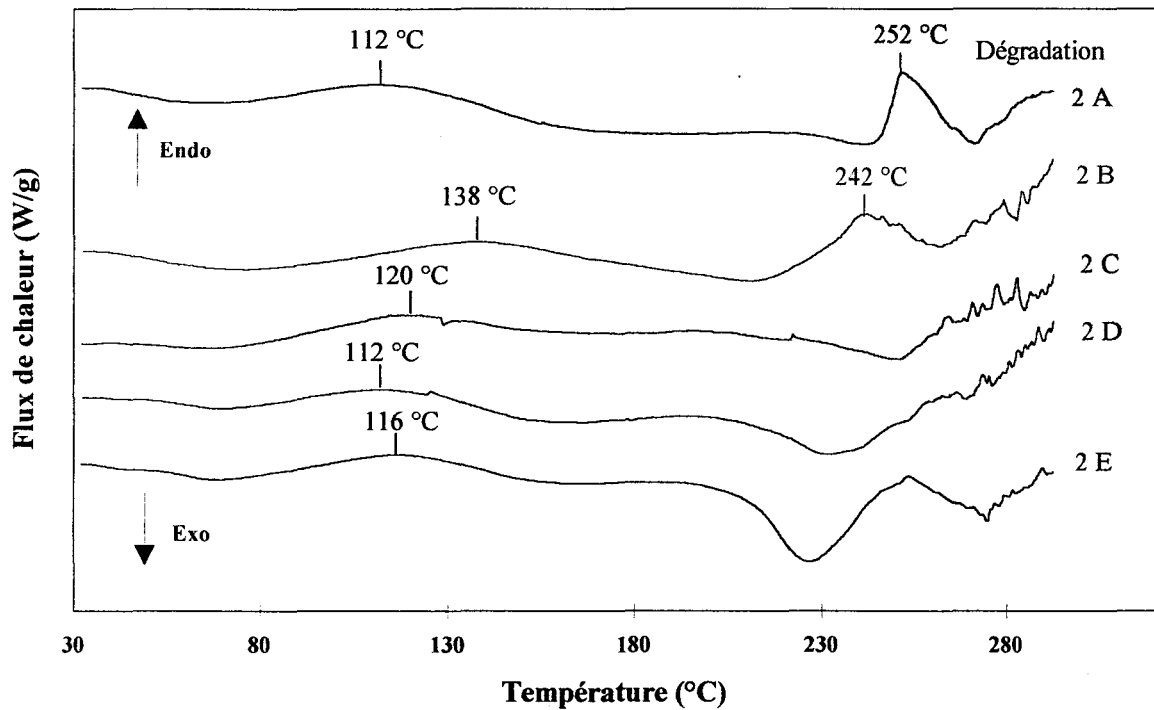
Rappelons que la transition vitreuse, T_g , marque le passage d'une mobilité réduite (état vitreux) à une grande mobilité (état caoutchoutique).

Le film 2A, entièrement réticulé par le desmophen, est un réseau peu dense vu les longues chaînes souples polyéthers de cet agent réticulant. La mobilité des chaînes du système est donc certainement facilitée. Aussi le passage de la T_g se fait sur une grande amplitude, ce qui explique la T_g franche et bien nette observée (Cf. Graphe 22, film 2A).

L'introduction de glycérol occasionne une diminution des mobilités moléculaires, qui se traduit par un étalement progressif de T_g (Cf. Graphe 22, film 2B → 2E). Ceci signifie une incorporation graduelle du glycérol au sein de la phase souple.

● Le graphe 23 présente les résultats des analyses DSC obtenus sur les films 2A à 2E dans la gamme de température 30 °C - 290 °C. Une transition apparaît à plus haute température $T > 230$ °C pour les films 2A et 2B. Elle se traduit par un pic endotherme qui reflète certainement une fusion (ordre-désordre). De nombreux auteurs ont montré qu'elle était associée aux segments durs. Soulignons que le domaine de température où peut se produire cette transition dans les polyuréthanes est très large ; la température du pic dépendant entre autre du procédé de préparation et de « l'histoire thermique » du matériau [87].

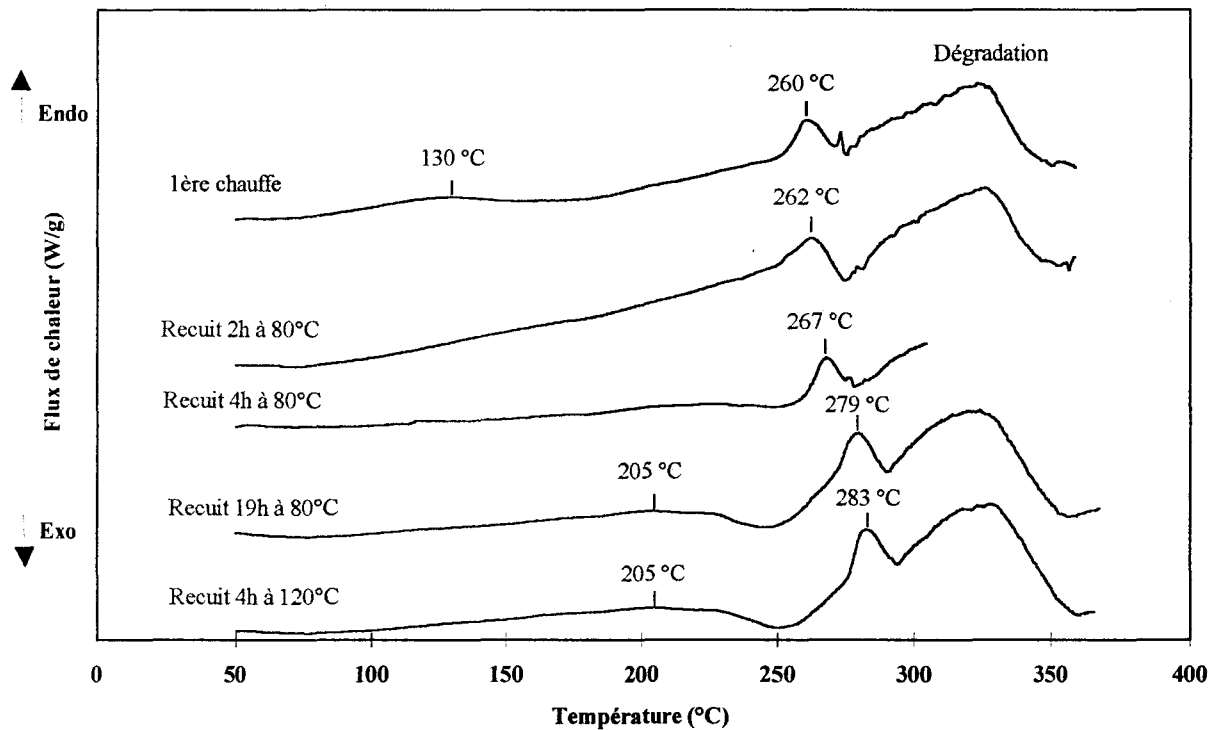
Le pic endotherme observé laisse donc supposer la présence de zones cristallines dans les deux matériaux 2A et 2B. Pour les autres films, aucun pic endotherme n'est observé, seul le film 2E présente un pic exotherme.



Graph 23 : Thermographes obtenus en DSC des films 2A à 2E.

L'évolution du pic de fusion observée avec l'augmentation progressive du pourcentage de segments durs révèle que les domaines rigides sont affectés par la réticulation : on constate tout d'abord un abaissement de la température de fusion des cristaux et un étalement du pic (2A → 2B) puis une disparition totale de ce dernier (2B → 2C, 2D, 2E). A partir d'un certain pourcentage de glycérol, la cristallisation semble donc être gênée.

Dans le but d'analyser plus précisément la cristallinité du film 2A, des traitements thermiques sur ce dernier ont été réalisés. Le graph 24 présente l'évolution du pic de fusion en fonction des divers recuits (température et durée variables).



Graphe 24 : *Thermographes obtenus en DSC du film 2A ayant subi divers recuits.*

Les courbes DSC des films recuits montrent bien que la morphologie des domaines rigides, c'est à dire la cristallisation des segments durs, est affectée par les traitements thermiques.

Réaliser un vieillissement prolongé du film à température moyenne produit les mêmes effets que vieillir le film à température élevée pendant une courte durée, à savoir :

- déplacement du pic de fusion vers les températures élevées
- augmentation de la cristallinité.

Aucune évaluation des enthalpies de fusion (qui représente en fait une mesure directe du degré de cristallinité) n'a été réalisée.

● Les courbes DSC (graphe 23) présentent aussi un autre pic endotherme, plus étalé et moins prononcé vers 110-140 °C qui a pour origine une modification morphologique. D'une manière générale, ce pic est à associer à des processus divers de désordre se produisant dans les domaines rigides. En effet, selon les auteurs, ce pic est attribué soit aux effets thermiques dus à

la dissociation des liaisons intermoléculaires secondaires et principalement à la dissociation des liaisons hydrogène établies par le N-H du groupement uréthane (liaison entre N-H et C=O) [88] soit à diverses formes de désordre se produisant dans les domaines rigides para-cristallins existants [47, 87].

● Enfin, à partir de $T > 280\text{ °C}$, on observe la dégradation thermique des films polyuréthanes (processus de dépolycondensation : dissociation en réactifs de départ ou en amine et produits divers).

Les résultats obtenus en AED sont résumés dans le tableau suivant :

Film	Segments	Transition	Segments souples	Autres	Transitions (DSC)
	durs	MDSC	(40 secondes)	2ème ordre	1er ordre
	wt. %	Tg (°C)*	ΔC_p	T (°C)	Tm (°C)
2A	35	-1.5	0.75	112	252
2B	38.3	0	0.75	138	242
2C	42	5.5	0.8	120	x
2D	46	-	-	112	x
2E	50.7	-	-	116	x

* prise à mi - hauteur du saut de capacité calorifique.

Tableau XXIX : Propriétés thermiques des films 2A à 2E (AED et MDSC).

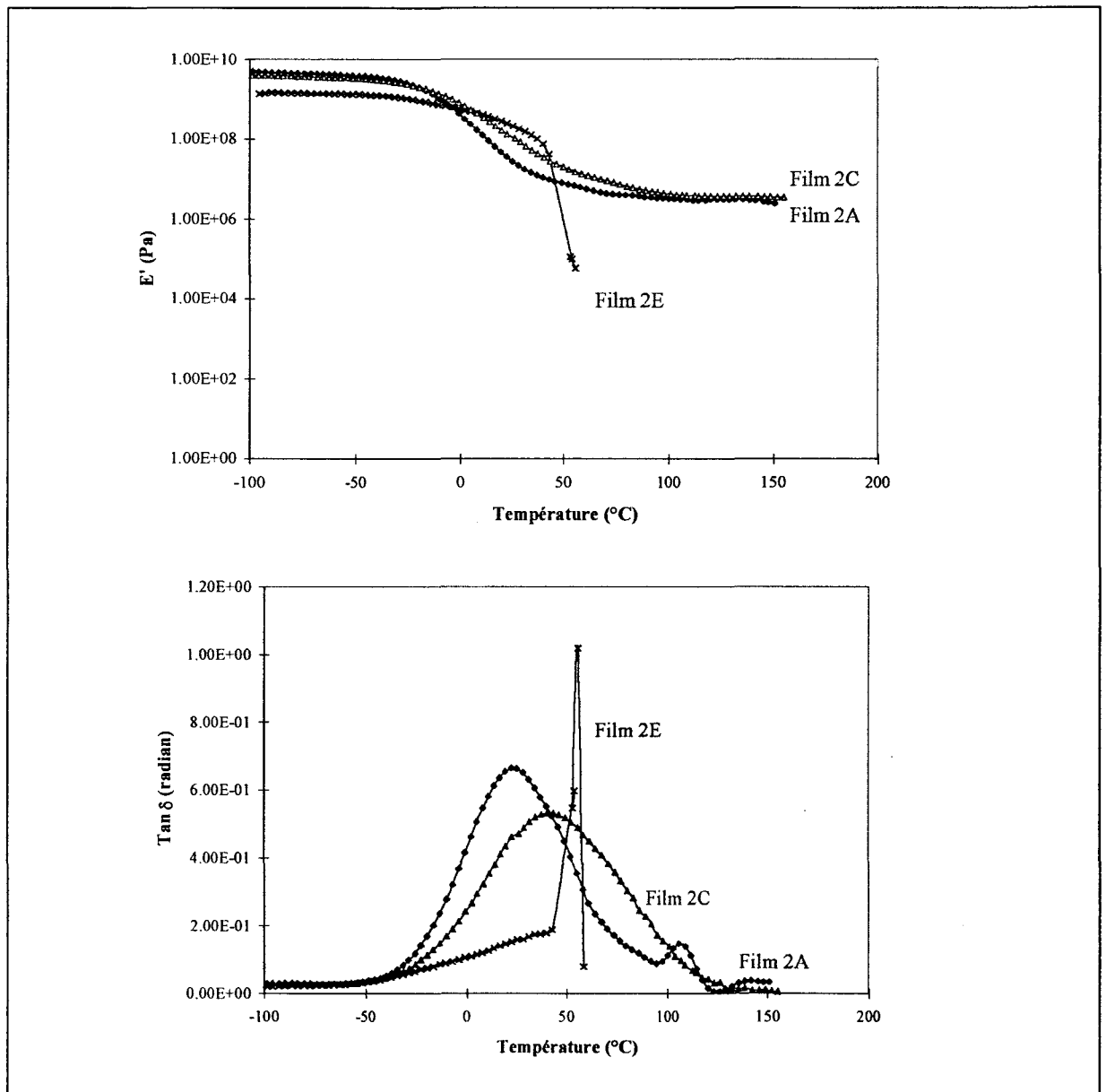
Rappelons que les résultats de MDSC présentés ont été obtenus pour une période de 40 secondes. Un essai sur le film 2A à une période 60 secondes donne un Tg de -9.5 °C (Tg dépend de la cinétique).

En conclusion, l'analyse enthalpique différentielle AED réalisée laisse supposer que la structure des films se modifie au fur et à mesure que le pourcentage de segments durs augmente. Au vue de ces premiers résultats, il semblerait qu'à partir d'un certain % de glycérol, les domaines rigides ne seraient plus capables de s'organiser en zones cristallines.

III. 1.2. Propriétés viscoélastiques (DMA).

L'utilisation de la DMA est un moyen complémentaire pour obtenir des informations sur les transitions du premier et deuxième ordre (T_m et T_g respectivement), sur la séparation de phase et sur le comportement mécanique des polyuréthanes. Dans notre cas, elle devrait permettre la détermination des T_g des deux films 2D et 2E qui n'avaient pas été décelée en AED.

L'évolution du module d'élasticité E' et de $\tan \delta$ en fonction de la température est présentée sur le graphe 25 pour les films 2A, 2C, 2E.



Graphe 25 : Courbes obtenues en DMA des films 2A, 2C et 2E, à 1Hz.

- Chaque matériau présente une chute de module plus ou moins marquée (simultanée avec un pic pour $\tan \delta$) marquant la transition vitreuse (transition mécanique) des segments souples. Seul le film 2A présente un léger épaulement supplémentaire, approximativement à 110°C, sur la courbe associée à $\tan \delta$; ce pic provient probablement de la relaxation des segments durs isolés dans la phase amorphe.

- Les effets produits par la variation de composition sont notables et se traduisent par une modification de l'allure des courbes $E' = f(T)$ et $\tan \delta = f(T)$:

- pour le film 2A, le module E' présente une chute nette et légère se terminant par un long plateau qui indique l'existence d'une réticulation physique dans le matériau,

- pour le film 2C, l'allure des courbes est similaire à celle obtenue pour le film 2A. Cependant, le pic de $\tan \delta$ s'est aplati, élargi et s'est décalé vers les températures plus élevées,

- pour le film 2E, le module E' chute de manière abrupte et aucun plateau n'est ensuite observé. Cette courbe est typique d'un matériau fortement réticulé à segments durs courts.

- Ces résultats montrent les changements morphologiques apparaissant au fur et à mesure du remplacement du desmophen par le glycérol.

Un premier effet observé est la modification du pic de $\tan \delta$. Rappelons que la finesse et la hauteur du pic de $\tan \delta$ donnent des informations sur le degré d'ordre et la liberté de mouvements des molécules dans le domaine souple. Le film 2A possède une densité de réticulation faible donc la mobilité des chaînes est accrue ($\tan \delta$ étalé et large). Par contre, le film 2E, à l'opposé, présente un pic $\tan \delta$ pointu et très fin caractéristique d'un matériau très réticulé et amorphe.

Un autre effet observé est le déplacement vers les températures plus élevées de T_g au fur et à mesure que le % de segments durs augmente. Ceci s'explique sur la base des changements de volume libre et de perte de flexibilité des chaînes. Cette tendance, aussi observée en AED indique qu'il y a modification sensible de la phase souple (degré de mélange des phases plus important).

● Enfin, le tableau XXX rassemble l'ensemble des résultats obtenus en DMA et MDSC/AED. Soulignons que les valeurs de T_g obtenues à 1Hz en DMA sont plus élevées que celles obtenues en MDSC de 10°C ; ceci est principalement dû à la différence de fréquence et au caractère dynamique du test.

Film	T_g (MDSC) en °C	T_g par E' (DMA) en °C
2A	-1.5	7.5
2C	5.5	22
2E	-15 à 15	52

Tableau XXX : Comparaison des valeurs de T_g obtenues en DMA et MDSC.

Par conséquent, aussi bien la structure chimique de l'agent réticulant que le pourcentage de segments durs présents affectent le comportement mécanique dynamique des films.

III. 1.3. Microscopie par force atomique : analyse par AFM.

Nous avons utilisé la microscopie par force atomique pour examiner la morphologie des films 2A et 2E et pour confirmer les résultats précédents. Très peu d'études ont été réalisées sur les polyuréthannes réticulés par AFM. Pourtant, cette technique toute récente, permet de mettre en évidence les caractéristiques cristallines d'un matériau.

Les figures 14 et 15 présentent les images topographiques obtenues par AFM des deux films.

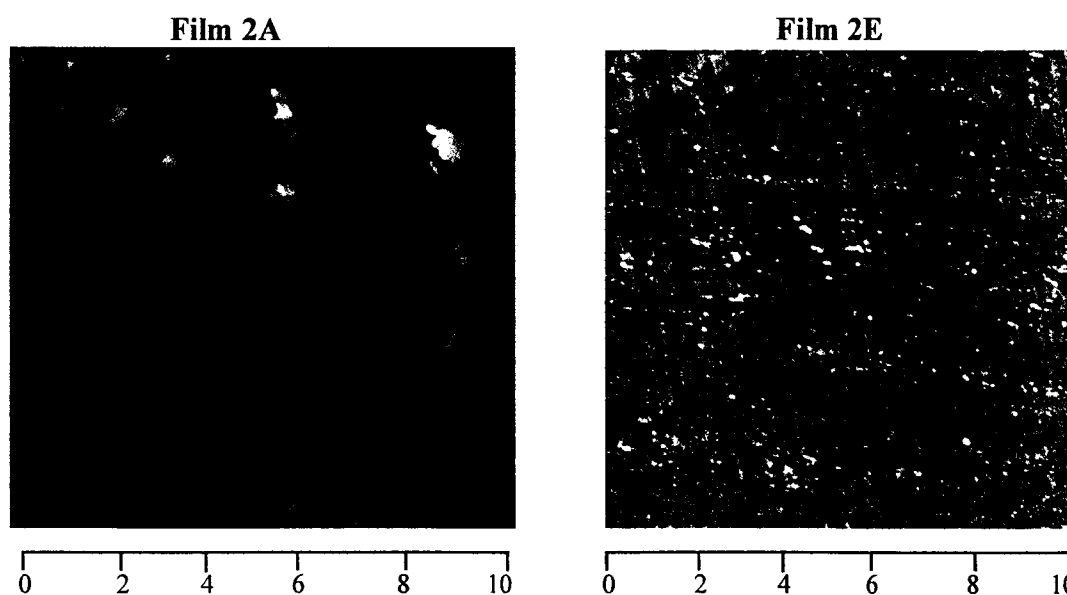


Figure 14 : Image de la morphologie obtenue par AFM (mode tapping, échelle en μm)

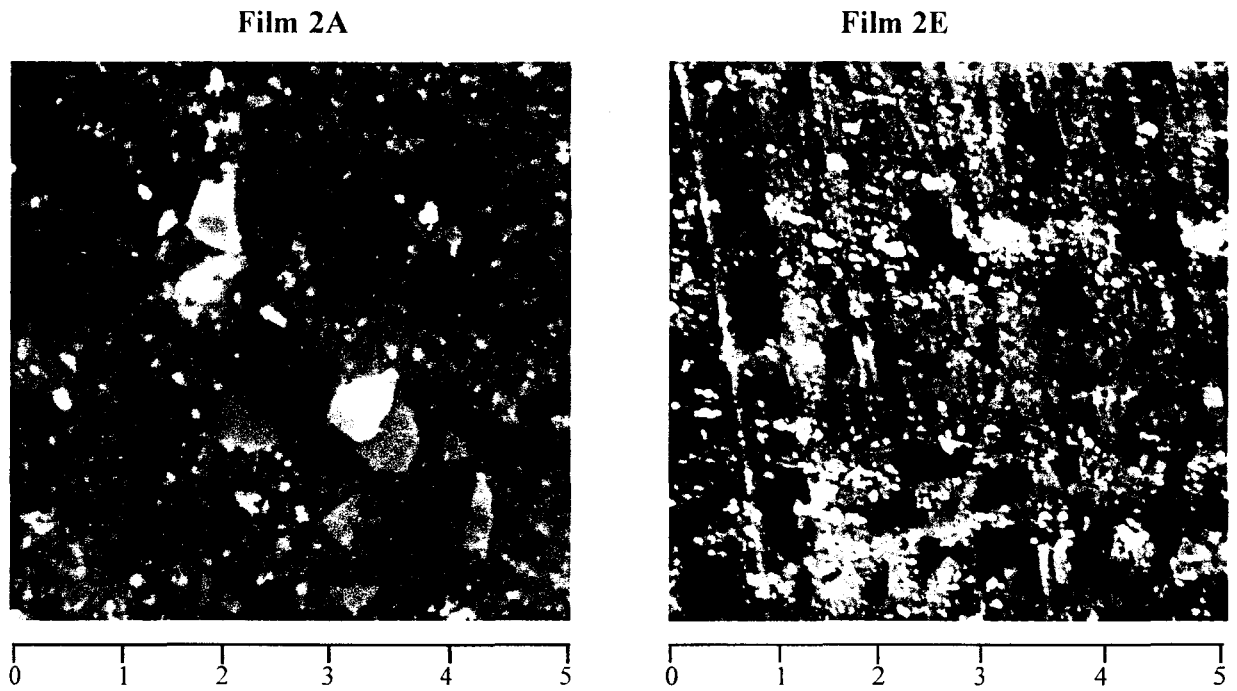


Figure 15 : *Agrandissement des images précédentes (échelle en μm)*

Il est clair que les structures des deux films diffèrent.

- Le film 2A présente des cristaux (à l'échelle nanométrique) dispersés dans une matrice caoutchoutique souple. La figure 16 présente les deux phases en présence.

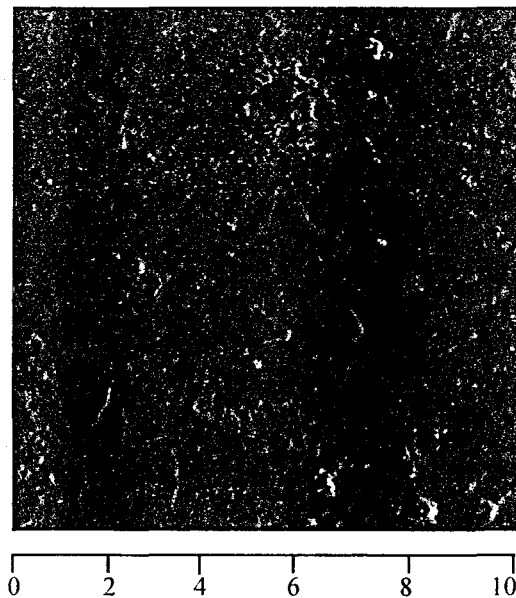


Figure 16 : *Morphologie du film 2A , en contraste de phase (échelle en μm).*

Ce résultat est parfaitement en accord avec le pic de fusion observé en AED et confirme l'hypothèse que le film 2A est semi-cristallin.

● A l'opposé, le film 2E présente une structure complètement différente : une sorte de maillage est observable. Ces amas linéaires ne peuvent pas être assimilés à des domaines cristallins dans la mesure où aucun pic de fusion n'a été observé en AED. Par conséquent, ce matériau, que l'on sait amorphe, présente une structure tridimensionnelle particulière.

III. 1.4. Diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS).

La diffraction des rayons X aux petits angles permet d'étudier l'ordre structurel des polymères semi-cristallin, au même titre que l'analyse thermique et mécanique.

Tous les résultats précédents ont montré que les films 2A et 2E possédaient une morphologie totalement différente. A priori les clichés de diffraction ne devraient donc pas être identiques.

Les résultats expérimentaux s'avèrent surprenants puisque les clichés des deux films sont identiques.

Le cliché du film 2A ne révèle aucune trace de cristallinité. Ceci va à l'encontre des résultats précédents, qui concluaient en faveur d'une structure cristalline. Une explication possible est que la taille des cristaux est trop petite et les zones cristallines trop peu nombreuses pour être détectées.

Le cliché du film 2E révèle un anneau très large et diffus, « halo amorphe » caractéristique d'un état désordonné et confirme bien la structure attendue du film.

III. 2. Discussion.

La complexité dans l'étude morphologique des polyuréthanes réticulés réside essentiellement dans le fait, qu'à la réticulation physique existant dans les polymères segmentés linéaires, s'ajoute la réticulation chimique du système.

Cette réticulation chimique a été introduite dans nos réseaux en deux endroits différents :

- d'une part dans les segments durs par utilisation de deux triols courts (TMP et glycérol) comme extenseurs de chaîne
- d'autre part, dans les segments souples par emploi d'un triol long (desmophen).

Il est raisonnable de penser que la présence d'une réticulation chimique dans nos systèmes devrait restreindre la mobilité des chaînes, donc ne devrait pas favoriser à priori une bonne séparation de phase (les chaînes macromoléculaires atteignant difficilement la configuration nécessaire).

Diverses études réalisées par Cooper et Tobolsky [44], puis par R. Lagasse [84] sur les polyuréthanes réticulés prouvent cependant l'existence dans ces derniers d'un domaine structuré, interprété comme provenant d'une séparation microphasique des différents segments des chaînes macromoléculaires, même si aucune structure cristalline n'a été détectée. Il faut donc en conclure que la présence d'une réticulation chimique n'empêche pas nécessairement les segments souples et durs de se séparer en microdomaines ; seule l'organisation en zones cristallines à l'intérieur de ces domaines peut paraître plus difficile.

Les différentes méthodes d'étude (AED, MDSC, DMA, diffraction aux rayons X, AFM) utilisées pour la caractérisation morphologique de nos réseaux conduisent essentiellement aux mêmes conclusions, à savoir l'existence de différents domaines structurés, plus ou moins cristallins. Nos résultats expérimentaux sont donc tout à fait en accord avec les études précédemment citées. Ils mettent en évidence l'influence de l'agent réticulant utilisé sur la séparation de phases et sur la possibilité de cristallisation des segments durs. La formation de domaines bien ordonnés par les segments durs semble être très difficile pour les réseaux qui possèdent des segments durs de très courte longueur. L'emploi des deux triols de faible poids moléculaire (glycérol et TMP) conduit à la formation de blocs uréthanes particulièrement

courts qui rendent le système rigide et fortement réticulé. Cette diminution de mobilité des chaînes empêche la séparation de phase (augmentation de la miscibilité des domaines), la cristallisation des segments durs et donne même des polymères amorphes. A l'opposé, les chaînes polyéthers du desmophen 550 U sont suffisamment longues et flexibles pour faciliter la formation de domaines ou plutôt de microdomaines par les segments durs. Le degré de séparation de phase est par ailleurs suffisamment élevé pour permettre la formation de régions cristallines. Ces constatations rejoignent les résultats des études sur la morphologie des phases de Sritchtrapimuk [47] et l'étude récente de Z. S. Petrovic et coll. [85].

La morphologie affecte dans une large mesure les propriétés mécaniques. Une bonne séparation de phase conduit à des domaines durs renforcés (rigidité augmentée donc amélioration des propriétés mécaniques). Un minimum de séparation de phase est indispensable pour permettre la formation de sites de réticulation physique et conduire à un matériau possédant un comportement élastomérique.

Tous ces résultats montrent qu'il est possible de changer de manière significative la morphologie des films, et par conséquent les propriétés mécaniques, en modifiant la structure comme la proportion de l'agent réticulant.

Conclusion.

Les polyuréthanes sont des systèmes complexes. Les facteurs influençant leurs propriétés sont variés :

- cristallinité
- effet de la taille des blocs (voire distribution des séquences)
- structure chimique
- séparation de phases etc...

Cinquième Partie :

TESTS ET RESULTATS

INDUSTRIELS.

PARTIE V.

TESTS ET RESULTATS INDUSTRIELS.

INTRODUCTION.....	129
I. LES COFFRAGES EN ACIER : GENERALITES.....	130
II. ESSAI AU STADE INDUSTRIEL.....	131
II.1. Mise en place du revêtement (projection sur banche).....	131
II.2. Mise sur chantier.....	132
II.3. Résultats.....	132
CONCLUSION.....	137

INTRODUCTION.

Au cours de son service sur chantier, le revêtement appliqué sur coffrages en acier, sera soumis à des épreuves de tous ordres :

- chimiques (contacts prolongés avec de l'eau, des produits chimiques, diverses acides et bases, agents de nettoyage)
- physiques (abrasion, usure par frottement)
- mécaniques (chocs divers, contraintes mécaniques, pression).

Le vieillissement tendra à modifier ses propriétés initiales.

Les tests effectués au stade laboratoire ne sont pas particulièrement adaptés pour traduire la réalité des dommages que subira le revêtement, même s'ils permettent toutefois d'étudier de manière satisfaisante (traction) certaines des caractéristiques du film.

Aussi, il nous est apparu que le meilleur test à réaliser pour évaluer les performances de notre produit (efficacité de protection, vieillissement, vitesse d'usure...) et conclure sur le travail réalisé durant cette thèse, consistait à suivre la tenue du revêtement en conditions réelles d'utilisation, accompagnées de tous les aléas inhérents à un travail sur chantier.

I. LES COFFRAGES EN ACIER.

OUTINORD (n°1 mondial du coffrage métallique) est une entreprise spécialisée dans la fabrication de coffrages divers (standard, tunnels, de voile, de dalles, poteaux), moules et matériels de préfabrication etc... pour la réalisation d'ouvrages en béton vibré.

Cette société nous a permis de déposer le polymère retenu sur quelques coffres pour un essai de faisabilité grandeur nature.

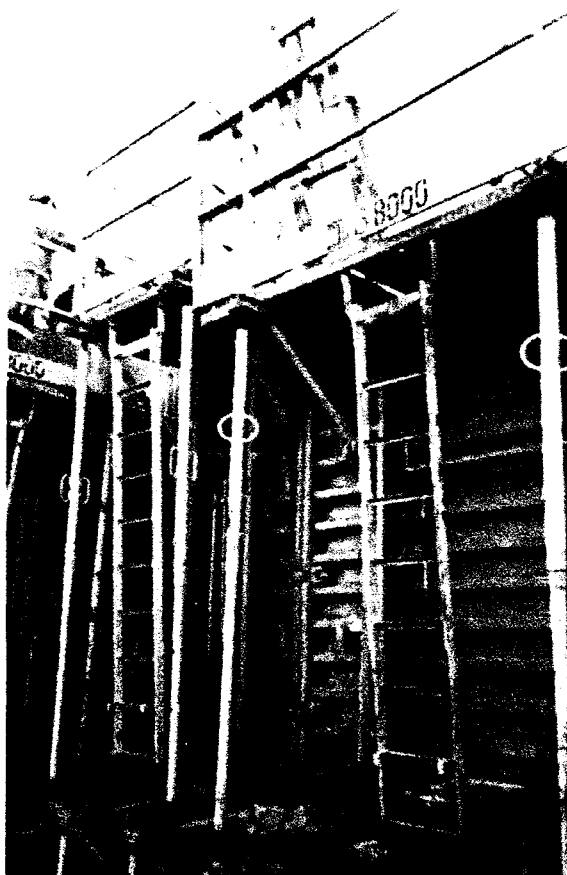


Figure 17 : *Banches en acier.*

Le coffrage est un matériel constitué de panneaux et d'accessoires, utilisé pour la mise en forme du béton coulé en place. Il est mis en place puis démonté à chaque utilisation.

Les panneaux coffrants sont en général constitués d'une tôle en acier de 3 ou 4 mm renforcée par des raidisseurs horizontaux ou verticaux. Ils sont fabriqués pour durer et être réemployés au minimum 400 fois sans intervention particulière.

Pour une hauteur de coffrage de 2,5 mètres, la pression hydrostatique à la base est de l'ordre de 6 tonnes/m².

Notre revêtement devra recouvrir tout le panneau, bien adhérer à ce support en acier grenailé, et assurer sa protection contre les chocs et la rouille (donc l'eau) tout en jouant son rôle « d'agent de décoffrage permanent » lors de la coulée du béton. Il devra avoir une durée de vie la plus longue possible c'est à dire assurer un nombre de réemplois maximal.

II. ESSAI AU STADE INDUSTRIEL.

Des résultats fiables et concluants sur les performances de notre produit X (Cf. Annexe X : fiche signalétique) ne peuvent être obtenus que si :

- un suivi régulier de l'évolution du revêtement, après chaque utilisation, depuis sa mise en place jusqu'à la fin de service, est réalisé
- un test comparatif avec un autre revêtement commercial est effectué en parallèle.

II. 1. Mise en place du revêtement (Projection sur banche).

- La projection (2,7 Kg de produit dans 40% de solvants) a été réalisée sur une banche en acier grenillée de (12.5 m x 25 m) en respectant strictement les conditions de projection mise au point au laboratoire (mêmes pistolet à air et buse, formulation, quantité de solvants...) par un ouvrier non spécialisé de la société OUTINORD. Ce passage à grande échelle s'est fait sans difficulté.

Après application, séchage (4 heures à l'air libre) et durcissement, un film de matière plastique homogène, transparent et adhérent au support a été obtenu. Quelques défauts de surface sont cependant à déplorer à certains endroits : présence de poussières emprisonnées dans le film, de bulles d'air sur les bords et de mousse blanche (urée) au niveau des « trous d'ancrage ».

L'épaisseur s'est avérée être irrégulière, variant de **160 à 400 μm** selon les endroits. Même si cela peut paraître un inconvénient important, il s'avère que pour ce premier test, cela présente l'avantage qu'une évaluation de l'épaisseur minimale indispensable à une bonne résistance (choc, frottement, rayure...) peut ainsi être réalisée. Une optimisation pouvant donc ensuite être effectuée lors de prochains essais (Cf. Annexe XI).

- En parallèle, un autre revêtement, se présentant comme un système polyuréthanes-polyurée à deux composants, a été déposé par projection haute pression sur une banche identique. Après séchage, son aspect se rapproche plus de celui d'une peinture que d'un véritable revêtement plastique à proprement dit.

Son épaisseur atteint d'ailleurs **1 mm**.

II. 2. Mise sur chantier.

Les deux banches ont été utilisées sur chantier, sans précautions particulières de la part des ouvriers. Soulignons que les conditions de manipulation des coffrages sont très rudes : beaucoup de chocs, nombreux frottements, décoffrage au pied de biche éventuellement pouvant abîmer les rebords des panneaux. Aucun soin ni entretien particulier n'est apporté.

II. 3. Résultats.

Nous nous sommes attachés à étudier l'évolution et le comportement des deux revêtements, en parallèle et au fur et à mesure des utilisations, en observant :

- l'altération (changement de couleur, usure, fissuration, craquèlement...),
- l'adhérence (détachement éventuel du support),
- facilité de décoffrage (adhérence du béton) et de nettoyage.

→ Bilan au bout de 5 utilisations.

Notre revêtement semble remplir les fonctions que l'on attendait de lui à savoir :

- inertie chimique vis à vis du béton,
- résistance à l'eau (pas de gonflement),
- pas de diminution d'adhérence par rapport au support,
- stabilité aux UVA (pas de changement d'aspect, pas de jaunissement),
- pas de craquèlements, fissurations,
- décoffrage relativement facile.

D'après ces constatations, il semblerait que le revêtement soit donc suffisamment souple et adhérent pour ne pas se fendiller, se décoller... sous les déformations par choc, frottements subies. Par contre, sa résistance à la rayure reste à améliorer et constitue donc son point faible majeur. En effet, diverses griffes sont observables mais seulement aux endroits où l'épaisseur est faible c'est à dire n'excédant pas 300 μm .

A l'opposé, le comportement de l'autre revêtement est totalement différent : sa dégradation progressive est manifeste et nettement visible sur les deux photos de la figure 18.

Produit élaboré.

Produit commercial.

Juste après décoffrage (5ème utilisation)

Juste après décoffrage (3ème utilisation)

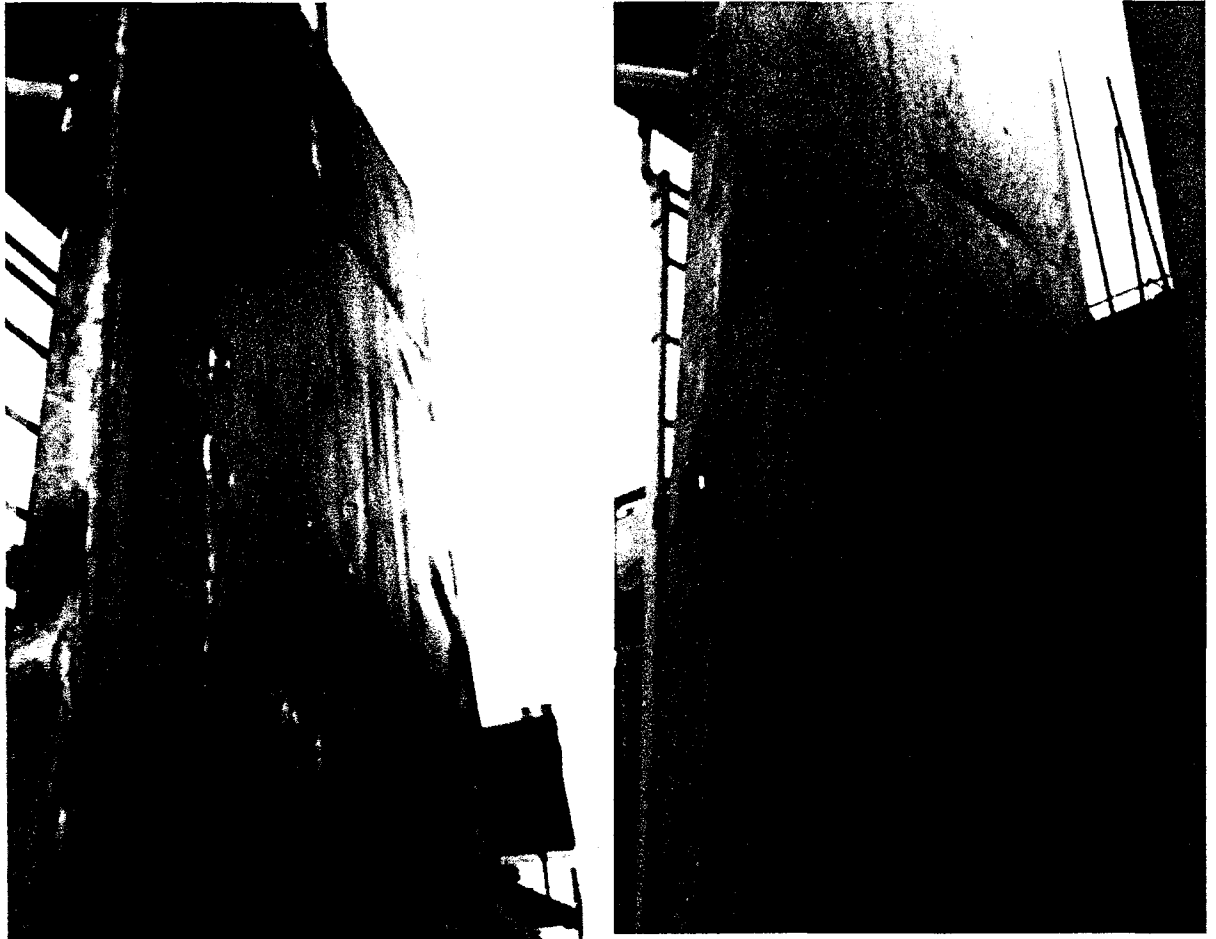


Figure 18 : *Comparaison de la tenue des deux revêtements.*

L'altération mais surtout le décollement du revêtement commercial au fur et à mesure des utilisations a nécessité la découpe systématique de bandes du film pour enlever les parties abîmées. Après la cinquième utilisation, plus de la moitié du film a dû être supprimée..., le pelage définitif par les ouvriers ayant eu lieu au bout de la 8ème utilisation.



Figure 19 : *Revêtement commercial juste avant le pelage définitif.*

Le nettoyage de notre revêtement s'effectue simplement par lavage à l'eau, éventuellement en grattant le béton et les grains de sables restés accrochés si nécessaire. Il est d'ailleurs conseillé d'asperger la banche avec de l'eau, de laisser agir quelques minutes avant de frotter et rincer.

→ **Bilan au bout de 10 utilisations.**

Pas de dégradations majeures, justes quelques griffes supplémentaires ont été enregistrées.

Des erreurs de manipulations sur chantier de la part des ouvriers nous ont conduit à réaliser deux fois un nettoyage plus intense du panneau. En effet, le nettoyage à l'eau (quand effectivement réalisé!!) a parfois été effectué plus de trois jours après le décoffrage ; il en résulte un séchage des traces de béton sur le panneau, qui ne s'enlève alors correctement que sous l'action d'un détergeant anti-calcaire.

Juste après décoffrage

Après lavage à l'eau (5 minutes)



Figure 20 : *Visualisation de l'état de notre revêtement (10^{ème} utilisation).*

Une comparaison des murs obtenus par banches classiques et par les deux banches recouvertes de revêtements indique qu'aucune différence significative n'est visible.

A ce stade, des essais de réparation sur place ont été effectués sur les parties endommagées de la banche (dans un des coins et sur les griffes). Du produit sous forme de gel a été appliqué à l'aide d'une spatule mais son étalement en film très fin afin d'obtenir les mêmes épaisseurs que par projection s'est avéré impossible. Les réparations, mêmes si elles sont réussies dans la mesure où le produit déposé adhère au support et au film déjà existant, sont visibles et légèrement surélevées.

→ **Bilan final.**

Globalement, les essais ont été arrêtés au bout de la 30ème utilisation à cause de la fin du chantier.

Le revêtement ne semble toujours pas s'être dégradé au contact du béton. La résistance à l'usure par frottement (abrasion) s'avère excellente, puisqu'une mesure des épaisseurs et une comparaison avec les épaisseurs initiales montre que ces dernières n'ont pas diminué. Les réparations ont très bien tenu.

Malgré tous ces points positifs, le revêtement présente un point faible : la résistance à la rayure entraînant parfois son décollement. En effet, de nombreuses griffes et divers impacts (dus aux granulats contenu dans le ciment) sont observables. Même s'il s'est abîmé, ces premiers résultats sont très encourageants.

Il a été convenu, que cette banche, après avoir subi un nettoyage complet, et une fois réparée (découpe des zones dégradées du revêtement et reprojection de produit) continuerait à être testée jusqu'à destruction définitive du revêtement.

CONCLUSION.

L'essai réalisé avec le revêtement a été très encourageant et satisfaisant.

Vis à vis des objectifs industriels, le matériau polyuréthane élaboré apparaît très intéressant.

- il répond aux exigences du cahier des charges techniques provisoire concernant sa tenue en utilisation sur chantier
- mais surtout il a atteint un nombre de réemplois jusqu'à présent inégalé puisque la littérature (brevets) fait état d'un maximum de 8 réemplois pour des produits commerciaux testés à cet usage.

Par ailleurs, il n'impose pas spécialement de contraintes supplémentaires sur chantier, sauf un nettoyage correct à l'eau acidifiée, régulièrement après chaque utilisation. Ceci ne constitue en rien une mobilisation supplémentaire du personnel ou une perte de temps, dans la mesure où cette phase se substitue avantageusement à celle du nettoyage et de la pulvérisation d'huile pour les banches classiques.

Certes des améliorations sont encore à apporter pour renforcer sa résistance à la rayure mais il faut être conscient des limites existantes quant à l'utilisation d'un revêtement plastique de faible épaisseur pour ce type d'usage industriel.

CONCLUSION GENERALE.

L'objectif de ce travail consistait à faire la preuve qu'un revêtement macromoléculaire anti-adhérent peut résister aux pH très basiques du béton frais mais aussi à tous les chocs rencontrés sur chantier de construction ; le but principal étant d'éviter les huiles de décoffrage (protection de l'environnement recherchée) et accessoirement de se limiter à un seul nettoyage rapide des coffrages.

Une étude préliminaire, où la variation de la nature chimique de chacun des trois composants de base d'un polyuréthane (macrodiol, diisocyanate et agent réticulant) a nécessité l'élaboration de toute une gamme de produits, montre effectivement leur excellente tenue vis à vis de l'attaque basique du béton.

La caractérisation mécanique, morphologique et structurale réalisée en parallèle a permis :

- d'évaluer l'influence de la réticulation chimique sur les propriétés des films,
- de comprendre et de relier le comportement des produits synthétisés à leurs structures chimiques,
- de dégager le ou les produits répondant au mieux au cahier des charges.

La compréhension des relations structure-propriétés de tels systèmes (polyuréthanes fortement réticulés) nous permet de prévoir les propriétés d'usage susceptibles d'être obtenues selon les produits mais surtout d'entrevoir des possibilités d'amélioration exigées.

La preuve de faisabilité est acquise à ce jour : malgré des temps de retour d'informations très longs quant aux résultats des tests sur chantier (aléas des emplois sur chantier), il apparaît que l'un des produits sélectionné, d'après ses propriétés établies au laboratoire, et testé sur chantier en conditions réelles d'usage, permettrait un nombre de réemplois nettement supérieur à celui des revêtements industriels préalablement testés. Même si quelques dégradations sont observées au fur et à mesure des utilisations, les résultats sont très encourageants. Des moyens de réparation sur les surfaces abîmées ont même été proposés et testés avec succès.

Il faut cependant rester conscient des limites existantes quant à l'utilisation d'un revêtement plastique en couche mince pour ce type d'usage industriel :

- des améliorations peuvent toutefois encore être apportées pour augmenter la durée de vie du revêtement,
- des modifications de la structure même des bandes, pour éviter toute partie rugueuse ou coupante peuvent aussi être envisagées.

Une étude approfondie mériterait d'être menée sur les légères modifications structurales à effectuer pour améliorer les performances du revêtement actuellement testé, sur les adjuvants éventuels à incorporer pour renforcer sa résistance à la rayure. D'autres produits de la gamme demanderaient même à être testés...

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES.

REFERENCES

Introduction

- [1] S. Patil, M. A. Shenoy, *Paintidia*, **43**, 21-26 (1993).

Partie I

I. Généralités.

- [2] Mark, Bikales, Overberger, Menges, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd Edition, **13**, 243-303.
- [3] R. G. Arnold, J. A. Nelson, and J. J. Verbanc, *Chem. Rev.*, **57**, 47-76 (1957).
- [4] L. Orsini, *Peintures et Vernis Polyuréthannes*, 258 p. (1980).
- [5] Z. W. Wicks, JR., F. N. Jones, S. P. Pappas, *Organic Coatings : Science and Technology*, **Vol. 1**, Wiley New York (N.Y.), 188-211 (1992).
- [6] K. Abate, *Jocca*, **74**, 136-139 (1991).

II. Réactions du groupement isocyanate.

- [7] D. C. Allport, W. H. Janes, *Block Copolymers*, Wiley New York (N.Y.), 208-304 (1973).
- [8] E. Savostianoff, *Informations Chimie*, n° **216 / 217**, 119-132 (1981).
- [9] L. L. Ferstandig, R. A. Scherrer, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4838-4842 (1959).
- [10] H. Gruber, *Livre du Congrès Fatipecc*, 231-237 (1970).
- [11] A. Farkas, K. G. Flynn, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 642-645 (1960).
- [12] J. W. Britain, P. G. Gemeinhardt, *J. Appl. Polymer. Sci.*, **4**, 207-211 (1960).
- [13] J. W. Britain, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, **1**, 261-264 (1962).
- [14] Allied Chemical Corporation, *Nouveaux polyuréthannes et composés intermédiaires pour leur préparation*. France. Brevet français, 1 537 618. 1968-08-23. **CA 71 13764**.
- [15] H. V. Hansen, A. R. Leckart, *Bismuth Catalyst System for preparing polyurethane elastomers*. USA. US Patent, 4 584 362. 1986.
- [16] J.-L. Lemaire, "Synthèse de polymères industriels pour décors à coller". Thèse de doctorat, USTL Lille I, 1995.

- [17] M. Ratier, D. Khatmi, J. G. Duboudin, *Appl. Organomet. Chem.*, **6**, 293-296 (1992).
- [18] S. Roy, K. K. Majumdar, *Synth. Comm.*, **24**, 333-340 (1994).
- [19] S.-G. Luo, H.-M. Tan, J.-G. Zhang, Y.-J. Wu, F.-K. Pei, X.-H. Meng, *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 1217-1225 (1997).
- [20] J. W. Baker, J. Gaunt, M. M. Davies, *J. Chem. Soc.*, **1**, 19-24 (1949).
- [21] J. W. Baker, J. B. Holdsworth, *J. Chem. Soc.*, **1**, 713-726 (1947).
- [22] E. Sacher, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B16**, 525-538 (1979).

III. Les polyisocyanates fonctionnels.

- [23] Reaction Polymers, W. F. Gum, W. Riese, H. Ulrich Eds, 50-66 (1992).
- [24] T. A Potter, J. L. Williams, *J. Coatings Techn.*, **59**, 63-72 (1987).
- [25] C. Wilhelm, J.-L. Gardette, *Polymer*, **68**, 4019-4031 (1997).
- [26] J.-L. Gardette, J. Lemaire, *Makromol. Chem*, **182**, 2723-2736 (1981).
- [27] J.-L. Gardette, J. Lemaire, *Makromol. Chem*, **183**, 2415-2425 (1982).
- [28] H. Böhnke, E. Hess, *Eur. Coat. J.*, **5**, 222-234 (1990).
- [29] C. Decker, S. Biry, K. Zahovily, *Polym. Degrad. Stab.*, **49**, 111-119 (1995).
- [30] A. M. Gemassmer, *Isocyanates*. Britain. Brit. Patent, 886 818. 1962-01-10.
- [31] Air Products and Chemicals, *High Performance Polyurethane Coating Compositions and Processes for making same*. USA. US Patent, 5 115 071. 1992-05-19.
- [32] Bayer A. -G., *Ether- und Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung*. Germany. EP 546 399 A2. 1993-06-16.

IV. Les partenaires hydroxylés utilisés.

- [33] C. S. Schollenberger and F. D. Stewart, *J. Elastoplast.*, **3**, 28-56 (1971).
- [34] Reaction Polymers, W. F. Gum, W. Riese, H. Ulrich Eds, 107-124 (1992).

V. Les différents systèmes polyuréthannes.

- [35] P. C. Stievater, *Jocca*, **70**, 262-267 (1987).
- [36] Reaction Polymers, W. F. Gum, W. Riese, H. Ulrich Eds, 666-675 (1992).
- [37] S. Kups, *Galvano-organo-traitements de surface*, **63**, 513-517 (1994).
- [38] M. Orsini, *Peintures - Pigments - Vernis*, **45**, 592-600 (1969).

- [39] R. Hebermehl, W. Berger, *Livre du Congrès Fatipeç*, 300-305 (1962).
[40] I. Marlowe, *Eur. Polym. Paint. Coat. J.*, **181**, 185-186 (1991).
[41] J. W. Rosthauser, K. Nachtkamp, *J. Coated Fabrics*, **16**, 39-79 (1986).
[42] R. Lomax, *Eur. Coat. J.*, **10**, 630-642 (1991).

VI. Relations Structure-Propriétés.

- [43] D. C. Allport, A. A. Mohajer, *Block Copolymers* (D. C. Allport and W. H. James Eds.), *Appl. Sci. publ.*, 443-492 (1973).
[44] S. L. Cooper, A. V. Tobolsky, *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 1337-1344 (1966).
[45] R. Russo, E. L. Thomas, *J. Macromol. Sci. -Phys.*, **B22**, 553-575 (1983).
[46] M. M. Coleman, D. J. Skrovanek, J. Hu and P. C. Painter, *Macromolecules*, **21**, 59-65 (1988).
[47] V. W. Srichatrapimuk, S. I. Cooper, *J. Macromol. Sci. - Phys.*, **B15**, 267 - 311 (1978).
[48] Polyurethanes in Medicine, M. D. Lelah, S. L. Cooper Eds., Pub. CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 225p. (1973).
[49] J. W. C. Van Bogart, P. E. Gibson, S. L. Cooper, *J. Polym. Sci.*, **B21**, 65-95 (1983).

Partie II

II. Techniques expérimentales.

- [50] Siemens, *Congrès Fatipeç*, **9**, 141-143 (1968).
[51] U. Schernau, *Eur. Coat. J.*, **6**, 510-520 (1989).

III. Essais mécaniques.

- [52] C. Angélélis et E. Felder, *Matériaux et Techniques*, **9**, 33-37 (1996).

Partie III

Introduction.

- [53] K.-H. Hentschel, *Double liaison - Phys. et chimie des peintures et adhésifs*, **440-442**, 211-217 (1992).

II. Méthode de synthèse.

- [54] A. Damusis, J. M. McClellan, H. G. Wissman, C. W. Hamilton, and K. C. Frisch, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, **1**, 269-274 (1962).

III. Essais préliminaires.

- [55] M. Pavlova, M. Draganova, and P. Novakov, *Polymer*, **26**, 1901-1905 (1985).

IV. Evolution des formulations.

- [56] Bayer A. -G., *New Polyisocyanates*. Britain. Brit. Patent, 742 501. 1955-12-30.
- [57] J. Kramer, S. Bassner, *Paint Coat. Ind.*, 42-45 (August 1994).
- [58] S. L. Bassner, *Farbe + Lack*, **101**, 753-755 (1995).
- [59] N. R. Neubauer, G. R. Skreckoski, R. G. White, and A. J. Kane, *Anal. Chem.*, **35**, 1647-1649 (1963).
- [60] S. Siggia, J. G. Hanna, *Anal. Chem.*, **20**, 1084 (1948).
- [61] G. Spielberger, *Liebigs Ann. Chem.*, **562**, 99 (1949).
- [62] P. Grandou, P. Pastour, *Peintures et vernis, Les constituants*, Hermann Editeurs des Sciences et des arts, 609-610 (1966).
- [63] M. E. Bailey, V. Kirss, and R. G. Spaunburgh, *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 794-797 (1956).
- [64] R. J. Lewis, *Sax's Dangerous Properties of industrial Materials*, 8th Edition, Van Nostrand Reinhold Ed., N. Y. (1992).
- [65] S. J. Storfer, S. A. Yuhus Jr, *Materials Performance*, **28**, 35-41 (1989).
- [66] S. Vessot, P. Laurent, J. F. Gerard, J. Andrieu, *Journée d'études SFT - AFSIA* (31 jan 1996).
- [67] B. W. Ludwig, M. W. Urban, *J. Coatings Tech.*, **68**, 93-97 (1996).

Partie IV

I. Rappels bibliographiques.

- [68] C. -P. Yang, W. -L. Wu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2509-2525 (1983).
- [69] C. -P. Yang, L. T. Lee, *J. Coat. Techn.*, **59**, 61-69 (1987).
- [70] X. Hu, R. J. Young, *Plast. Rubb. Proc. Appl.*, **12**, 113-118 (1989).

- [71] N. Cao, M. Pegoraro, F. Severini, L. Di Landro, G. Zoia, A. Greco, *Polymer*, **3**, 1384-1390 (1992).
- [72] R. J. Zdrahala, R. M. Gerkin, S. L. Hager, F. E. Critchfield, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 2041-2050 (1979).
- [73] F. Li, J. Hou, W. Zhu, X. Zhang, M. Xu, X. Luo, D. Ma, B. K. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 631-638 (1996).
- [74] D. J. Martin, G. F. Meijs, G. M. Renwick, P. A. Gunatillake, S. J. McCarthy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 557-571 (1996).
- [75] N. S. Schneider, C. S. Paik Sung, R. W. Matton, J. L. Illinger, *Macromol.*, **8**, 62-67 (1975).
- [76] M. Xu, W. J. MacKnight, C. H. Y. Chen., E. L. Thomas, *Polymer*, **24**, 1327-1332 (1983).
- [77] M. Xu, W. J. MacKnight, C. H. Y. Chen-Tsai, E. L. Thomas, *Polymer*, **28**, 2183-2189 (1987).
- [78] S. B. Clough, N. S. Schneider, A. O. King, *J. Macromol. Sci. -Phys.*, **B2**, 641-648 (1968).
- [79] I. D. Fridman, E. L. Thomas, *Polymer*, **21**, 388-392 (1980).
- [80] C. G. Seefried, JR., J. V. Koleske, F. E. Critchfield, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 2503-2513 (1975).
- [81] C. G. Seefried, JR., J. V. Koleske, F. E. Critchfield, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 3185-3191 (1975).
- [82] C. H. Y. Chen, R. M. Briber, E. L. Thomas, M. Xu, W. J. MacKnight, *Polymer*, **24**, 1333-1340 (1983).
- [83] F. Xiao, D. Shen, X. Zhang, S. Hu, M. Xu, *Polymer*, **28**, 2335-2345 (1987).
- [84] R. R. Lagasse, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 2489-2503 (1977).
- [85] Z. S. Petrovic, I. Javni, V. Divjakovic, *J. Polym. Sci.*, **B36**, 221-235 (1998).
- [86] M. X. Xu, W. G. Liu, C. L. Wang, Z. X. Gao, K. De Yao, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 2225-2228 (1996).
- [87] R. W. Seymour, S. L. Cooper, *Macromol.*, **6**, 48-53 (1973).
- [88] S. B. Clough, N. S. Schneider, *J. Macromol. Sci. -Phys.*, **B2**, 553-556 (1968).

- [89] W. J. Van Ooij, Spectroscopic Techniques in Adhesive Bonding, Handbook of Adhesive Technology (A. Pizzi, K. L. Mittal Eds), M. Dekker Inc., New York (N. Y.), 179-228 (1994).
- [90] J. Laxmikanth Rao, R. S. Balakrishna, M. M. Shirsalkar, *Eur. Coat. J.*, **12**, 874-880 (1991).
- [91] B. Boutevin, J. -P. Hugon, Y. Pietrasanta, *Eur. Polym. J.*, **17**, 723-727 (1981).
- [92] B. Boutevin, J. -P. Hugon, Y. Pietrasanta, *Eur. Polym. J.*, **17**, 729-734 (1981).
- [93] H. Okuto, *Makromolek. Chem.*, **98**, 148-163 (1966).
- [94] B. Fu, C. Feger, W. J. Macknight, N. S. Schneider, *Polymer*, **26**, 889-894 (1985).
- [95] S. G. Relekar, *Paintindia*, **40**, 21-23 (1990).
- [96] Surface Coatings, Vol 2-Paints and their applications prepared by Oil and Colour Chemists' Association, Australia, **22**, 718-728 (1984).
- [97] Z. W. Wicks, F. N. Jones, S. P. Pappas, Organic Coatings : Science and Technology, Vol. 2-Applications, Properties, and Performance, Wiley New York (N. Y.), 65-82 (1993).
- [98] P. E Pierce, C. K. Schoff, *Eurocoat*, **3**, 101-1090 (1990).
- [99] Surface Coatings, Vol 2-Paints and their applications prepared by Oil and Colour Chemists' Association, Australia, **53**, 748-755 (1984).
- [100] Z. W. Wicks, F. N. Jones, S. P. Pappas, Organic Coatings : Science and Technology, Vol. 2-Applications, Properties and Performance, Wiley New York (N. Y.), 83-103 (1993).

ANNEXES.

ANNEXES

ANNEXE I : Compléments techniques.

ANNEXE II : Caractérisation des monomères.

ANNEXE III : Mode opératoire.

ANNEXE IV : Analyse des prépolymères.

ANNEXE V : Analyse des films.

ANNEXE VI : Analyse HPLC.

ANNEXE VII : Dosage des fonctions isocyanates libres.

ANNEXE VIII : Projection au stade laboratoire.

ANNEXE IX : Résultats des essais de compression.

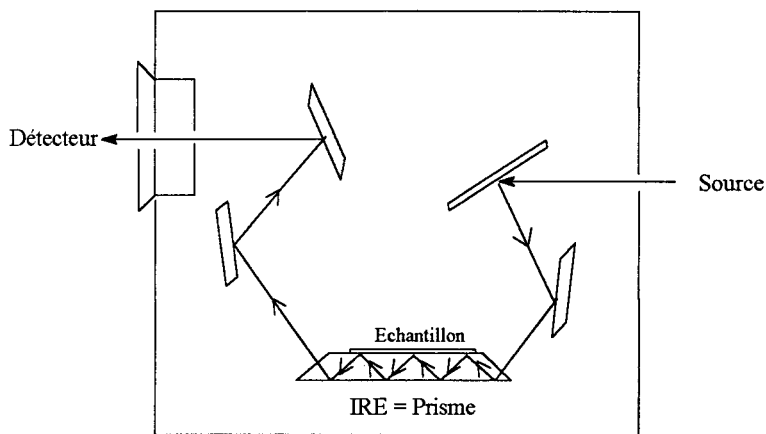
ANNEXE X : Fiche signalétique du produit X.

ANNEXE XI : Projection au stade industriel.

Spectrométrie Infra-Rouge à transformée de Fourier par Réflexion Totale Atténuée (IRTF-ATR)

Principe.

La réflexion interne d'un rayonnement ayant pénétré à l'intérieur d'un prisme à haut indice de réfraction permet la mesure du spectre d'un échantillon dont la surface est en contact étroit avec le prisme. Le rayonnement entre dans le prisme avec un angle d'incidence élevé ; il n'est alors pas réfracté hors du prisme mais est réfléchi à 100 % par les parois internes de celui-ci. La réflexion est donc totale en sortie du prisme. Si un échantillon est en contact avec le prisme, le rayon peut y pénétrer sur une faible distance (de quelques μm à plusieurs dizaines de μm) avant d'être renvoyé à l'intérieur du prisme. L'échantillon peut donc absorber une partie de l'énergie incidente, qui est alors atténuée : on parle de réflexion totale atténuée (ATR). Le rapport entre l'intensité totalement réfléchie avec ou sans échantillon permet d'obtenir le spectre IR en ATR.



IRE = Internal Reflexion Element.

Figure AI-1 : Schéma de principe de l'ATR [89].

Par cette technique, il est ainsi possible d'analyser des échantillons épais ou opaques. Il se peut que l'absorption obtenue à partir d'une seule réflexion soit trop faible : une réflexion totale atténuée multiple permet alors par son effet cumulatif d'obtenir une sensibilité suffisante.

La profondeur de pénétration dp du faisceau est définie par :

$$dp = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \theta - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}}$$

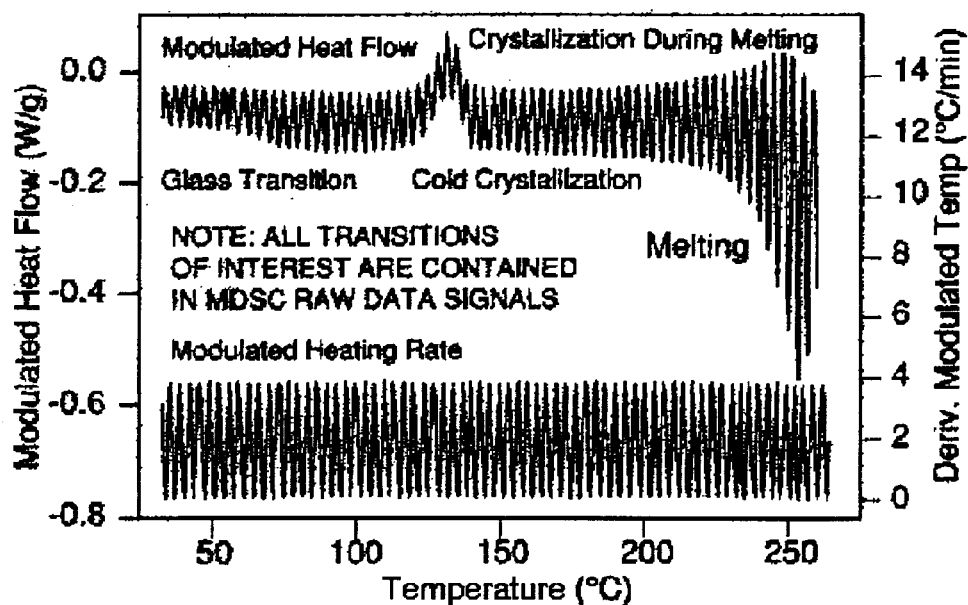
avec λ : longueur d'onde
 n_1 : indice de réfraction du cristal
 n_2 : indice de réfraction de l'échantillon
 θ : angle d'incidence

Pour un polyuréthane $n = 1.5$ à 1.6 (Handbook of Polymers).

Ainsi, à la longueur d'onde d'adsorption de la vibration asymétrique de valence de la fonction isocyanate ($\nu_{as} = 2300-2250 \text{ cm}^{-1}$), $dp = 1 \text{ }\mu\text{m}$.

La DSC modulée

Signaux bruts du flux de chaleur et de la vitesse de chauffe obtenus en MDSC.



La déconvolution par Transformée de Fourier du flux de chaleur modulé induit par ce nouveau profil de cycle fournit non seulement le flux de chaleur « total » identique à celui obtenu par DSC conventionnelle, mais sépare également ce flux de chaleur « total » en deux composantes, l'une liée à la chaleur spécifique (réversible) et l'autre cinétique (non réversible).

La chaleur spécifique est calculée à partir du rapport d'amplitude du flux de chaleur modulé sur l'amplitude de la vitesse de chauffe modulée :

$$C_p = \frac{dQ}{dT} = \frac{dQ / dt}{dT / dt} \longrightarrow C_p = \frac{\dot{Q}_0}{\dot{T}_0}$$

Flux de chaleur
Vitesse de chauffe

Le flux de chaleur réversible, permettant la visualisation des phénomènes réversibles tels que T_g, fusion cristalline, est déterminé en multipliant cette chaleur spécifique par la vitesse de chauffe moyenne. Enfin, le flux de chaleur non réversible, associé aux phénomènes irréversibles

tels que les relaxations enthalpiques, est déterminé en soustrayant le flux de chaleur réversible du flux de chaleur « total ».

Equations en DSC et MDSC.

Changement de Température

DSC

$$T(t) = T_0 + bt$$

$$T(t) = T^\circ \text{ de consigne}$$

$$T_0 = T^\circ \text{ initiale}$$

$$b = \text{vitesse de chauffe linéaire } (^\circ\text{C/min})$$

$$t = \text{temps (min)}$$

MDSC

$$T(t) = T_0 + bt + A_T(\sin\omega t)$$

$$A_T = \text{amplitude de modulation de température } (^\circ\text{C})$$

$$\omega = 2\pi/P, \text{ la fréquence de modulation (sec}^{-1}\text{)}$$

$$P = \text{période (sec)}$$

Flux de chaleur instantané

DSC

$$\frac{dQ}{dt} = C_p(b) + f(t, T)$$

$$\frac{dQ}{dt} = \text{flux de chaleur total}$$

$$C_p = \text{chaleur spécifique (J/g}^\circ\text{C)}$$

$$T = T^\circ \text{ absolue}$$

$$C_p(b) = \text{composante de la chaleur spécifique}$$

$$f(t, T) = \text{composante cinétique}$$

MDSC

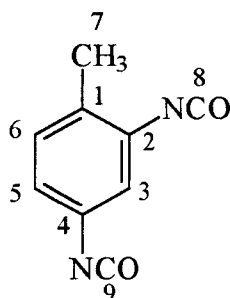
$$\frac{dQ}{dt} = C_p(b + A_T\omega\cos\omega t) + f'(t, T) + A_K(\sin\omega t)$$

$$(b + A_T\omega\cos\omega t) = \text{vitesse de chauffe mesurée } \left(\frac{dT}{dt}\right)$$

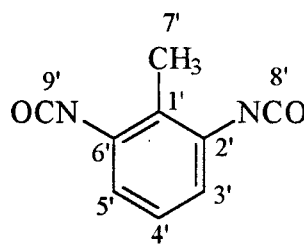
$$f'(t, T) = \text{réponse cinétique sans modulation de température}$$

$$A_K = \text{amplitude de la réponse cinétique par rapport à la modulation de température}$$

ANALYSE DU TDI



isomère 2,4



isomère 2,6

IR (cm⁻¹).

2265 (ν C=O isocyanate) ; 1611, 1575, 1520, 1446 (νC=C, aromat.) ; 1125, 1073, 1013 (substitution noyau aromat. TDI 2,6) ; 1013 (substitution noyau aromat. TDI 2,4) ; 882, 816 (δC-H hors plan TDI 2,4) ; 816, 785 (δC-H hors plan TDI 2,6) ; 565 (δC-H hors plan).

¹H-RMN (300 MHz, DMSO).

TDI 2,4 : 2.20 (s, 3H, 7) ; 6.90 (dd, J = 8, J = 2.2, 1H, 5) ; 7.00 (d, J = 2.2, 1H, 3) ;
7.16 (d, J = 8, 1H, 6).

TDI 2,6 : 2.16 (s, 3H, 7') ; 7.04 (d, J = 8.3, 1H, 4') ; 7.14 (t, J = 8.3, 2H, 5' et 3').

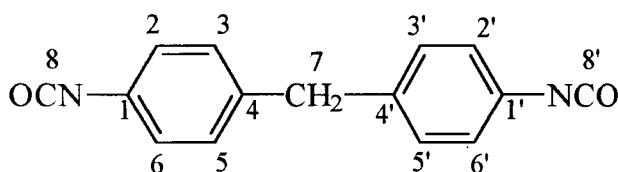
¹³C-RMN (75 MHz, DMSO).

TDI 2,4 : 17 (7-C) ; 121.2 (3-C) ; 122.2 (5-C) ; 124.1 (8-C, 9-C) ; 130.2 (1-C) ;
131.2 (6-C) ; 131.3 (4-C) ; 132.5 (2-C).

TDI 2,6 : 13.2 (7'-C) ; 123 (3'-C, 5'-C) ; 124.1 (8'-C, 9'-C) ; 124.3 (1'-C) ;
127.2 (4'-C) ; 132.8 (2'-C, 6'-C).

Ces résultats ont été établis grâce à une RMN 2D (Hetcor longue distance J = 7 Hz).

ANALYSE DU MDI



IR (cm⁻¹).

3010 (νC-H, aromat.) ; 2287 (νC=O, isocyanate) ; 1604, 1573, 1519 (νC=C, aromat.) ; 802 (substitution noyau aromat. en 1,4).

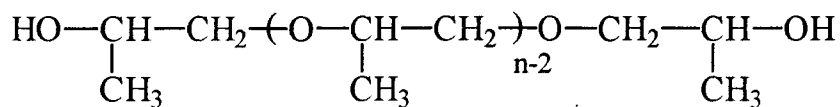
¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃ / TMS).

3.89 (s, 2H, 7) ; 6.98 (dt, J = 2.2, J = 8.5, 4H, 2, 2', 6, 6') ; 7.23 (dt, J = 2.2, J = 8.5, 4H, 3, 3', 5, 5').

¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃ / TMS).

40.7 (7-C) ; 124.8 (2-C, 2'-C, 6-C, 6'-C) ; 130 (3-C, 3'-C, 5-C, 5'-C) ; 131.6 (8-C, 8'-C) ; 138.3 (1-C, 1'-C, 4-C, 4'-C).

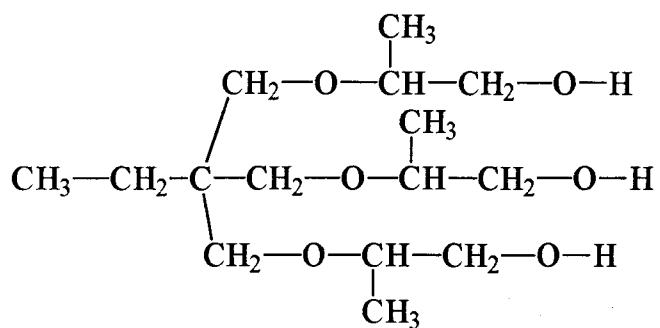
ANALYSE DU PPG 4000



IR (cm⁻¹).

3480 (ν O-H) ; 2973 (νCH₃) ; 2920 (νCH₂) ; 2900 (νCH) ; 2870 (νCH₃, νCH₂) ; 1454 (δ_{as}CH₃, δCH₂) ; 1375 (δ_sCH₃) ; 1298 (δO-H, νC-O) ; 1107 (νC-O) ; 930 (δO-H).

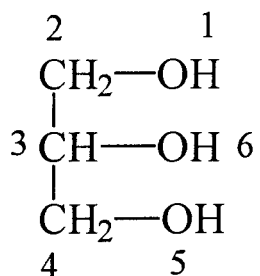
ANALYSE DU DESMOPHEN 550 U



IR (cm⁻¹).

3425 (νO-H), 2972 (νCH₃) ; 2926 (νCH₂) ; 2879 (νCH₃) ; 1460 (δ_{as}CH₃) ; 1375 (δ_sCH₃) ; 1298 (δO-H, νC-O) ; 1105 (νC-O polyéther) ; 955 (νC-C) ; 782 (rocking CH₃-CH₂).

ANALYSE DU GLYCEROL



IR (cm⁻¹).

3500 (νO-H), 2925-2965 (νCH₂) ; 1100 (δO-H) ; 1040 (νC-O).

¹H-RMN (300 MHz, DMSO).

3.35 (m, 5H, 2, 3, 4) ; 4.6 (s, OH).

¹³C-RMN (75 MHz, DMSO).

62.8 (2-C, 4-C) ; 72.2 (3-C).

DETAIL DES CONDITIONS DE SYNTHESE DES PREPOLYMERES POLYURETHANNES.

Prépolymère à base de TDI et PPG (mode opératoire n°1).

Dans un réacteur, on chauffe le TDI à 70 °C. Lentement, on lui ajoute goutte à goutte le mélange PPG / catalyseur (0.5 % en poids du prépolymère). L'addition terminée, on chauffe le tout à 70 -75 °C pendant 3 h 00 (suivi de la réaction par IRTF).

Selon les PPG utilisés, le prépolymère sera coloré ou non, plus ou moins visqueux.

Exemple de formulation : Mélange en grammes des réactifs à effectuer.

	TDI	PPG				
		425	1200	2000	3000	4000
Pour obtenir 100 g de prépolymère à 4 NCO/Kg	54	46	x	x	x	x
	43.5	x	56.5	x	x	x
	40	x	x	60	x	x
	38.5	x	x	x	61.5	x
	37.5	x	x	x	x	62.5

Prépolymère à base de TDI, PPG et TMP (mode opératoire n°2).

Dans un réacteur, on chauffe le TDI avec solvant (bain 90 °C). Très lentement, on lui ajoute à la spatule et très régulièrement la quantité de TMP voulu sous très forte agitation. Une fois l'addition terminée (environ 1 h 00 pour 100 g de prépolymère), le mélange PPG / catalyseur (0.5 % en poids du prépolymère) lui est ajouté goutte à goutte par une ampoule. On poursuit la réaction dans un bain à 90 °C pendant 2h00.

Remarque : il n'a pas été possible de trouver un solvant dissolvant le TMP. Un essai avec le 2-éthoxy-éthylacétate utilisé par J. L. Rao et coll. [90] n'a pas été concluant.

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Des études ont été effectuées par Boutevin et coll [91, 92], Okuto [93] et bien d'autres sur la caractérisation des molécules issues de la réaction isocyanate - alcool. Que ce soit par infra-rouge ou par RMN, il est possible de différencier un uréthane, d'une urée, biuret, allophanate ou autres.

Etude par infra-rouge.

La caractérisation est basée sur les bandes à 1650 et 1700 cm^{-1} [91].

$\nu \text{C=O}$ [cm^{-1}]	Caractérisation	$\nu \text{C=O}$ [cm^{-1}]	Caractérisation
1640 - 1610	urée	1750 - 1710	allophanate
1720 - 1690	biurée	1708 - 1653	
1720 - 1690	isocyanurate	1780 - 1755	urédione

Notons que la fonction carbonyle peut se trouver sous deux états ; soit libre soit liée intramoléculairement entraînant une modification au niveau de la bande d'absorption (forme liée toujours située à un nombre d'onde inférieur à celui de la forme libre) [47]. Mais globalement, la présence d'une bande aux environs de 1650 cm^{-1} est caractéristique des produits secondaires (urées, allophanates...) tandis que la bande de l'uréthane est toujours à une valeur supérieure à 1700 cm^{-1} .

Etude par RMN ^1H .

L'identification des molécules est principalement basée sur le déplacement chimique des groupements méthylènes et NH.

La position du groupement NH dépend non seulement de la fonction à laquelle il participe (type uréthane ou urée) mais aussi du type de groupement sur lequel il est lié (aromatique ou aliphatique) [91].

	δ NH (DMSO)		δ NH (DMSO)
C ₆ H ₅ - NH - CO - O	9.4	- CH ₂ - NH - CO - O	7
C ₆ H ₅ - NH - CO - NH	8.4	- CH ₂ - NH - CO - NH	6.15

Divers résultats ont prouvé que dans la série aromatique, on avait l'échelle décroissante de déplacement chimique suivant :

allophanate > biuret > uréthane > urée.

Par ailleurs, les déplacements chimiques sont fonction des effets de solvants et de la concentration du produit dans les solvants (en particulier dans la DMF, CDCl₃, Acétone, DMSO). Aux fortes dilutions, dans le chloroforme surtout, il y a rupture des liaisons intermoléculaires ce qui implique un blindage du δ NH. Par contre, dans les solvants polaires, il y a stabilité du signal au cours de la dilution ce qui permet de conclure que le groupement NH n'est lié qu'avec le solvant.

Des spectres de composés modèles nous sont donnés dans la littérature [93].

Etude par RMN ¹³C.

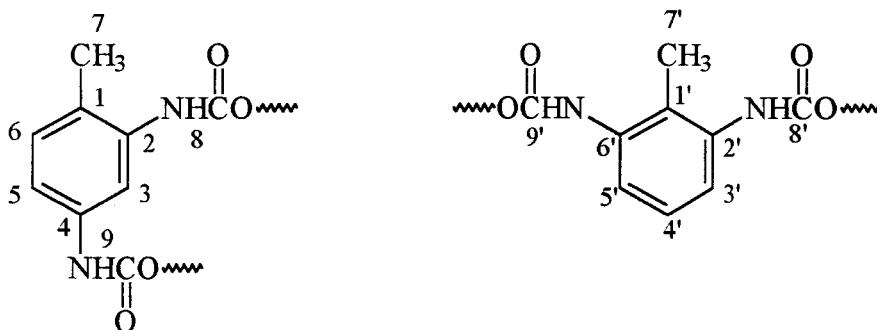
Moins courantes sont les études en RMN ¹³C, vue la complexité d'interprétation des spectres (systèmes multicomposants). B. Fu et coll [94] ont identifié des oligomères à base de 1,4 butanediol et de TDI 2,4. Leur interprétation servira de base à l'analyse des spectres de nos prépolymères.

ANALYSE DU PREPOLYMERE A BASE DE TDI/PPG

IR (cm⁻¹).

3298 (νN-H) ; 2974, 2870 (νCH₃) ; 2920 (νCH₂) ; 2268 (νC=O, isocyanate) ; 1728 (νC=O, uréthane) ; 1605 (δN-H) ; 1600, 1530, 1545 (νC=C, arom.) ; 1455 (δ_{as}CH₃, δCH₂) ; 1379 (δ_sCH₃) ; 1301 (νC-N) ; 1223 (νC-O) ; 1105 (νC-O, éther).

La présence dans le prépolymère des deux monomères libres TDI 2,4 et TDI 2,6 rendent l'interprétation des spectres RMN très difficile. Ne seront donc présenter ci-dessous que les pics les plus représentatifs.



¹H-RMN (300 MHz, DMSO).

2.1 (s, 3H, 7') ; 2.3 (s, 3H, 7) ; 3.2-3.6 (m, aliphatiques) ; 7-7.5 (m, aromatiques) ; 8.7 (NH, en 2) ; 8.9 (NH, en 2', 6') ; 9.5 (NH, en 4).

¹³C-RMN (75 MHz, DMSO).

13.5 (7'-C) ; 17.5 (7-C) ; 115 (3-C) ; 116 (5-C) ; 122.8 (3'-C, 5'-C) ; 137.6 (2-C, 4-C, 2'-C, 6'-C) ; 154 (8-C, 9-C, 8'-C, 9'-C).

**ANALYSE DU PREPOLYMERE A BASE DE TDI/TMP/PPG
(DILUE DANS DU TOLUENE)**

IR (cm⁻¹).

3305 (νN-H) ; 2972, 2870 (νCH₃) ; 2920 (νCH₂) ; 2274 (νC=O, isocyanate) ; 1735 (νC=O, uréthane) ; 1618 (δN-H) ; 1595, 1536 (νC=C, arom.) ; 1375 (δsCH₃) ; 1276 (νC-N) ; 1221 (νC-O) ; 1110 (νC-O, éther).

RMN *non réalisée car prépolymère en phase solvant.*

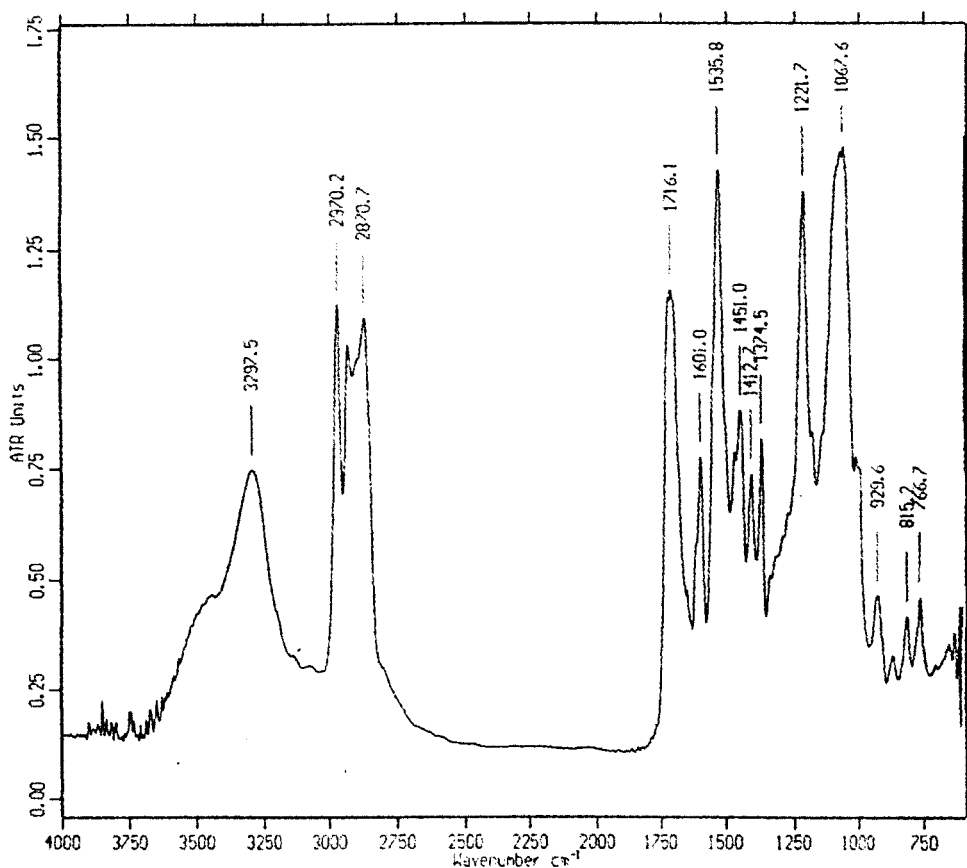
ANALYSE ATR DES FILMS

Tous les spectres ATR (45°) réalisés présentent pratiquement les mêmes bandes caractéristiques.

IR (cm⁻¹).

3480 (νN-H libre, léger épaulement) ; 3300 (νN-H liée) ; 2970, 2870 (νCH₃) ; 2920 (νCH₂) ; 1730 (νC=O libre, uréthane) ; 1710 (νC=O liée, uréthane) ; 1600, 1545 (νC=C, arom.) ; 1530 (δN-H, νC-N) ; 1450 (δasCH₃, δCH₂) ; 1375 (δsCH₃) ; 1220 (δN-H, νC-N) ; 1105 (νC-O, éther).

Exemple de spectre ATR obtenu : Film à base de TDI, PPG 1200, TMP, Desmophen.



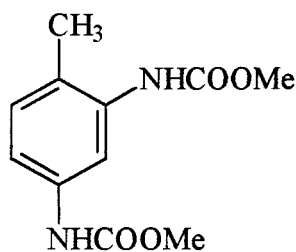
DOSAGE PAR HPLC DU TDI LIBRE

Principe.

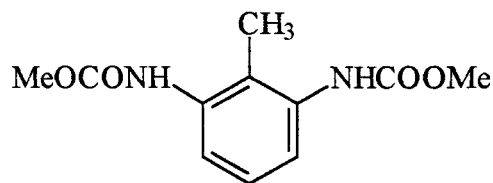
Le diisocyanate TDI réagit quasi instantanément avec le méthanol (alcool primaire très réactif) pour donner un solide blanc. Le principe est donc d'ajouter du méthanol MeOH en excès au prépolymère, de le laisser réagir suffisamment longtemps pour piéger tous les groupements isocyanates NCO puis d'évaporer l'excès de MeOH et de doser les molécules MeO - TDI - OMe présentes.

Identification du TDI 2,4 et TDI 2,6.

Le mélange pur 80 / 20 des deux composés :



isomère 2,4



isomère 2,6

est analysé par HPLC (éluant eau / acétonitrile 80 / 20 flow 1.2 l / min ; colonne C18) sur un appareil à barettes de diodes

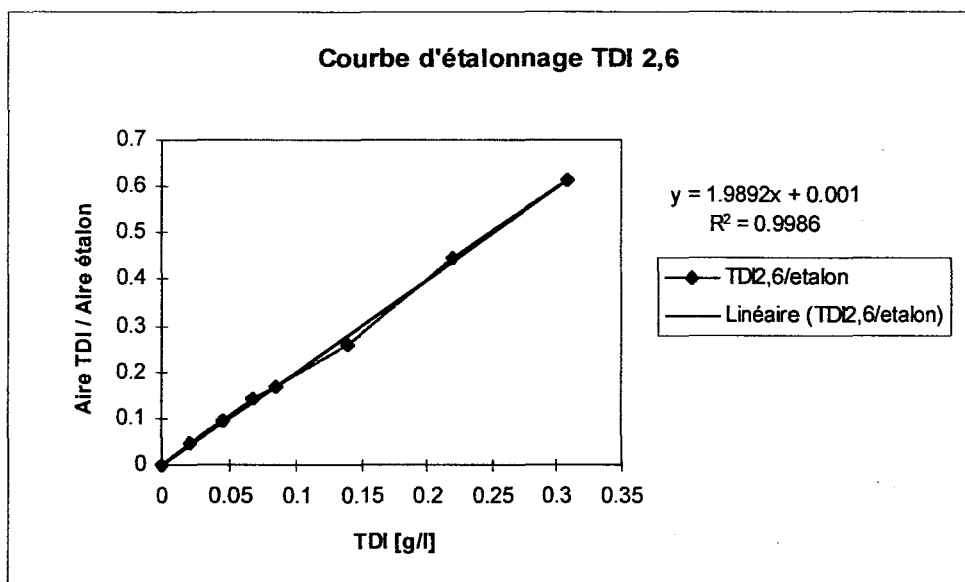
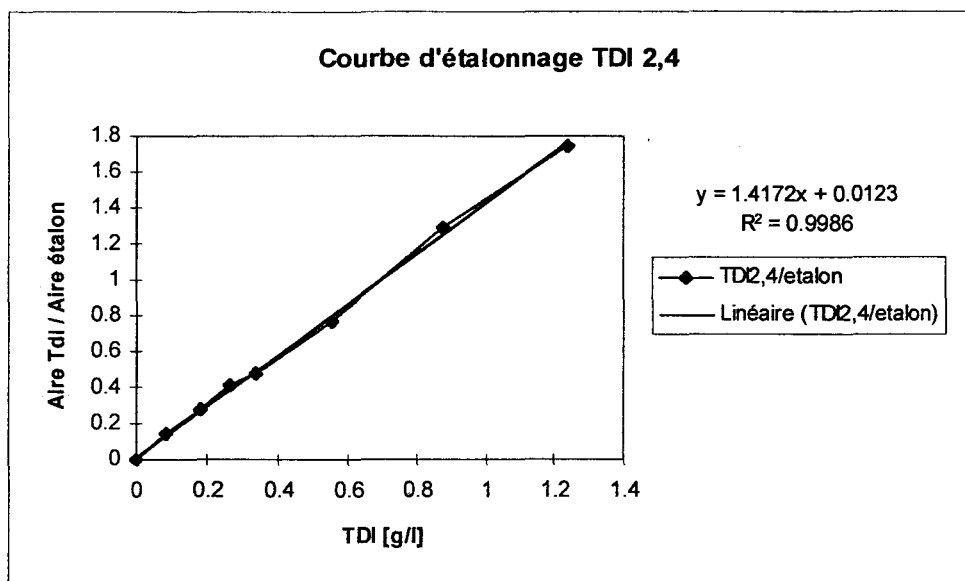
UV isomère 2,4 $\lambda = 208$ nm
isomère 2,6 $\lambda = 218, 284$ nm

Étalonnage.

L'appareil HPLC utilisé pour le dosage est un Varian 5500 couplé au logiciel Millenium, spécialement conçu pour les analyses quantitatives. Des courbes d'étalonnage pour la détermination de la quantité de TDI 2,4 et TDI 2,6 présente ont été réalisées :

- Colonne : C18 diamètre pores 5 μ m
- Détecteur UV $\lambda = 210$ nm

- Etalon choisi : Acétanilide
- Elution : gradient de solvant eau / acétonitrile



Dosage.

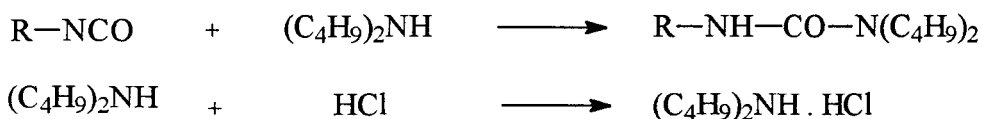
Le mélange prépolymère-méthanol (masse connue) est dilué dans un mélange MeOH / Acétonitrile ajouté de l'étalon. L'ensemble est filtré sur « set-pack » afin d'empêcher les molécules « prépolymères » de passer et de ne récupérer ainsi que les oligomères MeO - TDI - OMe, puis injecté en HPLC et dosé.

ANALYSE QUANTITATIVE DES ISOCYANATES

Principe [4].

L'analyse des isocyanates se fait par réaction de la di-n-butylamine en excès. L'amine non consommée est titrée en retour avec de l'acide chlorhydrique de titre connu. Parallèlement, on effectue un dosage témoin.

Réactions de base



Mode opératoire.

Dans un erlenmeyer, on pèse environ 1 à 4 grammes de substance à analyser au milligramme près, puis on y introduit 25 ml d'une solution normale de di-n-butylamine (129 g/L dans le chlorobenzène sec). on verse également 25 ml de la solution d'amine dans un second erlenmeyer pour effectuer le dosage témoin. Après 5 minutes de réaction, on verse dans chaque récipient 150 ml d'acétone anhydre et 1 à 2 gouttes d'une solution de bleu de bromophénol (0.1 % dans du méthanol). Les liquides, et en particulier le dosage, doivent être colorés en bleu sinon la quantité d'amine est trop faible ou la prise d'essai trop forte. On titre ensuite l'excès d'amine avec une solution d'acide chlorhydrique demi - normale jusqu'à apparition d'une teinte jaune identique dans le témoin et dans le dosage.

Résultats.

On admet par exemple :

- a) une pesée de P grammes d'échantillon
- b) une coulée de « a » ml de solution d'acide pour neutraliser l'amine du témoin et de « b » ml pour le dosage
- c) un facteur de normalité K pour la solution d'acide.

Le groupement NCO représentant 42 grammes, on a

pourcentage pondéral du groupement NCO

$$\% \text{ NCO} = \frac{42 (a-b) K 100}{1000 P}$$

<p style="text-align: center;">Mise en oeuvre par projection au stade laboratoire</p>
--

La projection s'avère être une des techniques les plus rapides mais aussi la plus appropriée pour obtenir un film uniforme en épaisseur [95].

En industrie, deux types d'équipements de projection existent :

- spray conventionnel (alimentation air comprimé)
- spray airless (pression hydraulique),

et éventuellement par aspiration d'air.

Technologie et matériel.

Pour les essais préliminaires au stade laboratoire, la pulvérisation a été effectuée grâce à un pistolet conventionnel (Cf. figure AVIII-1).

Cette technique date de 1907 mais ne s'est développée qu'à partir de 1920 avec les laques à base de nitrocellulose, avant de connaître vraiment son essor dans l'industrie automobile. Son principe est simple : c'est celui du vaporisateur consistant à provoquer à l'aide d'un jet d'air comprimé une succion de la peinture qui, au sortir de la buse du pistolet, se disperse sous forme d'un brouillard. Les fines particules de peinture s'agglomèrent sur le support pour y former un film liquide et homogène. Les principaux avantages de cette technique sont la vitesse de l'application et le contrôle de l'épaisseur du film final.

Le degré d'atomisation est contrôlé par :

- le diamètre de l'orifice
- la pression de l'air (plus elle est élevée, plus les particules en sortie de buse seront fines)
- la viscosité de la peinture.

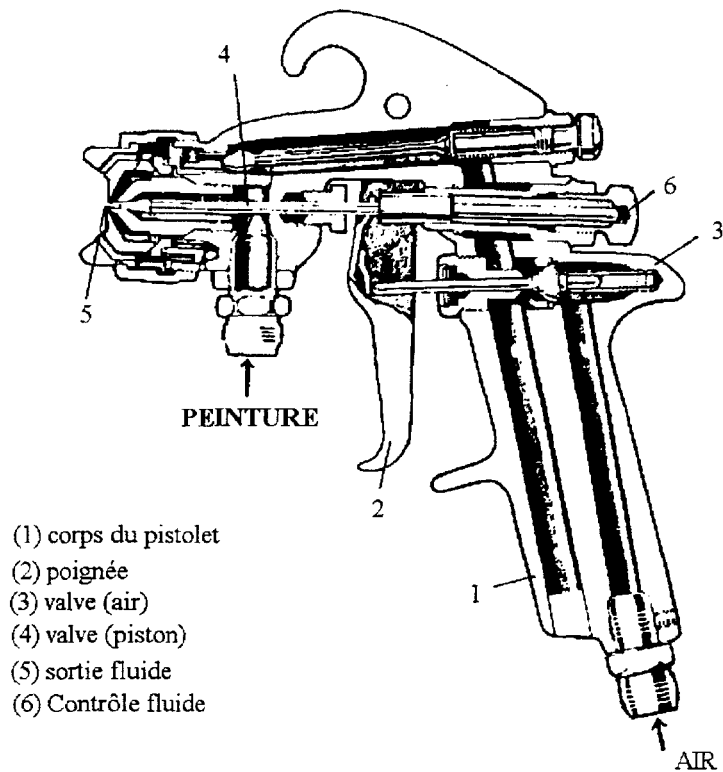


Figure AVIII-1 : Schéma d'un pistolet conventionnel [96].

Il y a deux possibilités de réglage :

- réglage de la quantité de liquide projetée [par 6]
- réglage du débit d'air (déterminant la largeur du cône de projection) [par 3].

Comparaison avec la technique « airless ».

Le système airless est légèrement différent puisqu'il n'y a pas d'air utilisé pour l'atomisation. La projection se fait en obligeant le liquide à sortir sous haute pression (150-200 bars) au travers d'un petit orifice (obtention de fines particules). Les avantages de cette technique sont l'élimination de la sur-pulvérisation, diminution de la perte de produit par rapport au spray conventionnel (économie de 20 à 30%), gain de temps (vitesse d'application x2 : 0.3 à 3 l/min), meilleure efficacité (plus de recouvrement par litre : 200 m²/h pour 50 à 100 µm), pas de consommation d'air.

La taille des particules des gouttes du spray airless est nettement plus grande que pour le spray conventionnel : 70-150 μm contre 20-50 μm .

Comparaison de l'efficacité de transfert des techniques de projection de base [97].

Type de Spray	Efficacité de transfert [%]
Air comprimé	25
Airless	40
Application électrostatique	60-85

La pulvérisation au pistolet connaît des variantes, par préchauffage, par pulvérisation simultanée de peinture à deux composants, le mélange se faisant dans la buse de projection ou dans le jet de pulvérisation.

Contraintes de formulation pour les revêtements appliqués par projection.

La viscosité du revêtement doit être ajustée pour obtenir une atomisation appropriée au pistolet. Il a été montré par ailleurs que la moitié du solvant s'évaporait avant d'atteindre l'objet à recouvrir (perte encore plus importante pour le spray conventionnel que pour l'airless). Un choix judicieux du mélange de solvants à utiliser s'impose donc. Si le choix est approprié, il est possible d'obtenir un revêtement sans coulures (affaissement) ni cratères c'est à dire bien tendu (pas de rugosités). Bien sûr il faudra aussi tenir compte de la distance entre l'orifice et le substrat (plus elle est grande, plus la fraction de solvant perdue est importante).

Finalement, les résultats d'une projection par spray conventionnel sont conditionnés par la pression de l'air vecteur [2 à 5 bars], sa propreté [déshuileur, absorbeur d'eau], la viscosité de la peinture (utilisation d'un solvant ou diluant), la distance entre la buse et le support, les conditions de séchage.

Application.

Le prépolymère est mélangé sous vide au polyol pendant quelques minutes avant d'être transvasé dans le réservoir du spray. La projection s'effectue sous hotte avec masque et lunette

de protection sur des plaques d'acier lisses ou grenillées dégraissées au chlorure de méthylène.

Deux pistolets de même type ont été utilisés ; seule leur buse est différente :

- l'une de 0.5 mm de diamètre (pour épaisseur < 20 μm)
- l'autre de 2.5 mm de diamètre (pour épaisseur jusqu'à 200 μm).

Lors de la projection, la distance entre l'orifice du pistolet et le substrat doit être maintenu constante. Normalement, au stade laboratoire, il faudrait se replacer dans les mêmes conditions expérimentales que celles qui seront utilisées dans l'entreprise à savoir même pistolet, même pression d'air, même distance pistolet / substrat... sinon le mélange de solvants utilisé sera amené à être modifié !

L'inconvénient majeur de cette technique de pulvérisation est qu'elle utilise de l'air comprimé dont la qualité est difficile à contrôler : souvent elle était trop humide entraînant des conséquences désastreuses lors de la pulvérisation (défauts...Cf. 3ème Partie, V). Par ailleurs, il nous a été impossible de vérifier que les normes étaient vérifiées, à savoir rapport [fumée / vapeurs]_{solvants} plus petit que 0.5 % par volume d'air.

Défectuosités des films de revêtements.

L'un des principaux problèmes auxquels se heurte la chimie des revêtements réside dans l'élimination des défauts de surface pour assurer les fonctions décorative et protectrice du revêtement.

Soulignons que les défauts peuvent :

- provenir de la peinture liquide
- apparaître durant l'application ou durant le séchage
- être dans le film final sec

La mise en oeuvre se faisant par projection, nous ne présenterons ci-dessous que les défauts susceptibles d'apparaître lors de ce type d'application [98].

Identification des défauts [99,100].

Les défauts couramment rencontrés sont :

- les inclusions d'air (bullage)

Bulles d'air emprisonnées dans le film qui se libéreront aisément si la viscosité du film est suffisamment faible et si le film reste fluide pendant une période suffisante,

- les cellules de Bénard

Cellules hexagonales à centre bien marqué, produites par des mouvements tourbillonnaires engendrés par l'évaporation du solvant. Dans les films d'épaisseur courante (10-100 μ m) elles sont dues à des gradients de tension superficielle. Des études expérimentales ont montré qu'elles peuvent être éliminées par diminution de l'épaisseur du film, augmentation de la viscosité et réduction des gradients de tension superficielle à la surface du film,

- le nuageage

Blanchissement de la surface du revêtement, qui apparaît lorsque la peinture est appliquée en atmosphère relativement humide et surtout lors de l'application par pulvérisation. Ce défaut peut être éliminé par un abaissement de l'humidité relative et / ou de la vitesse d'évaporation du solvant,

- bosselage et dépressions en surface

Petits reliefs, en saillie ou en creux, provoqués dans la surface du revêtement par des turbulences indésirables qui naissent durant et après le nivellement initial de surface et engendrés par des gradients de tension superficielle. Le remède consiste à additionner des oligomères tensio-actifs ou résine et à augmenter la viscosité à l'aide d'épaississants, de substances thixotropes, etc...(le mélange silicones plus agent thixotrope se montre très efficace),

- formation de cratères

Petites dépressions en forme de cuvette due à des particules de gel, poussières, fibres, silicones non dissous, sur-pulvérisation provenant des canalisations d'air ou de machines ainsi qu'à une contamination du substrat. Les cratères peuvent être évités en apportant un soin plus

scrupuleux lors de la fabrication (bonne dilution) et de l'application (filtres à air / ventilation correcte) de la peinture,

- le ridage et le démouillage

Rétraction vis à vis du substrat pendant ou peu après l'application pouvant conduire à la formation de soufflures, cratères, îlots ou piqûres. Ce phénomène est dû à un mauvais mouillage du substrat par le revêtement,

- les yeux de poisson

Cratères qui se distinguent par un centre formé d'une zone peinte uniforme entourée d'une dépression suivie d'une « crête » de peinture, souvent dûs à des globules de fluide non dispersés dans la peinture ou à des gouttelettes en suspension dans l'air qui se déposent à la surface du film,

- la peau d'orange

Bosselage ou ondulation de la surface provenant d'un mauvais nivellement couramment rencontré dans les peintures appliquées au pistolet. Ce défaut peut être imputable à une viscosité trop élevée (mauvais étalement) ou à des mouvements de circulation induits par des gradients de tension superficielle.

On pourrait encore citer [98] :

- les efflorescences, le voile, le soyage, le gommage, le démêlage horizontal (flooding) et vertical (floating), les gouttes d'eau, altérant la couleur, le brillant et l'aspect de la peinture (non uniforme),
- les larmes et moirures pour les applications par ruissellement et par rouleau, et les coulures, le dégorgement, le frisage pour les surfaces verticales,
- l'aspect granuleux, les éruptions de solvants...

Il est très important de savoir les reconnaître si l'on veut pouvoir les corriger.

Lors de nos essais de projection, nous avons été confronté à divers défauts qu'il n'a pas souvent été facile d'éliminer (Cf. 3ème Partie, V). L'ajout d'additifs spéciaux pour peinture a permis d'en supprimer certains.

DETERMINATION DES CARACTERISTIQUES EN COMPRESSION

Tous les essais ont été effectués dans les mêmes conditions expérimentales. Les éprouvettes cylindriques droites, associées aux formulations 2A à 2E, ont été fixées à leurs extrémités par des mors et comprimées, à vitesse constante, de manière uniaxiale jusqu'à rupture.

Les courbes effort - déplacement sont enregistrées et tracées automatiquement sur ordinateur.

La figure AIX-1 présente l'évolution de la forme des éprouvettes au fur et à mesure de la compression.

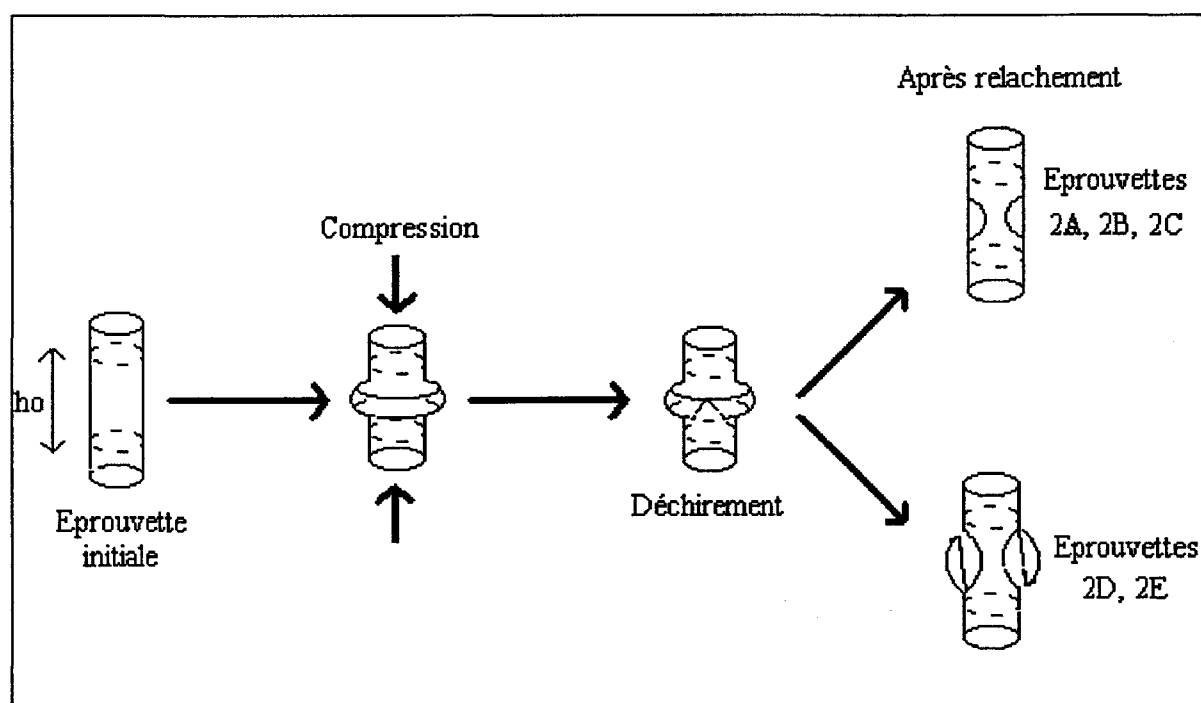
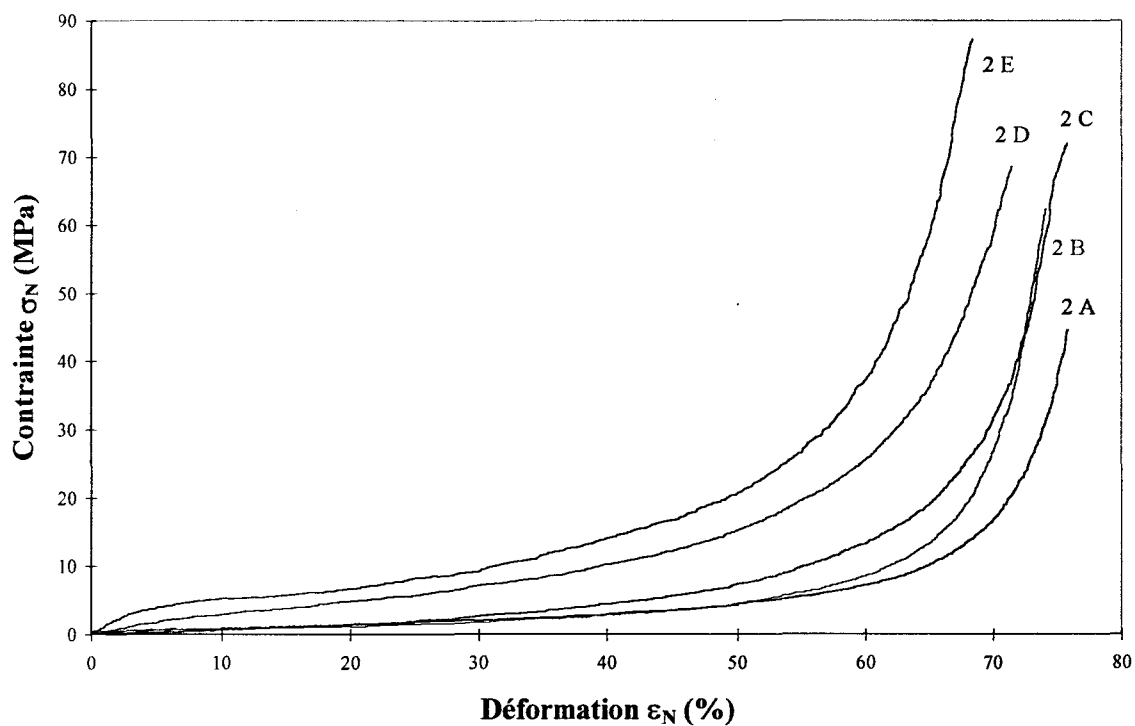
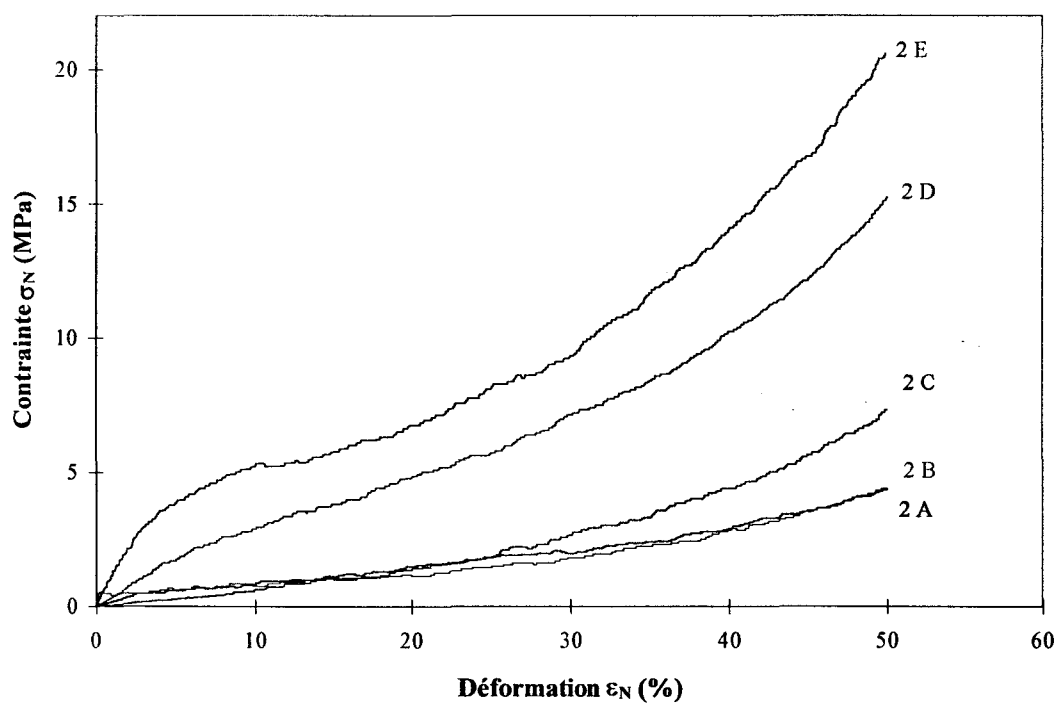


Figure AIX-1 : Visualisation de la modification des éprouvettes au cours de l'essai.

Les graphes AIX-a et AIX-b présentent les courbes de compression obtenues pour les films 2A à 2E.



Graph AIX-a : Courbes Contrainte-Déformation nominales obtenues par compression des éprouvettes 2A à 2E .



Graph AIX-b : Agrandissement de la partie initiale des courbes précédentes.

Le tableau AIX-1 résume les caractéristiques mécaniques extraites des différentes courbes de compression des graphes AIX-a et AIX-b.

	Eprouvettes				
	2 A	2 B	2 C	2 D	2 E
Module de Young E (MPa)	5,23	3,4	9	37	94
Déformation à la rupture ϵ_f (%)	76	74	76*	72	68.4
Contrainte à la rupture σ_f (MPa)	45	62	72*	68.5*	87

* résultat surprenant.

Tableau AIX-1 : *Variation du comportement mécanique avec la formulation.*

Ces résultats montrent que plus le pourcentage de segments durs augmente (proportion de glycérol croissante), plus le niveau de contrainte est élevé. Ils rejoignent donc les résultats précédemment obtenus en traction.

FICHE SIGNALÉTIQUE DU PRODUIT X

Partie A : Polyol.

Aspect = liquide incolore et inodore

d (pur) = 1.045 à 20 °C

d (65 % solvant) = 0.91 à 20 °C

Partie B : Prépolymère.

Aspect = liquide jaunâtre

d (20 % solvant) = 1.095 à 20 °C

Toxicité = 5% de TDI résiduel

Rapport du mélange.

A (77g) : B (100 g) 1 : 1.3

A (84.6 L) : B (91.3 L) 1 : 1.07

<p style="text-align: center;">Mise en oeuvre par projection au stade industriel</p>

La réalisation de plusieurs banches par pulvérisation avec notre matériel de laboratoire (pistolet à air, diamètre de buse faible) est envisageable mais peu intéressant d'un point de vue industriel. Un procédé automatisé de projection ou l'utilisation d'une véritable machine de projection paraît plus adapté.

C'est pourquoi, le laboratoire s'est mis en relation avec la société GETRASUR* spécialisée dans le matériel de projection afin de réaliser des essais de projection avec une machine adaptée.

Les pulvérisations ont été réalisées à la société GETRASUR même, avec un équipement approprié : machine haute pression conforme à la nouvelle législation européenne, hotte de protection...

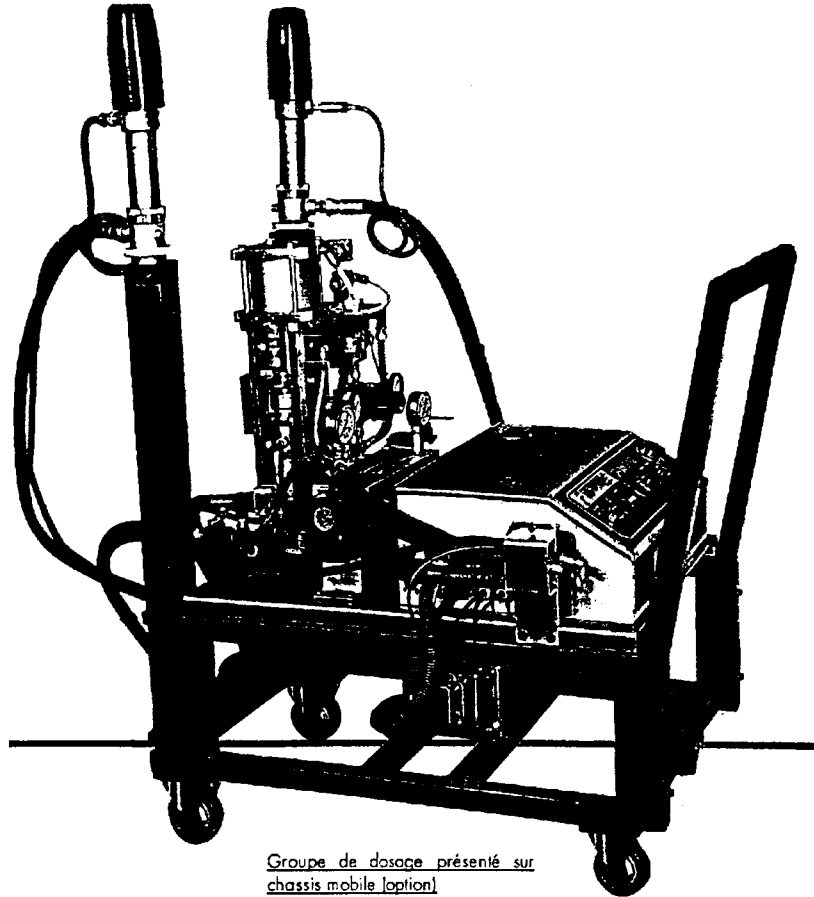
Les caractéristiques de la machine utilisée (Cf. figure AXI-1) sont présentées ci-dessous :

- rapport de pression	15 / 1
- débit maximum	8 Kgs
- pression maximum	108 bars
- viscosité des composants	de 25 à 3000 Cps
- longueur des tuyauteries	64 m max.
- consommation d'air	30 à 35 Nm ³ /h
- pression d'air	6 à 7 bars.

L'ensemble FF 1600 E est conçu pour la mise en oeuvre de produits à deux composants polyuréthane non corrosif et non abrasif. A rapport fixe par piston à double effet, commandé par un moteur commun, le doseur assure une pression constante et un contrôle des ratios et débits très précis.

* Z.I. Lavoisier, 77220 Presles en Brie.

Figure AXI-1 : *Groupe de dosage électropneumatique haute pression
à rapport fixe FF-1600 E.*



Deux banches en acier grenillées de (25 m x 28 m) ont pu être recouvertes, par ce procédé à haute pression, avec l'un des revêtements synthétisés. Aucun problème au niveau de la projection ne s'est posé ; les conditions de projection mises en place au laboratoire se sont avérées transposables et adaptées au type de machine utilisé.