

N° d'Ordre :

Année 1999

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE I

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LILLE I

Spécialité : CHIMIE ORGANIQUE ET MACROMOLECULAIRE

présentée et soutenue publiquement

par

Maryline ROCHERY

Ingénieur ENSAIT

le 15 janvier 1999



*Elaboration et caractérisation
de polyuréthanes pour
le contre-collage et l'enduction textiles*

Directeur de thèse : M. Thanh My LAM

JURY : MM.

M. MORCELLET
J.P. PASCAULT
A. GANDINI
T.M. LAM
I. VROMAN
R. DELOBEL
J.M. LEFEBVRE

Président
Rapporteur
Rapporteur
Directeur de thèse
Codirectrice
Examinateur
Examinateur

A mes grands-parents

Avant propos

Ne soyons pas surpris par l'épaisseur de ce manuscrit, les pages qui vont suivre ne font nullement l'objet d'un roman. Je n'ai pas non plus la prétention de retenir l'attention assidue d'un lecteur averti. Toutefois j'espère susciter l'intérêt de scientifiques et ouvrir des discussions fructueuses, car tel est selon moi le but attendu pour contribuer à l'évolution de la Recherche.

Ce travail retrace ainsi trois années de recherches au sein du laboratoire G.E.M.TEX (Génie et Matériaux Textiles) qu'il est impossible de dissocier géographiquement mais aussi stratégiquement de l'ENSAIT (Ecole Nationale Supérieure des Arts et Industries Textiles).

J'en ai reçu le diplôme d'ingénieur en 95 suite à la validation d'un mémoire de fin d'études et de DEA effectué à l'Université de Leeds en Grande Bretagne. Fort de l'imprégnation de l'esprit de Recherche britannique, je suis revenue à Roubaix pour un tout autre défi : l'accomplissement et l'aboutissement d'un travail de thèse. A cette occasion, je tiens à remercier Monsieur LAM pour ses conseils avisés et la confiance qu'il m'a accordée en acceptant de superviser cette thèse. Je témoigne également ma reconnaissance à Isabelle VROMAN, pour sa disponibilité et son regard critique sur l'écriture de ce rapport.

Le parcours du chercheur étant toujours jalonné d'embûches, celles-ci n'en demeurent pas moins riches d'enseignement. Je garderai en mémoire une ambiance conviviale et ne souhaitant pas établir une liste qui sera de toute évidence non exhaustive, j'exprime tous mes remerciements aux membres techniciens, agents, enseignants et stagiaires pour le soutien qu'ils m'ont apporté. Toute discussion engagée aussi anodine soit-elle a été source d'encouragement et a ainsi contribué au bon déroulement de mes travaux.

Je tiens toutefois à adresser quelques remerciements personnels :

A Claude CAZE, pour m'avoir accueillie au G.E.M.TEX mais aussi pour son écoute et les relations qu'il m'a permis de développer avec le laboratoire de Monsieur

COQUERET, pour la réalisation d'analyses RMN. Merci à son équipe pour sa collaboration, son accueil et sa gentillesse. J'ai apprécié également de pouvoir travailler avec elle lors des TP effectués dans le cadre de mon Monitorat.

A Uladan KONCAR, pour avoir apporté ses compétences lors de l'utilisation du logiciel X.Math de Matrix.

Au risque d'avoir froissé ceux qui auraient souhaité être cités et qui pourtant resteront toujours présents à mon esprit... je m'en excuse. La pensée vaut parfois bien mieux que des mots mal choisis pour exprimer sa sympathie et sa gratitude. Qu'ils y trouvent là compensation.

Avant d'achever ce prologue et avant d'aborder l'aspect plus fondamental de cet ouvrage, il ne me reste plus qu'à en soumettre les résultats aux différents membres du Jury :

- M. MORCELLET, Professeur au laboratoire "Chimie macromoléculaire" de l'Université Lille 1

qui a accepté la charge de présider cette commission d'examen.

- J.P. PASCAULT, Professeur et Directeur du Laboratoire "Matériaux Macromoléculaires" à l'INSA de Lyon

- A. GANDINI, Professeur à l'INP de Grenoble

qui me font l'honneur de juger ce travail en tant que rapporteurs.

- J.M. LEFEBVRE, Directeur de Recherche CNRS au Laboratoire de "Structure et Propriétés de l'Etat Solide" à l'Université de Lille 1

- R. DELOBEL, Professeur à l'ENSCL de Lille et Directeur du CREPIM

qui seront présents en tant qu'examineurs.

Je les remercie tous pour avoir consenti à évaluer ce rapport.

Enfin un grand merci à mes proches, parents et amis pour leur patience et leur soutien moral.

Que ce travail soit à la hauteur de vos attentes...

Sommaire

GLOSSAIRE

9

INTRODUCTION GÉNÉRALE

13

PARTIE I : ETUDE CINÉTIQUE DES RÉACTIONS DE POLYCONDENSATION DIISOCYANATE-DIOL

17

I-1 INTRODUCTION	17
I-2 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	19
<i>I-2.1 Généralités sur les réactions isocyanate -alcool</i>	19
I-2.1.1 Du point de vue chimique	19
I-2.1.2 Mécanisme réactionnel	21
<i>I-2.2 Choix du modèle cinétique</i>	23
I-2.2.1 Ordre de la réaction	23
II-2.2.2 Hypothèses simplificatrices : validité ?	25
II-2.2.3 Importance de la technique analytique	26
<i>I-2.3 Etude de la réactivité isocyanate-alcool</i>	27
I-2.3.1 Tendance générale	27
I-2.3.2 Réactivité comparée des 2 NCO d'une même molécule	28
I-3 PARTIE EXPERIMENTALE	31
<i>I-3.1 Méthode analytique du suivi cinétique</i>	31
I-3.1.1 Infra rouge à transformée de Fourier (IRTF)	32
I-3.1.2 Chromatographie par exclusion de taille (SEC)	35
I-3.1.3 Résonance magnétique du carbone 13 (RMN ¹³ C)	35
<i>I-3.2 Essais réalisés</i>	36
I-3.2.1 Choix des réactifs	36
I-3.2.2 Incompatibilité entre l'IPDI et le BD	38
I-3.2.3 Conditions opératoires et mesures effectuées	39
I-4 ELABORATION DU MODELE CINETIQUE	41
<i>I-4.1 Mise en équations</i>	41
I-4.1.1 Réactivité des 2 NCO non différenciée	42
I-4.1.2 Distinction des 2 NCO de l'IPDI	44
<i>I-4.2 Logiciel d'exploitation</i>	47
I-4.2.1 Démarche adoptée	47
I-4.2.2 Schématisation des équations différentielles	48
I-4.2.3 Programmation	51
I-5 RESULTATS	54
<i>I-5.1 Evaluation du rapport de réactivité des 2 NCO de l'IPDI par RMN ¹³C</i>	54
<i>I-5.2 Réactivité des 2 NCO du diisocyanate supposée identique</i>	62
I-5.2.1 Suivis cinétiques par IR et SEC combinés	62
I-5.2.2 Suivi cinétique par IR : utilisation de la cellule chauffante	65
I-6 CONCLUSION DE LA PREMIERE PARTIE	70

CHAPITRE II : SYNTHÈSE-MORPHOLOGIE-CARACTÉRISATION DES POLYURÉTHANES	73
---	-----------

II-1 INTRODUCTION	73
II-2 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	75
<i>II-2.1 Généralités sur la formulation des polyuréthanes</i>	75
II-2.1.1 Méthodes de synthèse	75
II-2.1.2 Les conditions de synthèse	82
<i>II-2.2 Relation structure - propriétés des polyuréthanes : microséparation de phase</i>	82
II-2.2.1 Mise en évidence du caractère microhétérophasé des PU	82
II-2.2.2 Evolution de l'état du système et de la séparation de phase	84
II-3 PRESENTATION DES METHODES DE CARACTERISATION	97
<i>II-3.1 Chromatographie par exclusion de taille (SEC)</i>	97
<i>II-3.2 Microcalorimétrie Différentielle à balayage (DSC)</i>	97
<i>II-3.3 Mesures thermomécaniques dynamiques (DMTA)</i>	98
<i>II-3.4 Tests mécaniques statiques</i>	99
II-4 SYNTHÈSE ET MISE EN FORME DES PU ETUDIÉS	101
<i>II-4.1 Choix des réactifs</i>	101
II-4.1.1 Le macrodiol	101
II-4.1.2 Le diisocyanate, l'allongeur de chaîne et le catalyseur	105
<i>II-4.2 Formulations choisies</i>	105
<i>II-4.3 Conditions expérimentales</i>	107
II-4.3.1 Synthèse du prépolymère	107
II-4.3.2 Ajout de l'allongeur et obtention des plaques de PU	108
II-5 CARACTERISATION DES PU SYNTHÉTISÉS	110
<i>II-5.1 Résultats obtenus en analyse microcalorimétrie différentielle à balayage</i>	110
II-5.1.1 Discussion sur l'évolution prédictive de la T_g de la phase souple	110
II-5.1.2 Description des thermogrammes	112
II-5.1.3 Evaluation quantitative de la séparation de phase	123
<i>II-5.2 Résultats de la chromatographie par exclusion de taille</i>	127
<i>II-5.3 Résultats des analyses thermomécaniques dynamiques</i>	130
II-5.3.1 Conditions opératoires	130
II-5.3.2 Interprétation des résultats	130
<i>II-5.4 Résultats des tests mécaniques statiques</i>	138
II-5.4.1 PU élaborés sans catalyseur	139
II-5.4.2 PU élaborés avec 0,2 % catalyseur	141
II-5.4.3 PU élaborés avec 2 % de O-PDMS 2500	143
II-6 CONCLUSION DE LA DEUXIÈME PARTIE	145

CHAPITRE III : ETUDE CHIMIORHÉOLOGIQUE DES PU	147
--	------------

III-1 INTRODUCTION	147
III-2 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	149
<i>III-2.1 Généralités sur les transformations d'un système réactif thermodurcissable</i>	149
III-2.1.1 Définitions de la gélification et de la vitrification	149
III-2.1.2 Diagramme Transformation-Temps-Température	149
<i>III-2.2 Evolution des propriétés chimiorhéologiques</i>	151
III-2.2.1 Généralités sur les lois comportementales des corps viscoélastiques	151
III-2.2.2 Caractérisation du point de gel	153
III-2.2.3 Caractérisation de la vitrification	161

III-3 TECHNIQUES D'ANALYSE	162
III-4 ETUDE CHIMIORHEOLOGIQUE DES PREPOLYMERES PU /BD	164
<i>III-4.1 Partie expérimentale</i>	164
<i>III-4.2 Evaluation de la viscosité des mélanges sans catalyseur en rampe de température</i>	165
<i>III-4.3 Comportement rhéologique des mélanges réactifs en isotherme</i>	166
III-4.3.1 Comparaison entre l'évolution au cours du temps de la viscosité η' et du taux d'avancement de la réaction	166
III-4.3.2 Courbes rhéologiques : passage de $\tan \delta$ par un maximum	169
III-5 CHIMIORHEOLOGIE APPLICABLE AUX PU RETICULABLES	176
<i>III-5.1 Présentation de l'étude</i>	176
<i>III-5.2 Résultats sur le modèle triisocyanate/POTM 1000 ou 2000</i>	178
<i>III-5.3 Comportement chimiorhéologique des systèmes de type prépolymère/triol</i>	184
III-5.3.1 Mise en évidence de la gélification	184
III-5.3.2 Etude des maxima de $\tan \delta$	194
III-6 CONCLUSION DE LA TROISIEME PARTIE	197

PARTIE IV : APPLICATION DES PU À L'ENDUCTION ET AU CONTRE-COLLAGE TEXTILES	199
---	------------

IV-1 INTRODUCTION	199
IV-2 CARACTERISATION DU TISSU PET	201
<i>IV-2.1 Présentation</i>	201
IV-2.1.1 Description générale	201
IV-2.1.2 Détermination de la section du fil	203
IV-2.1.3 Mise en évidence de la T_g du PET par DSC	205
<i>IV-2.2 Evaluation du module sur fils et tissus PET</i>	206
IV-2.2.1 Résultats des analyses thermomécaniques dynamiques	206
IV-2.2.2 Résultats des tests mécaniques statiques	208
IV-2.2.3 Mesures du module sonique par propagation d'ondes acoustiques longitudinales	213
IV-3 RESULTATS SUR L'ENDUCTION	214
<i>IV-3.1 Aspect expérimental</i>	214
<i>IV-3.2 Tests réalisés</i>	215
IV-3.2.1 Essais de résistance en traction uniaxiale	215
IV-3.2.2 Mesures thermomécaniques dynamiques (DMTA)	217
IV-3.2.3 Mesures d'angles de contact	221
IV-4 UTILISATION DES PU EN CONTRE-COLLAGE	222
<i>IV-4.1 Généralités</i>	223
IV-4.1.1 Définitions et principes sur l'adhésion	223
IV-4.1.2 Le test de pelage	225
<i>IV-4.2 Système de pulvérisation bicomposant</i>	227
IV-4.2.1 Présentation	227
IV-4.2.2 Procédure expérimentale	228
IV-4.2.3 Limites du dispositif actuel de pulvérisation	229
> a) Problèmes de viscosité	229
> b) Utilisation risquée de l'IPDI + catalyseur	231
> c) Différence de débit entre le prépolymère et l'allongeur de chaîne	232
<i>IV-4.3 Optimisation de la force de pelage</i>	232

IV-4.3.1 Augmentation de la cohésion de l'adhésif	233
IV-4.3.2 Variations des proportions molaires en BD et TMP	234
IV-4.3.3 Influence de la nature du MDI	236
IV-5 CONCLUSION DE LA QUATRIEME PARTIE	237

CONCLUSION GÉNÉRALE	239
----------------------------	------------

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	241
------------------------------------	------------

PARTIE I	243
PARTIE II	246
PARTIE III	254
PARTIE IV	258

ANNEXES	261
----------------	------------

Annexe n° 1 Détermination de la concentration en IPDI résiduel	263
Annexe n° 2 Caractérisation des réactifs	264
Annexe n° 3 Programmation dans 'Systembuild' de X.Math (Matrix)	271
Annexe n° 4 Programmation dans 'Variable' de X.Math (Matrix)	275
Annexe n° 5 Spectres de caractérisation en RMN ¹³ C de l'IPDI et du POTM	281
Annexe n° 6 Courbes d'étalonnage de la SEC	282
Annexe n° 7 Exploitation des spectrogrammes en DSC	285
Annexe n° 8 Techniques d'enduction et de contre-collage	287
Annexe n° 9 Dispositif de pulvérisation bicomposant	292

Glossaire

Pour faciliter la tâche du lecteur, nous récapitulons dans la présente liste l'ensemble des symboles utilisés pour désigner sous leur forme abrégée le nom des réactifs, des appareils de mesure et des caractéristiques se rapportant aux propriétés des produits ou matériaux synthétisés (symboles romains et grecs).

↪ Réactifs et produits chimiques

AMOC	:	adhésifs à mise en œuvre chimique
AMOP	:	adhésifs à mise en œuvre physique
Arcol 1010A	:	nom commercial d'un POP "acidifié" (voir texte partie IV)
BD	:	butanediol
DP	:	diphényle
C-PDMS	:	α,ω -hydroxy fonctionnel caprolactone polydiméthyl siloxane
ED	:	éthylène diamine
H ₁₂ MDI	:	diisocyanato dicyclohexyl méthane
IPDI	:	isophorone diisocyanate
KBr	:	bromure de potassium
MDI pur (mod=①)	:	diphényl méthane diisocyanate pur (modifié ①, i.e. $\overline{F}_n \neq 2$)
MDI ① ou ②	:	MDI modifié ① (ICI) ou ② (ALLRIM)
O-PDMS	:	α,ω -hydroxy Organofonctionnel polydiméthyl siloxane
PBD	:	polybutadiène hydrogéné
PCL	:	polycaprolactone α,ω -diol
PET	:	polytéréphtalate éthanediol
POTM 1000 ou 2000	:	polyoxytétraméthylène glycol de \overline{M}_n 1000 ou 2000 g.mol ⁻¹
POE	:	polyoxyéthylène glycol
POP	:	polyoxypropylène glycol
PS	:	polystyrène
PU	:	polyuréthane
SnDBDL	:	dilaurate de dibutylétain
TDI	:	toluène diisocyanate
THF	:	tétrahydrofurane
TMP	:	triméthylol propane

↪ Techniques d'analyse

DMTA	:	analyse thermomécanique dynamique
DSC	:	microcalorimétrie différentielle à balayage
IRTF(ou IR)	:	infrarouge à transformée de Fourier
RMN	:	résonance magnétique nucléaire
SEC	:	chromatographie par exclusion de taille
WAXS (SAXS)	:	diffraction X aux grands (petits) angles

☞ Symboles romains

A	:	absorbance (IRTF)
d	:	densité
C	:	fait mention de l'utilisation d'un catalyseur
$\overline{DP}_{n,w}$:	degré de polymérisation moyen en nombre (n), en poids (w)
e	:	épaisseur
E	:	énergie cohésive
E ₀	:	module d'Young ou module d'élasticité à l'origine
E', E" (G' et G")	:	module de conservation et de perte en traction (autres modes de sollicitation dynamiques)
F	:	fréquence
$\overline{F}_{n,w}$:	fonctionnalité moyenne en nombre (n) ou en poids (w)
F _p (\overline{F}_p)	:	force de pelage (moyenne)
G	:	module d'élasticité (mode statique)
i _{OH}	:	indice d'hydroxyle
I _p	:	indice de polymolécularité
k	:	constante de vitesse de réaction relative à (ou au...)
◆ k _{prim}	:	NCO primaire de l'IPDI
◆ k _{sec}	:	NCO secondaire de l'IPDI
◆ k _{sub}	:	l'effet de substitution
◆ k _u	:	l'autocatalyse par l'uréthane
◆ k _l	:	NCO du diisocyanate (réactivité de ses 2 NCO identique)
l	:	largeur
L	:	longueur
m	:	masse
$\overline{M}_{n,w,p}$:	masse molaire moyenne en nombre (n), en poids (w) ou au maximum d'intensité du pic (p) en SEC
p _c	:	taux d'avancement critique de la réaction au point de gel
r	:	rapport stoechiométrique
R	:	Réduction sur tissu, i.e. nombre de fils au centimètre
R ²	:	coefficient de régression linéaire
\overline{R}_z	:	rayon de giration moyen
S	:	section d'épreuve
(SR) et (SS)	:	séquences rigides et souples
tan δ	:	tangente de l'angle de perte
t _e	:	temps de rétention (SEC)
t _{gel} (t _{gel,z})	:	temps d'apparition du gel (chimique)
t _{sing}	:	temps moyen d'apparition du point singulier (G'=G")
t _{vit}	:	temps (moyen) d'apparition de la vitrification
T _c	:	température de cuisson
T _{cr2}	:	température de cristallisation au second passage en DSC
T _g	:	température de transition vitreuse
◆ gel-T _g	:	T _c où gélification et vitrification coïncident

♦ $T_{g(\text{end})}$:	T_g du système réactif à 100 % de conversion
♦ $T_{g(\text{start})}$:	T_g du système réactif initial
♦ $T_g(\varphi_R), T_g(\varphi_S)$:	T_g de la phase rigide et souple
♦ T_{g0}	:	T_g de l'oligomère pur
♦ $T_{g\infty}$:	T_g d'un polymère de $\overline{M_n}$ infinie
T_f	:	température de fusion
$T_X[\text{NCO}]$:	taux de transformation de la fonction NCO
V_e	:	volume d'élution
V_0	:	volume mort ou volume intersticiel des colonnes
V_t	:	volume de perméation total
w	:	proportion en poids

↳ Symboles grecs

δ	:	glissement chimique (Partie I) ou angle de perte
δ_s	:	paramètre de solubilité
ΔC_p	:	variation de capacité calorifique
$\Delta H_f (\Delta H_{cr2})$:	enthalpie de fusion (ou cristallisation au 2 nd passage en DSC)
Δn	:	indice de réfraction
$\varepsilon (\varepsilon_R)$:	allongement (à la rupture)
$\gamma_{S,L} (\gamma^{d,p})$:	énergie de surface d'un solide (S), d'un liquide (L) (composante dispersive (d) et polaire (p))
$\eta (\eta' \text{ et } \eta'')$:	viscosité en mode statique (ou dynamique G''/ω et G'/ω)
φ_S, φ_R	:	phase rigide et souple
v, \bar{v}	:	nombre d'ondes (moyen)
θ	:	angle de contact
$\sigma (\sigma_R)$:	contrainte (à la rupture)
τ	:	temps de relaxation
ω	:	pulsation

↳ Divers

OH	:	groupe hydroxyle
NCO	:	groupe isocyanate
C=O	:	groupe carbonyle
x^*	:	notation en nombre complexe
$[x] ([x]_0)$:	concentration de l'entité x (au temps initial)

Notations propres à l'analyse des spectres obtenus par IRTF

β	:	vibration de déformation dans le plan
χ	:	vibration de déformation en dehors du plan
δ	:	vibration de déformation
ν	:	vibration de valence
ω	:	vibration de rotation plane

Introduction générale

Au départ, l'homme a créé l'habit avec pour ultime objectif celui de se protéger contre le froid. Peu à peu le vêtement a acquis des fonctions supplémentaires. De nos jours il répond le plus souvent à des critères purement esthétiques. Ainsi la teinture embellit le tissu et la confection lui fait subir les transformations nécessaires imposées par les tendances de la mode parfois des plus extravagantes.

Du point de vue de la Recherche, les efforts se concentrent davantage vers l'obtention de caractéristiques plus fondamentales et aussi variées que la résistance à l'usure, au lavage, l'obtention de pouvoirs ignifugeant, antitache ou encore imperméabilisant. Il convient parallèlement de ne pas négliger l'aspect du confort thermique. Ainsi on exigera d'un tissu imper-respirant la particularité d'être perméable à l'eau tout en permettant la transpiration, c'est à dire le passage de la vapeur d'eau vers l'extérieur. Ce type de propriétés est généralement conféré au tissu par des techniques d'ennoblissement à l'aide d'apprêts ou de produits d'enduction, basés sur des liants polymériques. Ceux-ci peuvent servir à l'élaboration de composites souples. Ils relient alors 2 ou plusieurs couches de tissus par le biais d'une opération dite de "contre-collage". Parmi ces liants polymériques nous trouvons les polyuréthanes reconnus pour la multiplicité de leur application. Celle-ci est inhérente à la versatilité de leur formulation et à un choix de techniques de polymérisation très vaste, permettant de régler quasiment à volonté leurs caractéristiques physicochimiques et mécaniques, notamment en terme de souplesse.

Notre choix s'est donc arrêté sur ce type de polymères pour leur prédisposition évidente à l'élaboration de composites souples. Nous proposons effectivement de les associer à une matière textile technique largement répandue. Il s'agit d'un tissu synthétique : le polytéraphthalate éthanediol, plus communément appelé polyester ou PES. Rappelons néanmoins que ce terme englobe une famille plus vaste de polymères. L'assemblage sera réalisé par l'intermédiaire d'une enduction ou d'une structure sandwich obtenue par contre-collage. Pour mieux satisfaire un travail de recherche, nous avons tenu à étudier ce sujet sous différents aspects comprenant la mise en oeuvre, la caractérisation et la relation structure-propriétés des PU destinés à une telle application.

Ce rapport s'articule ainsi autour de quatre volets.

↳ Le premier concerne un aspect fondamental mais non moins important : il s'agit de l'aspect cinétique de l'élaboration des PU et plus précisément de la réaction de polycondensation entre un diisocyanate et un macrodiol. L'originalité de cette étude repose sur l'emploi de réactifs difonctionnels et non sur l'utilisation d'un diisocyanate et d'un monoalcool comme il en est souvent fait mention dans la littérature. Outre le

fait d'aboutir à une modélisation cinétique et au calcul de constantes de réaction, ce travail correspond à une situation réelle de mise en œuvre. Il nous renseigne par ailleurs sur la réactivité des produits et donne à terme des indications éventuelles sur le temps de prise de la colle PU.

↳ Le deuxième volet porte d'abord sur la synthèse de PU modèles. Celle-ci est effectuée en deux étapes avec dans un premier temps la synthèse du prépolymère puis ajout de l'allongeur de chaîne (butanediol). Consécutivement nous avons entrepris des tests de caractérisation des matériaux ainsi obtenus pour tenter de mettre en évidence les relations entre leur structure et leurs propriétés. La connaissance, même succincte, de leur morphologie paraît incontournable pour mieux appréhender les conséquences sur le comportement des tissus PES enduits ou contre-collés. Nous tâcherons de mettre en avant le caractère microhétérophasé inhabituel de nos PU propre à l'utilisation d'un diisocyanate cycloaliphatique, l'isophorone diisocyanate ou IPDI. L'étude bibliographique a plutôt révélé de nombreux travaux effectués avec un diisocyanate aromatique, le MDI (4,4'-diphényl méthane diisocyanate), dont l'utilisation est largement répandue dans l'Industrie. Mais pourquoi ne pas encourager une inversion de la tendance actuelle en proposant un produit plus stable car moins réactif et plus facile d'utilisation : l'IPDI est liquide à température ambiante et ne requiert l'addition d'aucun adjuvant comme c'est le cas pour le MDI. Par ailleurs nous pouvons aisément diminuer le temps de réaction par l'ajout d'un catalyseur. Cependant l'IPDI a l'inconvénient d'être onéreux. Une autre approche nous est apparue intéressante, à savoir le choix d'une synthèse en masse. Contrairement à celle effectuée en solution, elle entre davantage dans le cadre des nombreuses actions engagées en matière de lutte pour la protection de l'environnement. L'élimination du solvant ne devient en effet plus une préoccupation majeure et permet en plus de réaliser des économies en terme d'énergie et de productivité. Par contre cette méthode laisse entrevoir une maîtrise plus importante dans la mise en œuvre des PU essentiellement par rapport à l'évolution de leur viscosité, et plus globalement au niveau de leur comportement rhéologique.

↳ Nous justifions ainsi le troisième volet de cette thèse qui traite l'aspect chimiorhéologique des PU. Cette étude consiste à suivre l'évolution des propriétés rhéologiques de systèmes bicomposants prépolymère-allongeur de chaîne en cours de réaction. Nous reprenons d'abord l'allongeur utilisé dans la deuxième partie, soit le butanediol. Les tests effectués nous permettent de comparer les courbes retraçant l'évolution au cours du temps de la viscosité dynamique et du taux d'avancement de la réaction. Toutefois nous nous sommes plus amplement penchés sur le phénomène de vitrification. Si celle-ci existe, elle serait alors attribuée à l'apparition de la transition vitreuse de la phase rigide et serait fonction du choix de la température de cuisson. Cette donnée importante permettrait éventuellement de mieux comprendre la microséparation de phase qui se produit au sein des PU entre séquences souples et rigides. Dans un second temps nous avons envisagé de travailler avec un triol comme durcisseur afin de créer une réticulation chimique et de faire apparaître un second état transitoire, à savoir la gélification. Notre souci était d'établir une comparaison plus aisée avec les résultats référés dans la littérature. La gélification a fait l'objet de nombreuses études notamment avec des systèmes époxy-amine ou PU. Cependant

celles-ci reposent essentiellement sur des mélanges réactifs préparés à partir de molécules de base et non sur des systèmes complexes comprenant l'utilisation d'un prépolymère.

↳ Le quatrième et dernier volet s'intéresse aux composites souples obtenus par enduction ou contre-collage de tissus PES à partir des PU étudiés précédemment. La caractérisation de telles structures n'est pas encore un problème classique. Nous nous sommes par conséquent contentés d'analyses thermomécaniques dynamiques et de tests mécaniques statiques. Ils donnent une idée satisfaisante de la synergie qui peut ressortir de l'association des deux types de matériaux. La mise au point d'un système de pulvérisation bicomposant en vue d'une application en contre-collage textile et les contraintes imposées en terme de viscosité nous ont amenés à tester d'autres formulations. L'efficacité de l'adhésion entre la colle PU et le tissu a été évaluée par des tests de pelage.

PARTIE I :

Etude cinétique des réactions de polycondensation diisocyanate-diol

I-1 INTRODUCTION

"Polyuréthane", sous sa forme abrégée PU, est un terme générique très couramment utilisé pour désigner une famille extrêmement diversifiée de polymères. On doit leur découverte au docteur allemand du nom d'Otto BAYER, qui dans les années 30 synthétisa les premiers PU à base de toluène diisocyanate (TDI) et différents polyols. Ces matériaux ont alors rapidement suscité l'intérêt des scientifiques et ont depuis connu un véritable essor. Si tant est qu'aujourd'hui on les retrouve sous des formes très variées, incluant aussi bien des résines thermodurcissables que des élastomères thermoplastiques : à titre d'exemple, ils sont utilisés comme peintures, vernis, adhésifs, pièces moulées ou encore comme mousses souples ou rigides.

L'une des préoccupations majeures des formulateurs est de pouvoir maîtriser le temps de réaction pour fiabiliser le déroulement des process industriels. La connaissance de ces données est indispensable en enduction ou contre-collage textiles où la colle PU réagit directement sur le tissu. L'idéal serait de pouvoir appliquer un modèle cinétique unique capable d'appréhender tout type de combinaison de réactifs. Toutefois vue la complexité de la chimie relative aux PU, on est contraint d'y renoncer. Le comportement cinétique est fortement lié au choix des réactifs mais également aux conditions de synthèse. Nous avons choisi l'IPDI pour sa facilité d'utilisation. Etant donnée l'asymétrie de la molécule, nous nous sommes dans un premier temps interrogés sur la différence de réactivité de ces deux groupes isocyanates. Il nous a fallu d'abord trouver une méthode d'analyse adaptée donnant accès aux informations nécessaires pour effectuer le calcul des constantes de réaction relatives aux deux fonctions NCO. L'originalité mais aussi la difficulté de cette étude repose sur la réaction de polycondensation non pas avec un monoalcool mais avec un macrodiol, correspondant davantage à une situation réelle de mise en oeuvre. La proposition de notre modèle cinétique suppose alors la prise en compte d'un certain nombre d'hypothèses simplificatrices, qu'il nous faudra valider. Pour comparaison nous avons étudié également le cas d'un diisocyanate symétrique, le MDI, qui a supplanté le TDI dans de nombreuses formulations industrielles. Nous nous sommes aussi penchés sur le cas des polydiméthyl siloxanes dihydroxylés, notre intention étant de les incorporer dans nos formulations de PU pour donner un effet imperméabilisant aux tissus enduits ou contre-collés. Il est primordial d'évaluer leur réactivité par rapport à celle des autres

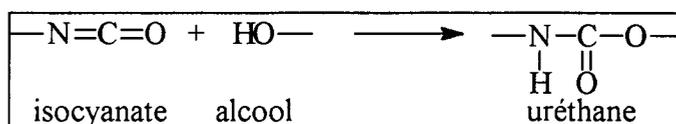
composants réagissant avec le diisocyanate afin de mieux comprendre la structure du matériau final et d'envisager son ajout à l'étape de synthèse la plus appropriée.

I-2 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I-2.1 Généralités sur les réactions isocyanate -alcool

I-2.1.1 Du point de vue chimique

Les PU représentent un groupe de matières synthétiques produites à partir de polyisocyanates et de polyalcools. Ils sont reconnaissables à leur groupe chimique particulier présent au sein des chaînes macromoléculaires appelé uréthane ou encore carbamate. Ce dernier résulte de la réaction de condensation entre une fonction isocyanate ($-N=C=O$) et l'hydrogène mobile d'un alcool.



Les difficultés rencontrées lors de la synthèse des PU proviennent de la grande réactivité des groupements $-N=C=O$. Ces derniers peuvent effectivement donner lieu à un certain nombre de réactions secondaires. L'organigramme de la *Figure n° I.1* résume l'ensemble des produits susceptibles d'être obtenus à partir d'isocyanates. L'article de ABATE [I.1] mentionne la plupart d'entre elles et les restitue dans le contexte des enductions PU.

Seules les réactions notées (a) et (b) produisent des polymères linéaires thermoplastiques. Toutes les autres sont des réactions secondaires dont l'importance dépendra des réactifs et des conditions de synthèse. Nous en donnons un bref aperçu ci-dessous, notre intention future étant de les éviter. Par commodité nous avons écrit les réactions sur la base de réactifs monofonctionnels attachés aux groupes alkyles R et R'. Dès que leur fonctionnalité est supérieure, on devine aisément la formation d'un réseau.

Lorsque le groupement isocyanate réagit avec l'hydrogène mobile d'une fonction carbamate ou urée déjà formée, on obtient respectivement des allophanates (c) [I.2] ou des biurets substitués (d). On les rencontre généralement à haute température [I.3] ou avec l'utilisation de certains catalyseurs. A titre d'exemple GAMBIROZA-JUKIC et coll. [I.4] démontrent sur un système de type TDI/polyoxypropylène diol et triol que la constante relative à la formation d'allophanate peut s'avérer 2 à 3 fois supérieure à celle concernant l'apparition des fonctions uréthane. Cela se produit avec deux catalyseurs aminés. Et bien que la tendance soit inversée avec un sel ferrique, la première constante n'en reste pas moins élevée. Un excès d'isocyanate peut également favoriser la formation de réseau sous forme d'allophanate et biuret [I.5].

La présence d'eau (e) entraîne la formation d'acide carbonique ; ce produit intermédiaire instable se décompose rapidement en amine et dioxyde de carbone. Les fonctions amine engendrent la formation d'urée puis de biuret. On se retrouve dans les cas (b) et (d) cités précédemment. Cette réaction est classiquement employée pour l'obtention de mousses. Elle est proscrite lorsqu'on exige un matériau plus compact.

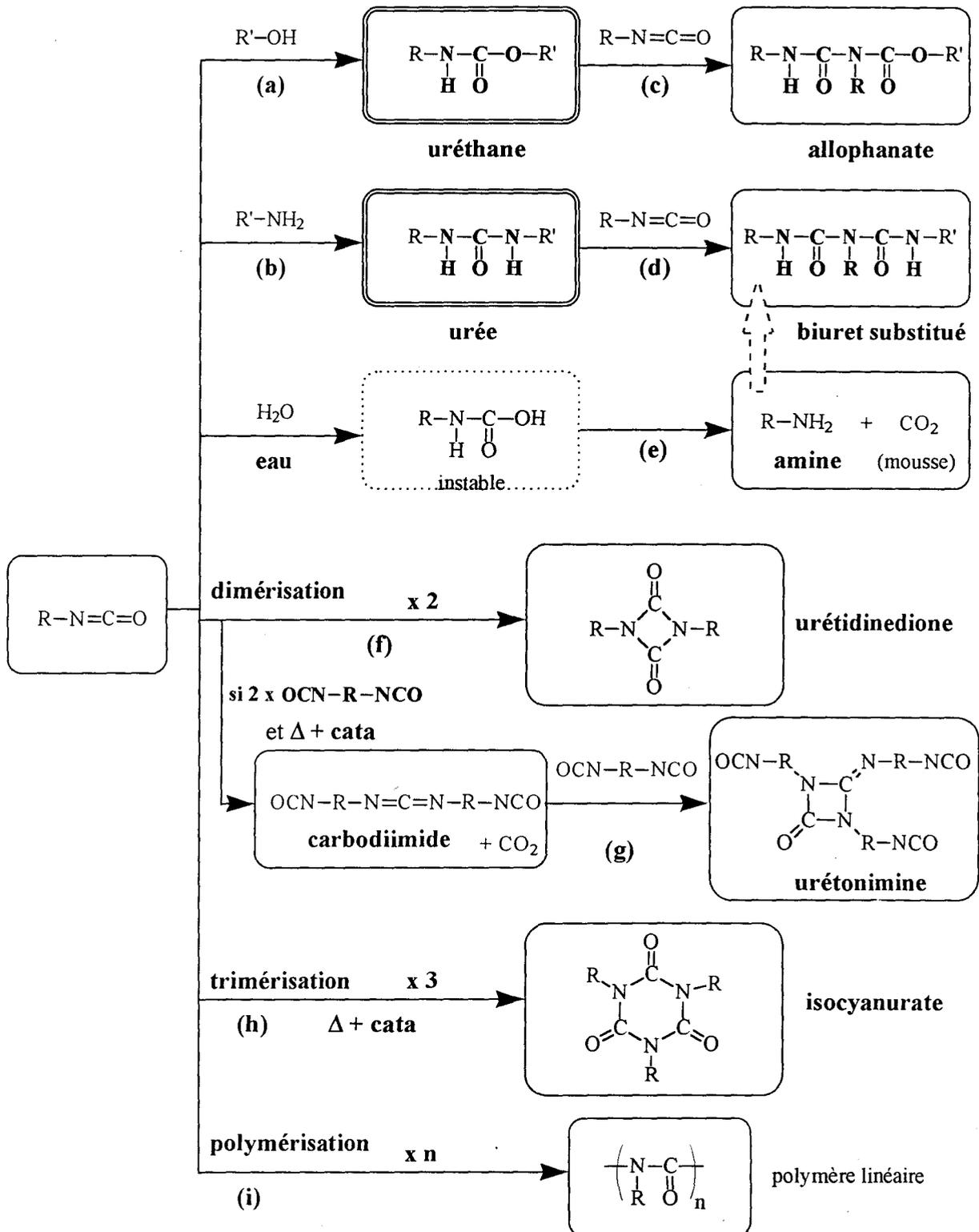
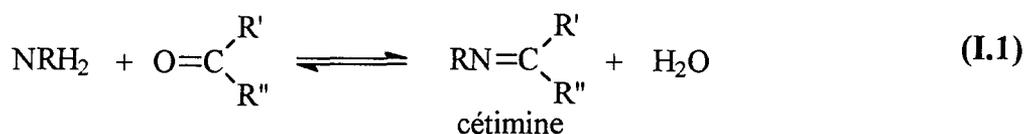


Figure n° I.1 : Liste des réactions chimiques possibles des isocyanates

Le CO_2 agit en effet comme un agent de gonflement. Certaines formulations PU destinées à l'enduction et dites monocomposantes contiennent des NCO libres qui réagissent avec l'humidité atmosphérique. Toutefois des défauts au niveau de la couche enduite peuvent survenir lorsque le pourcentage en eau n'est pas correctement contrôlé. On rencontre essentiellement des problèmes de bulles dont l'évacuation est d'autant plus difficile que l'épaisseur d'enduction est importante et que le temps de réaction est

court. Certains auteurs proposent alors des solutions pour pallier cet inconvénient. Il s'agit de capteurs d'humidité chimiques appartenant à la famille des cétimines : ils sont obtenus par réaction d'une amine primaire **[I.1]** (ou dans le cas de l'oxazolidine **[I.6]** par celle d'un alcool β aminé avec une cétone). La réaction peut être décrite comme suit :



Les cétimines sont stables en présence d'isocyanate et la réversibilité de leur réaction au contact de l'eau les rend particulièrement attrayantes.

Les isocyanates ont également la possibilité de réagir entre eux. Ainsi la dimérisation conduit à la formation d'urétidinedione (**f**) principalement en présence d'isocyanates aromatiques. Ce produit de réaction se dissocie à partir d'environ 150 °C. A plus haute température et en présence de catalyseur la dimérisation se traduit par l'apparition de carbodiimide puis par réaction successive avec l'isocyanate à la formation d'urétonimine (**g**). En analyse chromatographique par perméation de gel la formation de carbodiimide peut être identifiée au pic apparaissant à un temps de rétention légèrement inférieur au monomère initial **[I.7]**. L'isocyanurate est issu quant à lui de la réaction de trimérisation (**h**) de l'isocyanate : celle-ci nécessite également une température de réaction élevée et l'utilisation d'un catalyseur de type Friedel Crafts. Néanmoins LIN et coll. **[I.8]** mentionnent l'aptitude du 4,4'-thiodiphenylcyanate à subir une polycyclotrimérisation sans catalyseur qu'ils attribuent à son impureté et à la présence d'éventuelles traces d'eau.

On note enfin la réaction de polymérisation en (i) des isocyanates.

Les conditions expérimentales devront par conséquent être choisies avec précaution pour prévenir l'apparition de ces réactions secondaires. Elles conduisent pratiquement toutes à une réticulation et ne respectent pas la linéarité des chaînes PU que l'on souhaite obtenir. Elles perturberaient également la stoechiométrie du départ.

I-2.1.2 Mécanisme réactionnel

> a) Sans catalyseur

Les phénomènes mis en jeu lors des réactions de condensation alcool-isocyanate sont complexes. Parmi les plus cités, on trouve ceux relatifs à :

- ☞ l'autoassociation des alcools
- ☞ la complexation alcool-isocyanate
- ☞ l'autocatalyse par l'uréthane

La réaction d'addition d'un alcool ou d'une amine sur une fonction isocyanate en l'absence de catalyseur a d'abord été décrite par BAKER et al. et a fait l'objet d'une série de publications **[I.9-10]**. Le mécanisme équivaut à l'attaque nucléophile d'un alcool électrodonneur sur l'atome de carbone d'une des deux formes mésomères de l'isocyanate : la charge négative peut être effectivement portée soit par l'atome d'azote (cas **(I)**) ou par celui d'oxygène (cas **(II)**). L'addition d'une seconde molécule d'alcool

génère par le biais de liaisons hydrogène la formation d'un complexe intermédiaire. Il est détruit après échange de protons et départ d'un R'-OH. On obtient alors le même groupement uréthane final avec dans le cas de l'addition (II) le passage par un produit de réaction instable. Notons que la forme mésomère à azote négatif est privilégiée (I). Cette tendance s'explique par la différence de comportement plus marquée entre les atomes d'azote et de carbone de la fonction N=C=O, comparativement à celle entre l'oxygène et le carbone.

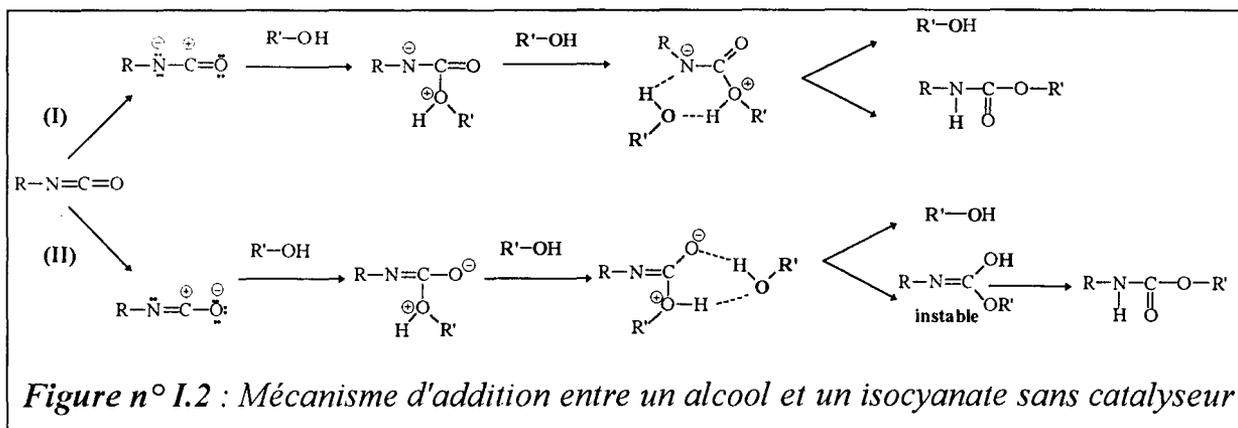
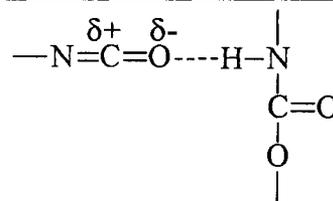


Figure n° I.2 : Mécanisme d'addition entre un alcool et un isocyanate sans catalyseur

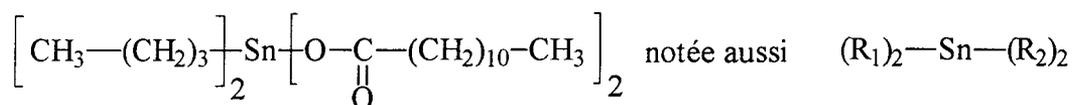
L'effet autocatalytique des uréthanes se justifie d'après KRESTA et HSICH [I.11] par la polarisation des fonctions NCO. Elle permet la formation de liaisons hydrogène et facilite ainsi l'attaque nucléophile du carbone électro-accepteur par l'oxygène de l'alcool.



> b) Avec catalyseur

Il existe deux grandes classes de catalyseurs :

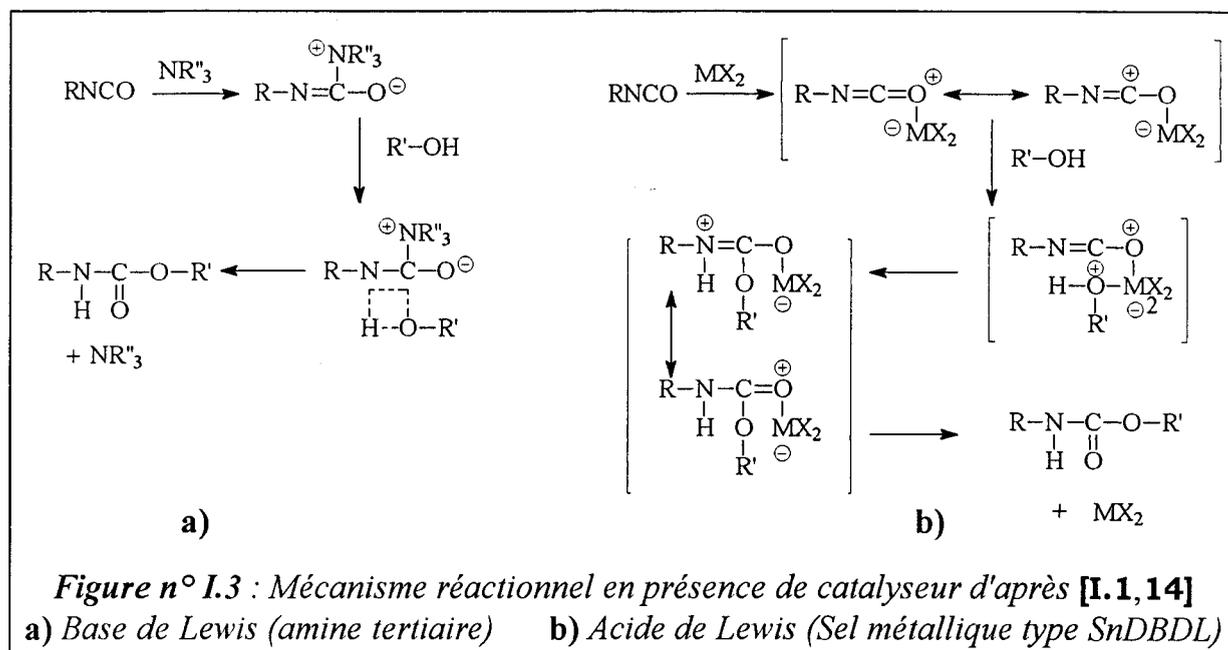
☞ les sels métalliques de type Cr III, Cu II, Fe III, Ni II, Zn II, Sn II, le plus couramment utilisé étant le dilaurate de dibutylétain que l'on désignera par la suite sous la forme abrégée SnDBDL. Sa formule chimique est la suivante :



☞ les catalyseurs basiques, tels que les amines tertiaires. Leur usage n'est pas recommandé lorsqu'on souhaite s'affranchir des réactions secondaires de type isocyanate-isocyanate [I.12] ou celles entraînant la formation d'allophanate [I.4]. Le plus connu est le 1,4-diaza (2,2,2)bicyclooctane commercialisé sous le nom de DABCO.

KROL [I.13] fait remarquer par ailleurs que ce catalyseur a une moindre influence sur l'accélération des réactions à base d'isocyanates aliphatiques comparativement à celles effectuées avec des isocyanates aromatiques. Cela nous a conforté dans l'idée de ne pas utiliser ce type de catalyseur d'autant que son état solide à température ambiante aurait posé quelques problèmes lors de son ajout dans nos formulations PU. Nous avons effectivement choisi une voie de synthèse en masse et non en milieu solvant.

De la même manière que les réactions non catalysées l'addition d'un alcool sur un isocyanate s'accompagne de la formation de complexes auxquels participent le catalyseur. Le mécanisme peut être idéalement schématisé de la façon suivante :



Nous remarquons que dans le cas a) il y a d'abord formation d'un complexe de type catalyseur-isocyanate par addition nucléophile de l'azote de l'amine tertiaire sur la carbone du groupe NCO. Il facilite ainsi l'attaque de l'alcool qui après échange de protons forme le groupement uréthane avec libération du catalyseur. Dans le cas b), le mécanisme s'opère tout autrement puisque le complexe s'effectue alors entre l'atome métallique et l'oxygène du groupement NCO. Il s'agit cette fois d'une attaque électrophile. Les catalyseurs aminés répondent par conséquent à la définition d'une base de Lewis alors que les sels métalliques, tel que le SnDBDL, davantage à celle d'un acide de Lewis. On pressent alors une influence du catalyseur sur la réactivité des isocyanates variable selon la nature chimique de chacun des constituants.

I-2.2 Choix du modèle cinétique

I-2.2.1 Ordre de la réaction

Le modèle le plus couramment adopté dans la littérature pour décrire les réactions de condensation alcool-isocyanate est celui du second ordre [I.9, 13, 14, 15, 16, 17], la liste de ces références étant évidemment non exhaustive. Il correspond aussi à la mise en équation la plus élémentaire : ainsi en l'absence de catalyseur, la disparition au cours du temps des fonctions isocyanate ou alcool s'écrit :

$$-\frac{d[\text{NCO}]}{dt} = -\frac{d[\text{OH}]}{dt} = k[\text{NCO}][\text{OH}] \quad (\text{I.2})$$

[NCO], [OH]: concentrations en isocyanate et alcool à l'instant t
 k : constante de vitesse de condensation spontanée

Un moyen simple de valider l'ordre 2 de la réaction est de partir d'un mélange préparé en proportion stoechiométrique. Cela permet de garantir à tout instant et à condition de négliger la formation de réactions secondaires l'égalité $[\text{NCO}] = [\text{OH}]$. Après intégration de l'expression (I.2), on arrive à la relation suivante :

$$\frac{[\text{NCO}]_0}{[\text{NCO}]_t} - 1 = k[\text{NCO}]_0 t \quad (\text{I.3})$$

$[\text{NCO}]_t, [\text{NCO}]_0$: concentrations en isocyanate à l'instant t et $t=0$

Il suffit alors de tracer $\frac{[\text{NCO}]_0}{[\text{NCO}]_t} = f(t)$ et de vérifier l'obtention d'une droite [I.17].

Celle-ci permet en outre de calculer la constante de réaction k . Certains auteurs [I.18] repèrent par cette approche deux droites de tendance, la pente de la première étant supérieure à celle de la seconde. Ils attribuent cette évolution à la différence de réactivité des deux groupes NCO portés par une même molécule de diisocyanate ; il s'agit en l'occurrence du TDI, formé à 80 % du 2,4-toluène diisocyanate, dont le groupe NCO en ortho se trouve être, compte tenu des effets d'encombrement stérique, moins réactif que celui situé en position para. KROL [I.19], quant à lui montre que les points expérimentaux dessinent une droite jusqu'à 70 % de conversion. D'autres travaux [I.20] révèlent sur un système réactif à base de TDI et d'un polyol de fonctionnalité voisine de 2 un ordre compris entre 1,33 et 1,39. Il atteint 2,5 avec l'hydroxyéthyl d'éther [I.21].

L'écart au modèle d'ordre 2 peut également se justifier par d'autres facteurs de dérive. THOMPSON et coll. [I.7] mentionnent entre autres la différence de réactivité des deux groupes hydroxyle du macrodiol polyoxypropylène glycol, celle du OH primaire étant très certainement plus importante que celle du OH secondaire. Ils adoptent alors une formule empirique pour évaluer l'évolution théorique du taux de conversion au cours du temps. SATO [I.22] tient compte de l'effet d'autocatalyse des fonctions uréthane et de l'effet catalytique des OH ; il se conforme ainsi au mécanisme réactionnel faisant intervenir le complexe intermédiaire formé de deux alcools pour un diisocyanate (Figure n° I.2). L'équation (I.2) suit alors un ordre 3 :

$$-\frac{d[\text{NCO}]}{dt} = -\frac{d[\text{OH}]}{dt} = k_1[\text{NCO}][\text{OH}]^2 + k_2[\text{u}][\text{NCO}][\text{OH}] \quad (\text{I.4})$$

$[\text{u}]$: concentration en uréthane formé à l'instant t

k_1, k_2 : constantes de vitesse de condensation catalysée par la fonction OH (k_1) et la fonction uréthane formée (k_2)

Un troisième membre sous la forme $k_3[\text{cat}][\text{NCO}][\text{OH}]$ ferait état de la catalyse liée à l'ajout d'un catalyseur et dépendante de sa concentration ($[\text{cat}]$). ANZUINO et ses collaborateurs [I.2] imputent la déviation par rapport au modèle du deuxième ordre 2 à la formation d'allophanate. Ils précisent également que l'effet catalytique de l'uréthane peut être négligé dans un solvant dipolaire tel que la diméthylacétamide. Ce dernier neutralise probablement la formation des liaisons hydrogène entre les groupements

uréthane et $-N=C=O$. L'autocatalyse doit être par conséquent considérée avec précaution.

Nous comprenons l'intérêt d'énumérer les différentes hypothèses simplificatrices possibles et reprises dans la littérature avant d'élaborer notre propre modèle cinétique.

II-2.2.2 Hypothèses simplificatrices : validité ?

☞ La première hypothèse simplificatrice consiste généralement à négliger l'apparition de **réactions secondaires**, à moins justement de réunir les conditions opératoires favorables pour isoler l'une d'entre elles. Citons par exemple le cas de la trimérisation en présence ou non de catalyseur selon la pureté du diisocyanate [I.8], ou encore le cas de la formation d'allophanate lorsque la réaction se déroule à haute température ou sous vide [I.4]. Jusqu'à une température de réaction de 100 °C la présence d'allophanate n'est pas prise en compte [I.17] ou estimée à seulement quelques pour-cents [I.19].

☞ Les effets de **catalyse** par les fonctions hydroxyle, par les groupements uréthane formés ou encore ceux liés à la nature du solvant [I.23] sont souvent évoqués mais plus rarement incorporés dans le schéma cinétique. CUNLIFFE et coll. [I.24] font remarquer que l'autocatalyse par l'uréthane est plus importante pour les isocyanates aliphatiques que pour les aromatiques. Ainsi ils évaluent sur un système réactif à base d'IPDI une constante de condensation relative à l'autocatalyse par l'uréthane du même ordre de grandeur que la constante de condensation spontanée alcool-isocyanate ($k \approx k_2 \approx 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

☞ On omet aussi volontairement l'**effet de substitution**. Celui-ci consiste à reconnaître, que la formation du groupe uréthane avec l'une des fonctions NCO d'une même molécule de diisocyanate perturbe et souvent réduit la réactivité de la seconde n'ayant pas encore réagi [I.16,24]. On complique alors le système d'équations différentielles décrivant le modèle cinétique puisqu'on ajoute au minimum une constante de réaction supplémentaire. Tel est le cas avec un diisocyanate symétrique possédant au départ deux NCO identiques, mais cela devient plus complexe avec un diisocyanate asymétrique tel que l'IPDI surtout si on considère en plus de la différence initiale des 2 NCO, les deux formes isomères cis et trans [I.24].

☞ La plupart des études cinétiques sont réalisées sur des systèmes réactifs à base de diisocyanate et de monoalcool. Aussi la question de l'influence de la **croissance des chaînes** macromoléculaires sur la réactivité des groupes fonctionnels ne se pose guère. On démontre à l'occasion que les constantes de vitesse de réaction sont indépendantes de la longueur de chaîne du polyol [I.25]. Sur des mélanges à base de MDI et polyéthylène glycol (PEG) de masse moléculaire moyenne en poids \overline{M}_w variable (200, 400 ou 600 g.mol^{-1}), REGO et coll. [I.26] constatent de faibles écarts au niveau des constantes de réaction, ceux-ci n'excédant pas 0,02 $\text{l équiv}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ sur des valeurs de k comprises entre 1 et 4 $\text{l équiv}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Par contre ils enregistrent des

différences comportementales du PEG suivant sa conformation hélicoïdale et le pas de l'hélice lui-même fonction de \overline{M}_w . Ainsi le PEG 200 se comporte de façon semblable au PEG 600, alors que le comportement du PEG 400 est davantage assimilé à celui du butanediol, si bien que lorsque ces deux réactifs sont mélangés au MDI en proportion identique, un ralentissement de la réaction se produit dû à l'effet compétitif entre les deux diols.

Gardons toutefois à l'esprit que lors de la croissance des chaînes, l'augmentation des interactions s'intensifie et tend à diminuer la réactivité des groupes fonctionnels en bout de chaîne [I.27]. KROL [I.19] est ainsi amené à s'intéresser à différents types de polyols et diisocyanates en milieu solvant : il établit, en se basant sur la théorie des collisions entre molécules, une dépendance de la constante de réaction en fonction des masses des oligomères. Celle-ci varie de façon significative pour les faibles masses et diminue de manière plus progressive et linéaire pour les masses plus importantes. Cet article fait suite à deux autres publications : il tente alors de mettre en place un modèle cinétique validé par une évolution prédictive correcte de la masse molaire moyenne en poids total mais également de celle des différentes espèces contenant un nombre fixe de motifs uréthane. La première étude [I.28] exclue la dépendance de k par rapport à l'évolution de \overline{M}_w . Cependant vu le manque de concordance entre les résultats expérimentaux et ceux obtenus par le calcul, il est contraint finalement d'introduire ce paramètre dans l'écriture de son système d'équations différentielles [I.29]. Ce dernier comprend alors des constantes du type k_{mn} où m et n désignent respectivement deux types d'oligomères contenant un certain nombre de fonctions carbamate. Le nombre de constantes est limité par celui des pics apparaissant distinctement sur le chromatogramme obtenu par perméation de gel. Notons au passage qu'il travaille sur de petites molécules puisque le mélange diisocyanate-diol est formé alors de TDI et butanediol. On peut s'interroger sur l'application de ce modèle à un système contenant des macrodiols. Un handicap presque certain viendrait de la difficulté à séparer les oligomères par chromatographie du fait de la masse initiale importante du polyol.

Parmi les hypothèses simplificatrices, on trouve enfin le fait de négliger la différence de réactivité des deux groupes NCO portés par une même molécule de diisocyanate, hypothèse contestable lorsque celle-ci présente une structure asymétrique.

II-2.2.3 Importance de la technique analytique

Le choix du modèle cinétique et sa traduction sous forme d'équations différentielles dépend essentiellement de la technique analytique utilisée pour le suivi cinétique. La comparaison entre le calcul et l'expérience ne peut s'effectuer en effet qu'avec les données auxquelles on a accès.

La méthode la plus classique consiste à doser en retour, avec un excès d'amine, le nombre de fonctions isocyanate restantes par voie de titration [I.9] ou de manière plus originale par analyse UV et utilisation de la loi de Beer Lambert [I.7]. D'autres dosages permettent d'accéder à la concentration en fonctions hydroxyle ou en

groupements allophanate formés [I.4]. Les problèmes rencontrés sont liés à l'augmentation de la viscosité qui oblige très souvent l'opérateur à interrompre les mesures avant d'atteindre 100 % de conversion [I.4]. Un moyen d'y remédier est d'utiliser la technique par spectroscopie infrarouge [I.17]. Nous l'avons d'ailleurs choisie pour notre étude, d'autant que tous nos essais seront réalisés en masse. Brièvement, elle permet d'observer au cours du temps la disparition de la bande d'absorption relative à la vibration de valence du groupe NCO. Cette bande étroite et isolée des autres est idéale pour le suivi cinétique.

La chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) permet de distinguer les différents produits issus des réactions principales et secondaires à partir de molécules isocyanate et alcool monofonctionnelles [I.30]. Par étalonnage on peut suivre l'évolution de leur concentration au cours du temps. Toutefois l'ordre de la réaction est ramené à 1. Nous avons vu que la chromatographie par exclusion de taille (SEC) permet quant à elle de différencier des oligomères contenant jusqu'à environ 4 [I.28] ou 6 [I.7] groupements uréthane. La première référence citée conduit au calcul des constantes propres à la réaction entre chaque oligomère [I.29]. Sur un mélange de type diisocyanate-monoalcool, on identifiera l'apparition du mono- et diuréthane. Ces données permettent d'élaborer un modèle évaluant l'effet de substitution [I.16].

Les analyses microcalorimétriques différentielles à balayage sont quant à elles basées sur le principe de consommation d'énergie lors de la réaction de condensation alcool-isocyanate. Elles sont utilisées pour calculer les constantes de réaction [I.15] ou l'ordre de la réaction [I.8,21], celui-ci pouvant être déterminé également par une approche viscosimétrique [I.30].

L'analyse par résonance magnétique nucléaire du carbone 13 (RMN ¹³C) peut s'avérer fructueuse lorsqu'on souhaite connaître la réactivité des deux groupes NCO différant par le caractère asymétrique de la molécule à laquelle ils sont reliés. Mais ce point sera développé dans le paragraphe suivant. Nous allons désormais nous intéresser de plus près à la réactivité comparée des deux fonctions NCO de l'IPDI.

I-2.3 Etude de la réactivité isocyanate-alcool

I-2.3.1 Tendance générale

La réactivité entre groupes isocyanate et alcool peut dépendre de plusieurs facteurs. Parmi les plus courants on cite le rapport initial des concentrations en NCO et OH, la nature des réactifs, le type de solvant et de catalyseur lorsqu'il est nécessaire d'accélérer la réaction [I.1.19]. De façon générale, un solvant de faible polarité influera peu sur la réactivité. Les isocyanates aromatiques se montrent quant à eux plus réactifs que les aliphatiques. La raison invoquée est l'effet de résonance créé entre les groupes NCO et les électrons des orbitales Π du noyau aromatique. Il a pour rôle de stabiliser les formes mésomères des fonctions isocyanate et de faciliter l'attaque nucléophile de l'alcool. Dans le même esprit, un isocyanate aromatique comportant deux NCO sera plus réactif que le réactif équivalent monofonctionnel à condition

qu'ils se trouvent tous les deux attachés au cycle. Ainsi cette remarque est valable pour le TDI, elle ne l'est pas pour le MDI, où les deux noyaux aromatiques comportant chacun un NCO sont séparés par un groupement CH_2 .

Un autre paramètre est susceptible de faire varier l'avancement de la réaction : il s'agit des liaisons hydrogène capables de s'établir à partir de l'atome d'oxygène du groupement éther dans le cas de l'utilisation d'un éther d'alcool. Ainsi à \overline{M}_w identique le prépolymère à base de polyoxytétraméthylène glycol (POTM) et TDI est moins réactif que celui où le polyétherdiol est remplacé par un polyesterdiol. La réaction des NCO libres s'effectue avec un allongeur de chaîne de type diamine. Or l'analyse des spectres infrarouge révèle la formation privilégiée des liaisons hydrogène entre les groupements amine et les ponts éther, la tendance est nettement moins marquée avec les groupements carbonyle de l'ester. Cela a pour conséquence directe d'inhiber la rencontre des groupes réactifs et se traduit à terme par un ralentissement de la réaction [I.17]. KROL [I.13] fait une remarque similaire en constatant la moindre réactivité d'un éther d'alcool comparativement à celle d'un alcool de poids équivalent. Elle incombe selon lui aux liaisons hydrogène avec l'oxygène de l'éther et pour être plus précis aux perturbations qu'elles occasionnent lors de la formation des complexes intermédiaires alcool-isocyanate. Cet effet s'atténue par l'emploi d'un catalyseur.

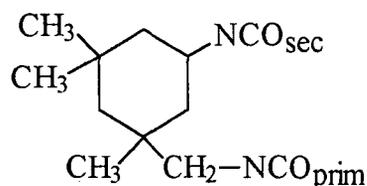
I-2.3.2 Réactivité comparée des 2 NCO d'une même molécule

> a) Intérêt de l'évaluation de ce paramètre

La connaissance de ce paramètre permet de mieux appréhender la succession des motifs isocyanate alcool sur la chaîne PU notamment lorsque la synthèse s'effectue par voie "prépolymère". Celle-ci consiste à faire réagir un excès d'isocyanate avec un polyol et de terminer ultérieurement la réaction par ajout d'un allongeur de chaîne (diamine ou diol de faible masse). Ainsi un prépolymère formulé à partir d'une mole de macrodiol (A) pour 2 moles de diisocyanate (B) sera idéalement constitué d'entités de type B-A-B. Pour cela il est impératif que les deux groupes NCO présentent une importante différence de réactivité, voire infinie bien que cette situation soit difficilement envisageable. On obtient alors une polymolécularité voisine de 1 et surtout un pourcentage résiduel de diisocyanate faible. L'intérêt est de pallier la volatilité des isocyanates dont les vapeurs sont redoutées pour leur toxicité et à forte concentration pour leur effet cancérigène sur l'homme.

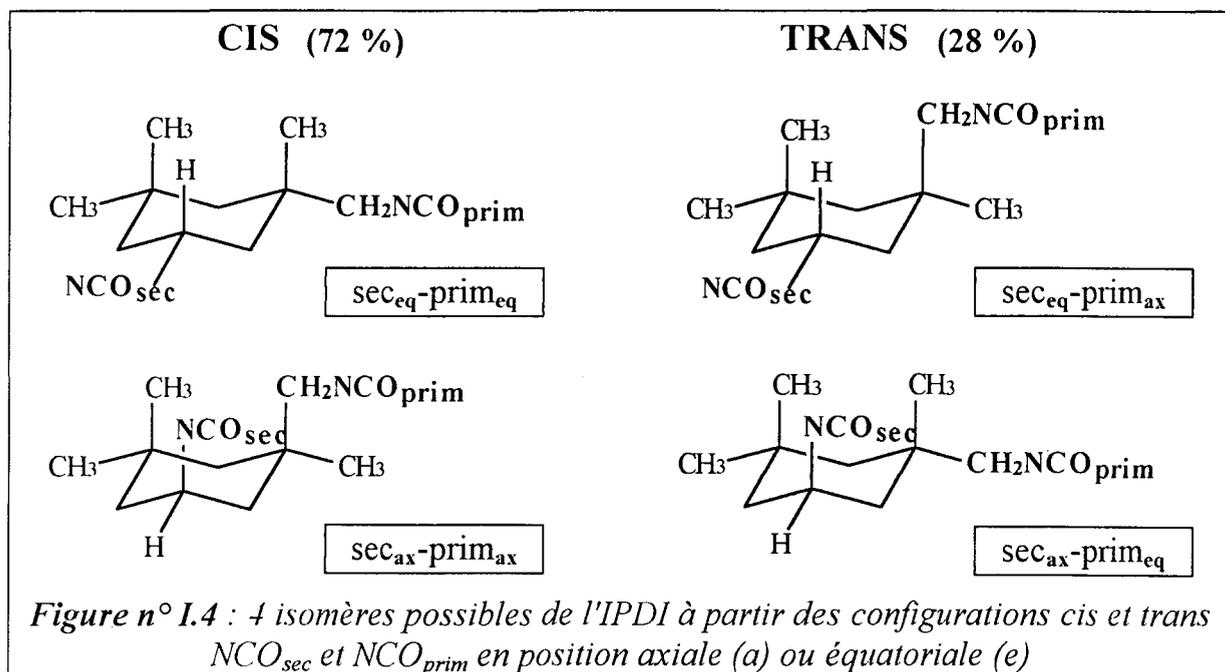
> b) Cas de l'IPDI

x Présentation du réactif



L' IPDI, isophorone diisocyanate (ou dans la nomenclature officielle isocyanate de 3-isocyanatométhyl 3,5,5-triméthylcyclohexyle) est obtenu par phosgénation de l'isophorone diamine. Il s'agit d'un diisocyanate cycloaliphatique asymétrique. Il possède deux groupes NCO occupant une position

différente sur la molécule. L'un est rattaché directement au cycle, il est appelé groupe isocyanate cyclique ou secondaire. L'autre est relié au cycle par l'intermédiaire d'un groupe CH_2 et est désigné par le terme aliphatique ou primaire. Nous optons pour la deuxième notation, à savoir NCO_{sec} et NCO_{prim} , les deux groupes réagissant avec les constantes de réaction respectives k_{sec} et k_{prim} . De plus l'IPDI est constitué d'un mélange de deux isomères selon que les 2 NCO se trouvent, l'un par rapport à l'autre, en position cis ou trans sur le cyclohexane. Les groupes peuvent également occuper une position axiale ou équatoriale. Cela offre 4 isomères possibles (*Figure n° I.4*). La proportion des isomères cis et trans peut être déterminée par RMN du proton et du carbone, ainsi que par chromatographie en phase gazeuse [I.24]. Par contre les avis sur la position axiale ou équatoriale des 2 NCO sont controversés. Il semble en effet que l'ensemble des résultats parus dans la littérature avant 1990 ne soient pas en accord entre eux. Deux articles sortis cette même année [I.31,32] permettent toutefois de clarifier les interprétations de RMN. L'utilisation couplée de la RMN du ^{13}C et du ^1H a permis d'établir sans ambiguïté que l'isomère cis est majoritaire avec le NCO_{sec} en position équatoriale ($\text{sec}_{\text{eq}}\text{-prim}_{\text{eq}}$), la position axiale ($\text{sec}_{\text{ax}}\text{-prim}_{\text{ax}}$) étant exclue pour des raisons d'encombrements stériques.



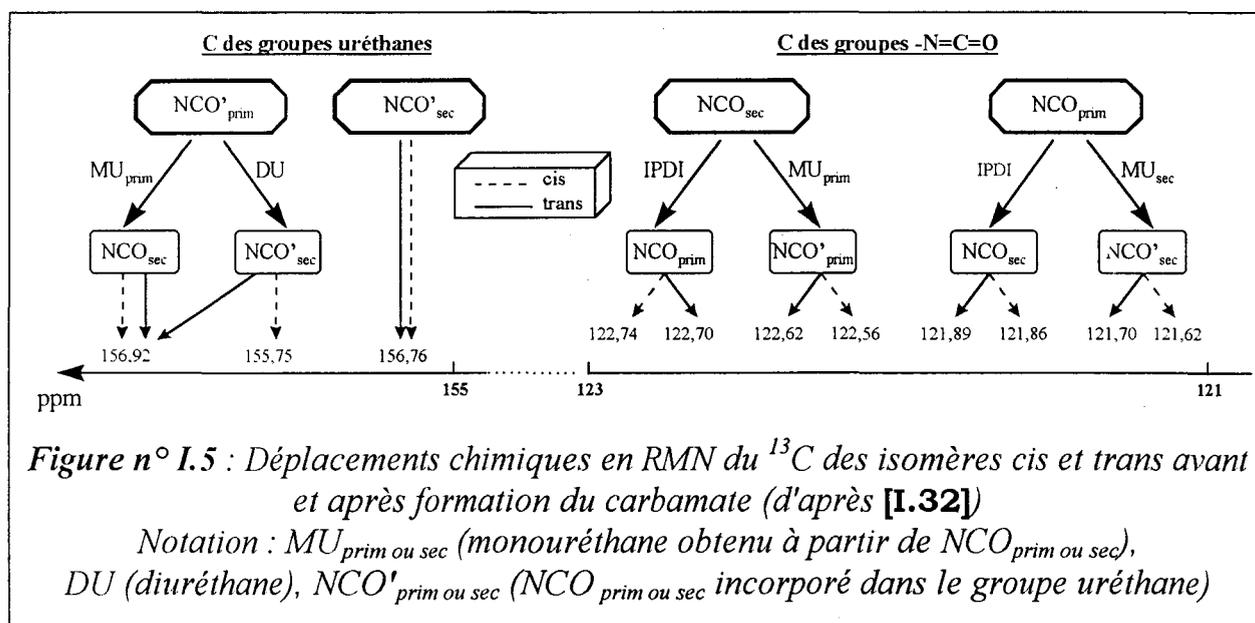
Pour l'isomère trans, il apparaît que le NCO_{sec} occupe préférentiellement la position équatoriale ($\text{sec}_{\text{eq}}\text{-prim}_{\text{ax}}$), la position axiale ($\text{sec}_{\text{ax}}\text{-prim}_{\text{eq}}$), bien qu'existante dans ce cas, est défavorisée. On ne considérera par la suite que 2 isomères.

X Etudes cinétiques menées avec l'IPDI : résultats

La plupart des résultats décrits dans la littérature concerne les réactions de condensation entre un monoalcool et l'IPDI. Les conditions expérimentales varient dans de larges mesures et rendent la comparaison des résultats d'autant moins aisée. Ainsi le choix de la température, celui du rapport stoechiométrique, l'utilisation ou non de tel type de solvant et/ou catalyseur aura un rôle déterminant sur la réactivité totale

mais également sur le rapport de réactivité des deux groupes NCO_{sec} et NCO_{prim} . L'analyse par RMN en deux dimensions est la mieux adaptée pour déterminer la composition du milieu. L'utilisation d'échantillons d'isomères purs a permis à HATADA et ses collaborateurs [I.32] d'identifier avec précision les différents signaux de RMN. Ils partent d'un excès d'IPDI pour récupérer les raies caractéristiques du réactif de départ mais également pour simuler un instant t d'une réaction effectuée en proportion stoechiométrique. Le rapport $k_{\text{sec}}/k_{\text{prim}}$ est alors confondu avec le rapport des concentrations en monouréthane formé (donné par " $[\text{NCO}'_{\text{sec}}/\text{NCO}'_{\text{prim}}]$ "). La **Figure n° I.5** reproduit l'emplacement des déplacements chimiques des carbones des groupes NCO_{prim} et NCO_{sec} avant et après condensation avec l'alcool benzylique, l'apostrophe permettant de repérer les groupes NCO incorporés dans la fonction uréthane.

On constate que le carbone du NCO_{sec} est déblindé comparativement au NCO_{prim} . Son déplacement chimique plus élevé traduit en effet une densité électronique moins importante, d'où sa réaction privilégiée avec les nucléophiles tel que l'alcool. Ainsi le NCO_{sec} est plus réactif que le NCO_{prim} en l'absence de catalyseur. L'oxygène est quant à lui supposé posséder un pouvoir électro-négatif plus important. On explique alors la plus grande réactivité du NCO_{sec} en présence d'un acide de Lewis (SnDBDL , BF_3 , OET_2). L'utilisation d'une base de Lewis (DABCO , NEt_3) entraîne à l'inverse une réaction préférentielle du NCO_{prim} [I.31,32]. **ONO** et coll. [I.33] bien qu'ils ne différencient pas les isomères *cis* et *trans* parviennent à la même conclusion. Ils ajoutent que la moindre réactivité du NCO_{prim} en présence de SnDBDL se justifie par le facteur stérique important dû au carbone quaternaire en β . L'utilisation d'un diol possédant une fonction amine tertiaire montre que ce réactif est capable d'activer la condensation au même titre qu'un catalyseur externe [I.34].



L'examen de la **Figure n° I.5** révèle également que le carbone des 2 fonctions isocyanate résonne à plus faible glissement chimique lorsque le groupe

complémentaire a déjà réagi avec l'alcool. Cela reviendrait à dire que leur réactivité diminue sous l'effet de la substitution. Par simplification on peut admettre, qu'une fois l'IPDI monosubstitué, les NCO réagissent avec la même constante k_{sub} [I.16]. CUNLIFFE et coll. [I.24] vérifient que l'effet de substitution prédomine sur la différence de réactivité initiale entre NCO_{prim} et NCO_{sec} . Celle-ci est évaluée uniquement sur l'isomère cis et apparaît en effet insignifiante. Le rapport entre la constante de plus grande réactivité de l'IPDI et k_{sub} varie quant à lui entre 1,5 et 2.

Pourtant la différence de réactivité entre les 2 NCO ne fait aucun doute. Il fut annoncé au départ sur la fiche technique du fournisseur [I.35] une réactivité 10 fois supérieure du NCO_{prim} . Les résultats en terme de rapport de réactivité mentionnés dans les publications déjà citées s'accordent plutôt sur des valeurs comprises entre 1,2 et 3 en faveur du NCO_{sec} ou du NCO_{prim} . Cela dépend si la réaction s'effectue en l'absence de catalyseur ou avec un sel métallique de type SnDBDL, auquel cas le NCO_{sec} est plus réactif que le NCO_{prim} ou bien si elle est catalysée par une amine tertiaire tel que le DABCO. Seul HATADA [I.32] relève une réactivité nettement supérieure du NCO_{sec} avec le SnDBDL, puisqu'il comptabilise 12 fois plus de MU_{sec} que de MU_{prim} .

Nous jugeons inutile d'indiquer les valeurs des constantes de réaction propre à chaque NCO. Elles ont rarement été calculées et dépendent par ailleurs étroitement des conditions opératoires. Toutefois l'écart entre les deux tendrait à diminuer avec l'augmentation de la température [I.24,36].

Enfin notons (*Figure n° I.5*) que les glissements chimiques des carbones des groupements uréthane primaire et secondaire sont inversés par rapport à ceux des NCO correspondants. Le déplacement chimique de $\text{NCO}'_{\text{prim}}$ est en effet supérieur à celui de NCO'_{sec} . Au niveau du carbone de $\text{NCO}'_{\text{prim}}$, il est possible de discerner deux signaux, l'un se rapportant au MU_{prim} (cis et trans) et DU_{cis} , l'autre étant attribué exclusivement au DU_{trans} . ONO [I.33] identifie plus simplement le premier au composé cis et le second au composé trans. Aucune distinction n'est réalisable sur NCO'_{sec} .

Le détail de ces travaux n'est pas fortuit, il servira de base pour l'analyse de nos spectres RMN effectués au cours du suivi cinétique.

I-3 PARTIE EXPERIMENTALE

I-3.1 Méthode analytique du suivi cinétique

Comme nous l'avons évoqué dans la partie bibliographique, les informations recueillies au niveau du suivi cinétique diffèrent selon le choix de la méthode analytique. Or de celles-ci dépendront la traduction du modèle cinétique sous forme d'équations différentielles et surtout l'accès aux constantes de réaction. Ainsi la spectroscopie infrarouge permet de suivre la disparition de la fonction NCO totale. La

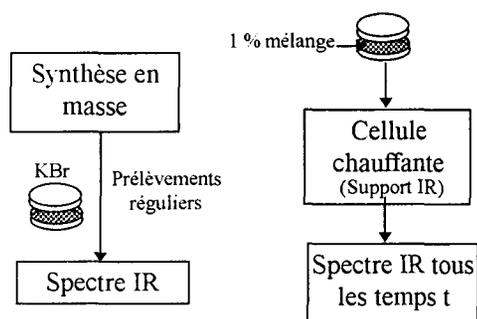
chromatographie par exclusion de taille peut être considérée, dans notre cas, comme une méthode d'analyse annexe, puisqu'elle renseigne uniquement sur l'évolution au cours du temps de la concentration en IPDI. La source d'information la plus complète est obtenue par résonance magnétique nucléaire du carbone 13 en mode quantitatif. Outre la connaissance des concentrations en NCO et IPDI, on accédera également à celles des fonctions NCO_{prim} et NCO_{sec} du diisocyanate, données indispensables pour évaluer leur réactivité respective.

I-3.1.1 Infra rouge à transformée de Fourier (IRTF)

> a) Description et utilisation du matériel

L'analyse infrarouge à Transformée de Fourier est réalisée par l'intermédiaire d'un spectromètre Perkin Elmer (série 1600). Il comprend un logiciel interne permettant de traiter les spectres directement sur l'appareil (lissage, positionnement des pics, calcul de l'absorbance intégrée...). La résolution adoptée est de 4 cm^{-1} , avec un nombre d'accumulations de 16, correspondant à un temps d'acquisition d'environ 1 minute. Le domaine de travail s'étend quant à lui de 4000 à 400 cm^{-1} .

L'échantillon est déposé entre deux pastilles en KBr à raison d'environ 1 % en poids, le but étant d'obtenir une valeur d'absorbance totale convenable. Celles-ci sont obtenues à partir de la poudre KBr finement broyée dans un tube muni d'une bille d'acier. Elle est ensuite pastillée entre deux cylindres concentriques au moyen d'une presse hydraulique. La force appliquée s'élève à 10 T et est atteinte par paliers successifs de 2 T. Les pastilles sont d'abord transparentes, sans bulles ni éclats mais deviennent rapidement opaques malgré leur conservation au dessiccateur pour éviter tout contact avec l'eau.



Le suivi d'une synthèse en masse consiste à effectuer des prélèvements réguliers du système réactif maintenu sous agitation et à température fixe dans un réacteur à plusieurs cols d'ouverture. Il suffit alors de prévoir le nombre de pastilles KBr nécessaires pour l'expérience.

L'utilisation d'une cellule chauffante de type Harrick (*Figure n° I.6*) donne au contraire la possibilité de suivre l'évolution de la même goutte de mélange. Cette méthode présente l'avantage de réduire la consommation des produits et surtout de parvenir aux 100 % de conversion sans se soucier des problèmes liés à l'augmentation de la viscosité. La cellule est spécialement conçue pour s'adapter au support d'analyse infrarouge. Elle est reliée à un système thermorégulateur par l'intermédiaire d'un thermocouple de type J. Ce dernier commande deux cartouches chauffantes permettant de travailler jusqu'à 200 ou 300 °C selon la nature des joints. La précision espérée est de $\pm 1 \text{ °C}$. Un circuit de refroidissement est également prévu. Néanmoins les essais

étant effectués au delà de la température ambiante, nous n'en avons pas eu l'utilité. On enregistre un spectre tous les temps t.

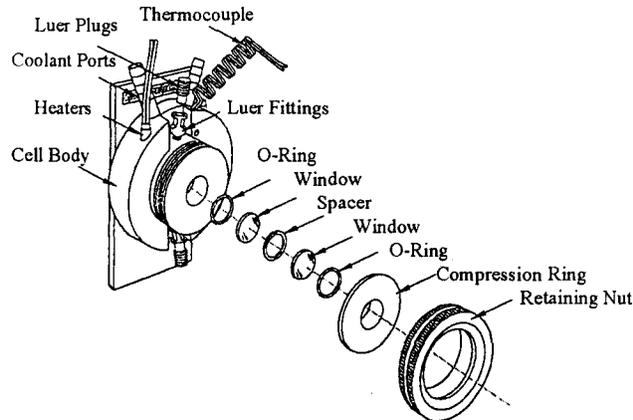


Figure n° I.6 : Illustration de la cellule chauffante de type Harrick

➤ **b) Analyse des spectres infra rouge**

Un exemple de spectres IR est reproduit sur la *Figure n° I.7* aux temps initial, final et intermédiaire.

On obtient l'évolution du taux de transformation du groupement isocyanate $T_x[\text{NCO}]$ par la mesure au cours du temps de l'expression (I.5). La bande relative aux CH_2 est prise comme bande de référence. On considère qu'elle n'évolue pas au cours du temps. Elle permet d'éliminer les variations au niveau de l'absorbance totale. Celle-ci diminue de façon sensible sur les premiers spectres du fait du positionnement de l'échantillon et de l'effet de gravité.

$$T_x[\text{NCO}] = \frac{[\text{NCO}]_0 - [\text{NCO}]}{[\text{NCO}]_0} = 1 - \frac{A(\text{NCO})[t]}{A(\text{NCO})[t_0]} \cdot \frac{A(\text{CH}_2)[t_0]}{A(\text{CH}_2)[t]} \quad (\text{I.5})$$

$[\text{NCO}]_0$: concentration en NCO à l'instant initial

$A(\text{NCO})[t_0], A(\text{NCO})[t]$: Absorbance intégrée des NCO aux instants initial et t de la réaction avec $\bar{\nu}(\text{NCO}) \approx 2257 \text{ cm}^{-1}$

$A(\text{CH}_2)[t_0], A(\text{CH}_2)[t]$: Absorbance intégrée des CH_2 aux instants initial et t de la réaction avec $\nu(\text{CH}_2) \in [2600-3030] \text{ cm}^{-1}$

Le temps initial correspond au spectre du mélange après quelques minutes d'agitation à température ambiante. Il est évident que certaines fonctions isocyanate ont, à ce moment là, déjà réagi avec l'alcool. Il est donc difficile d'obtenir le temps zéro réel. Lors de l'emploi d'un catalyseur, le spectre initial est réalisé avant son ajout.

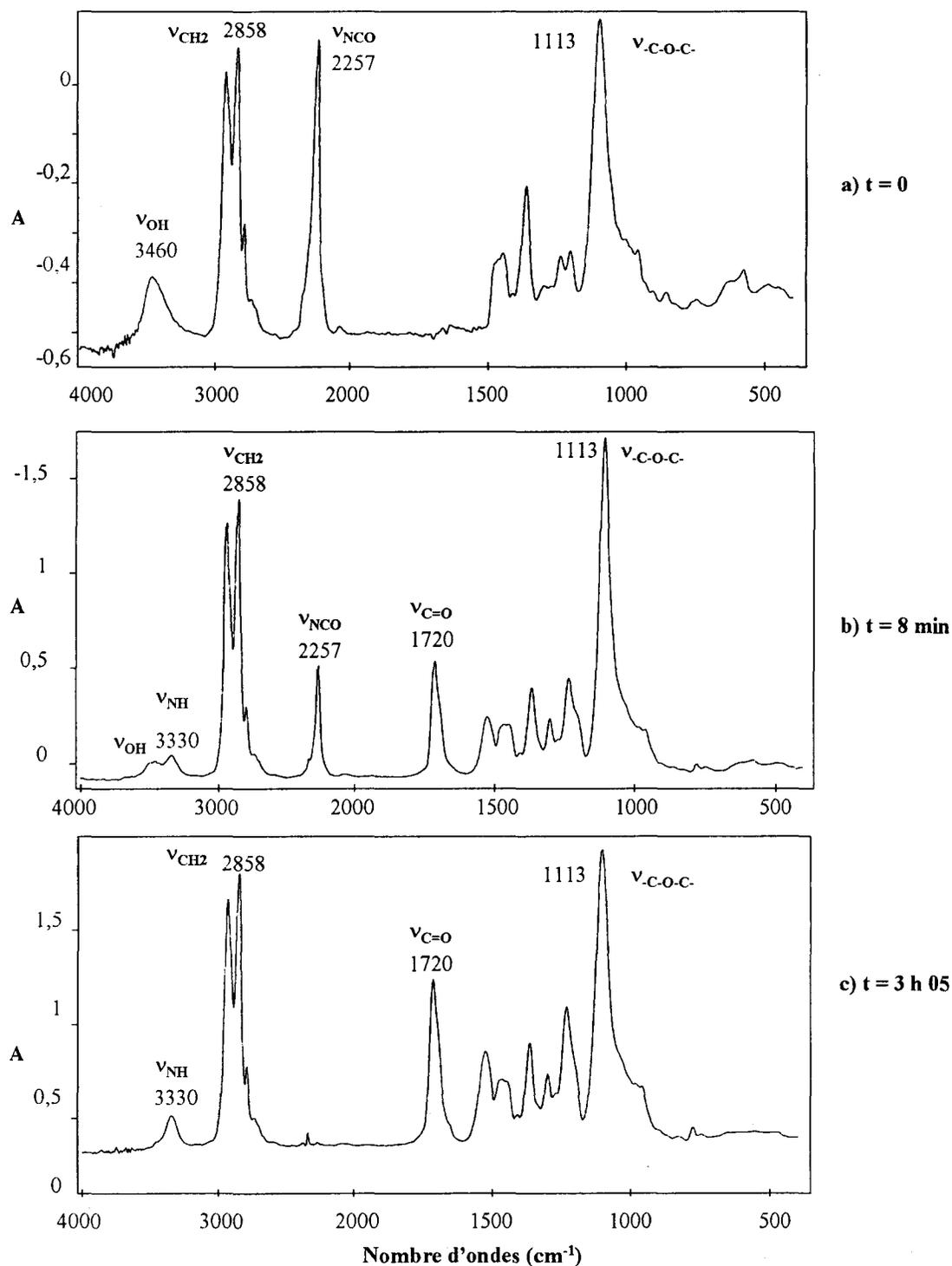


Figure n° I.7 : Illustration des spectrogrammes IR du mélange IPDI/POTM 1000 synthétisé à 50 °C avec 0,2 % de SnDBDL à différents instants de la réaction

Par ailleurs il est conseillé d'effectuer un "background" avec les pastilles KBr destinées à recevoir l'échantillon. Cela soustrait la présence de pics indésirables sur le spectre tels celui de l'eau pouvant être absorbée par le KBr.

On constate la disparition progressive de la bande caractéristique de la vibration de valence de la fonction isocyanate à 2257 cm⁻¹. Parallèlement celle du groupe carbonyle (-C=O) de la fonction uréthane apparaît à 1720 cm⁻¹. La bande large relative

aux fonctions hydroxyle vers 3460 cm^{-1} est remplacée quant à elle par la bande plus étroite des -NH de l'uréthane aux alentours de 3340 cm^{-1} .

I-3.1.2 Chromatographie par exclusion de taille (SEC)

Pour nous, cet appareil de mesure a pour fonction principale et presque exclusive de déterminer la distribution des masses molaires. Toutefois une méthode d'étalonnage adaptée permet également de suivre l'apparition de produits de réaction ou la disparition des réactifs. Nous nous sommes simplement intéressés à la disparition de l'IPDI, faute de pouvoir différencier les oligomères formés à partir des macrodiols en fonction du nombre de motifs uréthane contenus sur leur chaîne carbonée. La courbe d'étalonnage est présentée en **Annexe n° 1** et permet d'accéder au pourcentage résiduel en IPDI. Cette méthode d'analyse est utilisée en complémentarité du suivi par infrarouge dans le cas d'une synthèse en masse avec des prélèvements du mélange à différents intervalles de temps. On considère que la réaction est interrompue dès l'ajout du solvant d'éluion (THF). Les conditions d'analyse peuvent être résumées comme suit :

- ↳ Système pompe-injection : Waters (modèle 510)
 - injecteur : U6K
 - débit : $1\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$
 - solvant d'éluion : THF
 - solution à 0,5 % d'étalon interne (diphényle ou DP) et 3 % du mélange réactionnel
 - injection : 100 à 150 μl
- ↳ Détecteur réfractométrique : Waters (modèle R410)
 - atténuation du signal : 4
 - polarité : positive
- ↳ Table traçante : servotrace (Sefram)
 - amplitude du signal : 10 mV
 - défilement du papier : $10\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$

I-3.1.3 Résonance magnétique du carbone 13 (RMN ^{13}C)

Nous avons utilisé le spectromètre BRUKER ASX fonctionnant à 400 MHz et nous avons appliqué la programmation de routine prévue pour une analyse en ^{13}C quantitative. La différence entre le signal et le bruit est réglée à 4 MHz. La synthèse est là aussi réalisée en masse et les prélèvements effectués environ toutes les heures. Le nombre d'accumulations vaut alors 480 et correspond à un temps d'acquisition d'environ 50 minutes. Les échantillons sont mis en solution dans le chloroforme deutérié (CDCl_3) dans des tubes de 5 mm de diamètre. La dissolution est quasiment immédiate et ne nécessite aucune agitation. Les spectres sont analysés à l'aide du logiciel WIN NMR. Ce dernier permet l'intégration des pics de résonance relatifs aux fonctions NCO_{prim} et NCO_{sec} de l'IPDI. On estime ainsi leur taux de conversion

respectif au cours du temps. Nous reviendrons sur l'analyse des spectres ultérieurement.

I-3.2 Essais réalisés

I-3.2.1 Choix des réactifs

Les mélanges sont réalisés en proportion stoechiométrique à partir d'un diisocyanate et d'un diol. Le *Tableau n° I.1* regroupe la liste des différents réactifs choisis pour cette étude cinétique. Leurs spectres obtenus par IRTF et l'attribution de leurs principales bandes d'absorption sont fournis en *Annexe n° 2*.

Les PDMS dihydroxylés ont une masse molaire moyenne en nombre voisine de celles des POTM de \overline{M}_n 1000 et 2000 g.mol⁻¹. Ces derniers ont été séchés sur évaporateur rotatif sous vide primaire à 70 °C pendant 24 heures pour enlever toute trace d'eau et éviter ainsi les réactions secondaires.

Contrairement aux PDMS, ils sont solides à température ambiante. Pour la préparation du mélange réactif et surtout pour homogénéiser le mélange, on est contraint de les chauffer à environ 50 °C, i.e. au dessus de leur température de fusion. Leur faible vitesse de cristallisation permet d'introduire le diisocyanate lorsqu'ils ont refroidi. On limite ainsi le décalage avec le 'zéro' de conversion, lors de la prise du premier spectre infrarouge. Une erreur trop importante se traduirait, d'après (I.5), par une sous estimation du Tx[NCO] au cours du temps.

Le reste des réactifs est utilisé tel qu'il est reçu, à l'exception du MDI pur. Celui-ci est conservé à basse température (-20 °C) en raison de sa grande réactivité et il est nécessaire de le chauffer avant la préparation du mélange. Toutefois à l'inverse du POTM, on doit le maintenir au delà de son point de fusion, situé vers 43 °C, lors de l'ajout du diol. Le MDI modifié est plus commode d'utilisation : il est acidifié et par conséquent liquide à température ambiante. En outre ses conditions de stockage sont moins strictes. Celui que nous nous sommes procurés possède une fonctionnalité moyenne en nombre (\overline{F}_n) voisine de 2. Un passage en SEC révèle, par l'existence d'une réponse réfractométrique à des temps de rétention inférieurs à celui du pic principal, la présence de molécules de $\overline{F}_n > 2$.

L'emploi du MDI se justifie par la symétrie de la molécule : il permettra de n'émettre aucune réserve, contrairement à l'IPDI, sur l'équiréactivité de ses 2 NCO.

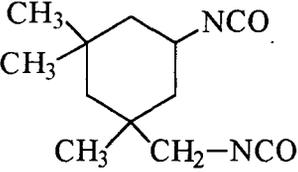
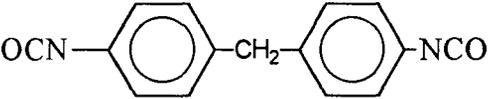
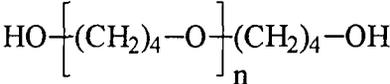
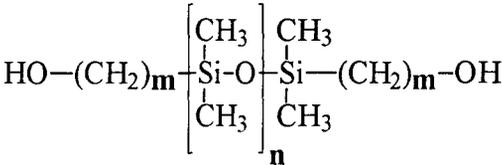
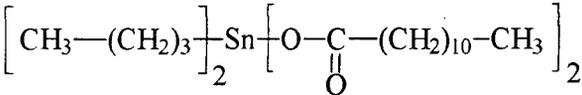
<p style="text-align: center;">Diisocyanates</p>  <p style="text-align: center;">isophorone diisocyanate</p>	<p>♦ IPDI (Aldrich)</p> <p style="text-align: center;">$M_n = 222 \text{ g.mol}^{-1}$</p>
 <p style="text-align: center;">4,4'-diphényl méthane diisocyanate</p>	<p>♦ MDI* pur^{a)} et modifié^{b)}</p> <p>a) Dow Chemical b) ICI (Suprasec)</p> <p style="text-align: center;">$M_n = 250 \text{ g.mol}^{-1}$</p>
<p style="text-align: center;">Diol</p>  <p style="text-align: center;">polyoxytétraméthylène glycol</p>	<p>♦ POTM 1000^{a)} ou 2000^{b)} (Aldrich)</p> <p>a) $\overline{M}_n = 1000 \text{ g.mol}^{-1}$ b) $\overline{M}_n = 2000 \text{ g.mol}^{-1}$</p>
 <p style="text-align: center;">α, ω-hydroxy organofonctionnel polydiméthyl siloxane</p>	<p>♦ PDMS** 900^{a)} ou 2500^{b)} (Goldschmidt France S.A.)</p> <p>a) $\overline{M}_n = 902 \pm 72 \text{ g.mol}^{-1}$ ($i_{OH} = 125 \pm 10 \text{ mg KOH.g}^{-1}$) b) $\overline{M}_n = 2524 \pm 280 \text{ g.mol}^{-1}$ ($i_{OH} = 45 \pm 5 \text{ mg KOH.g}^{-1}$)</p>
<p style="text-align: center;">HO-(CH₂)₄-OH</p> <p style="text-align: center;">1,4-butanediol</p>	<p>♦ BD (Aldrich)</p> <p style="text-align: center;">$M_n = 90 \text{ g.mol}^{-1}$</p>
<p style="text-align: center;">Catalyseur</p>  <p style="text-align: center;">Dilaurate de dibutylétain</p>	<p>♦ SnDBDL (Aldrich)</p>

Tableau n° I.1 : Liste des réactifs utilisés pour l'étude cinétique

* MDI pur de $\overline{F}_n = 2$ (\neq MDI modifié de $\overline{F}_n = 2,06$)

** calcul de \overline{M}_n à partir de l'indice d'hydroxyle i_{OH} cf. II-4.1.1.b

I-3.2.2 Incompatibilité entre l'IPDI et le BD

L'une de nos préoccupations était d'étudier la réactivité comparée de l'IPDI vis à vis du POTM et du BD et aussi celle du PDMS. Le but était d'évaluer le moment opportun de l'introduction du siloxane dihydroxylé dans une synthèse en 2 étapes comprenant la formation du prépolymère (POTM+IPDI) puis l'ajout de l'allongeur de chaîne (BD). Les tentatives de mélange IPDI/BD n'ont pas abouti, les réactifs étant visiblement non miscibles.

La miscibilité de deux réactifs peut être estimée à partir de leur paramètre de solubilité noté δ_s . Le paramètre δ_s^2 appelé densité d'énergie cohésive rend compte de l'intensité des forces d'interactions intermoléculaires du liquide et du solide.

Bien que nous ne travaillons pas en milieu solvant, la confrontation des valeurs de δ_s des différents constituants du système réactif permettra d'évaluer leur compatibilité physicochimique et nous renseignera sur l'homogénéité du mélange pour parvenir à une réaction totale. δ_s^2 peut être notée E/V_m , où E représente l'énergie cohésive de la molécule ou bien lorsqu'elle est de petite taille son énergie de vaporisation, et V_m correspond au volume molaire. Par commodité, ce dernier sera assimilé au rapport entre la masse molaire \overline{M}_n et la densité d du produit prise à 20 °C. On rencontre dans la littérature plusieurs tables de constantes d'attraction molaire F_i propres à des atomes ou des groupes d'atomes [I.37,38,39]. Ces constantes sont additives et nous permettent d'accéder à la valeur de δ_s de façon empirique par la relation suivante :

$$\delta_s = \frac{d \cdot \sum_i \overline{F}_i}{\overline{M}_n} \quad (\text{I.6})$$

Nos calculs se basent sur la table établie par HOY [I.39] et sont rapportés dans le *Tableau n° I.I.2*. Nous voyons très nettement que les paramètres de solubilité δ_s de l'IPDI avec celui du BD sont très éloignés contrairement au cas du MDI où les valeurs sont relativement proches. Nous apportons ainsi une justification au fait que la cinétique concernant les réactions de polycondensation de l'IPDI et du BD n'a pu être menée avec succès. L'apparition d'un trouble dès le mélange de l'IPDI et du BD laisse d'emblée entrevoir l'hétérogénéité du système. La preuve la plus flagrante de la non miscibilité des deux réactifs est apportée par l'immobilité du taux d'avancement de la réaction. Il aurait fallu envisager l'utilisation d'un solvant, mais cela n'entre plus dans le cadre de notre étude basée sur des synthèses en masse.

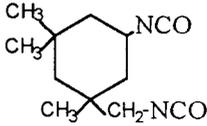
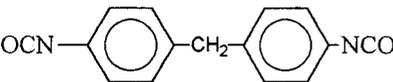
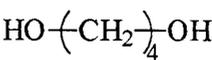
Décomposition des motifs constitutifs de la molécule	 IPDI	 MDI	 BD
-NCO	2x734	2x734	
		2x1270	
-CH ₂ -	4x269	1x269	4x269
-CH ₃	3x303		
-CH-	1x176		
	2x65		
-OH			2x462
$\sum F_i$ $(\text{MPa})^{1/2} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	3759	4461	2000
d	1,049	1,23	1,017
$\delta_s \text{ J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$	17,7 (IPDI)	22,6 (MDI)	21,9 (BD)

Tableau n° I.2 : Calcul du paramètre de solubilité δ_s en fonction de la contribution de chaque groupement d'atomes des molécules d'IPDI, MDI et BD et de leurs valeurs de constantes d'attraction molaire données par HOY [I.39]

I-3.2.3 Conditions opératoires et mesures effectuées

Les suivis cinétiques peuvent être classés en 2 catégories correspondant aux situations a) et b) de la **Figure n° I.8**.

a) On considère l'évolution d'une même goutte de mélange entre deux pastilles de KBr. La méthode analytique est alors assurée par IR à l'aide de la cellule chauffante pour travailler à différentes températures. Le mélange est préparé dans un bêcher sous agitation magnétique et à température ambiante (excepté avec le MDI pur). Les quantités de réactifs mises en jeu varient de 20 à 5 g selon que l'on utilise ou non le catalyseur : plus le poids total est important plus on limite l'imprécision sur sa concentration, et le risque de non reproductibilité des résultats. On mélange dans un premier temps le diisocyanate et le diol pendant 2 à 3 minutes pour s'assurer de l'homogénéité du système. L'agitation est reprise

pendant environ 1 minute après l'ajout du SnDBDL à raison de 0,2 ou 0,5 % en poids.

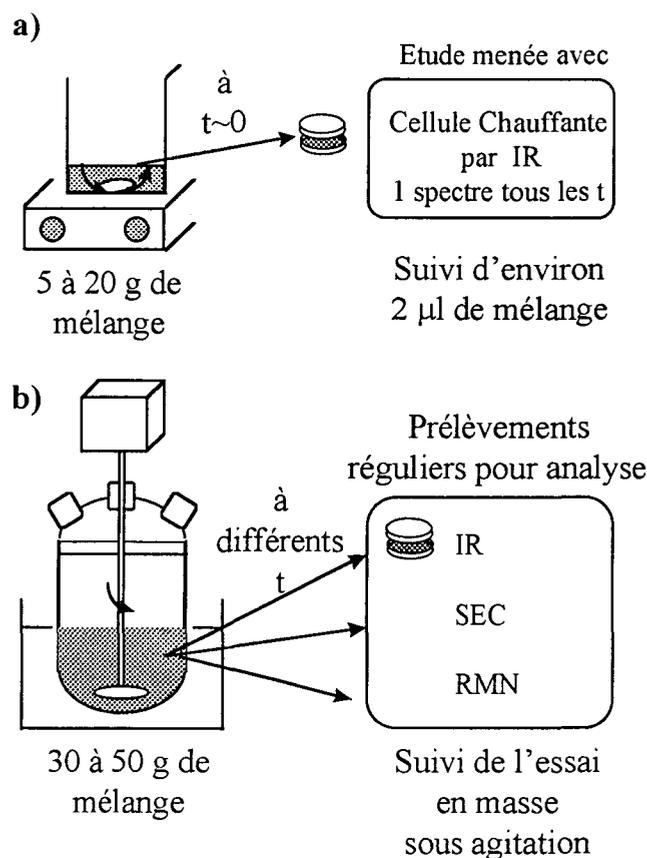


Figure n° I.8 : 2 catégories de suivis cinétiques
 a) sur une même goutte du mélange
 b) par des prélèvements réguliers du mélange

b) On peut également réaliser la synthèse en masse dans un réacteur maintenu sous agitation. La température de réaction est assurée par le bain d'huile dans lequel il est plongé. Pour plus de détails sur ce mode opératoire, on peut se rapporter au paragraphe II-4.3.1 de la partie II. Il suffit alors de procéder à des prélèvements à différents instants de la réaction et d'analyser l'état d'avancement de la réaction par IR, SEC ou RMN. On travaille dans ce cas sans catalyseur avec un mélange total initial d'environ 50 g.

L'ensemble des essais réalisés est répertorié dans l'organigramme de la **Figure n° I.9**.

Nous nous efforcerons à partir de ce plan d'expériences d'évaluer l'influence de la température, celle de la présence et de la concentration du catalyseur, mais également l'influence du choix des réactifs et de la \overline{M}_n du macrodiol sur la cinétique de la réaction.

Nous verrons ultérieurement que la méthode analytique conditionnera l'accès aux constantes de vitesse de condensation.

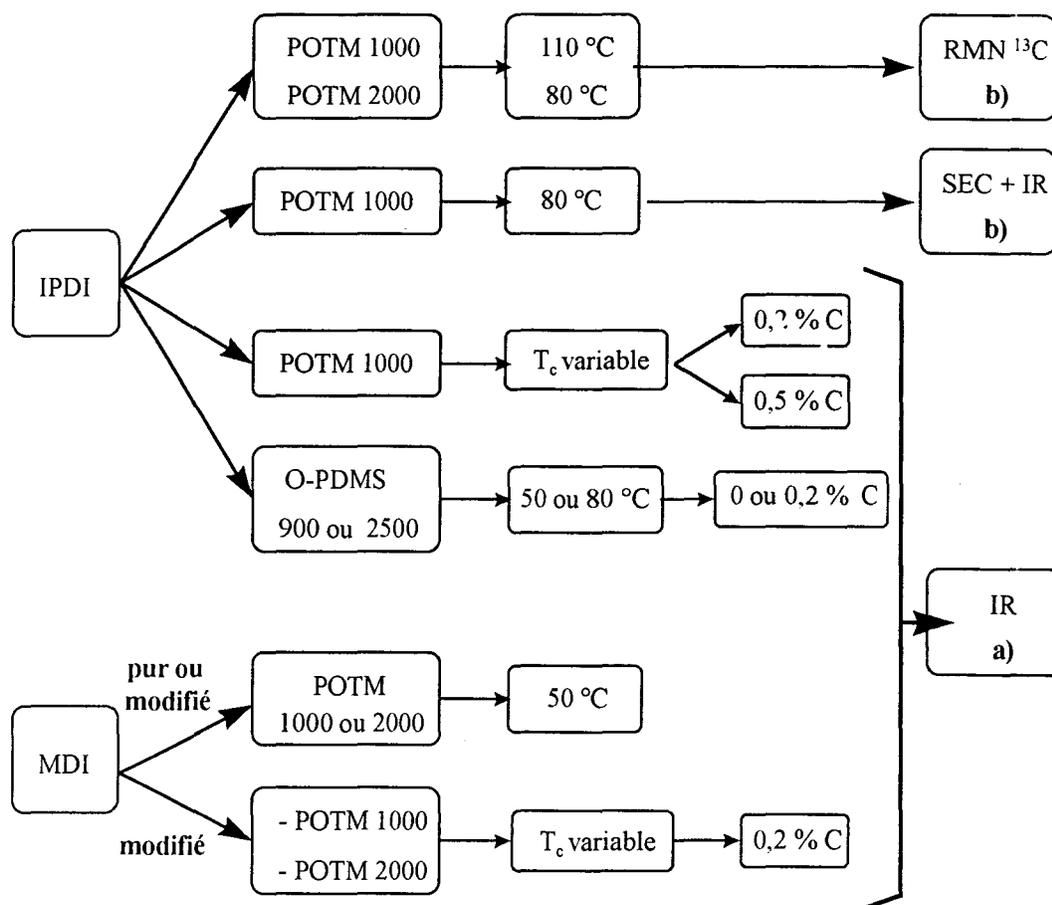


Figure n° I.9 : Récapitulatif des essais réalisés et des méthodes analytiques adoptées (suivis des synthèses selon les cas a) et b) de la Figure n° I.8)

I-4 ELABORATION DU MODELE CINETIQUE

I-4.1 Mise en équations

Il convient dans un premier temps de préciser les conditions et les hypothèses simplificatrices adoptées pour l'élaboration du modèle cinétique. Celles-ci ont été faites de façon à pouvoir le traduire sous forme d'équations différentielles et surtout de permettre sa résolution par le logiciel mathématique. Nous ne mentionnerons pas le cheminement de nos réflexions et les diverses modifications apportées pour "calquer" au mieux les résultats obtenus par l'expérience et par le calcul. La version définitive des hypothèses simplificatrices peut être présentée de la façon suivante (l'ensemble des hypothèses possibles sont indiquées au § II-2.2.2) :

☞ On applique une cinétique d'ordre 2 au système, c'est à dire de 1 vis à vis des fonctions isocyanate et alcool. Ainsi on néglige la catalyse par la fonction hydroxyle.

☞ Par contre nous avons considéré l'autocatalyse par la fonction uréthane. Cela implique l'introduction d'un terme d'ordre 3. La condensation entre 1 NCO et 1 OH, avant de prendre en compte le reste des hypothèses, s'écrit alors:

$$-\frac{d[\text{NCO}]}{dt} = -\frac{d[\text{OH}]}{dt} = k_1[\text{NCO}][\text{OH}].(1 + k'_u [u]) \quad (\text{I.7})$$

avec $k_u = k_1.k'_u$ (cf. notations équation (I.4))

☞ On néglige l'influence de la masse molaire de l'oligomère auquel la molécule de diisocyanate est attachée sur la réactivité de sa fonction NCO restante.

☞ On évite volontairement les conditions opératoires favorables à la présence des réactions secondaires.

☞ On envisage d'évaluer l'effet de substitution. Cela signifie que la réaction d'un des NCO d'une même molécule de diisocyanate est supposée perturber la réactivité de la seconde fonction n'ayant pas encore réagi.

Pour ce qui est de la différence de réactivité des deux fonctions NCO_{prim} et NCO_{sec} de l'IPDI, elle ne peut être calculée qu'à partir des suivis effectués par RMN. Nous écrirons donc 2 systèmes d'équations différentielles, chacun dépendant de la méthode analytique utilisée.

I-4.1.1 Réactivité des 2 NCO non différenciée

Le système d'équations différentielles décrit ci-dessous ne tient pas compte de la différence de réactivité des 2 fonctions NCO portées par la molécule de diisocyanate. Le système chimique en évolution est alors constitué de 4 individualités : il peut s'agir du diisocyanate (I) ou des chaînes terminées par 2 OH (II), 1 OH et 1 NCO (III) ou 2 NCO (IV). Nous adopterons la notation suivante :

- I : OCN-DI-NCO (Diisocyanate)
- II : HO~~~OH
- III : OCN~~~OH
- IV : OCN~~~NCO

Nous pouvons alors écrire les équations décrivant les vitesses de formation et de disparition de ces individualités. On y ajoute celle concernant la disparition de la fonction NCO. Nous obtenons ainsi 5 équations différentielles de base, où k_1 désigne la constante de vitesse de réaction des fonctions NCO du diisocyanate, k_{sub} celle relative aux fonctions NCO lorsque celui-ci est monosubstitué. Par commodité nous avons ramené les concentrations des différentes entités à celle de la fonction isocyanate de départ. On adopte donc les notations suivantes :

$$\begin{aligned} [i] &= [\dot{I}] / [\text{NCO}]_0 \quad (i \text{ de } 1 \text{ à } 4 \text{ et } \dot{I} \text{ de } I \text{ à } IV) \\ [5] &= T_x[\text{NCO}] \\ K_1 &= k_1 \cdot [\text{NCO}]_0 \\ K_{\text{sub}} &= k_{\text{sub}} \cdot [\text{NCO}]_0 \end{aligned}$$

Les constantes $k_{u(1)}$ et $k_{u(sub)}$ correspondent aux constantes de vitesse de condensation catalysée par l'uréthane agissant en parallèle de k_1 et k_{sub} (Réactions non catalysées). On a alors conformément à l'équation (I.7) et en tenant compte des notations ci dessus :

$$K_u \cdot K_1 = k_{u(1)} \cdot [NCO]_0^2$$

$$K_u \cdot K_{sub} = k_{u(sub)} \cdot [NCO]_0^2$$

Nous pouvons à présent détailler l'obtention des diverses équations de base :

$$\sqrt{[1]} = [I]/[NCO]_0 = [OCN-DI-NCO]/[NCO]_0 = [Diisocyanate]/[NCO]_0$$

Réactions de disparition avec :

		<u>Termes correspondants</u>
HO~OH	[2]	+4K ₁ [1][2]
OCN~OH	[3]	+2K ₁ [1][3]

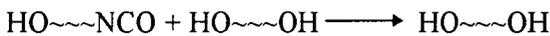
$$-d[1]/dt = \{4K_1[1][2] + 2K_1[1][3]\} \cdot \{1 + K_u[5]\}$$

$$\sqrt{[2]} = [II]/[NCO]_0 = [HO~OH]/[NCO]_0$$

Réactions de disparition avec :

		<u>Termes correspondants</u>
OCN-DI-NCO	[1]	+4K ₁ [1][2]
OCN~NCO	[4]	+4K _{sub} [2][4]

1 disparition pour 1 apparition :



$$-d[2]/dt = \{4K_1[1][2] + 4K_{sub}[2][4]\} \cdot \{1 + K_u[5]\}$$

$$\sqrt{[3]} = [III]/[NCO]_0 = [OCN~OH]/[NCO]_0$$

Réactions d'apparition

		<u>Termes correspondants</u>
OCN-DI-NCO + HO~OH	[1] et [2]	-4K ₁ [1][2]
OCN~NCO + HO~OH	[4] et [2]	-4K _{sub} [2][4]

Réactions de disparition avec :

OCN-DI-NCO	[1]	+2K ₁ [1][3]
HO~OH	[2]	+2K _{sub} [2][3]
OCN~NCO	[4]	+2K _{sub} [3][4]

2 disparitions pour 1 apparition



$$-d[3]/dt = \{-4K_1[1][2] - 4K_{sub}[2][4] + 2K_1[1][3] + 2K_{sub}[2][3] + 2K_{sub}[3][4] + 2K_{sub}[3]^2\} \cdot \{1 + K_u[5]\}$$

$$\sqrt{[4]} = [IV]/[NCO]_0 = [OCN~NCO]/[NCO]_0$$

Réactions d'apparition

		<u>Termes correspondants</u>
NCO-DI-NCO + OH~NCO	[1] et [3]	-2K ₁ [1][3]

Réactions de disparition avec :

OH~OH	[2]	+4K _{sub} [2][4]
-------	-----	---------------------------

1 disparition pour 1 apparition :



$$-d[4]/dt = \{-2K_1[1][3] + 4K_{sub}[2][4]\} \cdot \{1 + K_u[5]\}$$

$$\checkmark \frac{d[5]}{dt} = \frac{dT_x[NCO]}{dt} = - \frac{d[NCO]/[NCO]_0}{dt}$$

Disparition de NCO par les réactions suivantes		Termes correspondants
OCN-DI-NCO + HO~OH	[1] et [2]	+4K ₁ [1][2]
" " + HO~NCO	[1] et [3]	+2K ₁ [1][3]
HO~NCO + HO~OH	[3] et [2]	+2K _{sub} [2][3]
" " + HO~NCO	[3] et [3]	+2K _{sub} [3] ²
OCN~NCO + HO~OH	[4] et [2]	+4K _{sub} [2][4]
" " + HO~NCO	[4] et [3]	+2K _{sub} [3][4]

$$d[5]/dt = \{4K_1[1][2] + 2K_1[1][3] + 2K_{sub}[2][3] + 2K_{sub}[3]^2 + 2K_{sub}[2][4] + 2K_{sub}[3][4]\} \cdot \{1 + K_u[5]\}$$

Conditions aux limites

Les concentrations en individualités I et II sont identifiables à l'instant zéro à celles du diisocyanate et du macrodiol introduits dans le mélange. Les réactifs étant difonctionnels [1]₀ et [2]₀ valent donc 0,5. Les autres espèces n'existent pas : [3]₀=[4]₀=[5]₀=0.

I-4.1.2 Distinction des 2 NCO de l'IPDI

Nous abordons à présent le cas de l'IPDI, dont nous distinguons cette fois les deux fonctions NCO_{prim} et NCO_{sec}. Ceci nous conduit à 7 individualités :

- I : primOCN-IPDI-NCO_{sec}
- II : HO~OH
- III : HO~NCO_{sec}
- IV : HO~NCO_{prim}
- V : primOCN~NCO_{sec}
- VI : secOCN~NCO_{sec}
- VII : primOCN~NCO_{prim}

Nous arrivons à 7 équations différentielles de base que nous complétons par 3 autres. Ces dernières s'intéressent respectivement à la disparition de la fonction NCO totale, et à celle des fonctions NCO_{sec} et NCO_{prim}. Le choix des notations est similaire à celui du paragraphe précédent :

$$\begin{aligned}
 [i] &= [I]/[NCO]_0 \quad (i \text{ de } 1 \text{ à } 7 \text{ et } I \text{ de } I \text{ à } VII) \\
 [8] &= T_x[NCO] \\
 [9] &= ([NCO_{sec}]_0 - [NCO_{sec}])/[NCO]_0 \\
 [10] &= ([NCO_{prim}]_0 - [NCO_{prim}])/[NCO]_0 \\
 K_{sec} &= k_{sec} \cdot [NCO]_0 & K_u \cdot K_{sec} &= k_{u(sec)} \cdot [NCO]_0^2 \\
 K_{prim} &= k_{prim} \cdot [NCO]_0 & K_u \cdot K_{prim} &= k_{u(prim)} \cdot [NCO]_0^2 \\
 K_{sub} &= k_{sub} \cdot [NCO]_0 & K_u \cdot K_{sub} &= k_{u(sub)} \cdot [NCO]_0^2
 \end{aligned}$$

$$\sqrt{[1]} = [I]/[NCO]_0 = [\text{primOCN-IPDI-NCO}_{\text{sec}}]/[NCO]_0$$

Réactions de disparition avec :

HO~OH	[2]	+2K _{sec} [1][2]+2K _{prim} [1][2]
HO~NCO _{sec}	[3]	+K _{sec} [1][3]+K _{prim} [1][3]
HO~NCO _{prim}	[4]	+K _{sec} [1][4]+K _{prim} [1][4]

Termes correspondants

$$-d[1]/dt = \{2(K_{\text{sec}}+K_{\text{prim}})[1][2] + (K_{\text{sec}}+K_{\text{prim}})[1][3] + (K_{\text{sec}}+K_{\text{prim}})[1][4]\} \cdot \{1+K_u[8]\}$$

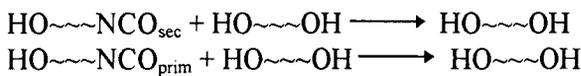
$$\sqrt{[2]} = [II]/[NCO]_0 = [\text{HO~OH}]/[NCO]_0$$

Réactions de disparition avec :

primOCN-IPDI-NCO _{sec}	[1]	+2(K _{sec} +K _{prim})[1][2]
primOCN~NCO _{sec}	[5]	+4K _{sub} [2][5]
secOCN~NCO _{sec}	[6]	+4K _{sub} [2][6]
primOCN~NCO _{prim}	[7]	+4K _{sub} [2][7]

Termes correspondants

1 disparition pour 1 apparition :



$$-d[2]/dt = \{2(K_{\text{sec}}+K_{\text{prim}})[1][2] + 4K_{\text{sub}}[2][5] + 4K_{\text{sub}}[2][6] + 4K_{\text{sub}}[2][7]\} \cdot \{1+K_u[8]\}$$

$$\sqrt{[3]} = [III]/[NCO]_0 = [\text{HO~NCO}_{\text{sec}}]/[NCO]_0$$

Réactions d'apparition

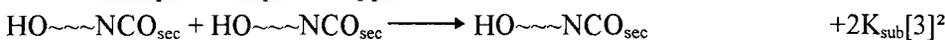
HO~OH + primOCN-IPDI-NCO _{sec}	[2] et [1]	-2K _{prim} [1][2]
HO~OH + primOCN~NCO _{sec}	[2] et [5]	-2K _{sub} [2][5]
HO~OH + secOCN~NCO _{sec}	[2] et [6]	-4K _{sub} [2][6]

Termes correspondants

Réactions de disparition avec :

primOCN-IPDI-NCO _{sec}	[1]	(K _{sec} +K _{prim})[1][3]
HO~OH	[2]	+2K _{sub} [2][3]
HO~NCO _{prim}	[4]	+K _{sub} [3][4]
primOCN~NCO _{sec}	[5]	+K _{sub} [3][5]
secOCN~NCO _{sec}	[6]	+2K _{sub} [3][6]
primOCN~NCO _{prim}	[7]	+2K _{sub} [3][7]

2 disparitions pour 1 apparition



$$-d[3]/dt = \{-2K_{\text{prim}}[1][2] - 2K_{\text{sub}}[2][5] - 4K_{\text{sub}}[2][6] + (K_{\text{sec}}+K_{\text{prim}})[1][3] + 2K_{\text{sub}}[2][3] + K_{\text{sub}}[3][4] + K_{\text{sub}}[3][5] + 2K_{\text{sub}}[3][6] + 2K_{\text{sub}}[3][7] + 2K_{\text{sub}}[3]^2\} \cdot \{1+K_u[8]\}$$

$$\sqrt{[4]} = [IV]/[NCO]_0 = [\text{HO~NCO}_{\text{prim}}]/[NCO]_0$$

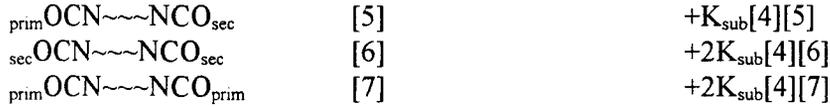
Réactions d'apparition

HO~OH + primOCN-IPDI-NCO _{sec}	[2] et [1]	-2K _{sec} [1][2]
HO~OH + primOCN~NCO _{sec}	[2] et [5]	-2K _{sub} [2][5]
HO~OH + primOCN~NCO _{prim}	[2] et [7]	-4K _{sub} [2][7]

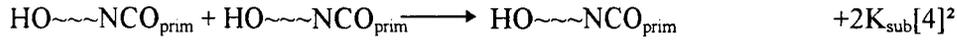
Termes correspondants

Réactions de disparition avec :

primOCN-IPDI-NCO _{sec}	[1]	(K _{sec} +K _{prim})[1][4]
HO~OH	[2]	+2K _{sub} [2][4]
HO~NCO _{sec}	[3]	+K _{sub} [3][4]



2 disparitions pour 1 apparition

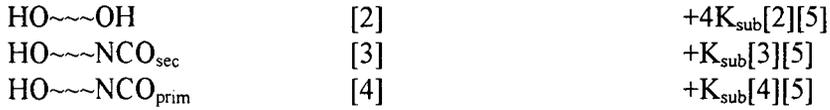


$$-d[4]/dt = \{-2K_{\text{sec}}[1][2] - 2K_{\text{sub}}[2][5] - 4K_{\text{sub}}[2][7] + (K_{\text{sec}} + K_{\text{prim}})[1][4] + 2K_{\text{sub}}[2][4] + K_{\text{sub}}[3][4] + K_{\text{sub}}[4][5] + 2K_{\text{sub}}[4][6] + 2K_{\text{sub}}[4][7] + 2K_{\text{sub}}[4]^2\} \cdot \{1 + K_u[8]\}$$

$$\checkmark [5] = [V]/[\text{NCO}]_0 = [\text{prim OCN} \sim \sim \text{NCO}_{\text{sec}}]/[\text{NCO}]_0$$

<u>Réactions d'apparition</u>		<u>Termes correspondants</u>
prim OCN-IPDI-NCO _{sec} + HO ~ ~ NCO _{sec}	[1] et [3]	-K _{sec} [1][3]
prim OCN ~ ~ OH + prim OCN-IPDI-NCO _{sec}	[4] et [1]	-K _{prim} [1][4]
prim OCN ~ ~ NCO _{prim} + HO ~ ~ NCO _{sec}	[7] et [3]	-2K _{sub} [3][7]
prim OCN ~ ~ OH + sec OCN ~ ~ NCO _{sec}	[4] et [6]	-2K _{sub} [4][6]

Réactions de disparition avec :



$$-d[5]/dt = \{-K_{\text{sec}}[1][3] - K_{\text{prim}}[1][4] - 2K_{\text{sub}}[3][7] - 2K_{\text{sub}}[4][6] + 4K_{\text{sub}}[2][5] + K_{\text{sub}}[3][5] + K_{\text{sub}}[4][5]\} \cdot \{1 + K_u[8]\}$$

$$\checkmark [6] = [VI]/[\text{NCO}]_0 = [\text{sec OCN} \sim \sim \text{NCO}_{\text{sec}}]/[\text{NCO}]_0$$

<u>Réactions d'apparition</u>		<u>Termes correspondants</u>
sec OCN-IPDI-NCO _{prim} + HO ~ ~ NCO _{sec}	[1] et [3]	-K _{prim} [1][3]
sec OCN ~ ~ NCO _{prim} + HO ~ ~ NCO _{sec}	[5] et [3]	-K _{sub} [3][5]

Réactions de disparition avec :



$$-d[6]/dt = \{-K_{\text{prim}}[1][3] - K_{\text{sub}}[3][5] + 4K_{\text{sub}}[2][6] + 2K_{\text{sub}}[4][6]\} \cdot \{1 + K_u[8]\}$$

$$\checkmark [7] = [VII]/[\text{NCO}]_0 = [\text{prim OCN} \sim \sim \text{NCO}_{\text{prim}}]/[\text{NCO}]_0$$

<u>Réactions d'apparition</u>		<u>Termes correspondants</u>
prim OCN-IPDI-NCO _{sec} + HO ~ ~ NCO _{prim}	[1] et [4]	-K _{sec} [1][4]
prim OCN ~ ~ NCO _{sec} + HO ~ ~ NCO _{prim}	[5] et [4]	-K _{sub} [4][5]

Réactions de disparition avec :



$$-d[7]/dt = \{-K_{\text{sec}}[1][4] - K_{\text{sub}}[4][5] + 4K_{\text{sub}}[2][7] + 2K_{\text{sub}}[4][7]\} \cdot \{1 + K_u[8]\}$$

$$\checkmark \frac{d[8]}{dt} = \frac{d\text{Tx}[\text{NCO}]}{dt} = -\frac{d[\text{NCO}]/[\text{NCO}]_0}{dt} = -\frac{d([\text{NCO}_{\text{sec}}] + [\text{NCO}_{\text{prim}}])/[\text{NCO}]_0}{dt}$$

$$\frac{d[8]}{dt} = -\frac{d[\text{NCO}_{\text{sec}}]/[\text{NCO}]_0}{dt} - \frac{d[\text{NCO}_{\text{prim}}]/[\text{NCO}]_0}{dt} = \frac{d[9]}{dt} + \frac{d[10]}{dt}$$

$$\sqrt{\frac{d[9]}{dt}} = -\frac{d[\text{NCO}_{\text{sec}}]/[\text{NCO}]_0}{dt}$$

<u>Disparition de NCO_{sec} par les réactions suivantes</u>			<u>Termes correspondants</u>
prim OCN-IPDI-NCO _{sec}	+ HO~OH	[1] et [2]	K _{sec} [1].(2[2]+[3]+[4])
	+ HO~NCO _{sec}	" [3]	
	+ HO~NCO _{prim}	" [4]	
HO~NCO _{sec}	+ idem	[3] et idem	K _{sub} [3].(2[2]+[3]+[4])+K _{sub} [3] ²
prim OCN~NCO _{sec}	+ idem	[5] et idem	K _{sub} [5].(2[2]+[3]+[4])
sec OCN~NCO _{sec}	+ idem	[6] et idem	2K _{sub} [6].(2[2]+[3]+[4])
d[9]/dt=			{(K _{sec} [1]+K _{sub} [3]+K _{sub} [5]+2K _{sub} [6]). (2[2]+[3]+[4]) +K _{sub} [3] ² }. {1+K _u [8]}

$$\sqrt{\frac{d[10]}{dt}} = -\frac{d[\text{NCO}_{\text{prim}}]/[\text{NCO}]_0}{dt}$$

<u>Disparition de NCO_{prim} par les réactions suivantes</u>			<u>Termes correspondants</u>
prim OCN-IPDI-NCO _{sec}	+ HO~OH	[1] et [2]	K _{prim} [1].(2[2]+[3]+[4])
	+ HO~NCO _{sec}	" [3]	
	+ HO~NCO _{prim}	" [4]	
HO~NCO _{prim}	+ idem	[4] et idem	K _{sub} [4].(2[2]+[3]+[4])+K _{sub} [4] ²
prim OCN~NCO _{sec}	+ idem	[5] et idem	K _{sub} [5].(2[2]+[3]+[4])
prim OCN~NCO _{prim}	+ idem	[7] et idem	2K _{sub} [7].(2[2]+[3]+[4])
d[10]/dt=			{(K _{prim} [1]+K _{sub} [4]+K _{sub} [5]+2K _{sub} [7]). (2[2]+[3]+[4]) +K _{sub} [4] ² }. {1+K _u [8]}

Conditions aux limites :

$$[1]_0=[2]_0=0,5$$

$$[3]_0=[4]_0=[5]_0=[6]_0=[7]_0=[8]_0=[9]_0=[10]_0$$

Nous allons désormais présenter le logiciel d'exploitation mathématique pour la résolution des équations différentielles et le calcul des constantes de vitesse.

I-4.2 Logiciel d'exploitation

I-4.2.1 Démarche adoptée

Les conditions aux limites définies ci-dessus ainsi que les données expérimentales, comprenant le suivi de la fonction NCO totale et accessoirement celui de l'IPDI et des fonctions NCO_{sec} et NCO_{prim}, permettent d'entreprendre la résolution numérique des équations différentielles et d'accéder aux différentes constantes de réaction. Le calcul numérique se base sur la technique de Runge Kutta à l'ordre 4 et s'effectue par l'intermédiaire du logiciel X.Math de MATRIX sous UNIX.

La méthode de Runge Kutta reprend en réalité une généralisation de la méthode d'Euler. Elle permet d'obtenir la solution d'un système de la forme :

$$\begin{array}{l} \frac{dy}{dt} = f(t,y) \\ y_0 = y(t_0) \end{array}$$

Le principe est d'obtenir une approximation de $y(x)$ à l'ordre 4 sous la forme :

$$y_{j+1} = y_j + \sum_{N=1}^4 \mu_N \cdot T_N \quad (\text{I.8})$$

$$\tilde{y}(t) = y(t) + \Phi(h^4)$$

En assimilant y aux entités $[i]$, on reconnaît notre système d'équations différentielles, qui sous une forme simplifiée s'écrirait $\frac{d[i]}{dt} = f(t,[i])$, où i varie de 1 à 10 ou 1 à 5 selon que l'on différencie ou non les 2 NCO du diisocyanate. L'équation (I.8) deviendrait alors:

$$[i]_{j+1} = [i]_j + 1/6(T_{1i} + 2T_{2i} + 2T_{3i} + T_{4i}) \quad (\text{I.9})$$

$$\text{avec } T_{1i} = h_{j+1} \cdot f(t_j, [i]_j)$$

$$T_{2i} = h_{j+1} \cdot f(t_j + 1/2h_{j+1}, [i]_j + 1/2T_{1i})$$

$$T_{3i} = h_{j+1} \cdot f(t_j + 1/2h_{j+1}, [i]_j + 1/2T_{2i})$$

$$T_{4i} = h_{j+1} \cdot f(t_j + h_{j+1}, [i]_j + 1/2T_{3i})$$

h_{j+1} correspond à un incrément du temps t : $h_{j+1} = t_{j+1} - t_j$

Le système est évidemment plus complexe du fait de l'ordre 3 des équations différentielles et surtout de l'imbrication des unes dans les autres. On a plutôt :

$$\frac{d[i]}{dt} = f(t, [1] \dots [i] \dots [5 \text{ ou } 10])$$

Cela justifie l'utilisation du logiciel X.Math de Matrix. Notre première tâche consistera à schématiser l'ensemble des équations différentielles conformément au langage adopté par le logiciel afin qu'il puisse appliquer une simulation du type Runge Kutta 4^{ième} ordre, programme interne au logiciel. Il ressortira alors les courbes calculées des diverses entités à partir de constantes de vitesse prédéfinies. Le but sera ensuite de réajuster ces valeurs pour réduire au maximum l'écart entre le calcul et les données expérimentales.

I-4.2.2 Schématisation des équations différentielles

L'écriture des équations différentielles s'effectue dans la fenêtre 'Systembuild' de X.Math en reliant différents blocs. L'Annexe n° 3.a, reprise par la Figure n° I.10 illustre le cas où le modèle cinétique choisi conduit à 5 équations différentielles de base, i.e. le cas où la différence de réactivité des 2 NCO n'est pas prise en compte. De plus le suivi cinétique est ici réalisé exclusivement par infrarouge.

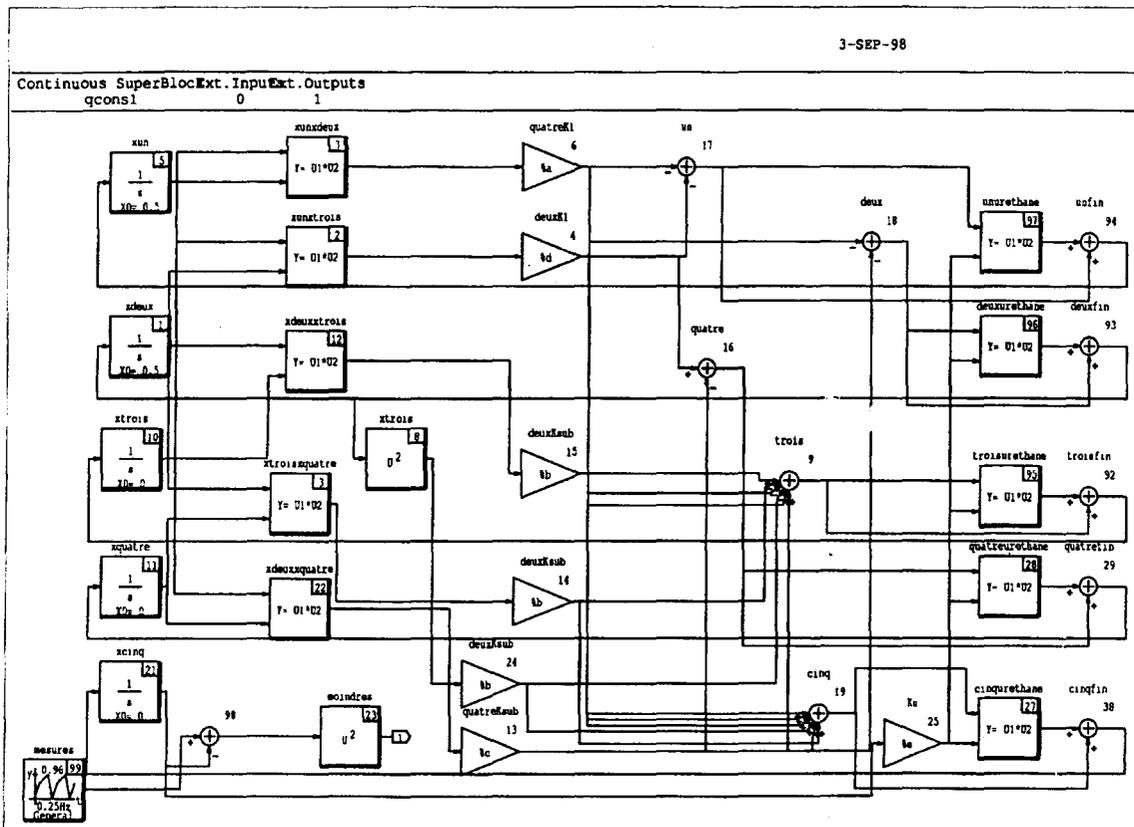


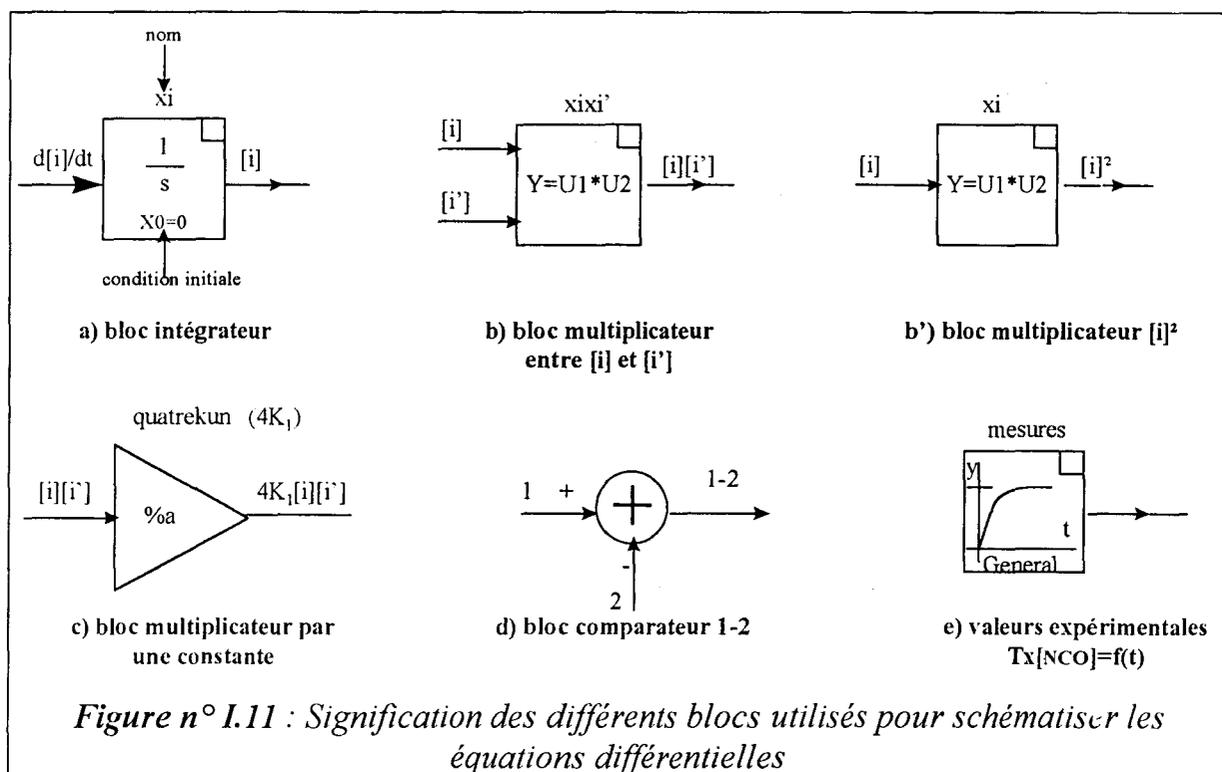
Figure n° 1.10 : Exemple de schématisation des équations différentielles dans le 'Systembuild' de X.Math (reprise de l'Annexe n° 3.a)

Nous partons tout d'abord d'un bloc intégrateur^{a)} avec à l'entrée $d[i]/dt$ et à la sortie $[i]$. Il y a alors autant de blocs intégrateurs que d'entités $[i]$. Ces derniers sont nommés x_i , i étant donné en toutes lettres. Nous utilisons ensuite un bloc multiplicateur^{b)} appelé x_{ixi} pour effectuer le produit de $[i]$ par $[i]$, ou bien un bloc^{b)} permettant de récupérer le carré de $[i]$. A leur sortie ils sont multipliés par la constante de vitesse appropriée précédée de sa constante multiplicatrice 1, 2 ou 4. Le "%" indique que nous pouvons tester différentes valeurs de constantes de réaction qui seront choisies ultérieurement. A titre d'exemple le nom "quatrekun" ou "%a" du bloc^{c)} indique la constante $4K_1$.

On somme les membres (%a). $[i][i]$ grâce aux blocs comparateurs à plusieurs entrées^{d)}. Leur nom fait référence à l'équation dérivant $[i]$ ($d[i]/dt$). Il suffit de multiplier le résultat obtenu par $K_u.[5]$ (bloc n°25). Cela a lieu au niveau du bloc multiplicateur "iurethane". On additionne ce nouveau résultat avec le précédent (bloc "ifin"). Le retour sur l'entrée de l'intégrateur donne l'égalité entre $d[i]/dt$ et le cumul de la décomposition de ses différents membres. La description des fonctions des différents blocs est fournie par la Figure n° 1.11.

Pour comparer le calcul à l'expérience, un dernier bloc que nous avons nommé ici "mesures"^{e)} permet d'entrer les points expérimentaux $T_x[NCO]=f(t)$. Le suivi cinétique par GPC introduit un bloc supplémentaire $[IPDI]=f(t)$. Quant à celui par RMN du ^{13}C , il inclut les blocs donnant les points $([NCO]_0-[NCO]_{sec})/[NCO]_0=f(t)$ et

$([NCO]_0 - [NCO]_{prim}) / [NCO]_0 = g(t)$. Ces deux derniers cas font l'objet d'un autre ensemble de schémas "blocs" répertoriés respectivement en **Annexes n° 3.b** et **n° 3.c**. La schématisation des 10 équations différentielles liées à la dissociation des NCO_{prim} et NCO_{sec} devient rapidement illisible.



Un bloc comparateur permet d'évaluer l'écart entre les valeurs expérimentales et celles calculées par le logiciel. Celui-ci est élevé au carré à différents instants t_j , l'incrément de temps étant fixé par l'utilisateur. On mesure ainsi l'erreur dite des moindres carrés en additionnant le tout suivant la relation :

$$\text{Erreur} = \sum_{j=0}^n (T_x[NCO]_{mes}(t_j) - T_x[NCO]_{cal}(t_j))^2 \quad (\text{I.10})$$

La connexion externe  permet de récupérer le résultat. Diverses valeurs de constantes de réaction seront testées pour parvenir à l'erreur minimale. Une fois le choix des valeurs des constantes arrêté, un autre programme permettra de tracer les courbes calculée et mesurée et de juger visuellement de la qualité du résultat. Le système de schémas blocs sera alors équivalent mais différera par ses sorties externes directement connectées sur les blocs $T_x[NCO]_{cal}$ et $T_x[NCO]_{mes}$. Des sorties externes supplémentaires donneront accès à l'évolution des autres entités calculées par le logiciel.

Nous disposons ainsi de 6 schématisations de systèmes d'équations différentielles dans le 'Systembuild' de X.Math. Ils varient selon la méthode analytique employée, c'est à dire selon les données expérimentales mises à notre disposition. Il

peut aussi s'agir de tester différentes valeurs de constantes de réaction et d'accéder aux erreurs correspondantes (Annexes n° 3.a, n° 3.b et n° 3.c), ou bien, une fois celles-ci déterminées, de récupérer les courbes théoriques et expérimentales (Annexes n° 3.a', 3.b' et 3.c'). En résumé :

Schématisation des équations différentielles dans
'Systembuild' de X.Math

Annexe n°3.	Suivi cinétique par	Données expérimentales
a et a'	IR seul	Tx[NCO]
b et b'	IR et SEC	Tx[NCO] et [IPDI]
c et c'	RMN ¹³ C	[NCO _{prim}] et [NCO _{sec}]

a,b,c : K variables, récupération des erreurs par la méthode des moindres carrés
a',b',c' : K fixées, récupération des courbes expérimentales et théoriques

Dans le cas du suivi cinétique par RMN, nous avons également accès à l'évolution des concentrations en IPDI et de la fonction NCO totale. Toutefois pour ne pas imposer de contraintes supplémentaires et ne pas alourdir le calcul, nous nous sommes limités à celles des fonctions NCO_{prim} et NCO_{sec} pour la recherche de l'erreur minimale.

Remarque :

L'utilisation du système comptabilisant 10 équations différentielles, où seule la disparition de la fonction NCO totale serait accessible par l'expérience (suivi cinétique par IR) donne des résultats aléatoires. Il est certes possible que le programme s'arrête sur des constantes K_{prim} et K_{sec} différentes. Toutefois les simulations lancées en inversant les deux valeurs ou en les modifiant de telle sorte à conserver une somme ($K_{\text{sec}}+K_{\text{prim}}$) identique donnent exactement les mêmes courbes théoriques et la même erreur entre le calcul et l'expérience. Il est par conséquent illusoire de croire qu'on distingue la réactivité des deux fonctions par ce calcul. Un examen plus approfondi des équations révèle que l'addition de $d[3]/dt+d[4]/dt$ et $d[6]/dt+d[7]/dt$ conduit aux expressions $d[3]/dt$ et $d[4]/dt$ du système à 5 équations différentielles, supposant l'équiréactivité de NCO_{prim} et NCO_{sec}. Les valeurs K_{prim} et K_{sec} deviennent alors additives. On conçoit que la solution théorique la plus proche de l'expérience corresponde à une valeur $K_{\text{prim}}+K_{\text{sec}}$ particulière, néanmoins chaque constante peut alors prendre une infinité de valeurs.

I-4.2.3 Programmation

A chaque schématisation des systèmes d'équations différentielles est associé un programme. On les trouve en Annexes n° 4.x et n° 4.x' : ils se rapportent respectivement aux Annexes n° 3.x et n° 3.x' citées ci-dessus (avec x=a, b ou c). Ces programmes se classent finalement en 2 catégories : les premiers permettent de rechercher les constantes de réaction optimales donnant le minimum d'erreur entre

l'expérience et le calcul (Annexes n° 4.x), les seconds tracent les courbes mesurées par la méthode analytique et celles calculées par le logiciel (Annexes n° 4.x').

► **a) Recherche des constantes de réaction optimales**

La programmation s'effectue dans 'Variable' de X.Math. Le *Tableau n° I.3* reprend le programme de l'Annexe n° 4.a associé à l'Annexe n° 3.a (ou *Figure n° I.10*). Nous avons numéroté les lignes de 01 à 70 pour en expliquer brièvement le contenu et le principe.

Lignes	Description des commandes
♦01 à 12	Le but est de fixer des valeurs initiales de constantes de réaction et de choisir un pas d'incrémentatation important au départ pour localiser l'ordre de grandeur des constantes donnant le minimum d'erreur entre l'expérience et le calcul. Il suffira ensuite de lancer plusieurs simulations et de resserrer progressivement l'intervalle d'étude pour localiser les constantes de réaction optimales. Le risque est de tomber sur des minima locaux.
♦13 et 14	Le temps de simulation (tsim) dépend de la durée de l'expérience. Il peut être réduit si on considère que l'ordre 2 n'est pas valable sur la fin de la courbe expérimentale (cf. [I.I.19,I.34]).
♦15 et 16	L'incrément de temps (inc) est fonction de l'échelle des temps : il correspond au h_{j+1} défini à l'équation (I.9).
♦17 et 18	La méthode de résolution (m) fait partie intégrante du logiciel. Nous avons opté pour la méthode Runge Kutta 4 ^{ième} ordre (m=3). X.Math en propose 8 autres moins adaptées à notre problème.
♦25 à 35	On teste $10 \times 10 \times 10 = 1000$ séries de valeurs (K_1, K_{sub}, K_u).
♦36 à 40	On définit les variables %x mentionnées dans la schématisation des équations différentielles au niveau des blocs c).
♦41	On lance la simulation pour la série de constantes ($KK_1(i), KK_{sub}(1), KK_3(s)$) afin de calculer l'évolution théorique des différentes entités [i]. "qcons1" fait référence au système d'équations différentielles schématisé dans 'Systembuild' (Annexe n° 3.a).
♦43 à 49	Cette boucle permet de calculer l'erreur par la méthode des moindres carrés selon la relation (I.10) avec $(t_{j+1} - t_j) = inc$. Plus l'incrément de temps est faible et plus l'erreur augmente. Cela ne signifie pas pour autant que la série de constantes testées ne valide pas le schéma cinétique. Ce paramètre doit être pris en compte lors d'études comparatives : l'idéal sera de ramener le calcul sur les moindres carrés à un nombre de points fixes.
♦50 à 64	Nous effectuons à ce niveau la recherche de l'écart minimum entre le calcul et l'expérience. La boucle permet de récupérer les constantes de réaction donnant l'erreur la moins importante. On relance ensuite la simulation en encadrant chacune de ces valeurs pour affiner et confirmer le résultat.

```

01. K1=getline("entrer K1 initial")
02. K1=makematrix(K1)
03. pas1=getline("entrer le pas pour pour K1")
04. pas1=makematrix(pas1)
05. Ksub1=getline("entrer Ksub initial")
06. Ksub1=makematrix(Ksub1)
07. passub=getline("entrer le pas pour pour Ksub")
08. passub=makematrix(passub)
09. Ku1=getline("entrer Ku initial")
10. Ku1=makematrix(Ku1)
11. pasu=getline("entrer le pas pour pour Ku")
12. pasu=makematrix(pasu)
13. tsim=getline("entrer le temps de simulation")
14. tsim=makematrix(tsim)
15. inc=getline("entrer l'incrément de temps")
16. inc=makematrix(inc)
17. m=getline("entrer la méthode de résolution")
18. m=makematrix(m)
19. min=1010
20. t=[0:inc:tsim]'

21. delete main.KK1;
22. delete main.KKsub;
23. delete main.KKu;
24. jj=0;

25. for i=1:10
26. K1=K1+pas1
27. KK1(i)=K1
28. Ksub=Ksub1

    29. for l=1:10
    30. Ksub=Ksub+passub
    31. KKsub(l)=Ksub
    32. Ku=Ku1

        33. for s=1:10
        34. Ku=Ku+pasu
        35. KKu(s)=Ku

            36. a=4*K1;
            37. b=2*Ksub;
            38. c=4*Ksub;
            39. d=2*K1;
            40. e=Ku;

41. [t,res]=sim("qcons1",{time=t,ialg=m})
42. mres=makematrix(res)

43. somme=0
44. fin=int((tsim/inc)+1);

45. for q=1:1
46. for j=1:fin
47. somme=somme+mres(j,q);
48. endfor
49. endfor

50. jj=jj+1;
51. xx1(jj)=KK1(i);
52. yy1(jj)=KKsub(l);
53. zz1(jj)=KKu(s);
54. ww1(jj)=somme;
55. xx1(jj);
56. yy1(jj);
57. zz1(jj);
58. ww1(jj);

// Recherche de l'erreur minimale
59. If ww1(jj)<min
60. min=ww1(jj);
61. xmin=xx1(jj);
62. ymin=yy1(jj);
63. zmin=zz1(jj);
64. endIf

65. somme ?
66. jj?

// pour s
67. endfor

// pour l
68. endfor

// pour i
69. endfor

// matrice avec les résultats
70. me1=[xx1,yy1,zz1,ww1]

```

Tableau n° I.3 : Reprise de l'Annexe n° 4.a : programme associé à la recherche de l'erreur minimale par variation des constantes de réaction (Suivi cinétique par IR)

Les programmes répertoriés en Annexes n° 4b et n° 4c sont sensiblement identiques à la différence près que le calcul de l'erreur se base sur 2 séries de valeurs expérimentales. Pour le suivi cinétique s'effectuant par GPC et IR, on cumule effectivement l'erreur sur les Tx[NCO] et [IPDI] calculés et mesurés par l'expérience. Quant au suivi par RMN, on se basera sur l'évolution des concentrations en NCO_{prim} et NCO_{sec}. La variable 'q' à la ligne 45 prend alors les valeurs 1 et 2.

➤ b) Comparaison entre le calcul et l'expérience

Le programme de l'Annexe n° 4.a' reprend les valeurs des constantes optimales déterminées par le programme précédent. Il reproduit alors les courbes obtenues par le calcul et par l'expérience pour permettre d'évaluer objectivement la fiabilité de l'approche cinétique. Après avoir soigneusement connecté les sorties externes dans les schémas "blocs" associés du 'Systembuild', il suffit de demander par la ligne de commande 'plot(t,z,{legend=["Tx[NCO]_{cal}", "Tx[NCO]_{mes}", "[IPDI]"]})?', le tracé des graphes donnant l'évolution :

- ➔ du taux de transformation résolu par X.Math (Tx[NCO]_{cal})
- ➔ du taux obtenu par la méthode analytique (Tx[NCO]_{mes})
- ➔ et accessoirement de la concentration en IPDI évaluée par le logiciel

Nous pourrions exiger le suivi théorique des autres entités mais il surchargerait la lecture du résultat.

I-5 RESULTATS

Nous débuterons par la présentation des suivis cinétiques effectués par RMN afin de nous enquérir d'emblée de la différence de réactivité entre les fonctions NCO_{sec} et NCO_{prim} de l'IPDI. Nous utiliserons alors le modèle incluant les 10 équations différentielles. Cela nous permettra de mieux appréhender les résultats obtenus sur le modèle plus restrictif basé sur l'équiréactivité des deux NCO du diisocyanate.

I-5.1 Evaluation du rapport de réactivité des 2 NCO de l'IPDI par RMN ¹³C

Nous rappelons que le suivi de 2 synthèses a été réalisé par RMN ¹³C, l'une à partir de POTM 2000 à 80 °C et l'autre à partir de POTM 1000 à 110 °C. Nous tenons à préciser que les manipulations se sont déroulées à l'extérieur du laboratoire, faute de disposer d'un spectromètre RMN et ont nécessité l'utilisation d'un matériel et donc de conditions de synthèse différentes. La cuve thermostatée (cf II-4.3.1) a été remplacée par un bain d'huile classique monté sur une plaque chauffante munie d'un thermomètre à contact. Les spectres RMN ¹³C des réactifs de départ et l'attribution de leurs raies sont donnés en Annexe n° 5. Nous nous intéresserons principalement aux zones de résonance comprises entre :

- ➔ 121 et 124 ppm correspondant aux carbones des fonctions NCO_{sec} et NCO_{prim} avant condensation avec les OH
- ➔ 155,5 et 158,5 ppm, ces mêmes carbones étant déblindés une fois les groupements uréthane formés

Un exemple de suivi cinétique est donné par la *Figure n° I.12*, où nous avons représenté les spectres RMN ¹³C du mélange IPDI/POTM 2000 à 3 temps différents de la réaction. Nous remarquons que les composants issus des configurations cis et trans de l'IPDI ne sont pas identifiables. Par ailleurs les raies des carbones relatifs aux 2

fonctions NCO de l'IPDI se déplacent vers les plus basses fréquences dès la monosubstitution de la molécule. Ces résultats corroborent ceux annoncés dans la littérature (cf. *Figure n° I.5*).

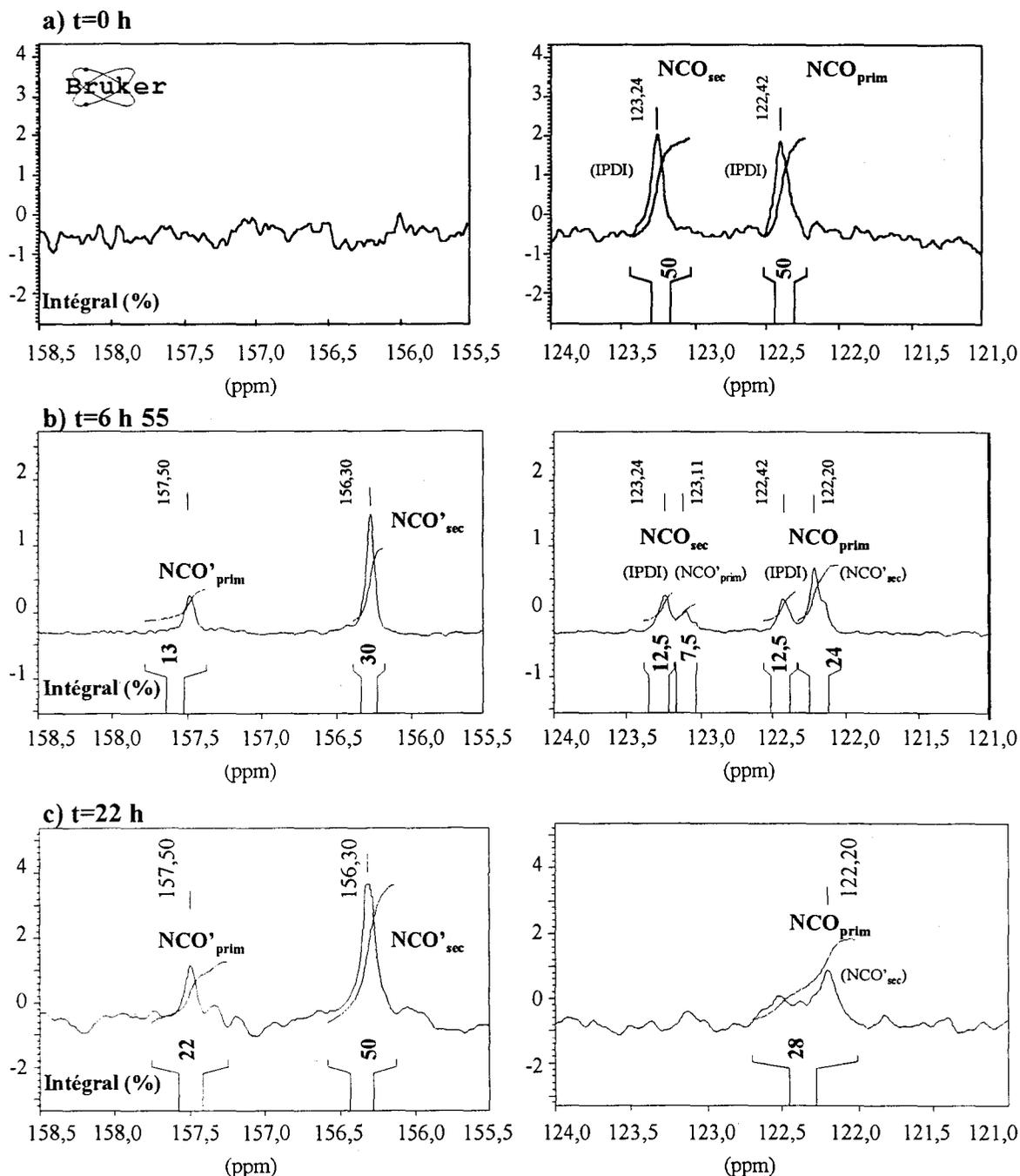


Figure n° I.12 : Spectres RMN ^{13}C du mélange IPDI/POTM 2000 à 80 °C à différentes étapes de la réaction (NCO' désigne le groupe NCO après condensation avec l'alcool)

Les carbones des groupes uréthane font apparaître 2 pics selon s'il s'agit de ceux formés avec le NCO_{sec} ou NCO_{prim} . Par contre ils résonnent de la même façon en bout et en milieu de chaîne et ne sont pas influencés par le fait que la 2^{ème} fonction ait condensé ou non avec l'alcool. Cette constatation n'est plus valable sur le système réactif à base de POTM 1000 et IPDI : arrivé en fin de réaction on constate un

dédoublment du pic du carbone de $\text{NCO}'_{\text{prim}}$ (Figure n° I.13). HATADA [32] impute celui dont le glissement chimique δ est le plus élevé, au monouréthane (cis ou trans) et au diuréthane trans. Vue l'importance de l'intensité du signal intégré par rapport à celui relatif au pic situé à plus basse fréquence, nous lui préférons la version de ONO [I.I.33] qui attribue le premier au composé cis et le second au composé trans. On respecte ainsi la plus forte proportion du cis par rapport à celle du trans. Nous pouvons difficilement expliquer la meilleure réponse du mélange effectué à partir du POTM 1000. Cependant il est important de préciser que le spectromètre a subi entre les 2 séries de suivi cinétique une révision et quelques réglages de routine susceptibles d'avoir augmenté la sensibilité de l'appareil.

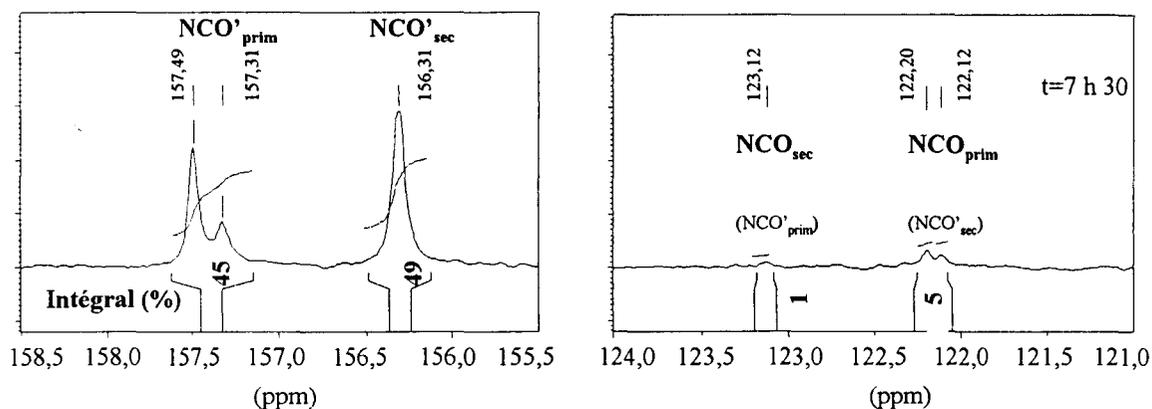


Figure n° I.13 : Spectre RMN ^{13}C du mélange IPDI/POTM 1000 à 110 °C pratiquement en fin de réaction

Avant d'entamer le suivi cinétique de ces deux mélanges réactifs, nous nous sommes penchés sur le cas d'un système étudié en non stoechiométrie IPDI/POTM 2000 dans les proportions molaires 3/1. Le spectre RMN obtenu à 100 % de conversion de la fonction hydroxyle est indiqué sur la figure ci-dessous.

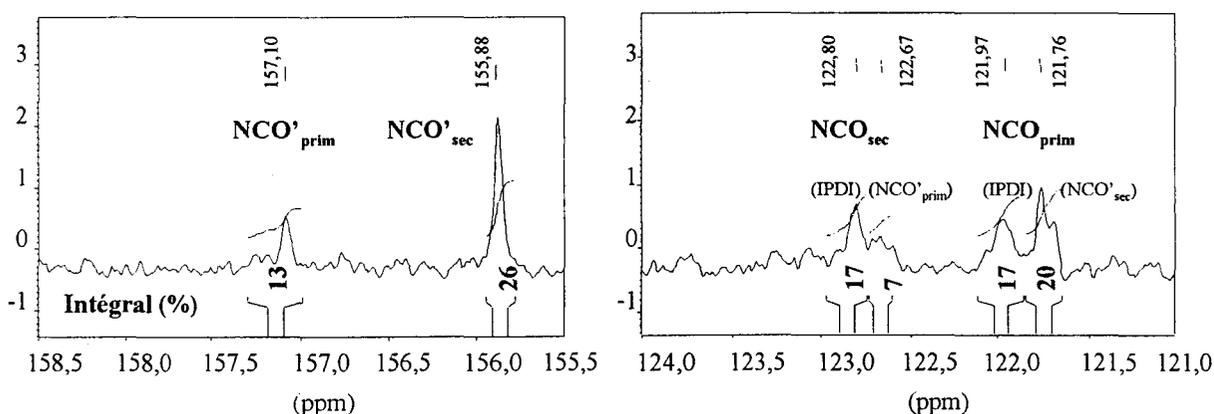


Figure n° I.14 : Spectre RMN ^{13}C (200 MHz) du mélange IPDI/POTM 2000 en proportion non stoechiométrique (3/1) en fin de réaction

Le décalage des déplacements chimiques, comparativement aux spectres des deux autres figures, est lié au changement de spectromètre fonctionnant ici à 200 MHz. Le rapport signal sur bruit est faible et peu satisfaisant. Il aurait fallu accroître le nombre d'accumulations pour améliorer la qualité du spectre et s'approcher au maximum du

taux de conversion théorique de la fonction isocyanate égale à 33 %. L'intégration des signaux renseigne sur l'intensité relative de chacune des raies de résonance, elle même proportionnelle au nombre de carbones mis en jeu. Le *Tableau n° I.4* récapitule l'ensemble des résultats.

Nous constatons qu'en fin de réaction, sur 100 % de NCO transformé, la proportion de NCO_{sec} s'élève à 66 % contre 33 % pour le NCO_{prim}. Ce résultat s'accorde avec celui rapporté par SURIVET [I.16], où les proportions se chiffrent respectivement à 60 % et 40 %. Il existe donc un rapport de 2 entre les 2 degrés de conversion. Il y a par ailleurs 3 fois plus d'IPDI monosubstitué avec le NCO_{sec} : nous le quantifions par l'intensité relative du carbone résonant à 121,76 ppm appartenant au NCO_{prim} alors que la fonction NCO_{sec} de la même molécule a déjà réagi (NCO'_{sec}). Nous vérifions ainsi la plus grande réactivité du NCO_{sec} par rapport à celle du NCO_{prim} en l'absence de catalyseur conformément aux travaux présentés dans la littérature.

	NCO' _{prim}	NCO' _{sec}	NCO _{sec} (IPDI)	NCO _{sec} (NCO' _{prim})	NCO _{prim} (IPDI)	NCO _{prim} (NCO' _{sec})
δ (ppm)	157,1	155,88	122,80	122,67	121,97	121,76
% initial			50		50	
% final	13	26	17	7	17	20

Tableau n° I.4 : Déplacements chimiques et intensités relatives des carbones des groupes NCO et uréthane (NCO') pour le système IPDI/POTM 2000 3/1 en début et fin de réaction

Pour le calcul des constantes de réaction, on évalue au cours du temps le taux de transformation des 2 NCO de l'IPDI en se basant sur la conservation de la fonction carbone des fonctions isocyanate. Nous ramenons ainsi les surfaces intégrées des pics notés NCO'_{prim} et NCO'_{sec} à la surface totale, qui comptabilise jusqu'à 6 pics principaux entre 121 et 158,5 ppm (cf. t=6h55 *Figure n° I.12*). Nous avons également accès à la disparition de l'IPDI par évaluation des intensités relatives des pics repérés par NCO_{sec} et NCO_{prim} avec la sous annotation (IPDI). L'égalité entre les 2 à chaque instant de la réaction valide l'attribution des déplacements chimiques. Par contre cette contrainte expérimentale n'est pas prise en compte lors du lancement du programme pour le calcul des constantes de réaction. Toutefois la comparaison des valeurs expérimentale et calculée, [1]_{mes} et [1]_{cal}, sera montrée.

Nous avons déterminé les valeurs optimales des constantes K_{prim}, K_{sec}, K_{sub} et K_u ainsi que les valeurs associées k_{prim}, k_{sec}, k_{sub}, k_{u(sec)}, k_{u(prim)} et k_{u(sub)} (cf. *Tableau n° I.5*) en suivant la démarche exposée dans le chapitre précédent.

L'examen des courbes expérimentales et théoriques permet de valider le modèle cinétique et la valeur des différentes constantes. Les courbes sont reproduites sur la *Figure n° I.15*. Il est à remarquer la bonne concordance des valeurs obtenues par le calcul et l'expérience concernant l'IPDI.

Nous constatons un écart moins important entre le calcul et l'expérience avec le mélange effectué à 110 °C. Le calcul de l'erreur par la méthode des moindres carrés sur un même nombre de points (cf. (I.10)) confirme l'impression visuelle :

- ↪ Erreur(IPDI/POTM 2000 à 80 °C)=0,034 (sur 27 points)
- ↪ Erreur(IPDI/POTM 1000 à 110 °C)=0,011 (sur 27 points)

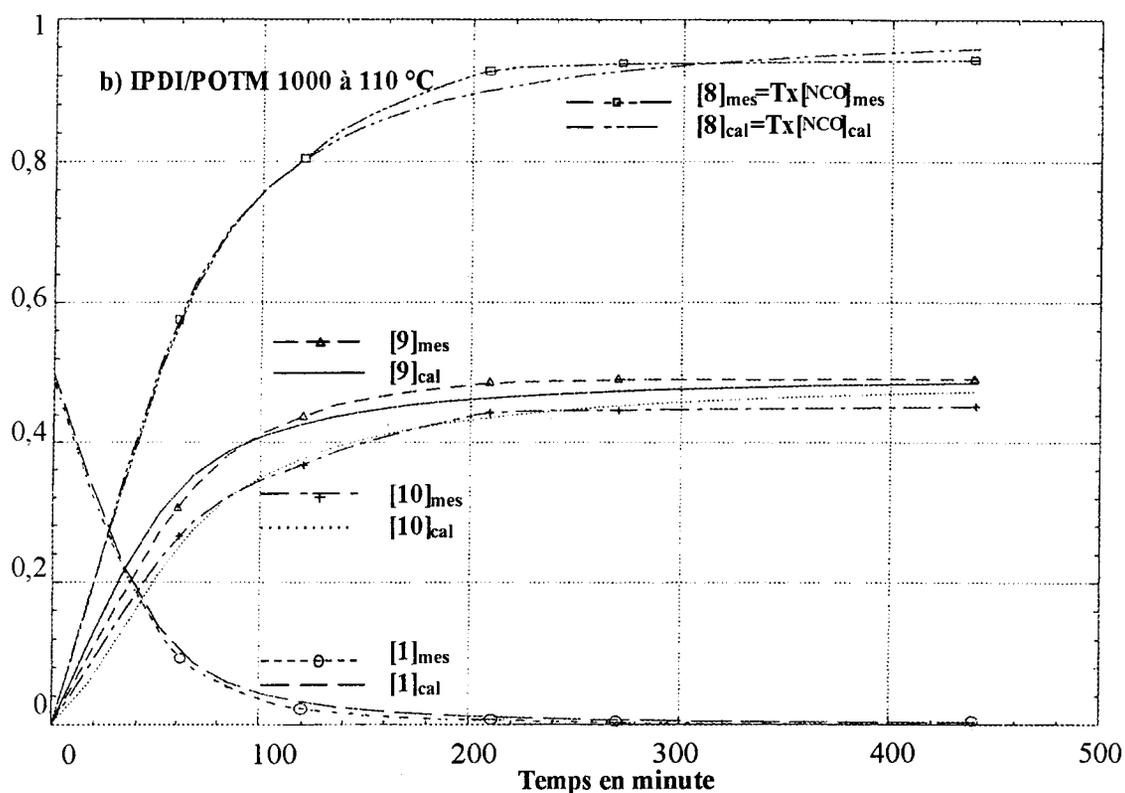
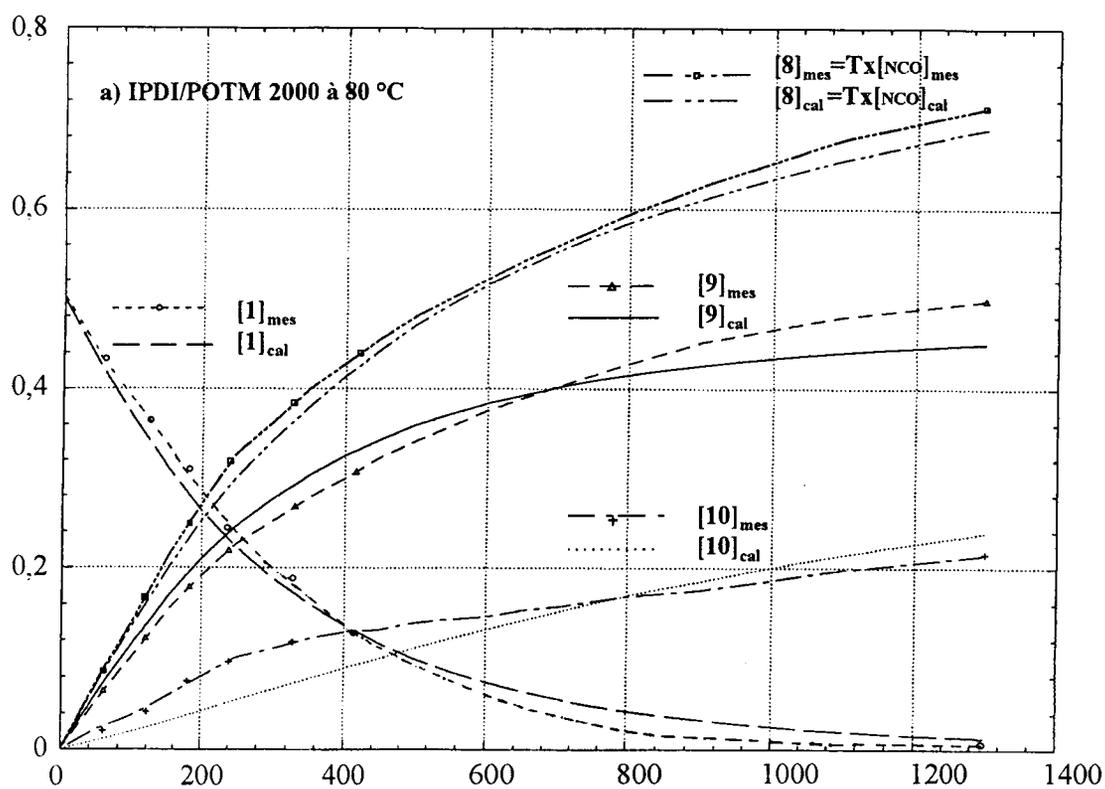


Figure n° I.15 : Courbes calculées ($[i]_{cal}$) et mesurées ($[i]_{mes}$) des 2 mélanges suivis par RMN à partir du modèle comportant 10 équations différentielles

$$[1] = \frac{[IPDI]}{[NCO]_0} \quad [9] = 1 - \frac{[NCO]_{sec}}{[NCO]_0} \quad [10] = 1 - \frac{[NCO]_{prim}}{[NCO]_0} \quad [8] = Tx[NCO]$$

IPDI/POTM 2000 à 80 °C		IPDI/POTM 1000 à 110 °C	
en min ⁻¹ sans unité *	en kg.mol ⁻¹ .s ⁻¹ ou kg ² .mol ⁻² .s ⁻¹ ▲	en min ⁻¹ sans unité *	en kg.mol ⁻¹ .s ⁻¹ ou kg ² .mol ⁻² .s ⁻¹ ▲
$K_{\text{sec}} = 26.10^{-4}$	$k_{\text{sec}} = 48.10^{-6}$	$K_{\text{sec}} = 12.10^{-3}$	$k_{\text{sec}} = 12.10^{-5}$
	$k_{\text{u(sec)}} = 18.10^{-7}$ ▲		$k_{\text{u(sec)}} = 5,6.10^{-6}$ ▲
$K_{\text{prim}} = 3,6.10^{-4}$	$k_{\text{prim}} = 6,7.10^{-6}$	$K_{\text{prim}} = 5.10^{-3}$	$k_{\text{prim}} = 5.10^{-5}$
	$k_{\text{u(prim)}} = 2,5.10^{-7}$ ▲		$k_{\text{u(prim)}} = 2,3.10^{-6}$ ▲
$K_{\text{sub}} = 5,0.10^{-4}$	$k_{\text{sub}} = 9,3.10^{-6}$	$K_{\text{sub}} = 11.10^{-3}$	$k_{\text{sub}} = 11.10^{-5}$
$K_{\text{u}} = 2$ *	$k_{\text{u(sub)}} = 3,4.10^{-7}$	$K_{\text{u}} = 4,5$ *	$k_{\text{u(sub)}} = 5,1.10^{-6}$

Tableau n° I.5 : Détermination des constantes de vitesse de condensation optimales pour les suivis cinétiques réalisés par RMN ¹³C

Un résultat assez surprenant vient de la plus grande réactivité du NCO_{prim} de l'IPDI monosubstitué par rapport à la molécule de départ ($K_{\text{sub}} > K_{\text{prim}}$). Nous pouvons l'attribuer à la présence du NCO_{sec} jouant un rôle inhibiteur sur la réactivité du NCO_{prim}. Cet effet disparaîtrait dès la condensation du NCO_{sec} avec l'alcool.

IPDI	
/POTM 2000 à 80 °C	/POTM 1000 à 110 °C
$k_{\text{sec}}/k_{\text{prim}} = 7,2$	$k_{\text{sec}}/k_{\text{prim}} = 2,4$
$k_{\text{sec}}/k_{\text{sub}} = 5,2$	$k_{\text{sec}}/k_{\text{sub}} = 1,1$
$K_{\text{u}} = 2$	$K_{\text{u}} = 4,5$

Tableau n° I.6 : Rapports de réactivité et importance de la catalyse par l'uréthane

Le tableau ci-dessus nous informe sur les rapports de réactivité et l'importance de la catalyse par l'uréthane. Nous remarquons que la différence de réactivité entre NCO_{prim} et NCO_{sec} diminue avec l'augmentation de la température puisque $k_{\text{sec}}/k_{\text{prim}}$ passe de 7,2 à 2,4 de 80 °C à 110 °C. Cette tendance se vérifie dans la littérature que ce soit avec l'IPDI [I.24,36] ou avec le 2,4-TDI [I.18] dont le NCO en position ortho réagit moins facilement que celui placé en para. La valeur des rapports trouvés couvre la gamme attendue. Enfin précisons que toutes ces interprétations ne tiennent pas compte de l'influence éventuelle de la taille du macrodiol de départ. Cette hypothèse fut validée par la superposition parfaite des taux d'avancement de la réaction de deux mélanges IPDI/POTM 1000 et 2000 effectués à 80 °C et suivis par IR à l'aide de la cellule chauffante. Cela ne signifie pas pour autant que les valeurs de k sont identiques car la concentration initiale en NCO exprimée en mol.kg⁻¹ diffère selon la M_w du POTM.

L'effet de substitution chute avec l'élévation de la température, puisqu'à 110 °C la fonction restante de l'IPDI monosubstitué réagit avec une constante de vitesse quasi similaire à celle du NCO_{sec} de la molécule. On enregistre en effet un rapport $k_{\text{sec}}/k_{\text{sub}}$ de 1,1. Il est de 5,2 à 80 °C. Il convient également d'admettre l'influence de la température sur la catalyse par l'uréthane. K_{u} nous semble la valeur la plus fiable pour apprécier l'importance de cette catalyse, or celle-ci double par passage d'une température de réaction de 80 °C à 110 °C. Il n'est pas exclu que l'augmentation de la température favorise la mobilité entre chaînes et rende plus facile l'établissement des liaisons hydrogène entre les groupes uréthane et les fonctions isocyanate s'appêtant à condenser avec l'alcool.

La réalisation d'essais supplémentaires selon ce mode analytique, très complet et indispensable pour différencier la réactivité des 2 NCO, nous aurait permis de tirer davantage de conclusions. Toutefois faute d'avoir pu disposer du spectromètre RMN à convenance nous nous sommes rabattus sur la technique d'analyse par infrarouge éventuellement couplée à celle par SEC. Nous appliquerons dans ce cas le 1^{er} modèle cinétique décrit dans le chapitre I-4, i.e. celui comportant 5 équations différentielles.

IPDI	
/POTM 2000 à 80 °C	/POTM 1000 à 110 °C
$K_1 = 16.10^{-4} \text{ min}^{-1}$	$K_1 = 8.10^{-3} \text{ min}^{-1}$
$K_{\text{sub}} = 6.10^{-4} \text{ min}^{-1}$	$K_{\text{sub}} = 13.10^{-3} \text{ min}^{-1}$
$K_u = 1,7$	$K_u = 4,3$

Tableau n° I.7 : Recherche des constantes selon le 1^{er} modèle cinétique

Afin d'établir un lien entre les 2 modèles, nous avons procédé au calcul des constantes de vitesse K_1 , K_{sub} et K_u du 1^{er} modèle pour ces 2 mélanges. Il nous a suffi d'injecter au programme l'évolution au cours du temps de la fonction NCO totale obtenue en additionnant celles des 2 NCO ($\text{NCO}_{\text{prim}} + \text{NCO}_{\text{sec}}$). Les résultats sont fournis dans le *Tableau n° I.7*. Comme nous nous y attendions, K_1 correspond dans les deux cas, environ à la valeur moyenne des deux constantes K_{prim} et K_{sec} . Cela explique la plus faible valeur de K_1 par rapport à celle de K_{sub} pour le mélange synthétisé à 110 °C. Cela ne signifie pas pour autant que le diisocyanate est moins réactif que les oligomères terminés par la fonction NCO. Les réactivités sont certes très proches si l'on considère uniquement le NCO_{sec} de l'IPDI. Par contre l'écart se creuse si on prend en compte la très faible réactivité du NCO_{prim} constatée avant la réaction du NCO_{sec} avec l'alcool. Il est par ailleurs rassurant de vérifier que les valeurs de K_u et K_{sub} varient peu selon le modèle utilisé. Nous indiquons sur la *Figure n° I.16* les courbes issues du calcul et de l'expérience pour les 2 mélanges, relatives à l'évolution du $\text{Tx}[\text{NCO}]$ et à celle de la concentration en IPDI (ramenée à $[\text{NCO}]_0$). Nous faisons figurer à titre indicatif l'évolution théorique des individualités II à IV. Nous mettons en évidence le passage de $[3] = [\text{OCN} \sim \sim \text{OH}] / [\text{NCO}]_0$ par un maximum. Il est plus marqué et plus rapide sur le mélange réalisé à 110 °C. Nous pouvons l'identifier à la formation du monouréthane, au départ principalement obtenu par condensation du NCO_{sec} avec OH. Les valeurs finales de [3] et [4] apparaissent relativement faibles. Elles traduisent la croissance des chaînes macromoléculaires.

Notons que l'utilisation du 1^{er} modèle tend à réduire l'écart entre les courbes mesurées et calculées du degré d'avancement de NCO, surtout sur le mélange effectué à 80 °C. Par contre on constate parallèlement une accentuation de la différence au niveau de l'évolution de l'IPDI, celle-ci est facilement observable sur le mélange mené à 110 °C ; bien que non représentée la même remarque s'appliquerait à l'évolution séparée des NCO_{sec} et NCO_{prim} . Il ne faut donc pas perdre de vue que le fait de diminuer le nombre de contraintes expérimentales dans le calcul des constantes de réaction réduit certes l'erreur sur les moindres carrés et donne en apparence un résultat satisfaisant au niveau de l'évolution de $\text{Tx}[\text{NCO}]$. Cependant il nous éloigne de la réalité sur l'évolution des entités auxquelles on n'impose pas une différence minimale entre le calcul et l'expérience.

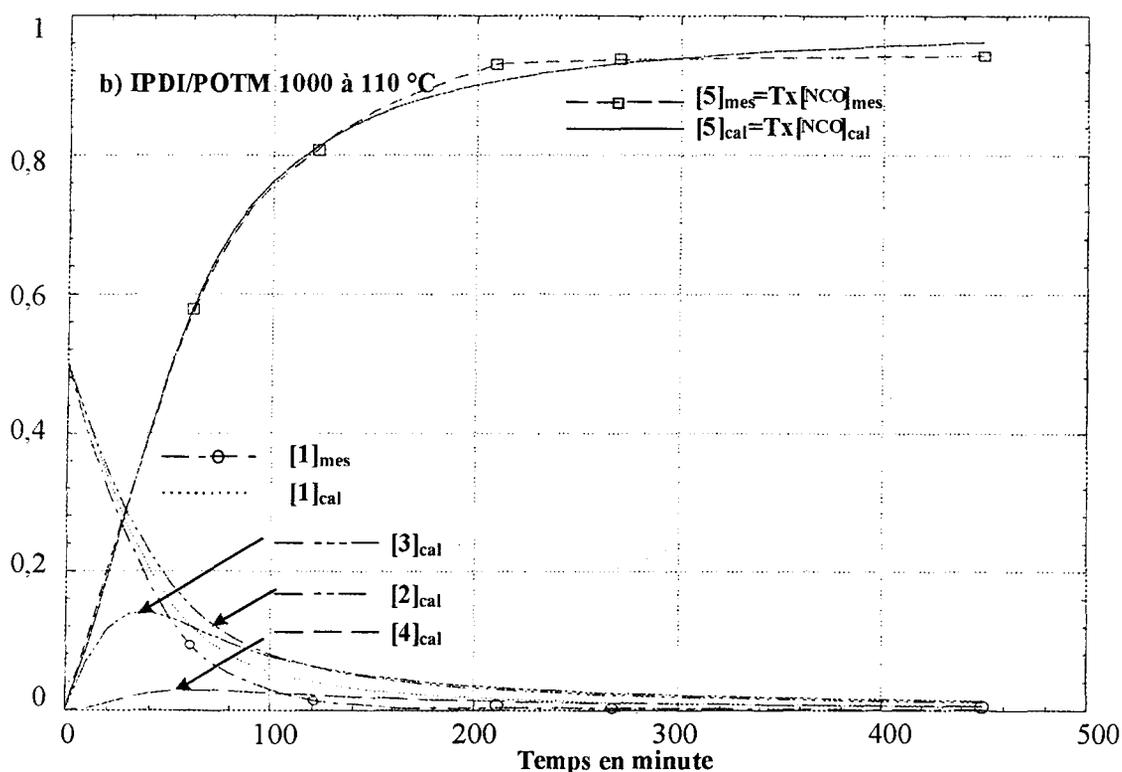
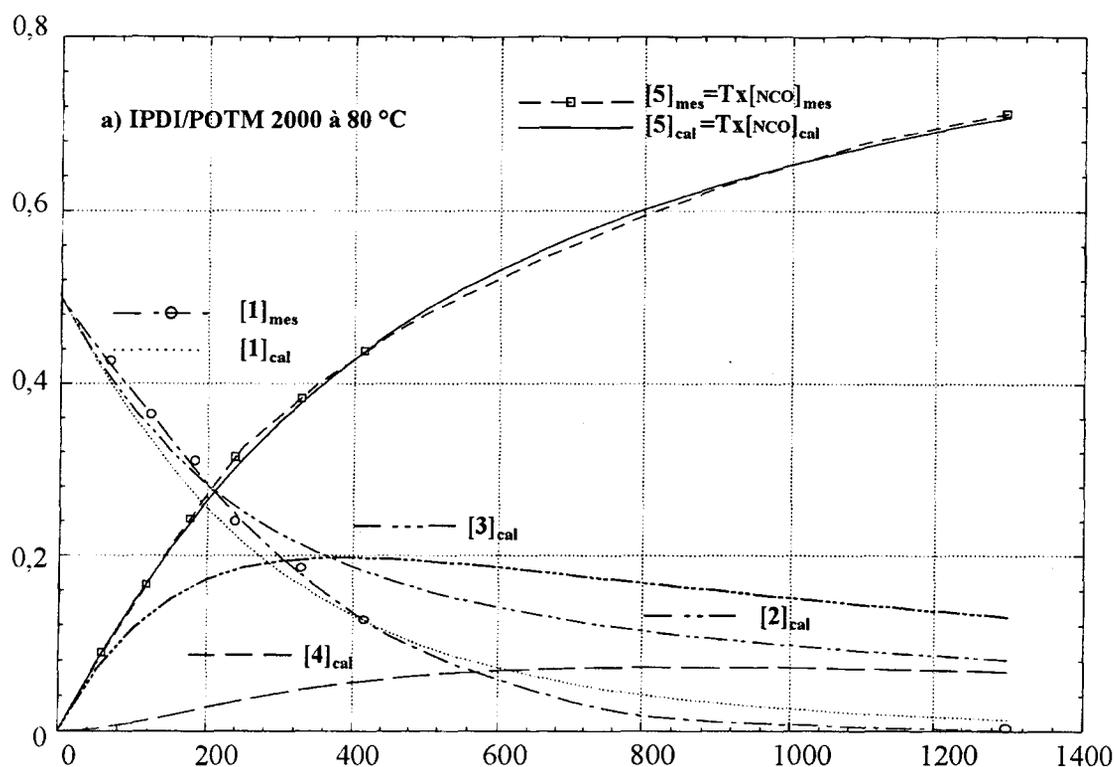


Figure n° I.16 : Courbes calculées ($[i]_{cal}$) et mesurées ($[i]_{mes}$) des 2 mélanges suivis par RMN à partir du modèle comportant 5 équations différentielles

$$[1] = \frac{[IPDI]}{[NCO]_0} \quad [2] = \frac{[HO \sim OH]}{[NCO]_0} \quad [3] = \frac{[OCN \sim OH]}{[NCO]_0} \quad [4] = \frac{[OCN \sim NCO]}{[NCO]_0} \quad [5] = Tx[NCO]$$

I-5.2 Réactivité des 2 NCO du diisocyanate supposée identique

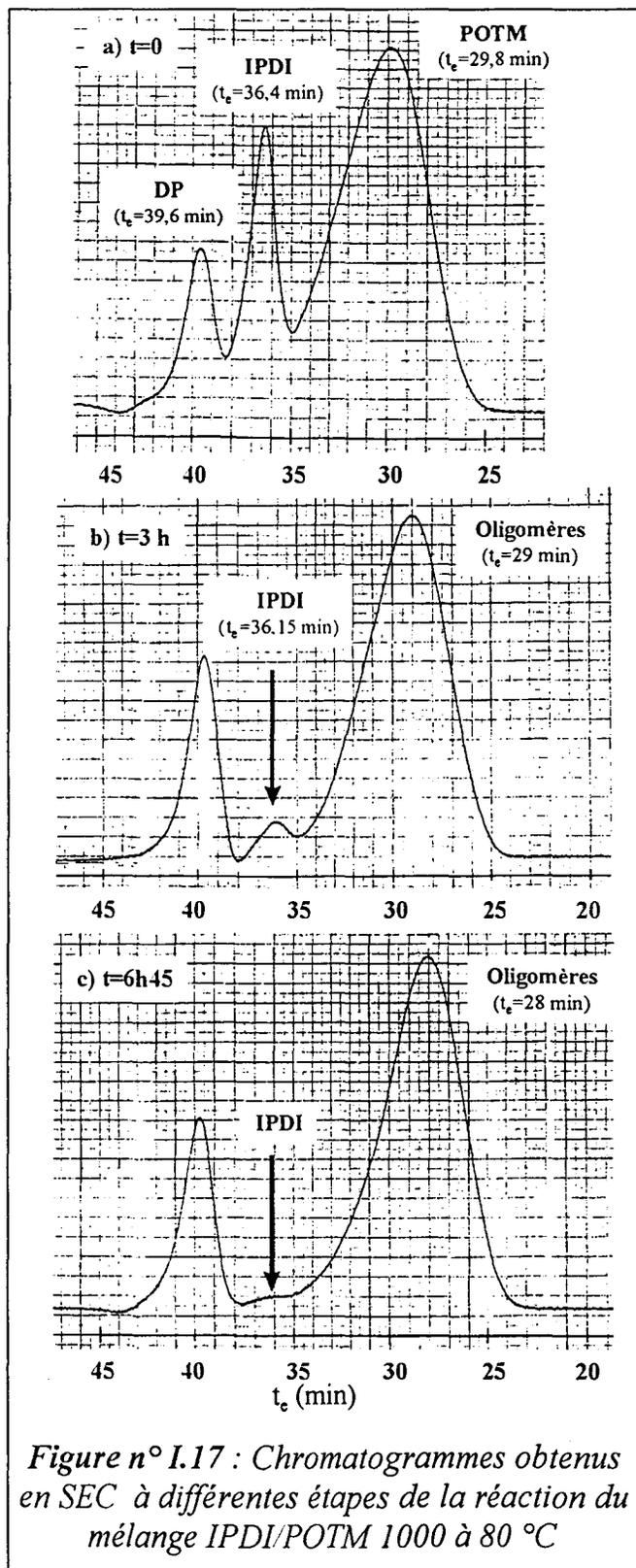
L'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre ont tous été traités à partir du modèle cinétique comportant 5 équations différentielles. Nous considérons désormais comme acquise la démarche adoptée pour le calcul des constantes de vitesse

de condensation. Nous ne donnerons que les valeurs de K , afin de faciliter l'examen des tableaux récapitulatifs. Pour le calcul des k , nous laissons le soin au lecteur de se reporter au § I-4.1.1.

I-5.2.1 Suivis cinétiques par IR et SEC combinés

La synthèse est effectuée à 80 °C à partir du POTM 1000 et de l'IPDI en proportions molaires 1/1. Des prélèvements réguliers du mélange sont analysés par IR et SEC.

Nous représentons sur la *Figure n° I.17* 3 chromatogrammes à différents temps de réaction. A $t=0$, nous observons 3 pics. Le premier apparaît à un temps de rétention (t_r) de 29,8 min et correspond au POTM de M_w 1000 g.mol⁻¹. Les deux autres se situent à un t_r de 36,4 et 39,6 min : il s'agit respectivement de l'IPDI et de l'étalon interne (DP). Le pic relatif à l'IPDI disparaît au cours du temps et se décale légèrement (de 2 à 3 dixièmes de minutes) sous l'effet de la formation des oligomères. Ces derniers sont reconnaissables à leur large pic, dont le maximum d'intensité se manifeste d'autant plus tôt que la longueur moyenne des chaînes croît. En fin de réaction celui-ci est détecté à un t_r de 26,8 min. La concentration en IPDI est évaluée à chaque prélèvement selon la procédure de calcul détaillée dans l'Annexe n° 1. Le



chevauchement des pics perturbe la ligne de base et fausse l'exactitude des mesures. Aussi avons nous volontairement limité l'étude des suivis cinétiques par SEC, jugée peu fiable sur nos mélanges réactifs.

Dans le même esprit que précédemment, nous avons souhaité évaluer les conséquences du calcul de l'erreur sur les moindres carrés appliqué à une ou plusieurs séries de valeurs expérimentales. Ainsi nous nous sommes proposés de rechercher les constantes de vitesse donnant l'erreur minimale entre l'évolution théorique et pratique de :

- ① Tx[NCO] et [IPDI] lorsqu'on traite simultanément les mesures obtenues par IR et SEC (Utilisation des Annexes n° 3b et n° 4b pour la recherche des K)
- ② Tx[NCO] ou ③ [IPDI] seul lorsqu'on considère séparément les 2 techniques analytiques (② Utilisation des Annexes n° 3a et n° 4a ou ③ des Annexes n° 3b et n° 4b modifiées, i.e. sans prendre en compte le suivi de Tx[NCO] au cours du temps)

L'idéal est d'obtenir une quasi superposition des courbes expérimentales et calculées. Cette condition n'est pas toujours remplie et ce quelles que soient les valeurs de K testées. De la même façon que GERARD et coll. [I.1.34], il nous a alors fallu remettre en cause l'application de l'ordre 2 ou 3 de la réaction à la totalité de l'expérience. La procédure est simple : il suffit de réduire le temps de simulation afin d'exclure les points $Tx[NCO]=f(t)$ répondant à un ordre 0, i.e. ceux à partir desquels il est possible de tracer une droite. La troncature correspond dans notre cas à 81 % de conversion de la fonction NCO. Pour plus de précision, il convient de se rapporter à la *Figure n° I.18*. Les résultats sont quant à eux listés dans le tableau suivant :

Conversion NCO	① (IR +SEC)	② (IR)	③ (SEC)
100 %	$K_1 = 18.10^{-4} \text{ min}^{-1}$	$K_1 = 19.10^{-4} \text{ min}^{-1}$	$K_1 = 12.10^{-4} \text{ min}^{-1}$
	$K_{\text{sub}} = 12.10^{-4} \text{ min}^{-1}$	$K_{\text{sub}} = 28.10^{-4} \text{ min}^{-1}$	$K_{\text{sub}} = 8.10^{-4} \text{ min}^{-1}$
	$K_u = 3,6$	$K_u = 1,4$	$K_u = 11$
	Erreur = $39.10^{-3} *$	Erreur = $55.10^{-3} *$	Erreur = $127.10^{-3} *$
81 %	$K_1 = 22.10^{-4} \text{ min}^{-1}$	$K_1 = 29.10^{-4} \text{ min}^{-1}$	
	$K_{\text{sub}} = 9.10^{-4} \text{ min}^{-1}$	$K_{\text{sub}} = 20.10^{-4} \text{ min}^{-1}$	
	$K_u = 2,9$	$K_u = 0,6$	
	Erreur = $7.10^{-3} *$	Erreur = $9.10^{-3} *$	

Tableau n° I.8 : Calcul des constantes de vitesse optimales réalisé sur 100 ou 81 % de conversion de la fonction NCO et donnant l'erreur minimale sur :

① Tx[NCO]+[IPDI], ② Tx[NCO], ③ [IPDI]

(* L'erreur est indiquée sur 23 points et mesurée dans les 3 cas sur Tx[NCO]+[IPDI])

Une lecture rapide de ce tableau nous révèle la disparité des valeurs de K. Le cas ③ donne certes les valeurs de K permettant le meilleur rapprochement des concentrations en IPDI calculées et mesurées, toutefois l'écart entre $Tx[NCO]_{\text{mes}}$ et $Tx[NCO]_{\text{cal}}$ est énorme. Cela implique une erreur totale très importante, 3 fois supérieure à celles relevées en ① et ②. Une telle approche ne reflète absolument pas la réalité. Il serait donc préjudiciable d'envisager le suivi cinétique uniquement par l'observation de la disparition de l'IPDI par SEC.

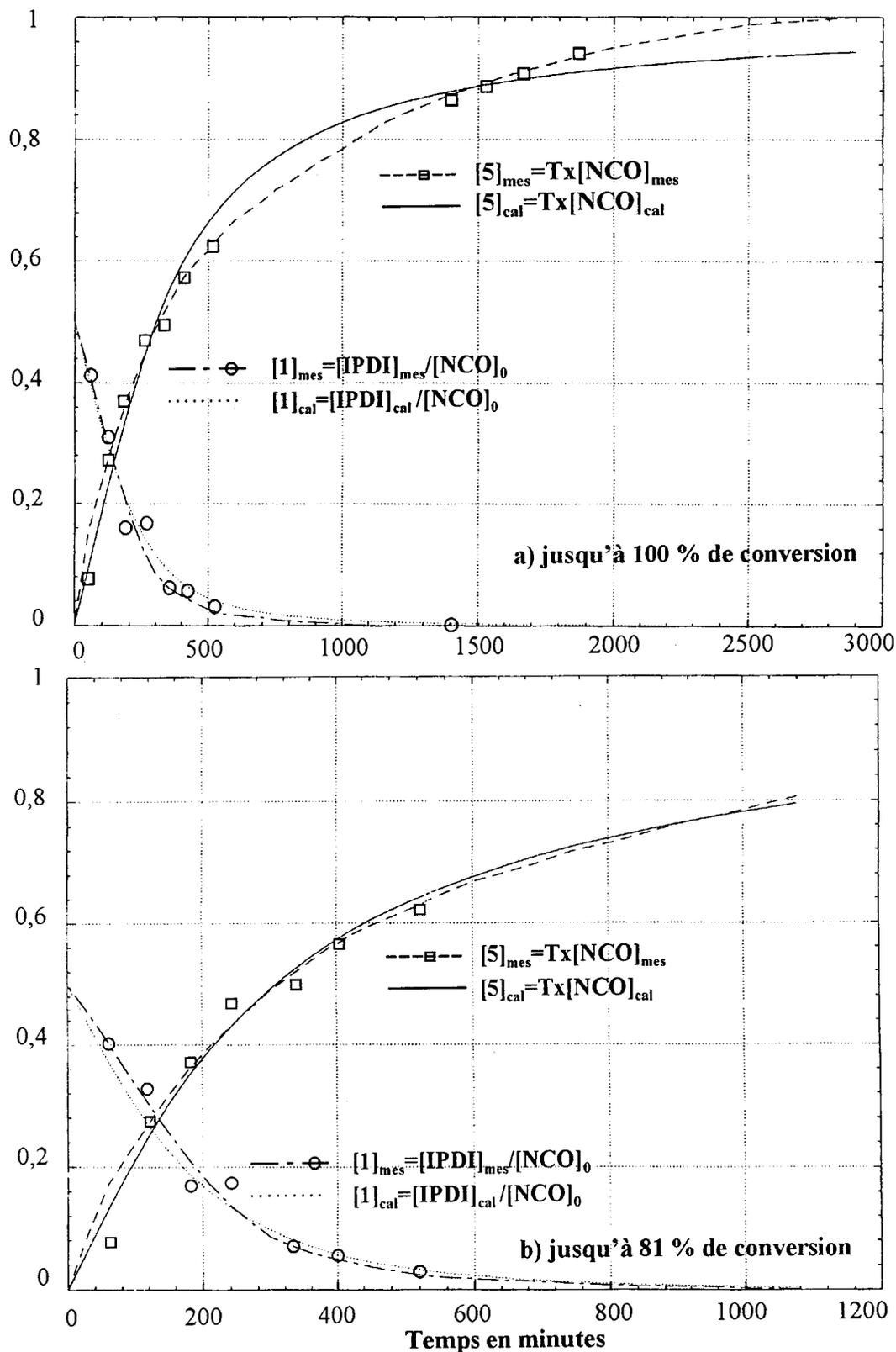


Figure n° I.18 : Graphes relatifs à l'évolution théorique et pratique de $Tx[NCO]$ et $[IPDI]$: les constantes de vitesse étant calculées sur a) 100 % ou b) 81 % de conversion

L'erreur totale minimale est obtenue en considérant à la fois les suivis cinétiques par IR et SEC sur 81 % de conversion. Au delà l'ordre 2 ou 3 de la réaction n'étant pas respecté, le calcul des constantes de vitesse optimales se traduit d'abord par une surestimation de l'évolution réelle de $Tx[NCO]$ au niveau de la courbure du graphe, suivie après croisement des 2 courbes d'une sous-estimation qui s'amplifie jusqu'au taux de conversion final. La comparaison des deux résultats est exposée sur la *Figure n° I.18*.

Le fait de n'envisager que le suivi par IR (cas ②) n'est pas aussi catastrophique que le cas ③ se basant uniquement sur le suivi par SEC. L'erreur est cette fois commise sur l'évolution réelle de la concentration en IPDI. Elle est importante sur 100 % de conversion et plus modérée sur 81 %. Cependant les constantes de vitesse optimales diffèrent de celles du cas ①. Les écarts s'observent essentiellement au niveau de K_{sub} et K_u : ils se traduisent par une diminution de K_u au profit de K_{sub} . K_{sub} devient même supérieure à K_1 lorsqu'on simule la totalité de l'expérience. Nous nous éloignons alors considérablement des valeurs trouvées en ①. Seules les valeurs de K_1 sont à peu près conservées.

Il convient donc de juger avec prudence les limites de l'outil mathématique. Celui-ci permet certes de résoudre le système d'équations différentielles mais il est impératif d'imposer le maximum de contraintes expérimentales pour aboutir aux bonnes valeurs de constantes de réaction. La suite des essais sera effectuée uniquement par IR. Plutôt que de juger les valeurs de K , nous nous attacherons à comparer les résultats entre eux, l'erreur commise sur ces constantes étant la même.

I-5.2.2 Suivi cinétique par IR : utilisation de la cellule chauffante

L'utilisation de la cellule chauffante consiste à suivre l'évolution de la même goutte de mélange. Cela réduit considérablement les temps de réaction. Nous avons vérifié qu'il fallait environ 6 heures pour atteindre un $Tx[NCO]$ de 0,9 avec un mélange similaire à celui étudié ci-dessus (IPDI/POTM 1000 1/1, $T_c=80$ °C). Ce dernier nécessitait quant à lui 25 heures de réaction. Outre l'effet de masse, nous pouvons nous interroger sur le rôle catalytique éventuel des pastilles de KBr et sur les perturbations occasionnées au niveau du modèle cinétique. Le calcul des constantes de vitesse ne coïncide en effet absolument pas. En restreignant la simulation à 89 % de conversion, nous trouvons : $K_1=26.10^{-3} \text{ min}^{-1}$, $K_{sub}=34.10^{-3} \text{ min}^{-1}$ et $K_u=11$. L'importance de K_u peut confirmer nos suppositions sur l'effet de catalyse du KBr. Rappelons que K_u est mise en facteur et intervient par conséquent sur toutes les constantes de vitesse. Néanmoins l'écart trop élevé entre $Tx[NCO]_{mes}$ et $Tx[NCO]_{cal}$ nous conduit à juger ces valeurs comme non recevables. On aboutit au même résultat avec le POTM 2000 (courbe expérimentale superposée avec celle du 1000). Nous rappelons que la superposition des courbes nous a permis dès le départ d'émettre l'hypothèse de la non influence de la masse molaire sur la cinétique de condensation diisocyanate-diol.

Malgré ces premiers résultats peu encourageants nous avons décidé de poursuivre l'étude, uniquement dans le but d'évaluer l'influence du catalyseur, et le comportement cinétique du PDMS vis à vis de l'IPDI et celui du MDI, pour lequel il est légitime d'admettre l'équiréactivité initiale des 2 NCO.

➤ a) avec l'IPDI

X Influence de la température et de la concentration en catalyseur

Nous allons évaluer dans un premier temps l'influence de la température et de la concentration en catalyseur fixée à 0,2 ou 0,5 % en poids sur des mélanges de type IPDI/POTM 1000. La *Figure n° 1.19* rend compte de l'évolution des $T_x[\text{NCO}]_{\text{mes}}$ mesurés par IR. Nous pouvons d'emblée affirmer que le choix de la concentration en catalyseur a essentiellement des répercussions à basse température : ainsi la différence entre les essais réalisés à 40 °C est notable selon que l'on utilise 0,2 ou 0,5 % de catalyseur, par contre à 70 °C l'écart entre les courbes devient à peine perceptible. L'influence de la température est quant à elle très nette entre 40 et 50 °C et plus progressive entre 50 et 80 °C.

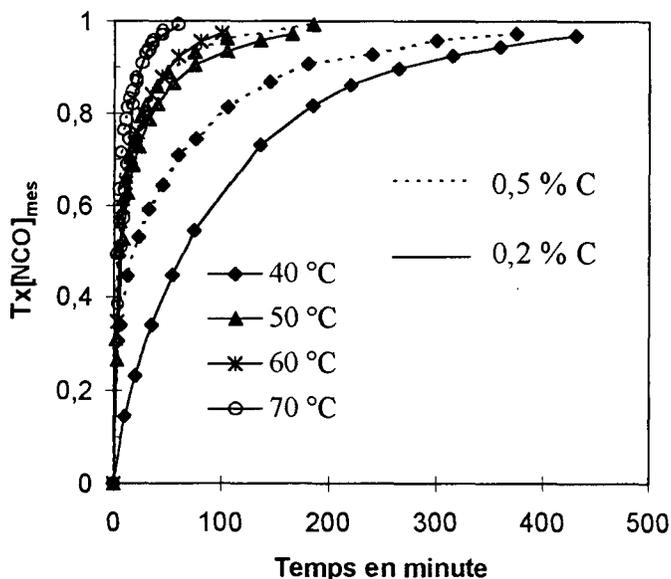


Figure n° 1.19 : $T_x[\text{NCO}]_{\text{mes}} = f(t)$ sur des mélanges IPDI/POTM 1000 avec 0,2 ou 0,5 % de catalyseur à différentes températures

Catalyseur	$T_c = 40\text{ °C}$ min^{-1} * sans unité	$T_c = 50\text{ °C}$ min^{-1} * sans unité	$T_c = 60\text{ °C}$ min^{-1} * sans unité	$T_c = 70\text{ °C}$ min^{-1} * sans unité
0,2 %	$K_1 = 0,012$ $K_{\text{sub}} = 0,016$ $K_u = 0,6^*$ $K_1/K_{\text{sub}} = 0,8^*$	$K_1 = 0,088$ $K_{\text{sub}} = 0,021$ $K_u = 3,9^*$ $K_1/K_{\text{sub}} = 4,2^*$	$K_1 = 0,105$ $K_{\text{sub}} = 0,018$ $K_u = 6,5^*$ $K_1/K_{\text{sub}} = 5,8^*$	$K_1 = 0,11$ $K_{\text{sub}} = 0,15$ $K_u = 1,0^*$ $K_1/K_{\text{sub}} = 0,8^*$
0,5 %	$K_1 = 0,057$ $K_{\text{sub}} = 0,007$ $K_u = 3,1^*$ $K_1/K_{\text{sub}} = 8,1^*$	$K_1 = 0,14$ $K_{\text{sub}} = 0,02$ $K_u = 6^*$ $K_1/K_{\text{sub}} = 7,0^*$		$K_1 = 0,13$ $K_{\text{sub}} = 0,04$ $K_u = 8^*$ $K_1/K_{\text{sub}} = 3,2^*$

Tableau n° 1.9 : Récapitulatif des constantes de vitesse trouvées sur des mélanges de type IPDI/POTM 1000 à différentes températures avec 0,2 ou 0,5 % de catalyseur jusqu'à environ 80 % de conversion

Les valeurs de K sont calculées après troncature des courbes expérimentales à environ 80 % de conversion des NCO, de sorte à s'affranchir de la zone linéaire en fin de réaction. Ainsi la superposition de $T_x[\text{NCO}]_{\text{mes}}$ et $T_x[\text{NCO}]_{\text{cal}}$ a pu être obtenue de façon presque parfaite, l'erreur mesurée par la méthode des moindres carrés sur 23

points étant très souvent inférieure à 10^{-3} . Les valeurs de K sont répertoriées dans le **Tableau n° 1.9**

Le mélange effectué à 70 °C avec 0,2 % de catalyseur mis à part, on constate une augmentation de la catalyse par l'uréthane avec l'augmentation combinée de la température et de la concentration en catalyseur. Par contre il est très difficile de conclure sur l'évolution du rapport K_1/K_{sub} . Il est d'ailleurs peu probable que celui-ci corresponde à la réalité : le nombre de contraintes expérimentales est insuffisant par rapport à la complexité de la cinétique. Ce point a été soulevé dans le paragraphe précédent. Nous pouvons simplement dire qu'avec 0,5 % de catalyseur, l'élévation de la température semble entraîner une diminution de l'effet de substitution, c'est à dire un écart moins important entre K_1 et K_{sub} .

Avec 0,2 % il n'en ressort aucune tendance. La différence de réactivité des 2 NCO étant elle même sensible à la variation de température et non mesurable par IR, elle participe indirectement aux fluctuations des rapports K_1/K_{sub} et rend difficile les interprétations. On peut supposer que l'écart entre K_{sec} et K_{prim} est plus limité avec 0,5 % de catalyseur.

X Mélanges IPDI/PDMS

Plutôt que de tenter des interprétations sur les valeurs de K recherchées par X.Math de Matrix, nous nous contentons d'illustrer par la **Figure n° 1.20** les courbes expérimentales de l'évolution du degré d'avancement de la réaction. Nous faisons également figurer les courbes relatives aux mélanges formulés à partir du POTM pour comparer la réactivité des deux types de macrodiol. Nous confirmons que la masse molaire du macrodiol est sans influence sur l'état d'avancement de la réaction. Nous

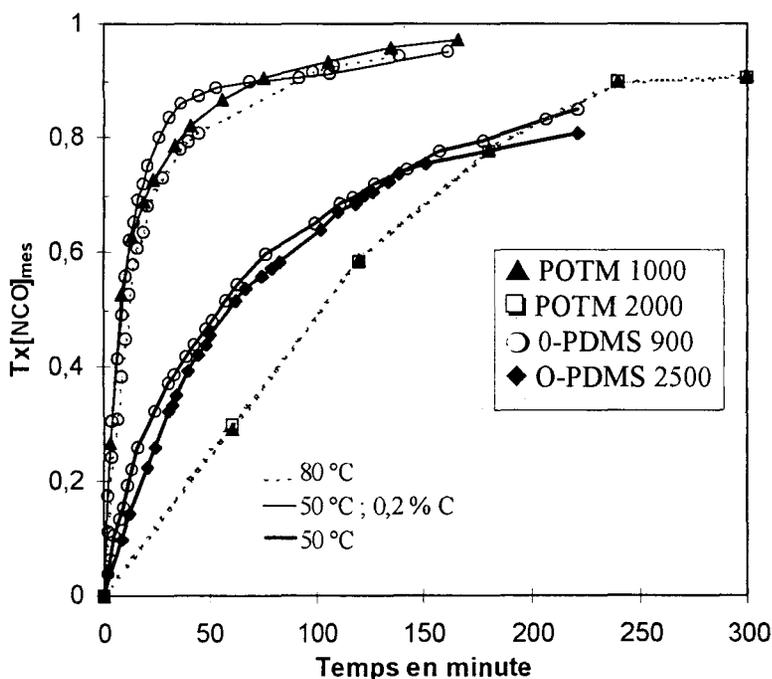


Figure n° 1.20 : Comparaison des courbes $T_x[NCO]_{mes} = f(t)$ des mélanges IPDI/POTM et IPDI/PDMS

observons en effet une superposition des courbes des mélanges IPDI/POTM 1000 et 2000 à 80 °C ainsi que celle des mélanges IPDI/PDMS 900 et 2500 à 50 °C.

Le PDMS est plus réactif que le POTM : la différence est très nette à 80 °C. Par contre à 50 °C avec 0,2 % de catalyseur, on peut considérer que les 2 macrodiols ont des réactivités comparables vis à vis de l'IPDI.

Cela permet d'envisager des formulations où ils seraient introduits en même temps pour permettre une distribution statistique des 2 réactifs au sein des

chaînes macromoléculaires. Il est intéressant de constater pour le PDMS 900 que l'abaissement de la température de 80 °C à 50 °C peut être compensé par l'ajout de 0,2 % catalyseur. Les courbes $Tx[NCO]_{mes}=f(t)$ sont en effet relativement proches.

➤ **b) avec le MDI**

Nous nous sommes dans un premier temps intéressés aux conséquences sur l'évolution cinétique selon l'utilisation du MDI pur ou modifié pour la formulation du mélange. Les courbes $Tx[NCO]=f(t)$ sont représentées sur la *Figure n° I.21* pour une température de réaction de 50 °C. Nous pouvons observer la plus grande réactivité du MDI modifié par rapport à celle du MDI pur et surtout une influence certaine de la masse moléculaire moyenne en nombre \overline{M}_n du diol sur le degré d'avancement de la fonction NCO. Nous constatons effectivement une cinétique plus lente du mélange MDI modifié/POTM 2000 comparativement à celui synthétisé avec le POTM 1000. Si l'hypothèse de l'équiréactivité des 2 NCO du MDI est acceptable, nous ne sommes par contre plus autorisés à avancer l'hypothèse de l'invariance de la réactivité des NCO selon la longueur des chaînes auxquelles ils sont rattachés. La situation est donc inversée par rapport au cas de l'IPDI. Soulignons malgré tout que le MDI modifié contient une proportion faible mais existante de molécules trifonctionnelles (trimère) susceptibles de perturber le rapport K_1/K_{sub} au même titre que la différence de réactivité des 2 NCO de l'IPDI.

MDI mod/POTM 2000	MDI mod/POTM 1000	MDI pur/POTM 1000
$K_1 = 25.10^{-3} \text{ min}^{-1}$	$K_1 = 62.10^{-3} \text{ min}^{-1}$	$K_1 = 62.10^{-3} \text{ min}^{-1}$
$K_{sub} = 10.10^{-3} \text{ min}^{-1}$	$K_{sub} = 28.10^{-3} \text{ min}^{-1}$	$K_{sub} = 22.10^{-3} \text{ min}^{-1}$
$K_u = 3$	$K_u = 1,5$	$K_u = 0$
$K_1/K_{sub}=2,5$	$K_1/K_{sub}=2,2$	$K_1/K_{sub}=2,8$
Erreur = $1.10^{-3} *$	Erreur = $4.10^{-3} *$	Erreur = $49.10^{-3} *$

Tableau n° I.10 : Constantes de vitesse recherchées sur des mélanges de type MDI pur ou modifié POTM synthétisés à 50 °C (Erreur donnée sur 23 points)*

Le *Tableau n° I.10* dresse le résultat des constantes de vitesse optimales recherchées sur X.Math de Matrix. L'autocatalyse par l'uréthane est considérée comme nulle avec le MDI pur. Précisons cependant que l'erreur est très importante et peut nous laisser sceptiques quant à la validation du modèle cinétique. Cela peut être lié au choix de la température insuffisante ($T_c = 50 \text{ °C}$) et au ralentissement de la cinétique dû à l'état plus ou moins liquide du diisocyanate. Sa température de fusion s'élève effectivement à environ 43 °C. Cela expliquerait aussi la plus faible valeur du taux de conversion final avec le MDI pur.

Les rapport K_1/K_{sub} sont du même ordre de grandeur pour les 3 mélanges. Les NCO sont environ 2,5 fois moins réactifs après que la première fonction NCO a réagi avec l'alcool.

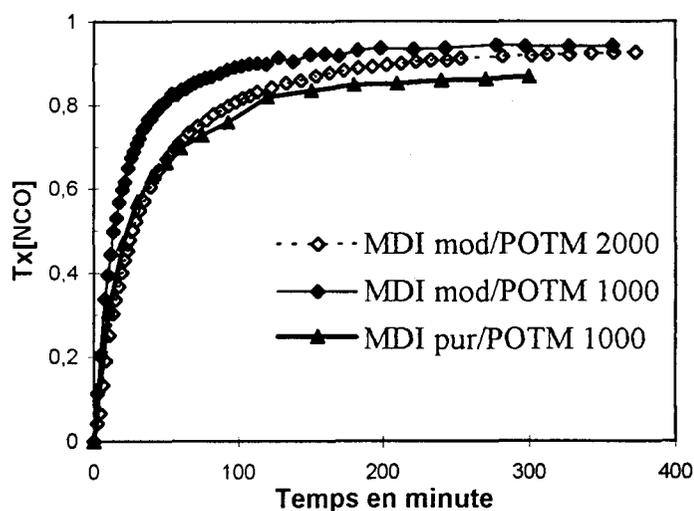


Figure n° I.21 : Courbes expérimentales de $T_x[NCO]=f(t)$ des mélanges MDI pur ou modifié/POTM à 50 °C

Le MDI pur étant d'usage peu commode, nous nous sommes proposés de réaliser des essais à partir du MDI modifié. Nous l'avons alors mélangé au POTM 1000 ou 2000 à différentes températures avec 0,2 % de catalyseur. Les temps de réaction sont considérablement réduits : le $T_x[NCO]$ s'élève à 0,8 en moins de 10 minutes.

Le *Tableau n° I.11* récapitule les constantes de vitesse optimales déterminées à partir du logiciel Matrix. Pour les 2 macrodiols, le rapport K_1/K_{sub} diminue avec l'augmentation de la température et corroborent les résultats

obtenus avec l'IPDI. A température égale, il est plus important avec le POTM 2000. Cela tend à prouver que la masse molaire des oligomères a une influence sur la réactivité des NCO du diisocyanate monosubstitué. L'encombrement lié à l'entrelacement des chaînes les rend vraisemblablement moins réactifs.

MDI modifié/	$T_c = 30\text{ °C}$	$T_c = 40\text{ °C}$	$T_c = 50\text{ °C}$
POTM 1000	$K_1 = 0,36\text{ min}^{-1}$ $K_{sub} = 0,09\text{ min}^{-1}$ $K_u = 1,8$ $K_1/K_{sub} = 4$	$K_1 = 0,15\text{ min}^{-1}$ $K_{sub} = 0,07\text{ min}^{-1}$ $K_u = 5,5$ $K_1/K_{sub} = 2,1$	$K_1 = 0,11\text{ min}^{-1}$ $K_{sub} = 0,07\text{ min}^{-1}$ $K_u = 13$ $K_1/K_{sub} = 1,6$
POTM 2000	$K_1 = 0,64\text{ min}^{-1}$ $K_{sub} = 0,12\text{ min}^{-1}$ $K_u = 0$ $K_1/K_{sub} = 5,3$	$K_1 = 0,078\text{ min}^{-1}$ $K_{sub} = 0,021\text{ min}^{-1}$ $K_u = 29$ $K_1/K_{sub} = 3,7$	$K_1 = 0,13\text{ min}^{-1}$ $K_{sub} = 0,06\text{ min}^{-1}$ $K_u = 14$ $K_1/K_{sub} = 2$

Tableau n° I.11 : Résultats des constantes de vitesse obtenues sur des mélanges formulés à partir de MDI modifié/POTM 1000 ou 2000 à différentes T_c avec 0,2 % de SnDBDL

Pour ce qui est de l'autocatalyse par l'uréthane, elle augmente selon l'élévation de la température de façon quasi linéaire avec le POTM 1000. Les valeurs de K_u sont plus aléatoires avec le POTM 2000 et confirment l'inadéquation du modèle cinétique due à la négligence de l'influence de la masse molaire.

I-6 CONCLUSION DE LA PREMIERE PARTIE

Cette première partie concerne l'étude cinétique des réactions de polycondensation isocyanate-alcool. La synthèse est réalisée en masse soit dans un réacteur (prélèvements à intervalles de temps réguliers) ou bien entre 2 pastilles KBr (utilisation de la cellule chauffante). Les modèles cinétiques proposés sont résolus grâce à la puissance de calcul numérique du logiciel X-Math de Matrix. Cet outil mathématique permet de résoudre des systèmes d'équations différentielles complexes comportant jusqu'à 4 constantes de vitesse de réaction et surtout un nombre élevé d'entités chimiques. Notre étude porte effectivement sur des systèmes réactifs de type diisocyanate-macrodiol, alors que les travaux décrits dans la littérature s'orientent plutôt vers la formation de monouréthane et diuréthane par utilisation d'un monoalcool. Nous différencions nos diverses espèces par leurs groupes chimiques en bout de chaîne. Aussi sommes nous capables de prédire leur évolution au cours du temps ; la validation de la théorie n'est pas toujours possible puisque la méthode analytique ne donne pas accès à toutes les valeurs expérimentales. L'une des hypothèses simplificatrices importantes dans notre schéma réactionnel consiste à négliger l'influence de la longueur des chaînes auxquelles sont attachés les groupes réactifs. Celle-ci repose sur l'observation des courbes cinétiques.

Dans le cas des synthèses réalisées dans un réacteur, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à différencier la réactivité des deux groupes NCO de la molécule d'IPDI : celle-ci est liée à l'asymétrie de la molécule. Nous montrons que seul le suivi cinétique effectué par RMN du ^{13}C aboutit à des résultats fiables ; l'avantage est de pouvoir évaluer séparément l'apparition des groupes uréthane issus des fonctions NCO primaire et secondaire. Le rapport de réactivité $k_{\text{sec}}/k_{\text{prim}}$ dépend étroitement des conditions expérimentales. Aussi ne sommes nous pas surpris de constater un écart moins important entre la réactivité des 2 NCO avec l'augmentation de la température : nous avons calculé, sur des mélanges IPDI/POTM réalisés en masse, des rapports d'environ 7 à 80 °C et de 2,5 à 110 °C. Parallèlement on quantifie l'effet de substitution : il s'avère que la seconde fonction NCO de l'IPDI monosubstitué est moins réactive que la molécule initiale, mais pareillement au cas des 2 NCO, cette différence s'atténue avec l'élévation de température. La tendance s'inverse quant au phénomène d'autocatalyse par l'uréthane : il semblerait que l'augmentation du degré d'agitation des molécules facilite la formation des liaisons hydrogène entre les groupes uréthane et les NCO, et indirectement l'attaque nucléophile des OH. Notre modèle cinétique est validé par la correspondance des courbes théoriques et expérimentales. Néanmoins cette condition s'avère nécessaire mais non suffisante.

L'analyse des suivis cinétiques par IR et SEC réduit le nombre de données expérimentales : ces techniques d'investigation renseignent respectivement sur la disparition de la fonction NCO totale ou sur celle de l'IPDI mais ne donnent aucune information sur l'évolution des 2 NCO pris séparément. Elles font l'objet d'un deuxième schéma cinétique, où le nombre d'équations différentielles et de constantes de réaction est plus limité. Nous nous sommes dans ce cas contentés d'évaluer la

constante de vitesse de réaction principale intégrant la réactivité des 2 NCO de l'IPDI, et celles relatives à l'effet de substitution et à l'autocatalyse par l'uréthane. Il nous a fallu admettre que la superposition parfaite des courbes mesurée et calculée du taux de transformation de la fonction NCO n'est pas garante d'un résultat satisfaisant, puisqu'en parallèle les valeurs de k peuvent générer une évolution théorique des autres entités éloignée de la réalité. Cela s'est confirmé par confrontation des suivis cinétiques menés simultanément par IR et SEC. Le calcul des constantes avec le suivi de l'IPDI seul, entraîne notamment une déviation importante entre les degrés de conversion calculé et mesuré de la fonction isocyanate.

Dans le cas des expériences menées avec la cellule chauffante, on évalue l'influence de l'ajout du catalyseur. Celui-ci réduit considérablement les temps de réaction. On montre qu'à 0,5 % en poids, l'écart de réactivité entre les 2 NCO de l'IPDI mais également l'effet de substitution sont plus modérés.

D'après les courbes cinétiques, l'incorporation du PDMS dans une formulation PU nécessite un choix judicieux des paramètres de synthèse (température, catalyseur) si l'on souhaite obtenir une distribution statistique des chaînes par rapport au macrodiol. A masse molaire égale, le PDMS est généralement plus réactif que le POTM.

Enfin quelques suivis ont été réalisés avec un MDI modifié assurément plus réactif que l'IPDI et où l'influence de la masse molaire du macrodiol apparaît cette fois non négligeable.



CHAPITRE II :

Synthèse-Morphologie-Characterisation des polyuréthanes

II-1 INTRODUCTION

On caractérise principalement les polyuréthanes par leurs propriétés thermiques et mécaniques. Or celles-ci dépendent étroitement de la morphologie de ces matériaux, elle-même fortement influencée par la méthode de synthèse ainsi que par leur passé thermique. Dans la mesure où ces matériaux sont rarement mis en œuvre dans les mêmes conditions, la comparaison des études menées sur les PU n'est pas une tâche aisée. Une étude bibliographique minutieuse donnera toutefois un aperçu des liens déjà établis entre la formulation, la morphologie et les propriétés des PU synthétisés. Elle permettra ainsi de mieux appréhender le comportement de nos PU lors des tests de caractérisation et de justifier le choix de nos conditions expérimentales en vue de leur utilisation ultérieure en enduction ou contre-collage textiles.

La complexité de la morphologie des PU est inhérente à leur caractère microhétérophasé : ces matériaux présentent en effet 2 phases, l'une souple et l'autre rigide. Nous verrons que différents paramètres peuvent intervenir sur le degré de séparation de phase. Dans la continuité du chapitre précédent, nous avons choisi de travailler avec l'IPDI. La littérature décrit essentiellement les résultats obtenus avec le MDI ; ce diisocyanate est présent dans la majorité des formulations industrielles. Il est intéressant de vérifier en quoi la nature du diisocyanate peut modifier la structure du PU.

On reproche très souvent à l'IPDI son manque de réactivité ; celui-ci sera compensé par l'utilisation du catalyseur SnDBDL, dont nous avons déjà contrôlé l'efficacité. Il nous reste toutefois à vérifier quelles modifications il peut éventuellement apporter sur les propriétés des PU. Nous évaluerons également l'effet de l'incorporation de PDMS dans les formulations en faible quantité (2 %), le but ultime étant de rendre imperméable à l'eau les futures enductions PU sur tissus.

Les méthodes de caractérisation mises à notre disposition sont : l'analyse microcalorimétrique à balayage (DSC), la SEC, l'analyse thermomécanique dynamique (DMTA) et l'analyse mécanique en mode statique (traction uniaxiale).

II-2 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

II-2.1 Généralités sur la formulation des polyuréthanes

[II.1]

II-2.1.1 Méthodes de synthèse

Du point de vue topologique, nombre de polyuréthanes, du moins ceux que nous synthétisons, se présentent sous forme d'élastomères segmentés, ou copolymères séquencés linéaires de type (A-B)_n. Ils sont constitués en fait d'une alternance de séquences souples (SS), et de séquences rigides (SR). Les premières sont constituées par un oligomère α,ω -dihydroxylé, de type polyéther ou polyester, de masse moléculaire moyenne en nombre \overline{M}_n comprise entre 500 et 5000 g.mol⁻¹. Quant aux SR, elles proviennent de la réaction entre un diisocyanate et un allongeur de chaîne, ce dernier étant selon les cas un diol ou une diamine de petite masse. Le *Tableau n° II.1* regroupe les réactifs les plus couramment utilisés et parmi eux, ceux retenus pour nos travaux.

> a) Synthèse en une étape ou "one-shot"

Ce procédé consiste à mélanger en une seule fois les trois composants [II.2]. L'industrie adoptera préférentiellement cette synthèse en une seule étape pour des raisons évidentes d'économie et de productivité. Cette méthode a toutefois l'inconvénient de conduire à une importante dispersité de la longueur des chaînes [II.3] du fait de la différence de réactivité entre le macrodiol et l'allongeur de chaîne et entre les deux fonctions isocyanate.

> b) Synthèse en deux étapes [II.4]

Dans une synthèse en deux étapes, PEEBLES [II.5-6] a démontré d'un point de vue théorique l'obtention d'une distribution plus resserrée de la longueur des segments rigides. Cette distribution est également influencée par la stoechiométrie initiale du système lors de la première étape puisqu'elle jouera sur le nombre de moles de diisocyanate résiduel. Nous retiendrons cette méthode de synthèse pour notre étude ; nous sommes donc amenés à la développer plus largement.

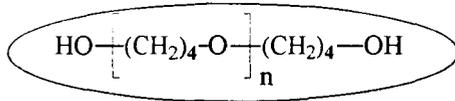
x 1^{ère} étape : Synthèse du prépolymère

Comme son nom l'indique, la première étape dans l'élaboration du PU consiste à synthétiser un prépolymère. Il est issu de la réaction de polycondensation entre un macrodiol et un diisocyanate.

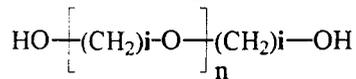
Macrodiols

✓ Polyéthers α,ω -dihydroxylés

- ❖ **POTM *** (PolyOxyTétraMéthylène glycol)

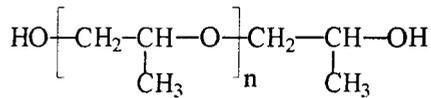


De façon générale



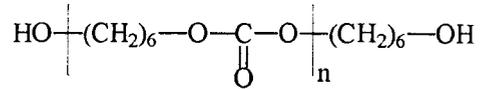
- ❖ $i=2$ POE (PolyOxyEthylène glycol)
- ❖ $i=6$ POHM (PolyOxyHéxaMéthylène glycol)
- ❖ $i=8$ POOM (PolyOxyOctaMéthylène glycol)
- ❖ $i=10$ PODM (PolyOxyDécaMéthylène glycol)

- ❖ **POP** (PolyOxyPropylène glycol)

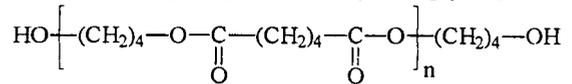


✓ Polyesters α,ω -dihydroxylés

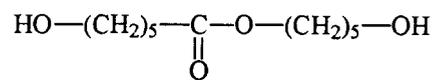
- ❖ **PHC** (PolyCarbonate d'Hexaméthylène glycol)



- ❖ **PAB** (PolyAdipate de Butylène glycol)

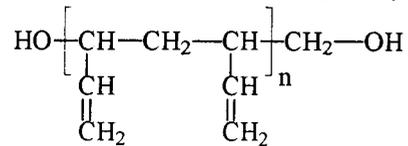


- ❖ **PCL** (PolyCaproLactone α,ω -diol)



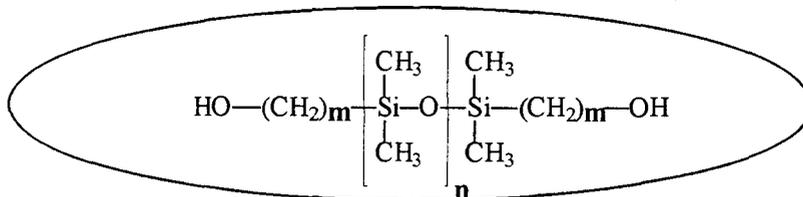
Polydiène α,ω -dihydroxylés

- ❖ **PBD** (PolyButadiène α,ω -Dihydroxylé)



✓ PDMS (PolyDiMéthyl Siloxanes α,ω -dihydroxylés)

- ❖ **O-PDMS*** (α,ω -hydroxy Organofonctionnel PolyDiMéthyl Siloxane)



- ❖ **C-PDMS*** (Copolymère α,ω -hydroxy fonctionnel Caprolactone PolyDiMéthyl Siloxane)

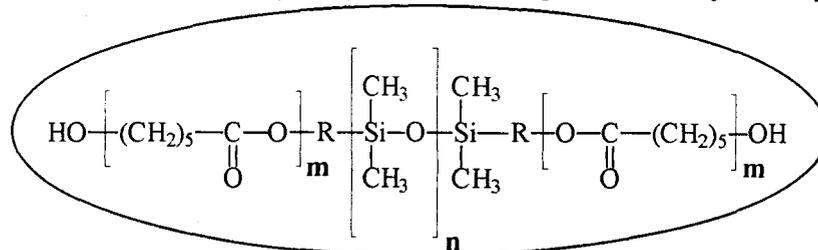
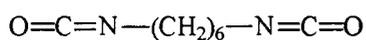


Tableau n° II.1 : Réactifs usuels utilisés pour la synthèse des PU
(* choisis dans notre étude)

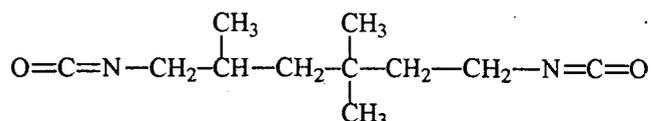
Diisocyanates

✓ Diisocyanates aliphatiques

❖ **HMDI** (HexaMéthylène DiIsocyanate)

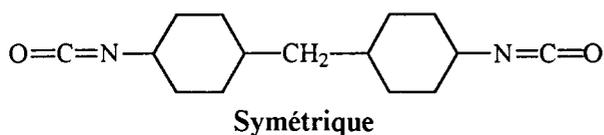


❖ **TMHDI** (TriMéthyl Hexaméthylène DiIsocyanate)

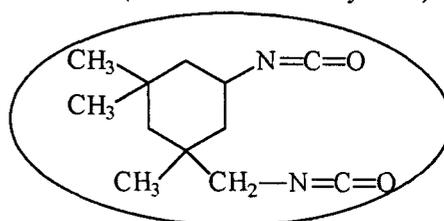


Cycloaliphatiques

❖ **H₁₂MDI** (Diisocyanato 4,4'-dicyclohexyl méthane)



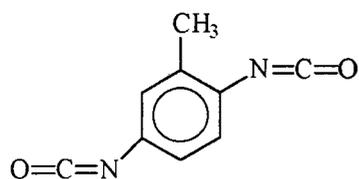
❖ **IPDI*** (IsoPhorone DiIsocyanate)



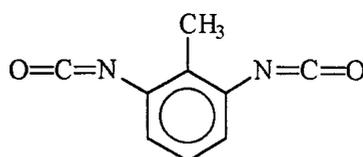
Asymétrique

✓ Diisocyanates aromatiques

❖ **TDI** (2,4 et 2,6-Toluène DiIsocyanate)

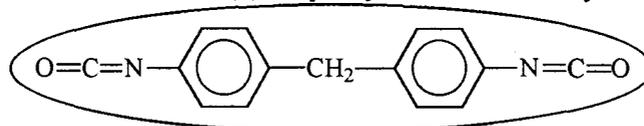


80 % 2,4 (asymétrique)

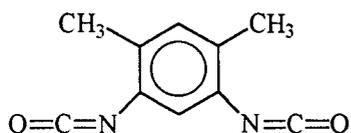


20 % 2,6 (symétrique)

❖ **MDI*** (4,4'-diphényl Méthane DiIsocyanate)



❖ **XDI** (m-Xylène DiIsocyanate)



❖ **TMXDI** (TétraMéthylène Xylène DiIsocyanate)

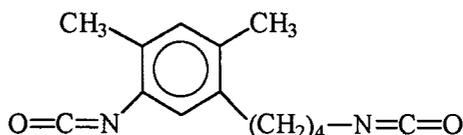


Tableau n° II.1 (suite) : Réactifs usuels... (* choisis dans notre étude)

Allongeurs de chaîne

✓ Diols

❖ **BD*** (1,4-Butane Diol)



❖ **HD** (1,6-Hexane Diol)

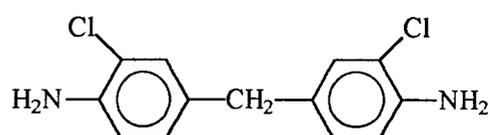


✓ Diamines

❖ **ED** (Ethylène Diamine)

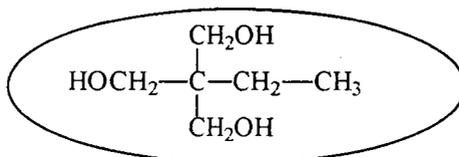


❖ **MBOCA** (4,4'-Méthylène-Bis-OrthoChloroAniline)



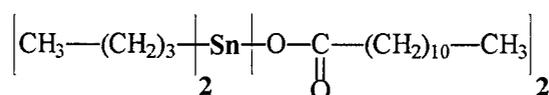
Durcisseur

❖ **TMP*** (TriMéthylol Propane) ou (2-Ethyl hydroxy 2-méthyl 1,3-propanediol)



Catalyseurs

❖ **SnDBDL*** (DiLaurate de DiButylétain)



❖ **DABCO*** (DiAzaBicyclo(2,2,2)-Octane)

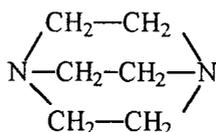
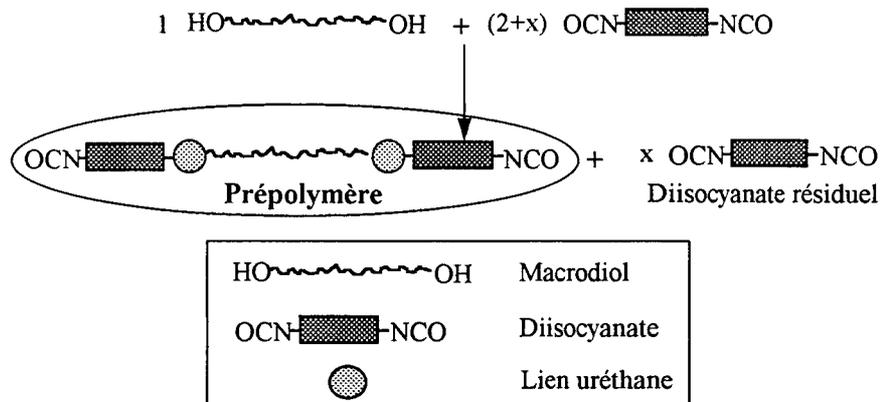


Tableau n° II.1 (suite) : Réactifs usuels... (* choisis dans notre étude)

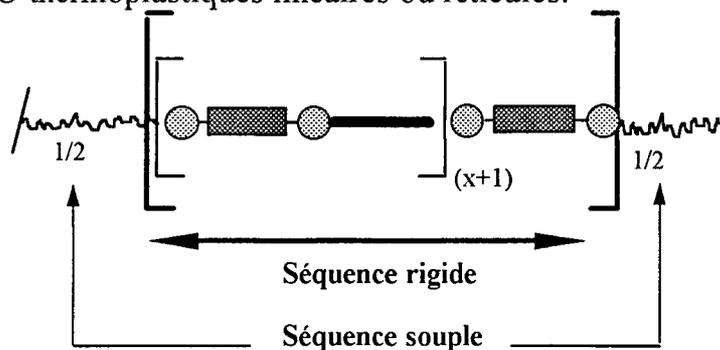
Faisons réagir 1 mole de l'oligomère α,ω -diol avec $(2+x)$ moles de diisocyanate :



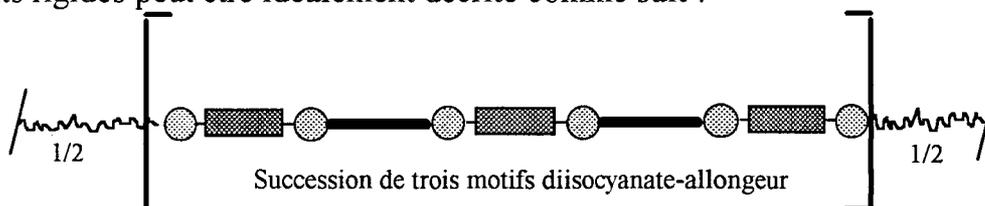
x 2^{ème} étape : Ajout de l'allongeur de chaîne

Pour respecter la stoechiométrie du système, on ajoute au prépolymère $(x+1)$ moles d'un allongeur de chaîne de type diol : HO---OH

Cette deuxième étape assure la croissance des macromolécules par pontage avec les molécules d'allongeur de chaîne. L'utilisation d'un triol auquel on réservera l'appellation de durcisseur entraîne la formation d'un réseau. Mais par abus de langage on emploie parfois indifféremment les deux termes durcisseur ou allongeur de chaîne, qu'il s'agisse de PU thermoplastiques linéaires ou réticulés.



Dans le cas d'une formulation dont les proportions molaires respectives en macrodiol/diisocyanate/allongeur sont fixées à $1/3/2$, la longueur théorique des segments rigides peut être idéalement décrite comme suit :



Toutefois il faut tenir compte de la nature statistique de la polycondensation, qui intervient dans la formation des polyuréthanes. Il s'ensuit une distribution plus ou moins large des séquences rigides (SR). A partir des travaux effectués par DOBROWSKI et coll. [II.7], on constate qu'une augmentation de la proportion de (SR) entraîne une diminution de la quantité de segments rigides courts en faveur des plus longs et aussi une polydispersité plus importante. L'étude est réalisée par SEC,

après aminolyse de la fonction ester. Les fonctions uréthane restant intactes, on isole ainsi les séquences rigides [II.8].

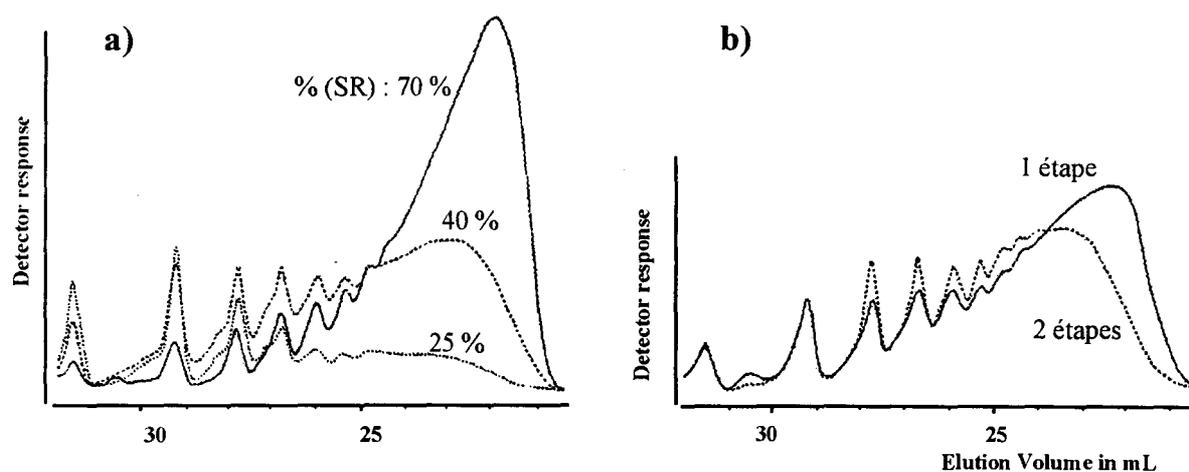


Figure n° II.1 : Chromatogrammes de PU à base de PEA/MDI/BD d'après [IV.7]

a) Effet du taux de (SR) pour \overline{M}_n (PEA)=2000 g.mol⁻¹

(— : 70 %), (---- : 40 %), (..... : 25 %)

b) Effet de la méthode de polycondensation à 50 % en poids de (SR)

(— : une étape), (---- : deux étapes)

On remarque également qu'une synthèse en deux étapes comparée à celle en une étape conduit à un nombre de (SR) courtes plus élevé et à une distribution plus étroite. Par ailleurs une augmentation de leur proportion peut faire chuter la masse moléculaire moyenne en nombre \overline{M}_n du polymère final [II.9]. Ces constatations sont effectuées à partir de la Figure n° II.1.

➤ c) Technique quasi-prépolymère

On peut rapprocher cette méthode de la voie de synthèse en deux étapes. Elle en diffère par le fait que la totalité du polyol n'est pas introduite lors de la première étape. On combine alors le reste à l'allongeur de chaîne. L'avantage est de pouvoir diminuer la viscosité du prépolymère et de faciliter les conditions de mise en œuvre. On pourra ainsi diminuer la température d'utilisation et réaliser des gains en énergie. Cette technique offre également une gamme plus importante des duretés obtenues sur le produit final, notamment avec une machine à plusieurs composants qui permettrait de régler à volonté les rapports de mélange entre le quasi-prépolymère le polyol et l'allongeur.

➤ Quelle que soit la méthode de synthèse choisie en respectant la stoechiométrie du système, le choix des réactifs et la versatilité des formulations rendue possible par la variation des proportions molaires des trois composants laissent entrevoir une large étendue des propriétés des matériaux obtenus.

II-2.1.2 Les conditions de synthèse

✓ Il est important également de spécifier les conditions de synthèse. La synthèse **en solution** a fait l'objet de nombreuses études et est largement décrite dans la littérature (à titre d'exemple : [II.10]). Elle nécessite l'évaporation des solvants avec tous les inconvénients qui peuvent en découler : consommation d'énergie, perte de productivité, problèmes liés à leur toxicologie, à leur flammabilité, aux normes de sécurité et d'une façon générale aux recommandations, de plus en plus sévères, en matière d'environnement. Des solutions sont envisagées pour réduire la teneur en composants organiques volatils (COV) par l'usage de solvants plus efficaces tels que ceux à base d'oxazolidine [II.11].

✓ On rencontre aussi des synthèses **en dispersion** [II.12-13] ou en émulsion lorsque l'hydrophilie du macrodiol est moins marquée [II.14]. Cette méthode nécessite également une étape ultérieure pour l'élimination d'eau et aussi une bonne maîtrise de la mise en dispersion ; d'où la naissance de PU ionomères contenant sur leur chaîne carbonée des groupements pendants acides ou aminés, qui par neutralisation ou quaternisation conduisent à la formation de sels et à une dispersion stable [II.15]. Par ailleurs la masse molaire moyenne du polymère obtenu par une telle synthèse s'avère souvent faible. L'addition d'agents de réticulation avant leur application pallie à cet inconvénient et leur confère une meilleure résistance à l'eau et aux solvants [II.16].

✓ Enfin une troisième méthode consiste à synthétiser le polymère **en masse** [II.17-18]. Elle est moins utilisée pour des raisons de mise en œuvre plus délicate notamment en terme de viscosité mais elle présente l'avantage propre aux réactions de polycondensation des PU, c'est à dire celui de ne générer aucun produit secondaire.

Nous avons opté pour cette technique de synthèse dans nos travaux.

Il convient aussi de préciser d'autres paramètres de mise en œuvre : l'échantillon peut être moulé par compression ou en solution, la pression appliquée pouvant varier de même que l'épaisseur du film conditionnée par la forme du moule [II.19]. La température et le temps de cuisson, le choix ou non d'un catalyseur peuvent aussi jouer sur la morphologie des PU synthétisés.

Le choix d'une température trop élevée, bien qu'elle ait l'avantage d'accélérer la réaction de formation des PU, diminue de façon sensible leur masse

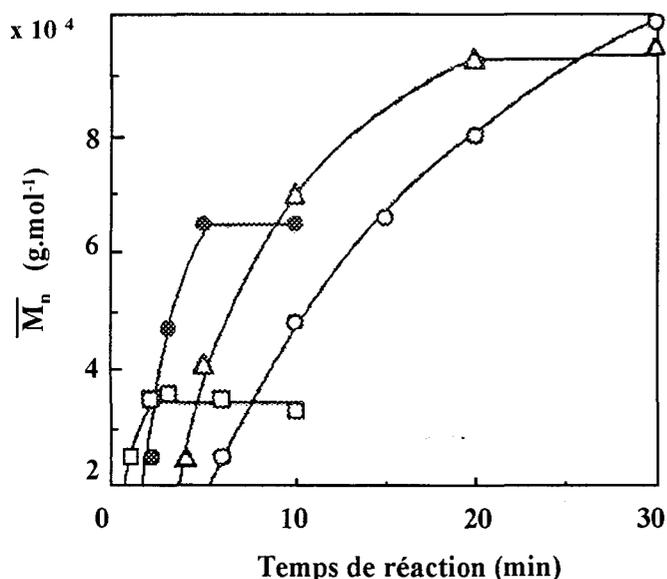
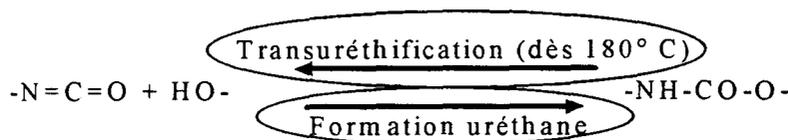


Figure n° II.2 : Evolution de la \bar{M}_n d'un PU en cours de polycondensation selon le choix de la température de réaction [II.17]

○ : 180 °C, △ : 200 °C, ● : 220 °C, □ : 240 °C

moléculaire [II.17] (Figure n° II.2). Cette tendance s'explique par la réaction de

transuréthification, qui correspond à la réversibilité de la formation des groupements uréthane et s'oppose à la croissance des chaînes. Elle se manifeste à partir de 180° C [II.20].



Mais avant de comparer les différentes méthodes entre elles et leur influence sur le comportement des matériaux obtenus, il convient de s'attarder plus amplement sur la structure au sein des PU et plus particulièrement sur l'organisation entre les séquences souples (SS) et rigides (SR).

II-2.2 Relation structure - propriétés des polyuréthanes : microséparation de phase

II-2.2.1 Mise en évidence du caractère microhétérophasé des PU

Dès l'ajout de l'allongeur de chaîne, un phénomène de **macroséparation de phase** se produit. Il est à relier à la miscibilité partielle des composants. Celle-ci est particulièrement marquée dans le cas de l'utilisation de macrodiols apolaires tel que le polybutadiène α,ω dihydroxylé [II.21]. Son inaptitude à développer le long de sa chaîne carbonée des liaisons hydrogène avec les SR provoque une dispersion en gouttelettes du butanediol lorsqu'il est ajouté au prépolymère [II.22]. Une forte agitation empêchera leur coalescence. Visuellement cela se manifeste par l'apparition d'un trouble immédiat au niveau de la qualité du mélange, alors que le prépolymère présente très souvent un aspect homogène et transparent [II.23].

A l'échelle microscopique s'ajoute l'**incompatibilité thermodynamique** entre les séquences souples (SS) et rigides (SR) [II.24]. Il en résulte un caractère microhétérophasé des PU. Les (SR) ont alors la possibilité de s'associer en nodules et créent de ce fait une **réticulation physique** au sein de la matrice souple. Or les (SS) ont la particularité de se trouver, à l'ambiante, largement au dessus de leur zone de transition vitreuse, la T_g de l'oligomère pur étant généralement comprise entre -90° C et -60° C. On trouve là l'explication de l'excellent caractère élastomérique des PU.

Cette réticulation physique est renforcée par la formation de **liaisons hydrogène** largement mise en évidence dans la littérature [II.25] notamment par infrarouge [II.26,27,28]. Elles s'effectuent grâce à la polarité des groupements uréthane et s'établissent entre les groupements donneurs de protons -NH- de la fonction uréthane et les groupements accepteurs des séquences souples ou rigides. Dans le premier cas il s'agira des groupements carbonyle (C=O) d'un macrodiol de type polyester ou des oxygène (-O-) reconnaissables à l'utilisation d'un polyétherdiol [II.29]. Dans le second cas les liaisons hydrogène s'établissent au sein des segments rigides entre groupements uréthane, les sites receveurs étant les groupements carbonyle (C=O) (*Figure n° II.3*).

La rupture de ces liaisons peut être mise en évidence avec l'élévation de la température [II.30-31]. On désigne alors les PU comme des élastomères thermoplastiques.

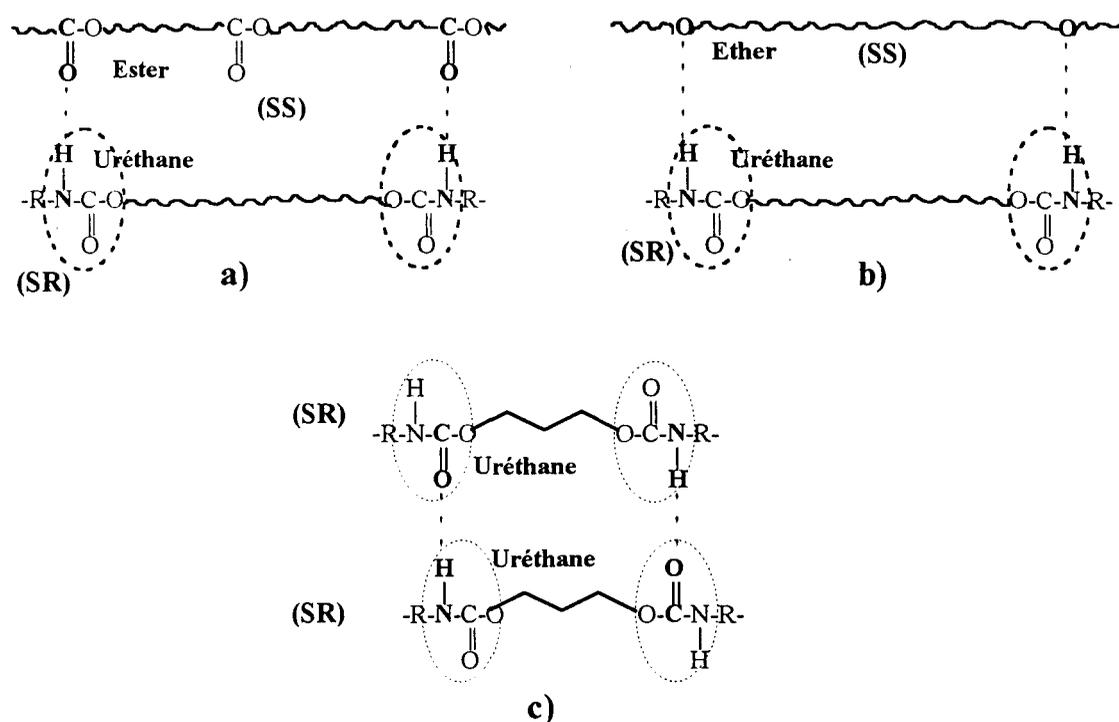


Figure n° II.3 : Description des liaisons hydrogène entre
 ♣ (SS) et (SR) a) ester-uréthane et b) éther-uréthane
 ♣ (SR) c) uréthane-uréthane [II.29]

Une réticulation chimique peut également avoir lieu lorsque l'isocyanate est introduit en excès, favorisant ainsi l'apparition de réactions secondaires (Chapitre I), mais aussi par utilisation d'un triol comme durcisseur [II.32], d'un isocyanate ou encore d'un polyester [II.33] ou polyéther diol dont la fonctionnalité moyenne en nombre \overline{F}_n est supérieure à 2. On utilise souvent un mélange de di- et triisocyanates à base de MDI [II.34] pour l'obtention d'un réseau : une composition type contiendrait environ 55 % de MDI, 25 % de TDI et le reste serait formé de différents isocyanates polymériques ($\overline{F}_n > 2$).

En terme de fonctionnalité moyenne \overline{F}_n du durcisseur de chaîne, les travaux de FEDDERLY [II.32] montrent que c'est sa valeur et non pas la façon de l'obtenir qui influence davantage les propriétés mécaniques des PU. Ainsi, que l'on parte directement du diol ou d'un mélange de di- et triol ayant une \overline{F}_n de 2, le comportement mécanique du polymère final sera comparable.

Ainsi l'association des (SR) en nodules donne lieu à une séparation de phase entre les (SS) et (SR) des PU séquencés linéaires, phénomène amplement discuté dans la littérature et illustré par la Figure n° II.4. Les domaines rigides constituent alors des zones de réticulation physique de petites tailles ; la difficulté première consiste à pouvoir les isoler et à en déterminer la structure. Dans une étude récente, RIBBE et EISENBACH [II.35] mettent en évidence, par microscopie électronique à éléments

séparés, le caractère microhétérophasé des PU et attribuent aux domaines rigides une forme cylindrique de 50 Å de hauteur et un diamètre de base de moitié, soit de 25 Å.

Des mesures de diffraction X aux grands (WAXD) et petits angles (SAXD) renseignent de façon plus précise sur la taille de ces domaines et d'un point de vue qualitatif sur l'existence et le degré d'ordre d'une organisation cristalline éventuelle au sein des (SR) [II.36]. Ces techniques d'investigation permettent aussi d'évaluer l'épaisseur interfaciale entre domaines souples et rigides [II.37].

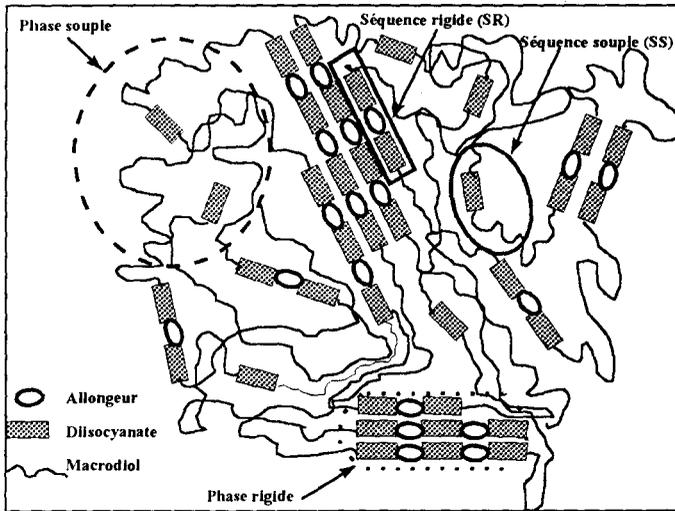


Figure n° II.4 : Représentation schématique de la microstructure d'un PU segmenté

Il ne faut pas perdre de vue en effet que la *Figure n° II.4* n'est qu'une représentation simplifiée et idéalisée de la structure des PU. Elle ne tient pas compte du fait que la séparation de phase est en réalité incomplète : d'où l'existence d'une zone interpénétrée, qualifiée d'interface, entre (SS) et (SR). Notons également la présence de séquences souples à l'intérieur des nodules rigides. De même une dispersion des (SR) isolées dans la phase souple n'est pas exclue. Les résultats en infrarouge évoqués ci-dessus en sont une preuve directe puisqu'ils mettent clairement en

évidence l'existence de liaisons hydrogène entre (SS) et (SR).

II-2.2.2 Evolution de l'état du système et de la séparation de phase

La morphologie des élastomères thermoplastiques PU est dépendante, comme nous l'avons déjà vu, de la compatibilité des réactifs de départ, de la méthode et des conditions de polymérisation, mais aussi :

- ⇒ de la nature chimique des trois composants
- ⇒ de la proportion molaire de chacun des constituants et de la masse molaire du macrodiol conditionnant ainsi la longueur et les proportions massiques des deux types de séquences souples et rigides.

Avant d'entrer plus dans les détails, il paraît utile de décrire l'état des phases souple et rigide. Chacune présente un caractère amorphe ou semi-cristallin. Il en découle quatre combinaisons possibles, qui nous renseignent sur la qualité de la séparation de phase.

Rappelons qu'à l'ambiante, la phase souple se situe au delà de sa température de transition vitreuse (T_g) alors que la phase rigide se trouve très souvent à l'état vitreux. La T_g des (SS) est généralement comprise entre environ -75°C et -25°C , alors que

celle des (SR) s'étale approximativement entre 75°C et 125° C. Ces mesures font référence à des essais en analyse calorimétrique différentielle (DSC).

➤ a) Discussion sur la phase souple

χ Nature de la chaîne souple

On distingue environ trois grandes familles de macrodiols :

- ✓ Les polyétherdiols
- ✓ Les polyesterdiols
- ✓ Ceux que l'on qualifiera de type apolaire tels que les polydiènes (polyisoprène, polybutadiène) ou polyalkyl (polyisobutylène) α,ω -dihydroxylés ou encore les PDMS (polydiméthyl siloxanes α,ω -dihydroxylés)

Contrairement aux deux premiers, les polyols de type apolaire sont incapables de développer des liaisons hydrogène avec les (SR). Ils induisent alors une plus grande ségrégation de phase. SPECKHARD [II.38] montre qu'avec un polyisobutylène (PIB) fonctionnalisé OH à ses extrémités de chaîne, le H₁₂MDI comparativement au MDI donne une plus grande séparation de phase. La raison invoquée provient de la structure très ordonnée du MDI qui exclut davantage de (SR) ; celles-ci se retrouvent alors dispersées dans la phase souple. Ce cas s'applique à l'utilisation d'un PIB dihydroxylé et non pas à celle de polyester- ou polyétherdiols (PU dits "traditionnels").

Le principal avantage des polyétherdiols comparés aux polyesterdiols est leur plus grande résistance à l'hydrolyse [II.39]. Des études de vieillissement à l'air et en milieu aqueux à 85° C ont été effectuées sur des PU soumis à un allongement fixe [II.40]. Elles révèlent une dégradation plus importante des liaisons -C-O-C- des groupements ester et parallèlement une diminution de la contrainte à la rupture σ_r très sensible pour les échantillons vieillis dans l'eau.

L'emploi de polyétherdiols permet d'obtenir une meilleure séparation de phase [II.36]. Cela est dû à des forces d'interaction plus faibles entre (SS) et (SR), la polarité des fonctions ester étant comparativement nettement plus importante. La T_g de la phase souple des polyesterdiols s'éloigne alors très largement de celle de l'oligomère pur et se situe parfois au dessus de l'ambiante. Ils présentent davantage un caractère thermoplastique, alors que les polyols à base de polyéther apporteront au PU un comportement élastomérique et une plus grande élasticité à l'ambiante.

La flexibilité des liaisons éther peut laisser supposer l'obtention d'un pouvoir amortissant plus important en analyse thermomécanique dynamique.

χ Influence de la longueur de chaîne du polyol et du pourcentage en poids de (SS)

✶ Sur la cristallisation de la phase souple

L'organisation cristalline des (SS) dépendra de leur longueur, c'est à dire de la masse molaire du macrodiol utilisé. Plus elle sera importante, plus elle favorisera la cristallisation de la phase souple.

Lorsqu'elle n'excède pas 1000 g.mol^{-1} , les segments souples s'organisent difficilement [II.41] (Figure n° II.5), à moins de diminuer la proportion en poids de segments rigides : ils introduisent en effet des noeuds de réticulation physiques et éventuellement chimiques et ont d'autant plus d'influence sur les segments souples que ceux-ci possèdent de courtes chaînes. Leur mobilité se trouve alors réduite et rend impossible tout arrangement cristallin.

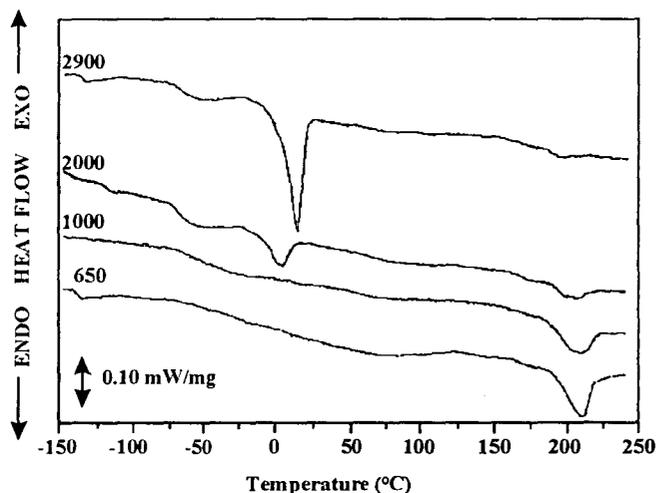


Figure n° II.5 : Courbes DSC de PU de type POTM TDI/MBOCA avec des POTM de \overline{M}_n variable ($650, 1000, 2000$ et 2900 g.mol^{-1}) [II.41]

Toutefois précisons qu'une \overline{M}_n élevée n'apparaît pas comme une condition suffisante pour garantir une cristallisation de la phase souple. A titre d'exemple, comparons deux types de formulation [II.42] : l'une à base de MDI et l'autre de H_{12}MDI , molécule équivalente possédant des noyaux phényl hydrogénés. La phase souple est constituée, quant à elle, d'un polycaprolactone α, ω -dihydroxylé (PCL) de \overline{M}_n 4545 g.mol^{-1} . Les auteurs de l'article n'observent en DSC, aucune fusion propre à un possible degré d'organisation des domaines souples avec le H_{12}MDI , contrairement au cas du MDI.

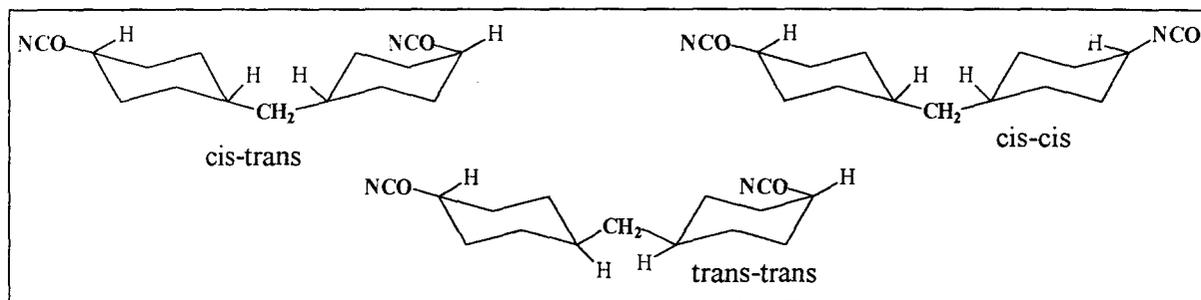
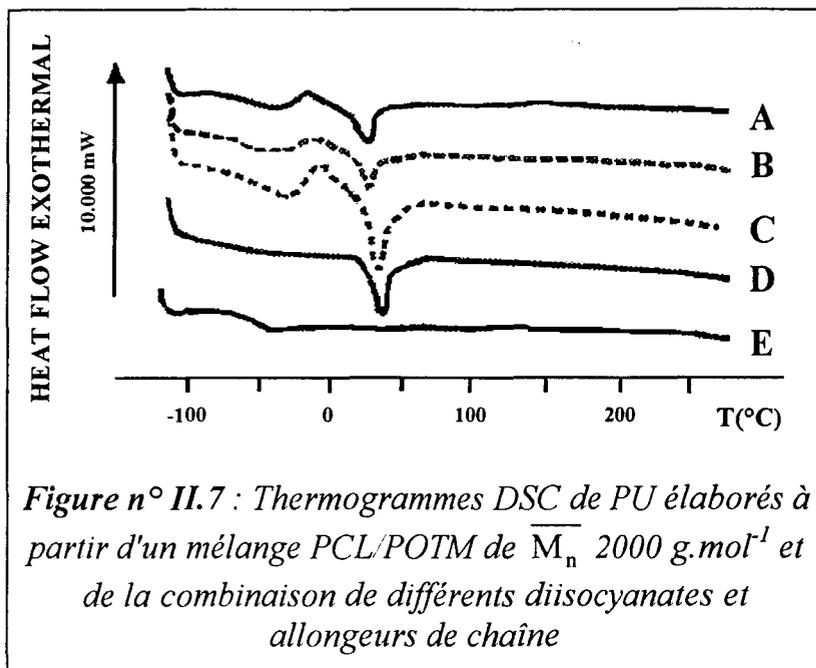


Figure n° II.6 : Représentation des différents isomères de configuration du H_{12}MDI

L'explication donnée provient de la qualité de la séparation de phase. Plus elle est importante, plus elle réduit l'influence des domaines rigides sur les domaines souples et permet la cristallisation des (SS). Or les séquences rigides formées de MDI et de butanediol donnent lieu à la répétition d'une structure régulière parfaitement orientée avec un haut degré de cristallinité. Cette organisation a amplement été discutée dans la littérature et notamment par BONART [II.43]. Le mélange des différentes configurations occasionnées par la structure chimique du H_{12}MDI (Figure n° II.6) inhibe quant à lui, même si il ne la rend pas impossible, la cristallisation des segments rigides. Seule la configuration trans-trans est favorable à l'arrangement entre chaînes rigides. Ainsi dans le cas du MDI, l'aptitude certaine des (SR) à cristalliser

augmentera le degré de séparation de phase entre (SS) et (SR) ; elle rendra également possible la cristallisation des (SS) dans la mesure où le macrodiol utilisé possède une chaîne suffisamment longue. Ce comportement s'applique à un PU "traditionnel". Par contre avec un PU synthétisé avec un PIB, c'est le H₁₂MDI qui entraîne la plus grande ségrégation de phase ; on obtient alors le résultat inverse de la citation faite ci-dessus [II.38].



MALINCONICO et coll. [II.44] font une constatation similaire avec l'emploi combiné d'un diisocyanate et allongeur de chaîne pour lesquels les différentes configurations trans-trans, cis-cis et cis-trans coexistent. Le polyol choisi étant un mélange de PCL et de POTM, tous deux de \overline{M}_n 2000 g.mol⁻¹, le polymère n'en demeure pas moins 100 % amorphe (cas E de la Figure n° II.7).

L'utilisation de l'IPDI et de l'isophorone diamine comme allongeur permet au contraire un arrangement possible de la phase souple et laisse apparaître une endotherme de fusion à 19,3° C en DSC. Elle est d'ailleurs précédée d'une légère exotherme de cristallisation (cas B).

En outre la cristallisation de la phase souple avec un POTM de \overline{M}_n 1000 g.mol⁻¹ n'est pas toujours exclue comme le soulignent VAN BOGART et coll. [II.42]. L'utilisation d'une diamine comme allongeur, en l'occurrence l'éthylène diamine, supprimera tout espoir de cristallisation de la phase rigide, en dépit de la présence du MDI, et permettra à l'inverse celle de la phase souple et ceci dans les proportions molaires POTM 1000/MDI/ED 1/2/1.

Précisons également que le pic de fusion, lorsqu'une organisation cristalline des (SS) est envisageable, se place logiquement à des températures inférieures à celle de l'oligomère pur [II.44]. L'explication directe vient de l'influence des (SR) qui réduisent la mobilité des chaînes souples et donc leur arrangement cristallin.

L'utilisation d'un excès de diisocyanate est favorable à la formation d'allophanate, ou plus explicitement à celle d'un réseau chimique partiel, qui va à l'encontre de la cristallisation des (SS) [II.45].

MARTIN et coll. [II.36] constatent qu'une augmentation du rapport CH₂/O sur la chaîne d'un polyétherdiol favorise la cristallisation de la phase souple. Ainsi les PU à base de polyoxyoctaméthylène (POOM, i=8) et polyoxydécaméthylène

(PODM, $i=10$) glycols (*Tableau n° II.1*), contenant une proportion en poids de (SR) fixe, soit 45 %, laissent apparaître en DSC une paracristallinité importante. La fusion des (SS) n'est pas observée par ces auteurs, dans le cas où les essais sont réalisés avec des polyoxyéthylène (PEO), polyoxytétraméthylène (POTM) et polyhexaméthylène (POHM) glycols où i varie de 2 à 6.

✦ Sur la séparation de phase

L'emploi d'un polyol à chaîne courte aura tendance à faciliter le mélange de phases. Cette tendance s'observe par passage d'une \overline{M}_n de 2000 à 1000 g.mol^{-1} , suite à des analyses par diffraction aux rayons X [II.46].

L'augmentation de la miscibilité des phases souple et rigide se détectera très simplement en DSC. Elle se traduira en effet par une augmentation de la température de transition vitreuse des (SS) par rapport à celle de l'oligomère de départ. Ce phénomène trouve son explication dans le rôle que jouent les (SR), dispersées dans la phase souple, à savoir un effet renforçant qui entraîne une réduction de la mobilité des chaînes souples accompagnée d'un déplacement de leur plateau vitreux vers de plus hautes températures. Ainsi un POTM de \overline{M}_n 2400 g.mol^{-1} comparativement à un POTM de 890 g.mol^{-1} mélangé dans les mêmes proportions molaires à des segments rigides de type MDI-BD témoignera d'une meilleure séparation de phase, du fait de l'obtention, sur le polymère final, d'une valeur de T_g de la phase souple inférieure [II.47]. La littérature fait mention de nombreux travaux aboutissant au même genre de conclusions [II.15,41,48,49]. Parallèlement une augmentation du rapport CH_2/O ou plus explicitement du nombre de CH_2 entre ponts éther aura la même influence qu'une augmentation de la \overline{M}_n du polyétherdiol, à savoir un accroissement de la ségrégation de phase entre les deux phases [II.36]. On peut corrélérer l'aptitude des (SS) à cristalliser avec l'obtention d'une bonne séparation de phase.

La diminution du pourcentage en poids en (SS) se traduit très souvent par un accroissement de la température de transition vitreuse de la phase souple [II.50] et en terme de séparation de phase, par une miscibilité plus marquée des deux types de séquences. Cette tendance est moins prononcée lorsque le mélange de phases n'est pas encouragé : c'est le cas avec un polyol à longue chaîne, tel qu'un polycaprolactone d'une \overline{M}_n de 2100 g.mol^{-1} [II.50]. Elle s'inverse lorsque la ségrégation de phase s'avère très importante [II.38], puisqu'à \overline{M}_n égale l'accroissement en poids de (SR) entraîne implicitement l'augmentation de la longueur moyenne des chaînes rigides. Or dans un système particulièrement hétérophasé, on est en droit de penser que seules les courtes chaînes peuvent se prêter à une dispersion dans la matrice souple. Ce cas de figure concerne un mélange de H_{12}MDI et de PIB.

Ajoutons qu'en deçà de 60 % en poids de segments souples, PETROVI et coll. prétendent qu'une inversion de phase a lieu : la phase rigide constitue alors la phase continue du système [II.51]. ABOUZHR et coll. [II.3] effectuent une étude comparable sur des PU synthétisés à partir de POTM de \overline{M}_n 2000 g.mol^{-1} , de MDI et

BD. Le pourcentage en poids de (SR) prend les valeurs suivantes : 15 %, 25 %, 35 % et 45 %.

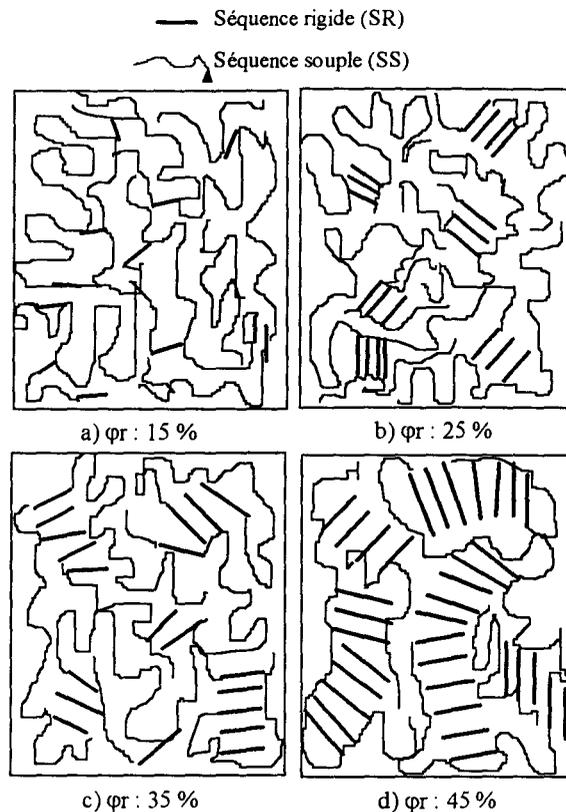


Figure n° II.8 : Représentation de la morphologie de polyuréthanes à base de POTM (de \overline{M}_n 2000 g.mol⁻¹), de MDI et BD à différents pourcentages en poids de (SR) :

a) $\varphi_r=15\%$, b) $\varphi_r=25\%$, c) $\varphi_r=35\%$, d) $\varphi_r=45\%$ d'après la référence [II.3].

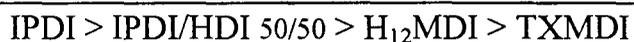
La morphologie de ces matériaux est interprétée par recoupement des résultats obtenus par diffraction aux grands et petits angles et par des mesures mécaniques statiques. A cette issue les auteurs donnent une schématisation de la structure des PU qui peut être reprise par la **Figure n° II.8**. Lorsque φ_r vaut 15 %, les (SR) sont trop peu nombreux pour se rassembler : ils sont complètement dissous dans la phase souple. Il en résulte un module en traction et une intensité du signal en SAXS de faible importance. A 25 % l'existence d'un degré d'ordre périodique est repérée au passage par un maximum en diffraction aux rayons X. Les (SR) sont capables de se regrouper pour former des domaines rigides isolés dans la matrice souple. Ils créent alors une réticulation physique, qui confère au matériau de bonnes propriétés élastomériques, avec un module élastique et une extensibilité acceptables. Lorsqu'on passe à 35 %, la longueur des (SR) augmente, toutefois la taille et la forme des domaines présentent davantage d'irrégularité. Aucun pic n'est détecté en SAXS. A 45 %, la longueur des (SR) devient au contraire suffisante pour former une structure ordonnée microcristalline. La phase rigide constitue alors la phase continue du système. L'augmentation du module et de la rigidité du système en est la preuve immédiate. Pour ces auteurs, l'inversion de phase aurait donc lieu entre 35 et 45 % de (SR).

➤ **b) Discussion sur la phase rigide**

✕ Choix des réactifs

De même que le choix du macrodiol, celui des réactifs de la phase rigide aura lui aussi son importance. Dans un PU l'emploi d'un allongeur de chaîne diamine **[II.49]** à la place d'un diol est reconnaissable à la formation de groupements urée et non plus uréthane. Ceux-ci renforcent le développement de liaisons hydrogène entre (SR) conférant au système un réseau physique tridimensionnel. Une meilleure cohésion est attendue au sein de la phase rigide et donc une plus grande séparation de phase.

HOURSTON et coll. **[II.15]** évaluent par ailleurs l'importance de la séparation de phase, selon le choix du diisocyanate. Ils l'interprètent par rapport à la position de la T_g de la phase souple en DMTA et rendent compte de son importance dans l'ordre croissant suivant :



Dans les quatre cas, les PU obtenus sont incapables de cristalliser que ce soit au niveau de leur phase souple ou rigide. Les raisons invoquées sont simples, à savoir l'asymétrie de l'IPDI et du TXMDI, et les formes mésomères du H_{12}MDI . Le TXMDI étant un diisocyanate aromatique semble rendre compte d'une plus grande miscibilité de phases. Ce comportement s'explique par sa plus grande aptitude à développer des liaisons avec les segments souples notamment par la présence du noyau aromatique. Dans le même ordre d'idée, le 2,4-TDI, par rapport à sa forme isomère 2,6- qui elle présente une structure plus symétrique, témoignera d'une moins bonne séparation de phase et provoquera une chute des propriétés obtenues en traction **[II.52]**. On peut d'ores et déjà souligner la plus forte séparation de phase occasionnée par l'utilisation de l'IPDI et s'interroger sur les raisons de cette particularité mise en évidence par HOURSTON et coll. **[II.15]**. A l'inverse du H_{12}MDI (bien que celui-ci présente des formes isomères), l'IPDI est asymétrique : il ne privilégie donc aucune organisation et cohésion particulières des (SR) qui pourrait favoriser la ségrégation de phase. C'est précisément ce diisocyanate que nous utiliserons dans la partie expérimentale ; nous tâcherons le moment venu de vérifier cette tendance et d'en expliquer les motifs éventuels.

L'inconvénient des diisocyanates aromatiques provient de leur manque de stabilité à la lumière. Elle induit une oxydation et un jaunissement des matériaux PU synthétisés. Mais leur utilisation est essentiellement déconseillée par rapport à leur toxicité. Le TDI est plus particulièrement visé. Par contre ils sont plus stables thermiquement que les diisocyanates cycloaliphatiques. GUPTA et coll. **[II.53]**, suite à des analyses thermogravimétriques, classent par ordre décroissant les diisocyanates suivants :



En outre il semblerait, d'après MALINCONICO et coll. **[II.44]**, que la combinaison de diisocyanates, et d'allongeurs de chaîne diamines de type cycloaliphatique, entraînent une meilleure séparation de phase qu'avec des réactifs identiques mais de type aromatique. Ils tirent cette conclusion par rapport à la

réalisation de tests mécaniques statiques. Ceux-ci révèlent en effet, dans le cas des aromatiques, une rigidité moins importante. Les séquences rigides se trouvent probablement moins isolées dans la matrice souple et ne jouent pas leur rôle de renfort de façon efficace. Les mêmes auteurs constatent un comportement propre à l'IPDI, à savoir une très forte cristallisation induite sous contrainte de la phase souple à relier au caractère hétérophasé du PU obtenu. Les domaines rigides évoluent séparément et n'interfèrent pas sur l'orientation prise par les chaînes souples à fort allongement.

χ Cristallisation de la phase rigide

La cristallisation de la phase rigide dépendra étroitement du choix des réactifs, les plus propices semblant être ceux qui possèdent une structure chimique parfaitement symétrique. Ainsi le cas des PU synthétisés à partir de MDI et BD a fait l'objet de nombreuses discussions dans la littérature. Le remplacement du BD par le 2,5-bis(hydroxyméthyl)furane [II.54] supprime la rotation des groupes CH₂ et confère à la molécule une structure planaire, qui favorise la cristallisation des (SR). Lorsque les deux groupes hydroxyméthyl sont positionnés en ortho (cas de l'isomère 3,4-) le groupement furane est alors moins bien introduit et diminue sensiblement l'aptitude des (SR) à cristalliser. La première conséquence se manifeste par une chute des propriétés mécaniques.

Les études portent principalement sur l'influence de traitements thermiques contribuant, lorsque la température est correctement choisie, à une meilleure organisation des (SR). Le vieillissement des PU peut avoir pour conséquence un arrangement plus ou moins ordonné des (SR) et se manifeste par un ou deux pics de fusion souvent étalés. Après traitement thermique ils évoluent et rejoignent le pic caractéristique des domaines microcristallins qui fondent à haute température [II.42,55]. Nous avons vu que le H₁₂MDI présente certes une structure symétrique mais différentes configurations possibles [II.42] (cis-cis, cis-trans ou trans-trans), auxquelles vient éventuellement se greffer la présence des différentes formes mésomères [II.15] (4,4' 2,4' et 2,2'), les deux dernières s'organisant plus difficilement et donnant des domaines moins compacts. Ces deux paramètres s'opposent à tout espoir de cristallisation des (SR).

χ T_g de la phase rigide

La mise en évidence de la T_g de la phase rigide fait l'objet de propos controversés. CAMBERLIN ET PASCAULT, dans un premier temps, ne sont pas parvenus à l'identifier par DSC que ce soit sur des segments rigides modèles à base de MDI et butanediol [II.56] ou sur les PU séquencés linéaires correspondants [II.57].

L'observation de ce phénomène nécessite un degré de séparation de phase suffisant et également un traitement thermique préalable de l'échantillon. Il consiste à l'amener au dessus de la température de fusion des (SR), lorsqu'une organisation cristalline au sein de la phase rigide existe. C'est le cas de tous les PU formulés à base de MDI. Puis le polymère est refroidi brutalement, traitement que l'on qualifie de "trempe", pour le rendre complètement amorphe. Ainsi DARUD [II.23] a pu observer, au deuxième passage en DSC, une T_g de la phase rigide à base de MDI et HQEE (di-β,β'-hydroxyéthyl éther hydroquinone) à une température de 70° C. Le choix de la

formulation contribua à cette mise en évidence : la T_g fut en effet décelable uniquement avec le POTM de \overline{M}_n 2000 g.mol^{-1} , celui de 1000 g.mol^{-1} ne permettant pas une séparation de phase suffisante. De plus une fraction importante de (SR) à l'état figé fut nécessaire, puisque seules les proportions molaires respectives en polyol/diisocyanate/allongeur 1/3/2 occasionnèrent le passage de la transition vitreuse, les proportions 1/2/1 n'amenant aucun résultat satisfaisant.

CUVE et PASCAULT [II.58] ont réussi pareillement à identifier la T_g d'un PU où le POTM est remplacé par un PBD de masse molaire semblable, et ce à 96° C. Cette valeur plus élevée incombe essentiellement à la nature du polyol utilisé, le caractère apolaire du PBD empêchant la formation de liaisons hydrogène avec les (SR). Il s'ensuit alors une ségrégation de phase plus marquée.

La T_g de l'homopolymère rigide de type (BDO-MDI) $_n$, est repérée quant à elle à 110° C [II.59], cette valeur étant elle même controversée puisque MARTIN et coll. [II.36] sur le même modèle et toujours en DSC la décèle à 80° C. Une valeur de 73 °C est donnée pour un homopolymère amorphe à base de 2,4-TDI et de BD [II.60].

Notons également que la méthode d'analyse conditionnera la position de la T_g . Ainsi sur une même formulation, DARUD [II.23] constate des écarts allant jusqu'à 70° C entre les résultats obtenus en DSC et en RMN 100 ou 60 MHz par analyse du signal F.I.D. (Free Induction Decay).

A notre connaissance, la littérature fait très peu mention de la T_g d'une phase rigide à base d'IPDI. Les études ont été menées principalement avec le MDI.

HOURSTON et coll. [II.15] détectent en DMTA (analyse thermomécanique dynamique) une T_g de la phase rigide constituée d'IPDI et de monohydrate d'hydrazine à 19° C avec un polypropylène glycol (PPG) et à 78° C avec un POTM, tous deux étant de \overline{M}_n 1000 g.mol^{-1} (Figure n° II.9).

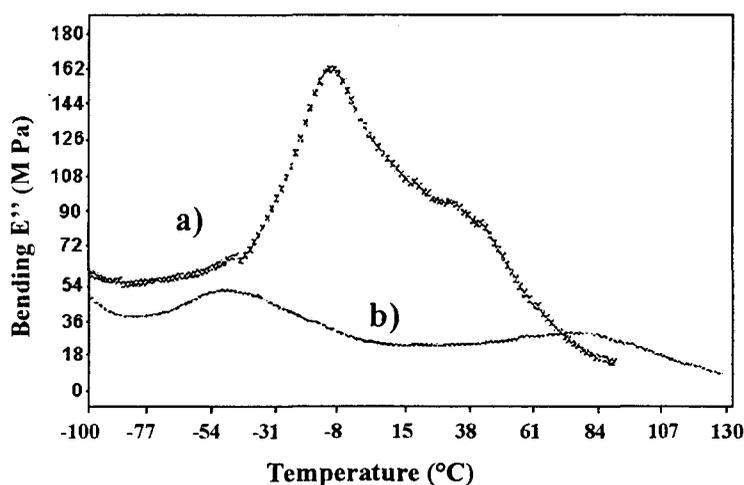


Figure n° II.9 : Evolution du module de perte E'' en fonction de la température de deux PU à base de : a) PPG 1000 et b) POTM 1000 les (SR) étant formées par un mélange d'IPDI et monohydrazine [II.15]

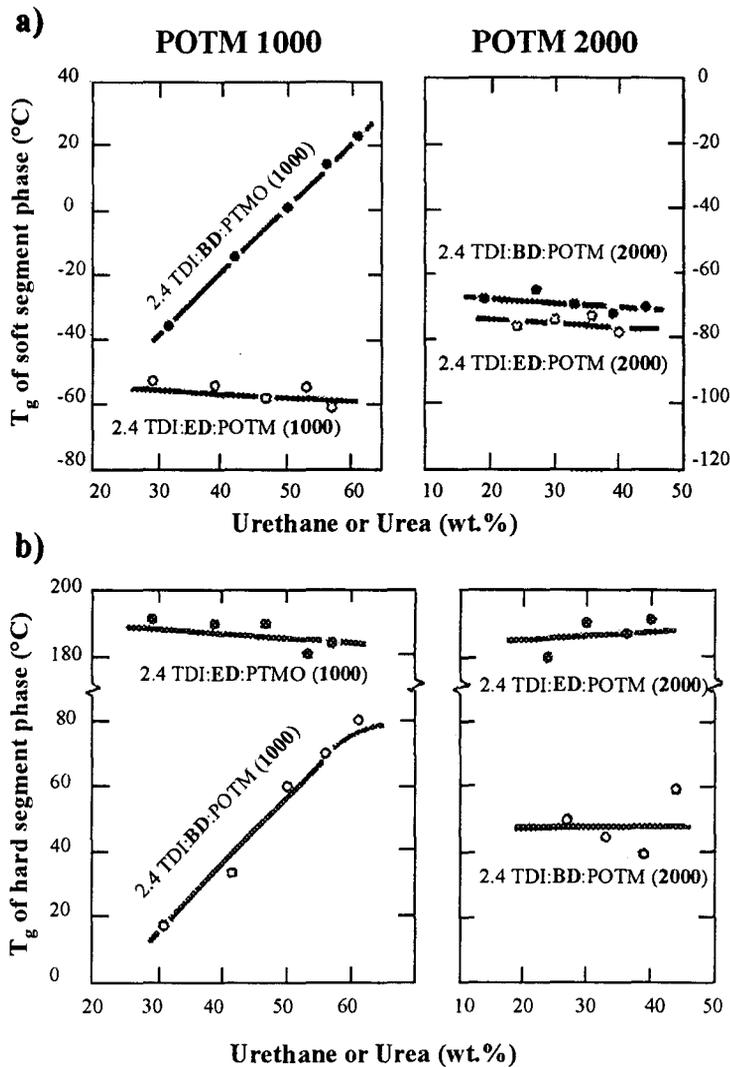


Figure n° II.10 : Evolution des T_g des phases : a) souple et b) rigide de deux séries de PU à base de POTM 1000 et 2000 en fonction de la proportion en poids de (SR) constituées de 1,4-TDI/BD ou ED

De même que l'évolution de la T_g de la phase souple est influencée par les (SR), on est en droit de s'attendre, suite à l'amélioration du mélange de phases, à un abaissement de la T_g des (SR) (Figure n° II.10). Les (SS) donnent alors une certaine souplesse et occasionnent davantage de mobilité au sein des domaines rigides. Cela s'applique à un système, où le mélange de phases est favorisé, tel celui proposé par SUNG et coll. [II.61] à base de POTM 1000/2,4-TDI/BD. Ce n'est plus vrai lorsque le FOTM de \overline{M}_n 1000 g.mol⁻¹ est remplacé par un POTM de \overline{M}_n 2000 g.mol⁻¹ ou lorsqu'on substitue au BD l'ED. Dans les deux cas, la ségrégation de phase est telle que la température de transition vitreuse des (SS) et des (SR) devient indépendante du pourcentage en poids de séquences rigides.

Plus récemment HARRIS et coll. [II.9] ont travaillé à partir d'un polyéther-esterdiol de \overline{M}_n 2025 g.mol⁻¹. Il s'agit du polycarbonate d'oxyéthylène. Les (SR) sont constituées quant à elles de MDI et de BD et leur proportion varie de 31,9 % à 65 % suivant 7 formulations différentes. L'évolution du module de perte E'' lors de tests

mécaniques thermiques (*Figure n° II.11*) révèle un léger déplacement en température de la T_g relative à la phase souple uniquement pour le mélange contenant la plus forte proportion de (SR).

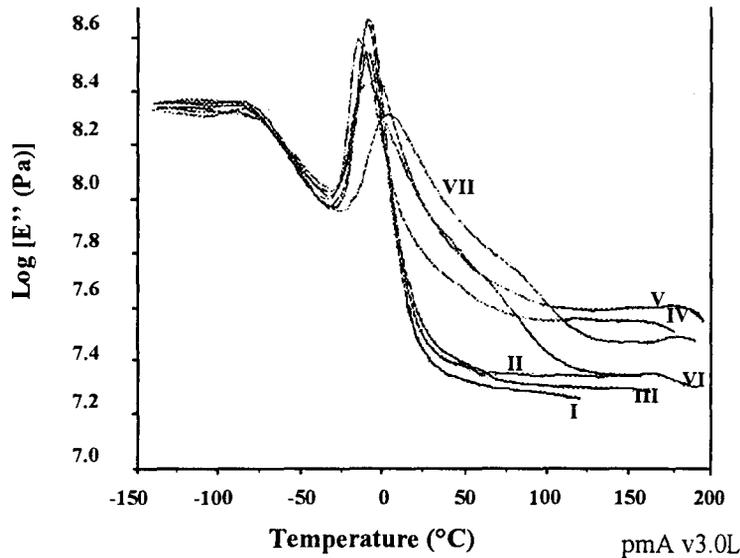


Figure n° II.11 : Variation du module de perte E'' pour des PU à base de polycarbonate d'oxyéthylène/MDI/BD selon différents pourcentages en poids de (SR) variant de 31,9 % à 65,2 % (Par ordre croissant de I à VII) [II.9]

La courbe correspondante est indexée VII. La T_g s'élève d'une douzaine de degrés. Sinon l'augmentation du pourcentage en (SR) demeure sans influence sur la phase souple.

Les résultats en DSC confirment, du moins au premier passage, que la ségrégation de phase n'est pas perturbée par la variation de la quantité en (SR). En revanche, lors du second passage en DSC, celui-ci étant précédé d'une trempe consécutive à la fusion des (SR), une quantité plus importante de segments rigides se trouve à l'état amorphe et encourage de ce fait le phénomène de miscibilité de phases. La T_g de la phase souple augmente alors logiquement avec le pourcentage en (SR) (*Figure n° II.12*).

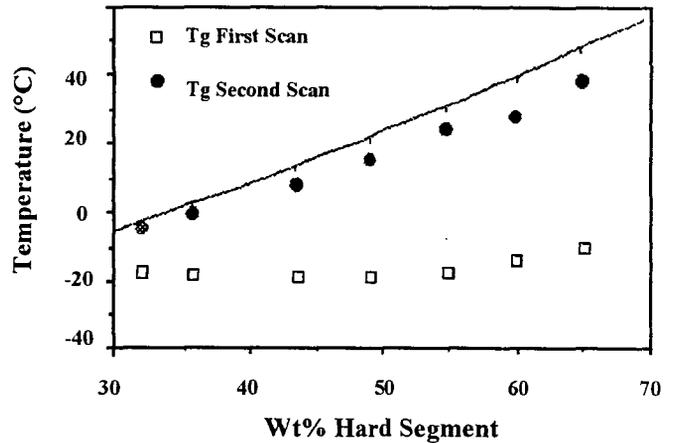


Figure n° II.12 : Evolution de la T_g de la phase souple des PU à base de polycarbonate d'oxyéthylène/MDI/BD en fonction du pourcentage en poids de (SR) aux 1^{er} et 2^{ème} passages en DSC [II.9]

Comparaison avec la courbe théorique (-) calculée à partir de la relation de Fox applicable à un système où le mélange de phases serait total

➤ **c) Influence du catalyseur**

Par ajout progressif de dibutylaurate d'étain SnDBDL jusqu'à 0,075 % en masse, CAMARGO et coll. [II.62] constatent en DSC qu'une polymérisation trop rapide tend à diminuer la cristallinité des (SR) des échantillons polymérisés. Par contre les résultats obtenus en SEC permettent de conclure que le système catalysé possède une masse molaire moyenne plus élevée et une plus faible polydispersité (*Figure n° II.13*).

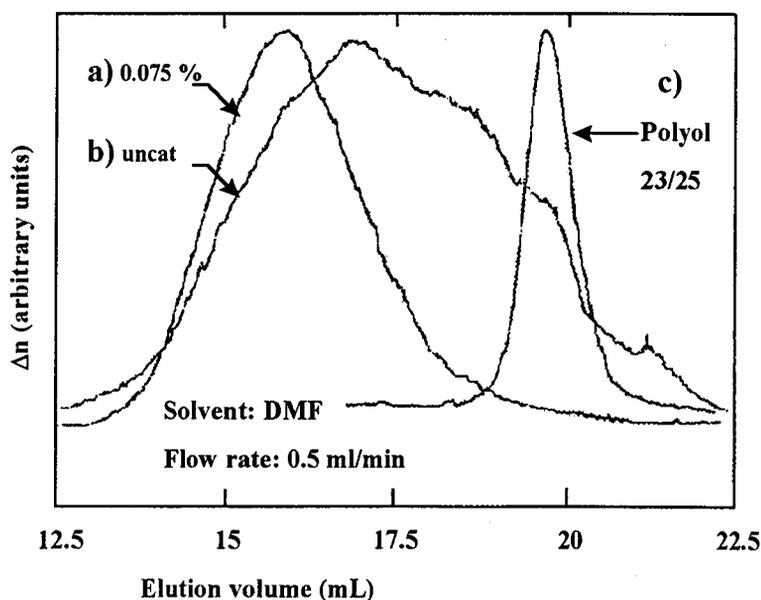


Figure n° II.13 : Analyse SEC de PU synthétisés par procédé RIM [II.62]

- a) Système PU catalysé (0,075 % SnDBDL)
POP-OE2300/MDI/BD (50 % (SR))
- b) Système semblable sans catalyseur
- c) Polyol POP-OE 2300

Le manque d'entités rigides cristallines très organisées de type sphérolitique laisse entrevoir la possibilité d'un meilleur mélange de phases notamment à l'interface entre (SS) et (SR). La \overline{M}_n étant elle même plus importante, une meilleure cohésion est attendue au sein du matériau contenant une plus grande proportion de catalyseur. La *Figure n° II.14* en est la preuve flagrante : Les courbes contrainte-déformation en analyse mécanique statique révèlent très clairement un allongement à la rupture (ϵ_r) nettement supérieur avec la plus forte concentration en catalyseur. En contre partie le module de conservation E' s'avère plus sensible en température lorsque le plateau caoutchoutique est atteint (*Figure n° II.15*).

Ce comportement s'explique par une diminution de la ségrégation de phase à relier aux domaines cristallins rigides qui s'organisent plus difficilement avec l'augmentation de la vitesse de réaction. L'effet de renfort assuré par les (SR) perd alors de son efficacité.

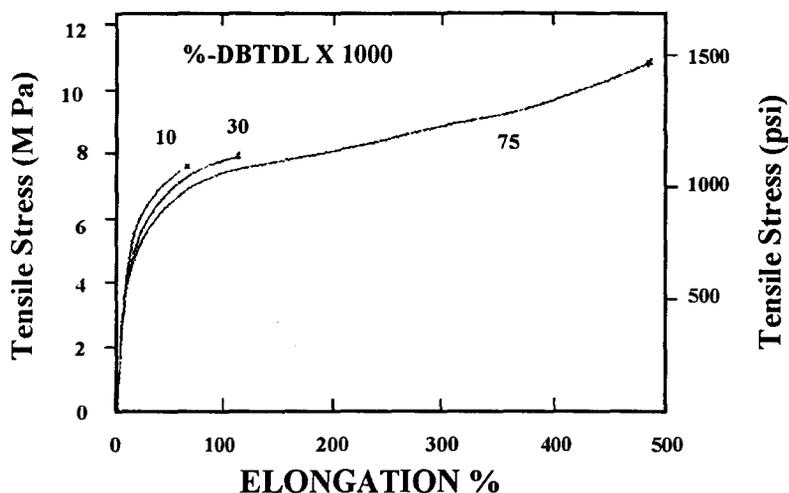


Figure n° II.14 : Courbes contrainte-déformation d'un PU POP-OE/MDI/BD (50 % en poids de (SR)) pour différents taux de catalyseur (SnDBDL) [II.62]

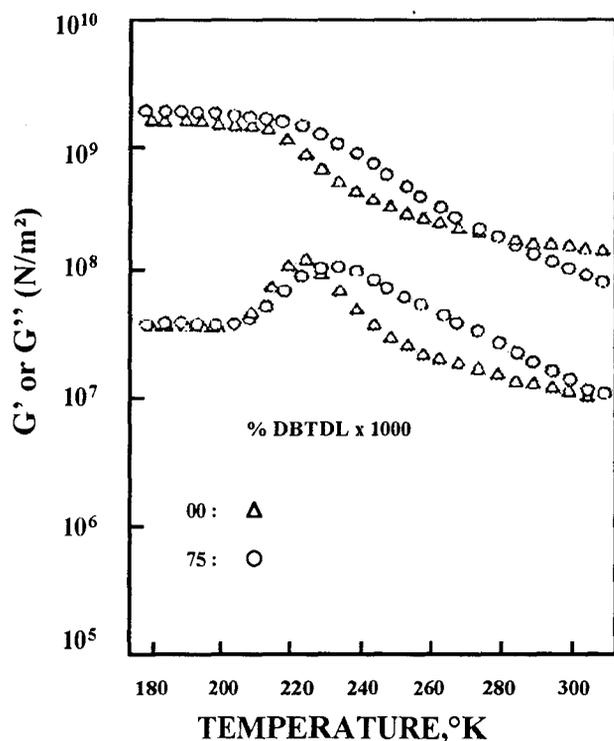


Figure n° II.15 : Propriétés thermomécaniques dynamiques d'un système PU POP-OE/MDI/BDO contenant 60 % en poids de (SR) avec et sans catalyseur [II.63]

Une synthèse plus lente sans catalyseur [II.63] permettra à l'inverse d'obtenir une stabilité de E' , au plateau caoutchoutique, sur une plage de température plus étendue. La chute du module E' au passage de la transition vitreuse s'accompagne d'ailleurs d'une cassure plus marquée.

DARUD [II.23] étudie l'influence des méthodes de polycondensation sur la morphologie de PU linéaires. Elle constate au travers des résultats réalisés par SEC, qu'en milieu toluène catalysé, la \overline{M}_n est environ deux fois supérieure à celle obtenue par une synthèse en masse non catalysée. Il nous sera peut être plus facile d'évaluer la véritable influence du catalyseur puisque notre étude portera sur un seul et

même mode de synthèse, à savoir celui en masse avec ou sans SnDBDL. Néanmoins, nous pouvons d'emblée imputer l'obtention de faibles masses au phénomène de macroséparation de phase due à l'incompatibilité initiale des réactifs. Il se manifeste par la mise en place d'un équilibre dynamique qui sera perturbé par l'accélération délibérée de la vitesse de réaction.

II-3 PRESENTATION DES METHODES DE CARACTERISATION

II-3.1 Chromatographie par exclusion de taille (SEC)

Cette technique d'analyse est basée sur le principe de rétention sélective de molécules en fonction de leur masse molaire. Les échantillons sont mis en solution et sont entraînés par le solvant dite phase mobile au travers des pores d'une phase gel stationnaire appropriée. Les grosses molécules exclues en partie ou totalement de la phase fixe microporeuse migrent plus rapidement alors que les petites molécules ont la possibilité de pénétrer dans un plus grand nombre de pores.

Ce rappel succinct étant fait, la SEC a pour but de nous renseigner sur la \overline{M}_n de nos PU synthétisés mais surtout d'évaluer l'indice de polymolécularité I_p , fonction de la distribution molaire des chaînes.

Nous utilisons le même chromatographe Waters, que celui décrit dans le premier chapitre pour le suivi cinétique. Nous rappelons que le système pompe-injection est référencé sous le modèle 510 et composé d'un injecteur U6K. Le débit est réglé à 1 ml/min. Néanmoins le laboratoire s'est équipé entre temps d'un détecteur réfractométrique plus récent : le modèle R401 a en effet été remplacé par le R410.

Nous disposons de colonnes Ultrastyrigel (Waters) de granulométrie 10^4 Å, 10^3 Å, 500 Å et 100 Å. La phase mobile est constituée de THF (Tétrahydrofurane). Les solutions sont préparées à raison de 0,5 % en poids et sont filtrées avant l'injection. La masse prélevée de l'échantillon à analyser est voisine de 0,03 g. La courbe étalon des masses molaires est effectuée à partir d'un mélange de polystyrène (PS) de composition connue et dont les échantillons standards présentent une distribution molaire étroite. Ces PS sont solubilisés à environ 0,1 % dans le THF. On injecte 100 µl de la solution filtrée. Tous les détails sont fournis en **Annexe n° 6**.

II-3.2 Microcalorimétrie Différentielle à balayage (DSC)

La DSC est une méthode couramment employée pour déterminer les températures de transition vitreuse, les points et enthalpies de fusion des matériaux polymères.

L'appareil utilisé est un microcalorimètre de type Polymer Laboratories, désigné sous l'appellation PL-DSC. L'analyse a été menée avec des échantillons de masse comprise entre 10 et 15 mg, scellés dans des capsules en aluminium avec une montée en température de 10° C/min. Ils sont préalablement placés à l'étuve à 105° C pendant 5 minutes pour tenter d'évacuer l'eau absorbée lors du stockage des plaques PU. Nous verrons que cette étape diminuera l'endotherme de fusion entre 0 et 10° C sans pour autant l'éliminer. Les capsules sont introduites à basse température (environ -140° C)

pour simuler une trempe et faciliter l'observation de la transition vitreuse de la phase souple. Cette opération s'avérera plus ou moins efficace.

L'appareil est connecté à un système de refroidissement par azote liquide et permet de travailler à basse température jusqu'à $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$. Seule la montée en température est thermiquement contrôlée. On enregistre les variations de flux de chaleur entre l'échantillon et la capsule vide de référence pour les maintenir à la même température. L'appareil fonctionne en effet sur le principe de compensation de puissance. Le balayage en température s'effectue de $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $250\text{ }^{\circ}\text{C}$. La procédure de calibration ainsi que les méthodes de calcul des températures de transition vitreuse, de fusion et d'enthalpie de fusion sont détaillées en Annexe n° 7.

II-3.3 Mesures thermomécaniques dynamiques (DMTA)

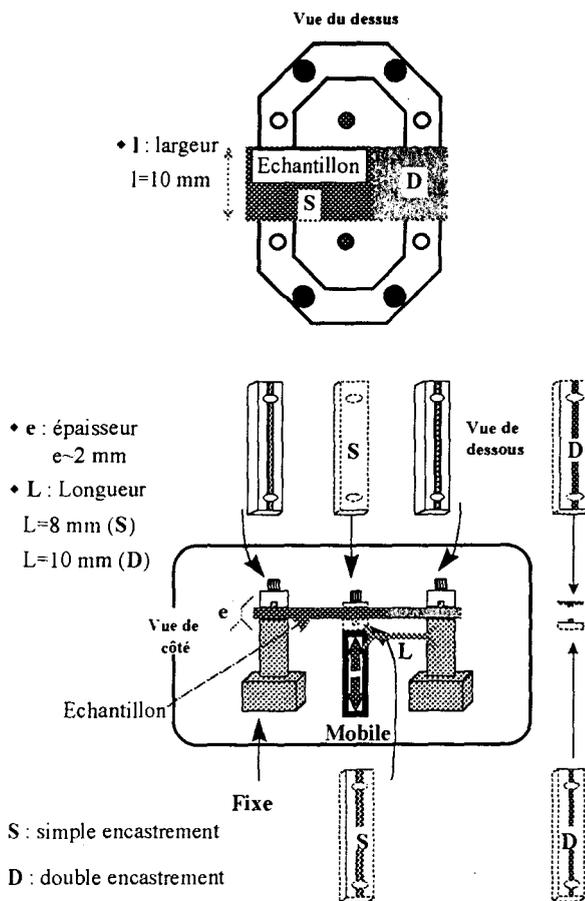


Figure n° II.16 : Schématisation du dispositif DMTA en mode flexion simple (S) et (D) double encastrement

L'analyse thermomécanique dynamique est une méthode de caractérisation à laquelle on a fréquemment recours en complémentarité des résultats obtenus en DSC. Elle permet pareillement de détecter le passage de la transition vitreuse qui se manifeste ici par une chute du module de conservation G' accompagné d'un pic maximum de la tangente de l'angle de perte, $\tan \delta$. Toutefois nous verrons qu'elle peut fournir d'autres informations notamment au niveau de la qualité de la séparation de phase selon l'allure de la courbe de $\tan \delta$ (Étalement du pic, valeur du maximum) et également sur la rigidité et la tenue en température du matériau en fonction de l'évolution du module E' . Cette technique de caractérisation permet en outre d'appliquer des fréquences de sollicitation et une amplitude de la déformation sinusoïdale variables. Nous avons choisi pour l'ensemble

des essais :

- Fréquence : 1 Hz
- Amplitude : $\pm 32\ \mu\text{m}$ (approximativement)

Nous disposons au laboratoire de la version MkIII du DMTA commercialisé par Polymer Laboratories. Il permet de travailler selon des modes de sollicitation variables adaptés en fonction de la forme et la nature des échantillons à analyser. Ainsi l'appareil couvre une large gamme de modules. Après des essais en traction puis en compression, nous avons finalement opté pour les modes en flexion désignés sous le nom de simple et double encastrements.

En double encastrement, l'échantillon est maintenu de part et d'autre du support avec une force de serrage de 40 cN. La déformation est appliquée par l'intermédiaire du plateau mobile placé au centre de l'échantillon et animé d'un mouvement vertical. Celui-ci est emprisonné à ce niveau entre deux barrettes serrées à 20 cN. En encastrement simple, la position fixe de l'éprouvette est assurée d'un seul côté. Par ailleurs les barrettes du plateau mobile présentent une géométrie différente qui réduit la longueur (L) de sollicitation de 10 mm à 8 mm, la zone de contact avec le matériau étant plus large. On augmente aussi la force de serrage à 40 cN. La *Figure n° II.16* donne une représentation simplifiée des deux modes de sollicitation. Les échantillons ont une largeur (l) de 10 mm, une épaisseur voisine de 2 mm et une longueur (L) imposée par le mode de sollicitation.

La calibration permet à la fois d'ajuster le facteur transducteur et la constante de conversion mécanique dynamique, mais aussi de corriger la ligne de base selon le mode de sollicitation choisi.

Le transducteur permet entre autres de mesurer la partie réelle de la rigidité du matériau S' reliée au module de conservation G' en phase avec la sollicitation par la relation :

$$S' = k.G' \text{ ou } \text{Log } S' = \text{Log } G' + \text{Log } k \quad (\text{II.1})$$

avec les unités suivantes :

$$\begin{aligned} - S' & : && \text{N.m}^{-1} \\ - G' & : && \text{Pa} \\ - k & : && \text{m (Constante géométrique de l'échantillon)} \\ & && k = 1.(e/L)^3 \text{ (encastrement simple)} \\ & && k = 21.(e/L)^3 \text{ (encastrement double)} \end{aligned}$$

Le module de perte G'' en déphasage par rapport à la déformation infligée est donné par la partie imaginaire de la rigidité (S''). L'angle de déphasage δ entre la force transmise par l'échantillon au transducteur et celle imposée peut être extrait de l'égalité :

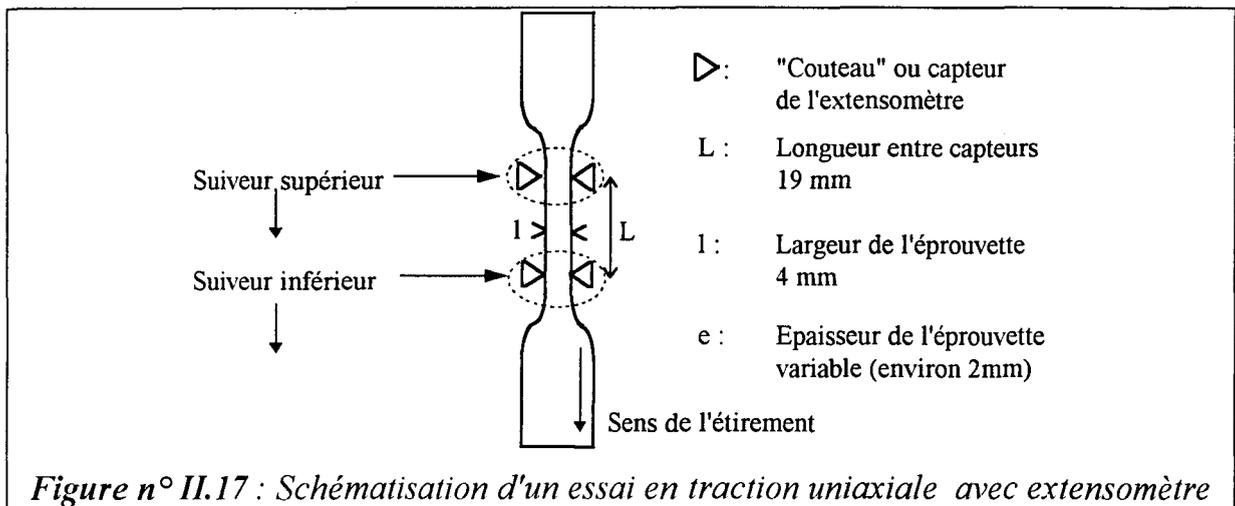
$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (\text{II.2})$$



II-3.4 Tests mécaniques statiques

Le principe de ce test consiste à mesurer simultanément la force appliquée et l'allongement qui en résulte. Le mode de déformation adopté correspond à une traction uniaxiale.

Les tests sont réalisés sur une machine Zwick type 1456, avec extensomètre qui agit par contact avec une force approximative de 2,5 N. Les mâchoires utilisées sont fournies par Zwick et portent la référence 8222. Nous nous sommes basés sur les recommandations de la norme ISO R 527 pour réaliser nos essais. Les éprouvettes sont découpées à l'emporte pièce. Elles présentent une forme en "haltère" de type 2 : c'est celle qui est préconisée pour des polymères ayant des allongements relativement élevés à la rupture.



Les dimensions des échantillons sont indiquées sur la *Figure n° II.17*. Le capteur de force utilisé supporte une charge maximale de 10 kN. Les éprouvettes cassant sous une force inférieure à 100 N, il aurait été plus judicieux de choisir un capteur mieux adapté. Toutefois la très grande précision des forces enregistrées (elles sont données à 10^{-4} N près) nous laisse espérer des différences tout à fait perceptibles et mesurables.

Le choix de la vitesse de l'essai est fonction du comportement de l'échantillon. Ceux dont l'allongement est élevé (voisin de 600 %), requièrent une vitesse de $400 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ soit une durée d'essai voisine de 30 secondes. Elle sera réduite à $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ dans le cas de matériaux cassants.

.. Nous exigeons une précharge nulle ; elle est atteinte à $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. On définit le zéro de force avant de positionner l'échantillon. Une fois qu'il est placé entre les mâchoires, la force enregistrée est très légèrement négative. L'échantillon subit une légère compression perceptible à l'œil nu. On s'assure ainsi que l'éprouvette n'est pas étirée avant le début de l'essai. Dès l'établissement du zéro de force, les couteaux de l'extensomètre entrent en contact avec l'éprouvette et l'essai peut alors démarrer.

On effectue les mesures de la force $F(N)$ en fonction de l'allongement $\varepsilon = \Delta L/L$ sur 5 éprouvettes issues d'une même synthèse. Après obtention des courbes, on détermine les caractéristiques suivantes :

- E_0 : Module d'Young ou module d'élasticité à l'origine
- σ_R : Contrainte à la rupture
- ε_R : Allongement à la rupture

II-4 SYNTHÈSE ET MISE EN FORME DES PU ETUDIÉS

Ce paragraphe traitera des choix des réactifs, des méthodes et des conditions de synthèse de PU modèles.

II-4.1 Choix des réactifs

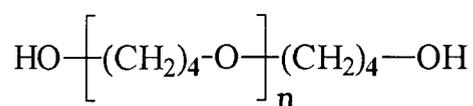
II-4.1.1 Le macrodiol

> a) POTM 1000 et 2000

Les oligomères α,ω -diols que nous avons choisis pour la synthèse des polyuréthanes appartiennent à la famille des polyétherdiols. Il s'agit de deux polyoxytétraméthylène glycol (POTM) de masse moléculaire moyenne en nombre \overline{M}_n différente, l'une étant de $1000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et l'autre de $2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Par commodité, nous les désignerons respectivement par POTM 1000 et POTM 2000. Ne disposant pas de méthodes de caractérisation adaptées et fiables pour vérifier la \overline{M}_n de ces polyols, nous nous sommes référés aux données du distributeur ALDRICH. Ils sont commercialisés sous l'appellation Térathane 1000 et 2000, marque déposée du fournisseur Du Pont de Nemours et Co.

Vous trouverez néanmoins en **Annexe n° 2** leurs spectres infrarouge ainsi que leurs chromatogrammes obtenus par SEC et leur thermogrammes résultant de l'analyse DSC. Le **Tableau n° II.2** regroupe leurs différentes caractéristiques. Tous les tests sont réalisés après séchage des polyols sur évaporateur rotatif à 70°C pendant 24 heures. Cela a pour but d'éviter toute trace d'eau liée à l'hygroscopie de l'oligomère. Un thermogramme effectué en DSC, avant cette opération, laisse clairement apparaître une endotherme de fusion vers 4°C , le décalage avec le 0°C attendu étant lié à la calibration de l'appareil et au choix de la montée en température ici fixée à $10^\circ \text{C}/\text{min}$.

Nous justifions l'emploi d'un polyétherdiol plutôt qu'un polyesterdiol, par sa plus grande stabilité à l'hydrolyse. Le contrôle de ce paramètre paraît primordial dans une application textile.



$$\overline{\text{DP}}_n \approx 27,3 \text{ pour le POTM 2000}$$

$$\overline{\text{DP}}_n \approx 13,4 \text{ pour le POTM 1000}$$

	Données Aldrich		Résultats DSC		Résultats SEC			
	\overline{M}_n (g.mol ⁻¹)	\overline{F}_n	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	\overline{M}_n (g.mol ⁻¹)	\overline{M}_w (g.mol ⁻¹)	\overline{M}_p (g.mol ⁻¹)	I_p
POTM 1000	1000	2	28	94	687	2586	2212	3,8
POTM 2000	2000	2	33	97	2311	6862	6922	3

Tableau n° II.2 : Caractéristiques des oligomères POTM

En dépit des solutions envisagées nous ne sommes pas parvenus à mettre en évidence la T_g de ces deux oligomères. La difficulté consistait à réaliser une trempe efficace.

- La première tactique est une méthode classiquement employée. On amène dans un premier temps l'échantillon encapsulé au dessus de sa température de fusion, ici nous avons choisi de le maintenir à 60 °C pendant au moins 5 minutes. Puis le POTM est plongé dans l'azote liquide pour figer les chaînes à l'état amorphe. Nous avons par ailleurs optimisé le dispositif de récupération de la capsule. Ceci a pour unique but de réduire le temps mis pour l'introduire dans le four du microcalorimètre, lui même déjà refroidi à basse température. Malgré ces précautions aucune T_g n'a pu être observée. Cela suppose que des conditions favorables sont offertes à l'échantillon pour cristalliser de nouveau. Le fait de l'introduire directement dans l'enceinte amenée préalablement à -140 °C n'apporte aucun changement.
- Une deuxième tentative consiste à placer la capsule dans le four chauffé à 60 °C. On réalise alors une isotherme pendant 10 minutes et on tente d'atteindre les -140 °C désirés le plus rapidement possible. Les limites de l'appareil fixent la descente moyenne en température à 16 °C.min⁻¹, celle-ci étant évidemment non linéaire. On enregistre la variation du flux de chaleur en fonction du temps et on constate une exotherme de cristallisation avec un pic à environ 2 °C. La variation de capacité calorifique ΔC_p accompagnant ce phénomène s'élève à 76 J.g⁻¹ pour le POTM 1000. Elle est voisine de son enthalpie de fusion égale à 94 J.g⁻¹.

L'influence des paramètres moléculaires sur la variation de la T_g des polymères a amplement été discutée. FOX et FLORY [II.64] établissent la relation suivante pour une série de polystyrènes linéaires :

$$T_g = T_{g\infty} - \frac{K}{\overline{M}_n} \quad (\text{II.3})$$

où $T_{g\infty}$ est la température de transition vitreuse d'un polymère ayant une \overline{M}_n infinie et K une constante. Faute de pouvoir évaluer la T_g de nos oligomères, nous avons utilisé les résultats de GALLAND [II.47], qui à partir d'une série d'oligomères POTM de \overline{M}_n variable établit la droite d'étalonnage $T_g=f(-1/\overline{M}_n)$. Elle évalue $T_{g\infty}$ à -90 °C. Nous effectuons ainsi une estimation des T_g de nos POTM 1000 et 2000 purs que nous

nommerons T_{g0} (SS). Celles-ci diminuent avec la \overline{M}_n de l'oligomère pur. Ce phénomène s'associe à l'augmentation du volume libre lorsque les séquences souples deviennent plus courtes.

$\diamond T_{g0}(\text{POTM } 1000) = - 97,5 \text{ } ^\circ\text{C}$ $\diamond T_{g0}(\text{POTM } 2000) = - 93,5 \text{ } ^\circ\text{C}$
--

Nous les différencierons ainsi des T_{g1} (SS) obtenues en tenant compte de la réticulation apportée par la phase rigide sur la mobilité des séquences souples. Ce point sera abordé ultérieurement.

Nous pouvons également remarquer, à la lecture des thermogrammes de l'Annexe n° 2, que les pics de fusion des POTM 1000 et 2000 sont précédés d'un épaulement correspondant probablement à des zones cristallines de taille inférieure et par conséquent moins bien organisées. Outre le fait que l'indice de polymolécularité révèle une distribution des masses molaires relativement étendue, une observation plus fine des chromatogrammes révèle très clairement une asymétrie par rapport au maximum d'intensité et une déviation plus étalée vers les faibles masses. Cette constatation peut confirmer le degré d'organisation moindre observé en DSC. De façon logique la température de fusion du POTM 2000 ($T_f=33 \text{ } ^\circ\text{C}$) est supérieure à celle du 1000 ($T_f=28 \text{ } ^\circ\text{C}$), la longueur des chaînes étant globalement plus importante.

Enfin soulignons la différence notable entre les masses molaires annoncées par le fournisseur et celles calculées en SEC. La fiabilité des valeurs obtenues par SEC étant discutable, nous conserverons celles données par Aldrich. L'exploitation des chromatogrammes doit en effet être réalisée à titre indicatif et comparatif. On peut s'attendre, comme il en a été fait mention dans l'étude bibliographique d'après les références [II.15,41,48,49], à un mélange de phases plus important avec le POTM 1000 que celui attendu. Sa \overline{M}_n apparemment surestimée est très certainement inférieure à $1000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Quoiqu'il en soit, on peut affirmer qu'il contient une proportion non négligeable de petites chaînes qui tendra à diminuer le phénomène de ségrégation de phase.

➤ b) PDMS

L'emploi de polydiméthyl siloxane α,ω -dihydroxylé plus communément cité sous le nom de PDMS, se justifie en vue d'une utilisation ultérieure du PU en enduction textile pour l'obtention d'un effet imperméabilisant. Il appartient à la grande famille des silicones reconnus pour leurs propriétés de surface particulièrement hydrophobes [II.65]. Un échantillon commercialisé sous le nom de Tegomer H-Si 2311 nous a été offert par la société Goldschmidt France S.A. Ses caractéristiques principales sont reprises dans le *Tableau n° II.3*. Sa \overline{M}_n théorique peut être calculée à partir de son indice d'hydroxyle i_{OH} en considérant une fonctionnalité rigoureusement égale à 2. On obtient :

$$\overline{M}_n(\text{PDMS}) = \frac{\overline{F}_n}{i_{OH} (\text{gKOH} / \text{g}) / M(\text{KOH})} \cong 2524 \pm 280 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Par commodité nous nommerons dorénavant ce PDMS organofonctionnel sous l'abréviation **O-PDMS 2500**. A partir du nombre approximatif n d'unités $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$ estimé par le fournisseur nous avons évalué celle de m , correspondant à la répétition du motif organique $-\text{CH}_2-$ de part et d'autre de la partie siloxane de la molécule. Il est également fonction de la valeur de i_{OH} et vue la tolérance admise on retrouve cette imprécision sur la valeur de m comprise entre environ 2,5 et 17.

Nom commercial et formule chimique du O-PDMS 2500	\overline{F}_n	n	i_{OH} $\text{mg}(\text{KOH})\cdot\text{g}^{-1}$	T_g^a, T_f^{b*} $^{\circ}\text{C}$	$d(25^{\circ}\text{C})$ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
<p style="text-align: center;">H-Si2311</p> $\text{HO}-(\text{CH}_2)_m-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ n \end{array} \right]-(\text{CH}_2)_m-\text{OH}$	2	\cong 30	45 ± 5 $\overline{M}_n \cong 2524$ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	a : -116 b : 4 et 13	0,96 $\pm 0,02$

Tableau n° II.3 : Caractéristiques du O-PDMS 2500 (* par DSC : Annexe n° 2)

Son spectre infrarouge et son thermogramme sont donnés en **Annexe n° 2**. En ce qui concerne la T_g de tels matériaux, la littérature indique des valeurs généralement comprises entre -130°C et -120°C . CLARSON et coll. [II.66], pour un PDMS linéaire comparable au nôtre, de type $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ et de \overline{M}_n $2460 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, évaluent sa T_g à -125°C . Nous l'avons détecté à -116°C et nous avons observé également une légère endotherme de fusion autour des 10°C .

Un reproche dont les PU synthétisés à partir de PDMS font souvent l'objet est leurs faibles propriétés mécaniques comparativement au PU dits "traditionnels". SPECKHARD et coll. [II.67] ont tenté d'en invoquer les raisons et imputent ce comportement en partie à leur très faible T_g . Des études en traction ont été réalisées à une température T de telle sorte que la différence $T-T_g$ soit équivalente pour deux PU, l'un à base de POTM 1000, l'autre à base de PDMS de \overline{M}_n $2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Celles-ci ont révélé une réduction sensible de l'écart sur les modules obtenus à 100 % d'élongation en faveur du PDMS. En revanche l'allongement à la rupture demeure relativement faible. Mais l'explication principale provient de leur caractère apolaire qui induit une forte incompatibilité entre (SS) et (SR). De nombreux travaux ont clairement mis en évidence l'importance de la séparation de phase sur des systèmes PU à base de PDMS. Elle se manifeste notamment par une position de la T_g de la phase souple constituée de POTM 2000 inchangée par la présence du PDMS [II.68]. Dans une formulation entièrement à base de PDMS de type 1/3/2 PDMS 2000/MDI/BD, PASCAULT et CAMBERLIN [II.69] enregistrent seulement un écart de 3°C avec l'oligomère de départ. Notons par ailleurs que le module et les propriétés ultimes en traction chutent avec l'augmentation de la \overline{M}_n des PDMS [II.70]. Cette tendance s'explique en grande partie par la diminution parallèle du pourcentage en poids de (SR) et par la même occasion de leur effet renforçant.

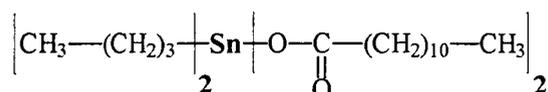
Nous avons suivi les recommandations du fournisseur Goldschmidt France S.A et nous nous sommes fixés une concentration en poids total de 2 % de O-PDMS 2500. Nous espérons ainsi obtenir l'effet hydrophobe désiré sans altérer de façon irrévocable

les propriétés du matériau. Il paraît intéressant de mesurer l'effet du PDMS introduit en si faible quantité sur les caractéristiques du PU final. Dans un article récent [II.71], on montre que les meilleurs résultats au niveau mécanique sont obtenus pour une proportion de 1,5 à 2 % de PDMS.

II-4.1.2 Le diisocyanate, l'allongeur de chaîne et le catalyseur

Nous avons retenu l'isophorone diisocyanate, plus connu sous sa forme abrégée IPDI et le 1,4-butanediol. Leur spectre infrarouge ainsi que l'attribution de leurs bandes caractéristiques figurent en Annexe n° 1. Le choix de ce diisocyanate provient de sa facilité d'utilisation : il est liquide à température ambiante et se prête ainsi tout à fait à une synthèse en masse. Le *Tableau n° II.4* résume leurs principales propriétés.

Le catalyseur utilisé est identique à celui mentionné dans le premier chapitre, à savoir le sel métallique dilaurate de dibutylétain (SnDBDL). Nous en rappelons la formule chimique :



Il sera ajouté à raison de 0,2 +/- 0,02 % en poids par l'intermédiaire d'une pipette pasteur.

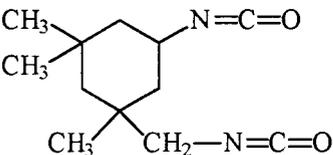
	Fournisseur	Formule chimique	M _n (g.mol ⁻¹)	T _f (°C)	F _n	d
IPDI	Aldrich		222,29	-	2	1,049
BD	Aldrich	HO-(CH ₂) ₄ -OH	90	16	2	1,017

Tableau n° II.4 : Principales caractéristiques de l'IPDI et du BD

II-4.2 Formulations choisies

La synthèse de nos PU est élaborée à partir des réactifs présentés ci-dessus, c'est à dire par pontage entre les chaînes souples formées de POTM 1000 et 2000 et les séquences dites rigides (SR). Ces dernières s'obtiennent par réaction de polycondensation entre le diisocyanate cycloaliphatique IPDI et l'allongeur de chaîne 1,4-butanediol.

Nous avons opté pour deux types de formulation 1/2/1 ou 1/3/2. Le premier chiffre désigne la quantité molaire de POTM utilisé, à savoir 1 mole de POTM 1000 ou 2000 complétée par 2 ou 3 moles d'IPDI et l'ajout respectif de 1 ou 2 moles de BD pour garantir la stoechiométrie du système. Nous faisons donc varier simultanément le poids moléculaire du macrodiol et la proportion en (SR) et (SS).

Désignation du PU	\overline{M}_n du POTM (g.mol ⁻¹)	Formulation			% en poids de (SS)	% en poids de (SR)
		Nombre de moles de POTM	Nombre de moles d'IPDI	Nombre de moles de BD		
1/2/1 1000	1000	1	2	1	63	37
1/3/2 1000	1000	1	3	2	52	48
1/2/1 2000	2000	1	2	1	78	22
1/3/2 2000	2000	1	3	2	69	31

Désignation du O-PDMS/PU	\overline{M}_n du POTM/O-PDMS (g.mol ⁻¹)	Formulation			% en poids de (SS)	% en poids de (SR)
		Nombre de moles de POTM	Nombre de moles d'IPDI	Nombre de moles de BD/O-PDMS		
O-PDMS ❶	1000/2524	1	2	0,9876/ 0,0124	63,7	36,3
O-PDMS ❷	1000/2524	1	2	0,9876/ 0,0124	63,7	36,3

- ❶ : O-PDMS ajouté lors de la première étape (synthèse du prépolymère)
 ❷ : O-PDMS ajouté lors de deuxième étape (avec le BD)

Tableau n° II.5 : Récapitulatif des différentes formulations de PU envisagées

Par ailleurs nous avons choisi de travailler avec et sans catalyseur à raison de 0,2 % en poids. Nous obtenons donc 8 formulations différentes.

Nous avons également envisagé 2 autres formulations à base de 2 % en poids de O-PDMS. La méthode de synthèse choisie est celle en deux étapes. Elle comprend dans un premier temps la formation du prépolymère suivie dans un second temps de l'ajout en allongeur de chaîne (BD). Ainsi on a décidé d'introduire le O-PDMS 2500 à la première ou seconde étape. Les formulations sont de type POTM 1000 1/2/(x+y) où x représente la quantité molaire en BD et y celle en O-PDMS. On est amené à résoudre un système de 2 équations à deux inconnues : la première répond au critère de stoechiométrie (II.4), la seconde (II.5) impose la contrainte relative au pourcentage en poids du O-PDMS, à savoir 2 % du poids total.

$x + y = 1$	(II.4)
$y \cdot \overline{M}_n(\text{O-PDMS}) = 0,02 [\overline{M}_n(\text{POTM 1000}) + 2 \overline{M}_n(\text{IPDI}) + x \cdot \overline{M}_n(\text{BD}) + y \cdot \overline{M}_n(\text{O-PDMS})]$	(II.5)

Précisons que nous avons tenu compte dans tous nos calculs de la pureté de l'IPDI évaluée à 98 % par le fournisseur.

Le *Tableau n° II.5* résume l'ensemble des formulations mises en œuvre dans notre étude. Les quatre premières formulations ont aussi été réalisées avec 0,2 % de catalyseur.

Le calcul du pourcentage en poids de (SR) tient évidemment compte de la proportion en poids d'IPDI et de BD investis dans la formulation mais également des groupements hydroxyle du POTM et du O-PDMS qui participent à la formation des groupements uréthane et interviennent dans la réticulation d'origine physique apportée par les domaines rigides.

La combinaison du choix de la formulation et de la masse molaire du macrodiol ($\overline{M}_n = 1000$ ou 2000 g.mol^{-1}) permet de faire varier la proportion de (SR) et (SS). La gamme couverte se situe, mis à part peut être le PU 1/3/2 1000, à la limite de l'inversion de phase du système. Elle est localisée comme nous l'avons évoqué dans l'étude bibliographique d'après les références [II.3] et [II.51] vers 60 % de (SS). En deçà de ce pourcentage nous augmentons les chances d'aboutir à un PU, où la phase continue est représentée par la phase rigide.

II-4.3 Conditions expérimentales

II-4.3.1 Synthèse du prépolymère

Le procédé de polycondensation en deux étapes, plus amplement décrit dans la partie bibliographique a été retenu. Il permet d'éviter comparativement au procédé en une seule étape une trop grande dispersité dans la longueur des macromolécules de PU et aussi dans celle des (SR).

La synthèse a lieu selon le dispositif représenté sur la *Figure n° II.18*. Le POTM est pesé dans un réacteur de 500 ml dont le couvercle à 4 rodages est fermé par une chaîne. La tubulure centrale reçoit la tige d'agitation maintenue par un palier et terminée par une ancre d'agitation. Le POTM est amené au dessus de sa température de fusion et est tiré sous vide sous forte agitation jusqu'à dégazage complet. L'IPDI est introduit à l'aide d'une pipette graduée par la tubulure prévue à cet effet et on dégaze de nouveau le mélange réactionnel. L'étanchéité du dispositif est assurée par des rubans de Téflon.

Les premiers essais furent effectués à $80 \text{ }^\circ\text{C}$, mais pour diminuer le temps de réaction, on a finalement opté pour une température de $100 \text{ }^\circ\text{C}$. La durée de cette première étape est donc ramenée à 24 heures. A cet effet, le réacteur est plongé dans une cuve d'agitation thermostatée précise à $0,1 \text{ }^\circ\text{C}$. Le taux d'avancement de la réaction est calculé par infrarouge d'une façon identique à celle de la première partie de cette thèse. Toutefois nous ne suivons pas l'évolution de la même goutte du mélange, mais nous réalisons des prélèvements dans le réacteur à intervalles de temps réguliers.

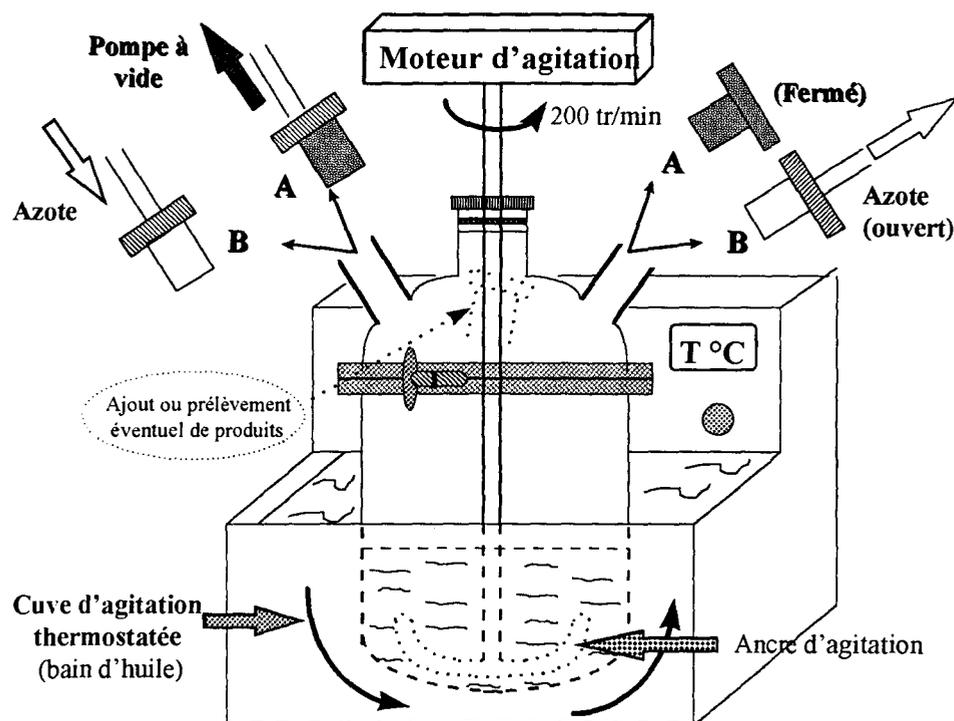


Figure n° II.18 : Schéma du dispositif utilisé pour la synthèse du prépolymère

L'agitation est réglée à $200 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$. Le mélange est balayé par un courant d'azote en circuit ouvert pour éviter toute trace d'humidité contenue dans l'air atmosphérique qui entraînerait inévitablement la présence de réactions secondaires.

Au bout des 24 heures le prépolymère est dégazé sous vide et maintenu à température dans le bain d'huile. La viscosité du mélange est ainsi limitée et permet une meilleure évacuation des bulles d'air.

II-4.3.2 Ajout de l'allongeur et obtention des plaques de PU

Une fois le prépolymère dégazé, le vide est cassé et l'agitation interrompue. On retire alors le réacteur de la cuve thermostatée et on ajoute le BD. On remet en route l'agitation pendant 1 à 2 minutes sous vide.

Dans le cas de l'utilisation du catalyseur introduit en même temps que le BD, on laisse refroidir le mélange. Sinon le risque encouru est d'accélérer de façon importante la réaction et parallèlement la viscosité qui empêcherait toute tentative de débullage. Cela rendrait aussi difficile l'étape ultérieure qui consiste à couler le mélange final dans un moule préchauffé. Ce dernier est schématisé sur la Figure n° II.19. Il est formé de deux plaques en aluminium de 2 mm d'épaisseur séparée par un cadre en Téflon également de 2 mm qui donnera l'épaisseur de la plaque de PU finale. L'ensemble est maintenu par 8 vis de serrage. Des feuilles siliconées sont disposées contre les plaques en aluminium pour faciliter l'opération de démoulage. L'étanchéité entre les différentes couches est garantie par l'utilisation de graisse silicone pour vide. Entre le cadre et les feuilles siliconées, elle est renforcée par une mince épaisseur de joint à base de silicone et réticulable au contact de l'humidité afin d'éliminer tout risque de fuite éventuelle.

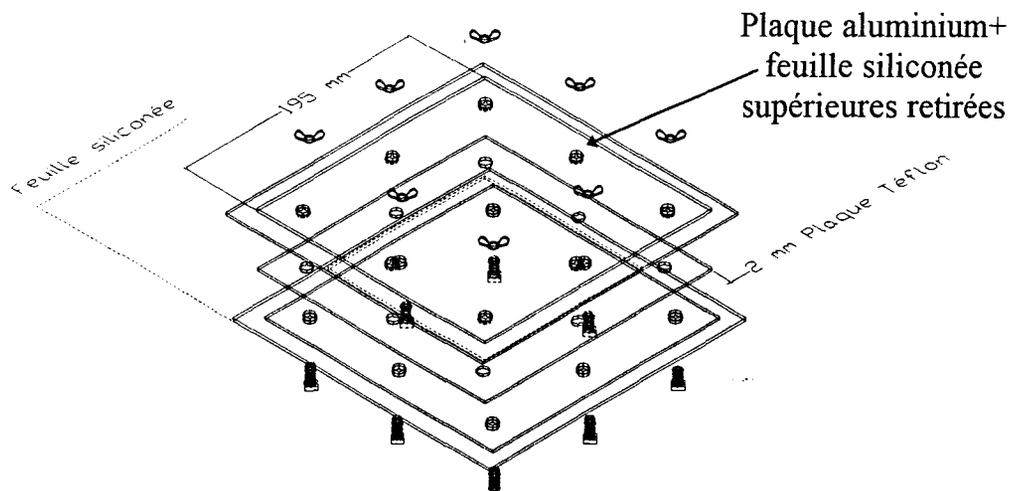


Figure n° II.19 : Schématisation du moule pour l'obtention d'une plaque de PU

Nous avons dû renoncer à la fermeture de ce moule pour des problèmes de "bulles". Celles-ci sont indésirables pour la réalisation ultérieure des tests mécaniques. Le dégazage effectué préalablement n'est probablement pas suffisamment efficace ou bien il faudrait envisager l'utilisation d'une étuve sous vide. Nous avons d'abord tenté de remplir le moule à ras bord sans succès, le phénomène de retrait propre à la formation des polymères étant inévitable. Par contre en retirant la plaque en aluminium et la feuille siliconée de la face supérieure, c'est à dire en laissant le mélange à l'air libre, les bulles se résorbent en cours de réaction. L'inconvénient est qu'on maîtrise moins bien l'épaisseur de la plaque obtenue. Il faut s'assurer au maximum de la position horizontale de l'assemblage.

On achève la réaction par cuisson de la plaque pendant 72 heures à 80 °C pour les formulations sans catalyseur. Avec catalyseur on se limite à 48 heures. On s'assure ainsi que la totalité des fonctions isocyanate a réagi. En fin de synthèse, on laisse refroidir les plaques à température ambiante.

D'après PARK et coll. [II.72], l'augmentation de la température aurait pour effet de renforcer le phénomène de microséparation de phase entre (SS) et (SR). Leur étude porte plus précisément sur l'influence de la pression exercée sur le mélange réactionnel dont l'augmentation provoque une diminution de la séparation de phase. Le déplacement de la T_g vers de plus hautes températures avec l'augmentation de la pression équivaut à une meilleure miscibilité de phases. Or cette évolution s'accroît avec l'abaissement de la température de cuisson. Elle est en effet nettement plus perceptible à 80 °C qu'à 90 °C. Les auteurs expliquent qu'à 90 °C, la mobilité accrue des chaînes entraîne une ségrégation de phase plus conséquente et réduit par la même occasion l'influence de la pression exercée sur le système PU. Vu sous cet angle, le choix d'une température de cuisson fixée à 80 °C ne devrait pas encourager outre mesure le caractère microhétérophasé des PU.

II-5 CARACTERISATION DES PU SYNTHETISES

Les techniques de caractérisation des polymères sont nombreuses. A l'issue des tests que nous avons pu réaliser et en nous aidant de la littérature, nous tâcherons d'établir une corrélation entre les propriétés des PU synthétisés, et leur structure plus particulièrement en terme de séparation de phase. Ne perdons pas de vue que les (SS) apportent à la chaîne polymère sa souplesse, alors que les (SR), responsables d'une réticulation d'ordre physique par l'effet d'associations moléculaires dues aux liaisons hydrogène, influenceront essentiellement sur les propriétés physiques et mécaniques des PU.

II-5.1 Résultats obtenus en analyse microcalorimétrique différentielle à balayage

Nous verrons que les résultats obtenus en DSC nous permettront de mettre en évidence la T_g à la fois de la phase souple et rigide, et aussi d'évaluer le taux de séparation de phase entre les deux domaines. Nous déterminerons également la température de fusion de la phase souple alors que c'est plutôt celle de la phase rigide qui fait l'objet de nombreuses discussions dans la littérature. Pour nous elle sera inexistante et nous tâcherons d'en donner les raisons.

II-5.1.1 Discussion sur l'évolution prédictive de la T_g de la phase souple

Nous avons évalué précédemment la T_{g0} (SS) des oligomères purs POTM 1000 et 2000 respectivement à $-97,5$ °C et $-93,5$ °C. Toutefois nous verrons que la T_g de la phase souple notée $T_g(\varphi_S)$ augmentera au sein de la chaîne PU. A ce titre deux phénomènes sont à prendre en considération.

⇒ La polycondensation entre les fonctions isocyanate du prépolymère et les groupements hydroxyle de l'allongeur de chaîne (BD) occasionnent des liaisons chimiques covalentes entre séquences souples et segments rigides. Ces derniers, du fait d'une incompatibilité thermodynamique, se regroupent en nodules et entraînent la naissance d'une réticulation d'ordre physique. La mobilité des chaînes souples entre noeuds de réticulation est ainsi diminuée. Une approche quantitative de ce phénomène peut s'effectuer à partir de l'équation de DI BENETTO . Elle s'applique habituellement à un homopolymère réticulé dont la T_g est réduite comparativement à celle du même polymère non réticulé de masse infinie [II.73]. Après approximation, nous pouvons l'écrire comme suit :

$$\frac{T_g - T_{g\infty}}{T_{g\infty}} = \frac{1,2 X_c}{1 - X_c} \quad (\text{II.6})$$

- où T_g : température de transition vitreuse du polymère réticulé
 $T_{g\infty}$: T_g du polymère non réticulé de \overline{M}_n infinie évaluée par extrapolation à - 90 °C d'après les travaux de GALLAND [II.47].
 X_c : fraction molaire d'unités consécutives réticulées dans le polymère équivalent à $1/\overline{DP}_n$

L'influence de la réticulation introduite par les (SR) sur la T_g des (SS) est rapportée dans le *Tableau n° II.6*.

PU à base de	\overline{M}_n (g.mol ⁻¹)	\overline{DP}_n ^{a)}	$X_c=1/\overline{DP}_n$	ΔT ^{b)} (°C)	$T_{g1}(\text{SS})$ ^{c)} (°C)	$T_{g0}(\text{SS})$ ^{d)} (°C)
POTM 1000	1000	13,4	0,075	8,5	-72	-97,5
POTM 2000	2000	27,3	0,037	18	-81,5	-93,5

Tableau n° II.6 : Calcul théorique de la T_g de la séquence souple ($T_{g1}(\text{SS})$) insérée dans la chaîne PU d'après l'équation (II.6)

- a) \overline{DP}_n : degré de polycondensation moyen de la séquence souple polyéther de motif constitutif $-(\text{CH}_2)_4\text{-O-}$
b) ΔT : $\Delta T = T_{g1}(\text{SS}) - T_{g\infty}$
c) $T_{g1}(\text{SS})$: T_g de la séquence souple après son insertion dans la chaîne PU selon (II.6)
d) $T_{g0}(\text{SS})$: T_g de la séquence souple pure selon (II.3)

Etant données les valeurs de ΔT , la contribution théorique de l'effet de réticulation sera sans aucun doute prépondérante pour les séquences souples de faibles masses. Ainsi nous pouvons nous attendre avec le POTM 1000 à une augmentation plus nette de la T_g de la phase souple des PU synthétisés par rapport à celle de la séquence souple pure correspondante.

⇒ Un autre paramètre vient se greffer à l'effet de réticulation apporté par les (SR) et aura tendance à déplacer la T_g de la phase souple du PU vers de plus hautes températures. Il s'agit du phénomène de mélange de phases entre (SS) et (SR). Il s'accroît également avec la diminution de la longueur de chaîne du macrodiol. Un grand nombre d'articles déjà cités dans la partie bibliographique mettent l'accent sur l'obtention d'une séparation de phase importante avec des macrodiols de \overline{M}_n voisines de 2000 g.mol⁻¹, alors que pour des \overline{M}_n inférieures ou égales à 1000 g.mol⁻¹, elle se trouve considérablement diminuée. Une méthode de calcul de la séparation de phase a été mise au point par CAMBERLIN ET PASCAULT [II.74]. La définition du taux de séparation de phase est basée sur la proportion en poids de (SS) effectivement présente dans la phase souple par rapport à la quantité totale introduite lors de la formulation du PU. Elle est mesurable par le calcul de la variation de capacité calorifique $\Delta C_p(\varphi_S)$ au passage de la transition vitreuse de la phase souple, repéré par la température $T_g(\varphi_S)$ du PU en question. Il suffit ensuite de la comparer à ΔC_{p0} , variation de capacité de

l'oligomère pur. D'autres auteurs lui préféreraient la variation de capacité calorifique du polymère formé par la réaction de polycondensation du macrodiol et du diisocyanate [II.54]. L'idéal serait de pouvoir synthétiser un réseau "pur" et de considérer uniquement l'effet introduit par la réticulation. Mais cela n'irait pas sans la difficulté d'éviter l'effet copolymère dû à l'agent réticulant. Le rapport $\Delta C_p(\varphi_S)/\Delta C_{p0}$ peut alors être identifié au taux de séparation de phase. Les (SS) exclues de la phase souple se retrouvent soit à l'interface soit au sein des domaines rigides. L'application de cette méthode suppose implicitement la réponse à certaines conditions. Il convient entre autres de pouvoir réaliser une trempe efficace du PU pour rendre amorphe toutes les (SS) présentes dans la phase souple et s'assurer ainsi que le calcul de $\Delta C_p(\varphi_S)$ englobe la totalité des (SS) concernées. Par ailleurs l'existence de (SR) dans la phase souple doit être sans incidence sur la variation de capacité calorifique des (SS). Cette condition repose en partie sur le fait qu'au premier passage en DSC, le passage de la transition vitreuse de la phase rigide est généralement indécélable et ne peut en aucun cas perturber celui de la phase souple.

II-5.1.2 Description des thermogrammes

Les thermogrammes des PU obtenus sans catalyseur, avec SnDBDL ou avec O-PDMS sont respectivement reproduits sur les *Figures n° II.20 à n° II.22*. Ils sont obtenus lors d'un balayage en température de -140 °C à 250 °C à une vitesse de 10 °C/min. Rappelons que les échantillons sont préalablement placés à 105 °C pendant environ 5 minutes et à leur sortie d'étuve directement introduits dans le four déjà refroidi et ayant atteint quasiment la température de départ. Le *Tableau n° II.7* résume quant à lui l'ensemble des caractéristiques mises en évidence suite à l'analyse des thermogrammes.

> a) Description de l'allure générale

Avant d'entrer plus dans les détails et d'expliquer l'influence de telle formulation par rapport à la morphologie du PU final, il est important d'insister sur leur comportement général faisant intervenir trois phénomènes marquants :

① On peut tout d'abord noter l'absence de fusion propre aux domaines rigides alors qu'elle fait l'objet de nombreuses études sur les PU à base de MDI. Cette particularité incombe essentiellement à l'asymétrie de la molécule IPDI couplée à l'existence de ses formes isomères cis et trans avec en plus l'éventuelle possibilité pour les groupes isocyanate d'occuper les positions axiale ou équatoriale. Nous avons vu que l'absence de cristallisation sur des PU synthétisés à partir de H₁₂MDI [II.42] provient également de la compétition entre les différentes configurations cis-cis trans-trans et cis-trans de la molécule. Cela est valable en dépit de sa structure symétrique lorsqu'elle est prise sous sa forme mésomère 4,4' et qui peut à priori faciliter l'organisation des séquences rigides.

② On repère par contre un pic endothermique de fusion propre à la phase souple des PU y compris avec les formulations à base de POTM 1000. La littérature est

pourtant unanime sur ce sujet : plus la chaîne du macrodiol est courte, moins l'organisation cristalline des chaînes souples au sein du PU a de chance de se produire. Elle devient même quasiment impossible pour des \overline{M}_n inférieures ou égales à 1000 g.mol^{-1} à moins d'augmenter le rapport CH_2/O comme le font remarquer MARTIN et coll. [II.36]. En effet pour une \overline{M}_n identique de 1000 g.mol^{-1} , un arrangement cristallin est observé en DSC avec un rapport de 8 ou 10 alors qu'il est inexistant pour un rapport de 4, correspondant au cas du POTM. Toutefois nous avons également mis l'accent sur le fait qu'une \overline{M}_n importante est une condition favorable mais non suffisante pour observer une fusion de la phase souple [II.42]. Il est indispensable également que le matériau présente une bonne séparation de phase. Cette propriété est généralement inhérente à l'emploi d'un oligomère de masse importante tel que le POTM 2000. Il semblerait donc que nos matériaux montrent une prédisposition particulière à l'obtention d'une bonne ségrégation de phase. L'asymétrie de la molécule IPDI inhibe certes la formation de domaines cristallins au sein de la phase rigide, alors qu'avec le MDI la qualité de l'organisation microcristalline conditionne celle de la ségrégation de phase. Il n'en demeure pas moins propice à l'obtention du caractère microhétérophasé des PU.

③ Une troisième constatation plus remarquable concerne l'observation du passage de la transition vitreuse de la phase rigide. Au terme de l'étude bibliographique, la difficulté pour mettre en évidence la $T_g(\varphi_R)$ était en effet pressentie. A part sur l'homopolymère à base de MDI/BD [II.36,59] ou celui formé à partir de TDI/BD [II.60], la $T_g(\varphi_R)$ sur les systèmes PU semble plus difficilement décelable. Un moyen de contourner le problème est d'utiliser un macrodiol de type apolaire tel que le PBD conférant au PU une importante microséparation de phase entre (SS) et (SR) [II.58]. Les auteurs réalisent en parallèle un second passage en DSC consécutivement à une trempe. Ils réunissent alors les conditions propices à la détection en DSC de la $T_g(\varphi_R)$. Une cristallinité trop importante des séquences rigides représente en effet un facteur limitant à l'observation de la transition vitreuse des séquences restées amorphes mais en nombre insuffisant pour détecter une variation de capacité calorifique au changement d'état. C'est souvent le cas avec l'utilisation du MDI, dont la symétrie de la molécule facilite l'apparition de domaines microcristallins surtout lorsque l'allongeur de chaîne est habilement choisi (compatibilité chimique, structure régulière et position symétrique des groupements hydroxyle). L'emploi d'un POTM de \overline{M}_n voisine de 2000 g.mol^{-1} dans le même type de formulation à base de MDI et HQEE (β,β' -hydroxyéthyl éther hydroquinone) permet d'obtenir également un résultat positif à condition toujours de procéder à un second passage en DSC [II.23]. Par contre en le remplaçant par un POTM équivalent à notre POTM 1000, le mélange de phases plus conséquent laisse échapper tout espoir de faire apparaître la T_g de la phase rigide. L'IPDI semble au contraire tout à fait désigné pour permettre une observation de $T_g(\varphi_R)$ plus aisée, comparativement aux PU élaborés avec le MDI.

Soulignons au passage la présence d'eau au sein des plaques PU en dépit du prétraitement thermique. Il en résulte une légère endotherme de fusion entre 0 et 10°C . Pour l'éviter il aurait fallu stocker les plaques dans un dessiccateur pour les

préservé de l'humidité atmosphérique. Les PU semblent donc présenter un caractère hydrophile.

> b) Influence de la formulation

PU	$T_g(\varphi_S)$ (°C)	$\Delta T_0^{a)}$	$\Delta T_1^{b)}$	$\Delta C_p(\varphi_S)$ (J.g ⁻¹ .K ⁻¹)	$T_f(\varphi_S)$ (°C)	$\Delta H_f(\varphi_S)$ (J.g ⁻¹)	$T_g(\varphi_R)$ (°C)	$\Delta C_p(\varphi_R)$ (J.g ⁻¹ .K ⁻¹)
1/2/1 1000	-54,5	43	9	0,197	22	2	66	0,208
1/3/2 1000	-53	44,5	10,5	0,115	21,5 ; 25	1,6	53,5	0,206
1/2/1 2000	-74	19,5	3,5	0,505	23	3,1	63	0,162
1/3/2 2000	-74	19,5	3,5	0,409	22 ; 25	1,8	61	0,172
1/2/1 1000 C	-58,5	39	5	0,271			53	0,208
1/3/2 1000 C	-54	43,5	9,5	0,175	27	1,9	57	0,124
1/2/1 2000 C	-74	19,5	3,5	0,535	27	21,7	64	0,196
1/3/2 2000 C	-74,5	19	3	0,506	27 ; 29	2	65	0,211
O-PDMS ①	-59	38,5	4,5	0,345	24,5	1,5	67	0,221
O-PDMS ②	-56	41,5	7,5	0,318	12	0,6	61	0,241

Tableau n° II.7 : Récapitulatif des caractéristiques des PU mises en évidence par DSC (Symbole "C" utilisé pour les synthèses formulées avec 0,2 % de catalyseur)

a) $\Delta T_0 = T_g(\varphi_S) - T_{g0}(SS)$ et b) $\Delta T_1 = T_g(\varphi_S) - T_{g1}(SS)$

X Approche globale

Une approche qualitative de la séparation de phase peut se baser sur la position des températures de transition vitreuse des phases souple et rigide. Dans le premier cas, une présence accrue des (SR) mélangées aux (SS) réduira leur mobilité et se traduira par une augmentation de la température de transition vitreuse de la phase souple $T_g(\varphi_S)$. L'insertion de (SS) au sein des domaines rigides apportera au contraire une certaine souplesse et s'accompagnera plutôt d'une diminution de la température de transition vitreuse de la phase rigide $T_g(\varphi_R)$. Nous avons à ce sujet indiqué dans le **Tableau n° II.7** la différence en température ΔT_0 entre la $T_g(\varphi_S)$ des PU synthétisés et la T_g de l'oligomère POTM de départ. ΔT_1 représente quant à elle la différence entre $T_g(\varphi_S)$ et $T_{g1}(SS)$ correspondant à la T_g des séquences souples pures réticulées évaluée par l'équation de Di BENEDETTO (II.6). La prise en compte de l'effet de réticulation apportée par les (SR) tend à diminuer l'écart entre les deux températures justifiant ainsi l'influence des (SS) sur les (SR). A notre connaissance la littérature ne fait aucune mention de la valeur de la T_g d'un homopolymère pur de type IPDI/BD. Nous ne sommes par ailleurs pas parvenus à la mettre en évidence. L'étude cinétique sur un mélange en masse à partir de ces deux réactifs s'est révélée infructueuse pour des problèmes de non miscibilité. Cet aspect a été développé dans la première partie et a fait l'objet d'un calcul de leur paramètre de solubilité à partir de la table des constantes d'attraction molaire donnée par HOY [I.39]. Une confrontation des deux a révélé leur inadéquation, δ_S (IPDI) valant $17,7 \text{ J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$ contre δ_S égal à $21,9 \text{ J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$ pour le BD. A titre comparatif le paramètre de solubilité du MDI a été évalué à $22,6 \text{ J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$.

Nous avons donc dû renoncer à mesurer l'écart entre la $T_g(\varphi_R)$ et la T_g de l'homopolymère constitué d'IPDI et BD. Cette donnée aurait pourtant constitué une source d'information supplémentaire sur l'importance de la séparation de phase de nos systèmes PU.

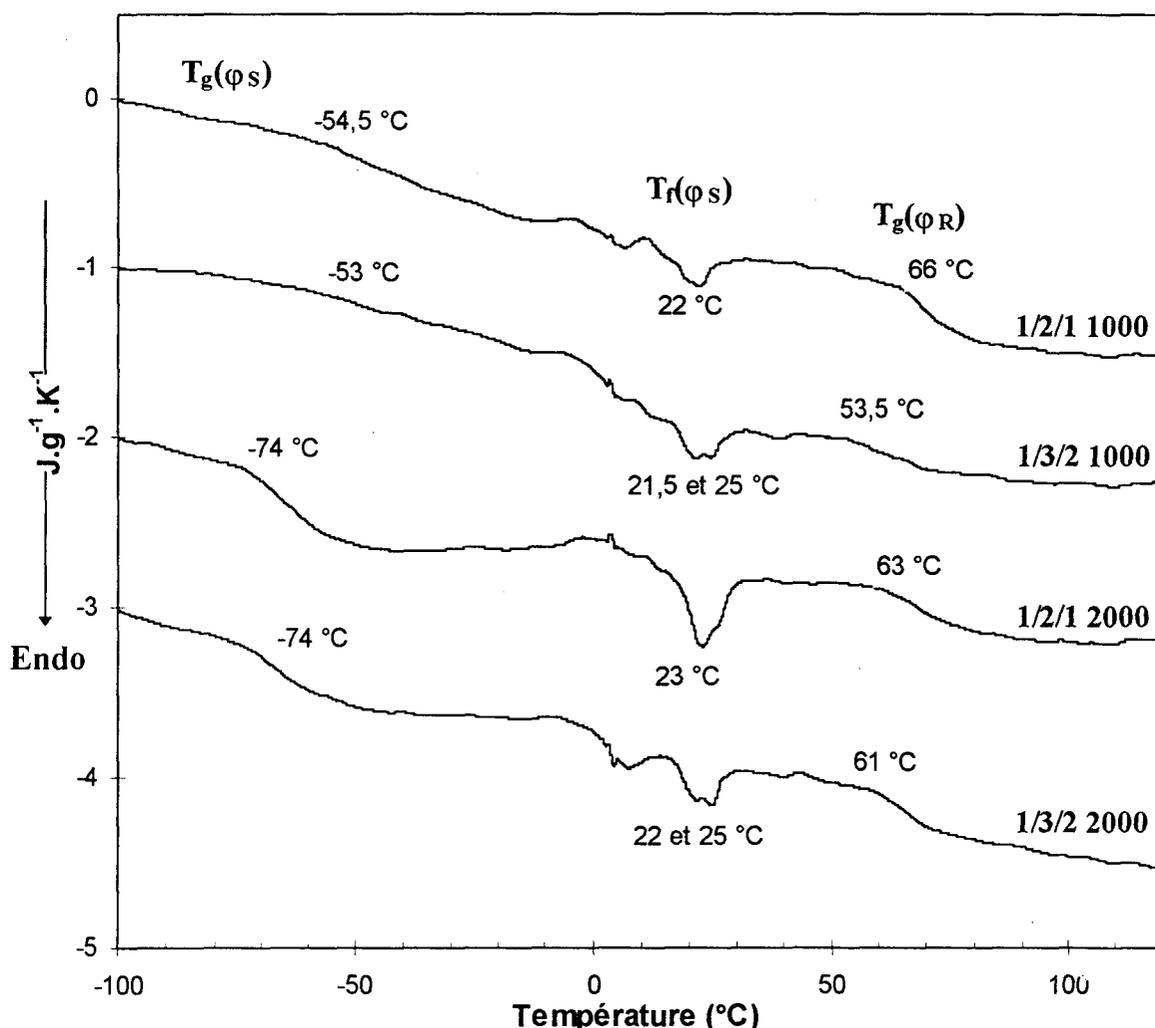


Figure n° II.20 : Thermogrammes DSC des PU synthétisés sans catalyseur selon différentes formulations de POTM 1000 ou 2000/IPDI/BD

Nous remarquons que les PU formulés à base de POTM 1000 conduisent à des valeurs de ΔT_1 et ΔT_0 plus importantes que celles à base de POTM 2000. Cette tendance confirme l'obtention d'un meilleur mélange de phases avec l'emploi d'un polyol à chaîne courte. Ce point peut être argumenté par de nombreuses références que nous avons déjà citées. Par ailleurs nous vérifions avec l'utilisation du POTM 2000 que la variation du pourcentage en (SR) est sans influence sur les $T_g(\varphi_S)$ et $T_g(\varphi_R)$. Les différences enregistrées n'atteignent pas plus de 2 °C. Vue la méthode de mesure adoptée (Annexe n° 7), elles peuvent être considérées comme négligeables. Avec le POTM 1000 il en va tout autrement : l'écart peut aller jusqu'à 12,5 °C sur la $T_g(\varphi_R)$ des PU synthétisés sans catalyseur. Ces constatations se justifient de nouveau en terme de degré de séparation de phase, où l'incompatibilité entre (SS) et (SR) est plus marquée avec le POTM 2000. Par conséquent les perturbations occasionnées sur les valeurs de

T_g sont de moindre importance. De plus nous pouvons remarquer que la variation de capacité calorifique au passage de la transition vitreuse de la phase souple se dessine plus nettement avec le POTM 2000 alors qu'avec le POTM 1000 elle est plus étalée. Ce comportement apporte une justification supplémentaire à la qualité de la séparation de phase dans le cas du POTM 2000.

X Formulations sans catalyseur

↳ Sur les $T_g(\varphi_S)$ et $T_g(\varphi_R)$

Mettons l'accent sur le cas particulier des deux PU formulés à base de POTM 1000 sans catalyseur (*Figure n° II.20*). La diminution du degré de séparation de phase avec l'augmentation de la proportion en poids de (SR) était attendue. Il se trouve effectivement que la $T_g(\varphi_S)$ se déplace vers les plus hautes températures lorsque la proportion en poids de (SR) passe de 37 à 48 % pour les formulations respectives de 1/2/1 1000 et 1/3/2 1000. Parallèlement la $T_g(\varphi_R)$ suit l'évolution contraire et confirme la meilleure miscibilité de phases obtenue dans le cas 1/3/2 1000, comprenant davantage de (SR).

Nos résultats s'accordent parfaitement avec ceux de SEEFRIED et coll. [II.50]. Ces derniers travaillent à partir d'un mélange de PCL de \overline{M}_n 2100 ou 830 g.mol⁻¹, avec des proportions en poids de (SR), constituées de MDI et BD, variables. Il s'avère que la $T_g(\varphi_S)$ des PU formulés à partir de PCL 2100 est indépendante de la variation du pourcentage en poids de (SR), tel que nous l'avons observé avec nos PU à base de POTM 2000. Pour ceux à base de PCL 830, les interactions entre (SS) et (SR) deviennent plus importantes avec l'augmentation de la quantité de (SR). Cela se traduit logiquement par un accroissement de la T_g de la phase souple. Nous constatons un effet comparable avec notre POTM 1000, où la formulation 1/3/2 présente une $T_g(\varphi_S)$ supérieure à la formulation 1/2/1 même si l'écart reste seulement de 1,5 °C. Là où la différence s'accroît, c'est au niveau de la $T_g(\varphi_R)$ qui se chiffre à 53,5 °C dans le premier cas et à 66 °C dans le second cas. Outre le fait que cette tendance implique un meilleur mélange de phases lorsque le taux de (SR) en poids passe de 37 à 48 %, cela signifie également que les (SS) se dispersent plus facilement dans les domaines rigides que ne le font les (SR) dans la phase souple, du moins dans le cas du PU 1/3/2 1000. Vu sous cet angle, nous validons partiellement les propos tenus par SPECKHARD et coll. [II.38], qui prétendent que seules les (SR) les plus courtes peuvent s'immiscer dans la matrice souple. La formulation 1/2/1 1000 répond davantage à ce critère comparativement à la formulation 1/3/2 1000, où la distribution du nombre de motifs constitutifs IPDI/BD par séquence rigide est sensée révéler un nombre plus important de longues séquences. Ces dernières s'infiltreront donc plus difficilement dans la phase souple. Notons cependant que les travaux de SPECKHARD et coll. [II.38] s'appuient sur un système où les interactions entre (SS) et (SR) sont extrêmement faibles. Il s'agit en effet de PU à base de PIB qui fait partie de la famille des macrodiols qualifiés d'apolaires ; leur particularité provient de leur inaptitude à pouvoir développer des liaisons hydrogène avec les groupements uréthane des (SR). La $T_g(\varphi_S)$ est par conséquent quasiment indépendante de la variation du

pourcentage en poids de (SR). Dans notre cas, si la variation des valeurs de $T_g(\varphi_S)$ est peu convaincante, il apparaît au contraire très clairement que l'augmentation de la proportion de (SR) entraîne un étalement des thermogrammes au passage des transitions vitreuses des phases souple et rigide.

▼ *Sur la fusion de la phase souple $T_f(\varphi_S)$*

Nous vérifions par ailleurs que la température de fusion de la phase souple obtenue avec le POTM 2000 est légèrement supérieure à celle obtenue avec le POTM 1000, sans qu'on retrouve toutefois l'écart initial entre les oligomères de départ : les thermogrammes du POTM 2000 et 1000 révèlent des T_f respectives de 33 °C et 28 °C soit 5 °C d'écart. Ici la différence entre les deux types de PU n'excède pas 1 °C. Le choix de la masse molaire du macrodiol semble donc avoir peu d'influence sur le degré d'ordre des (SS) du moins pour une \overline{M}_n comprise entre 1000 et 2000 g.mol⁻¹. Précisons également que la T_f des PU synthétisés est inférieure à celle des POTM purs. Dans le même ordre d'idée que l'évolution des T_g , nous comprenons que cette tendance incombe essentiellement à la présence des (SR) qui diminuent la mobilité des (SS) et rendent leur organisation plus difficile. Logiquement l'enthalpie de fusion $\Delta H_f(\varphi_S)$ décroît avec l'augmentation de la proportion en poids de (SR). On repère une seule exception, une enthalpie de 2 J.g⁻¹ pour le PU 1/2/1 1000 contenant 63 % de (SS) contre 1,8 J.g⁻¹ pour le PU 1/3/2 2000 contenant 69 % de (SS). On peut toutefois considérer que l'écart est négligeable. Par contre un saut plus important survient au passage de 69 % à 78 % de (SS) correspondant à la formulation 1/2/1 2000. Il sera encore plus remarquable pour les formulations avec 0,2 % de catalyseur. La phase souple deviendrait donc assurément la phase continue du système autour de 70 % de (SS). Ces valeurs ne contredisent pas celles annoncées dans la littérature qui raisonne plutôt par rapport à la phase rigide du système : ABOUZAHRA et coll. [II.3] situent l'inversion de phase autour de 35 et 45 % de (SR), alors que PETROVI et coll. [II.51] prétendent qu'en dessous de 60 % de (SS), équivalent à plus de 40 % de (SR), la phase rigide constitue la phase continue du système.

L'observation directe des PU formulés avec le POTM 2000 qui englobent un pourcentage global en poids de (SS) plus important que celles à base de POTM 1000 apporte la preuve irréfutable de la cristallisation de la phase souple. Ils présentent effectivement un aspect opaque alors que ceux synthétisés à partir de POTM 1000 laissent apparaître une parfaite transparence (mis à part le cas des PU contenant un faible pourcentage en O-PDMS). Cette remarque est valable pour les PU obtenus en milieu catalysé. Bien que les enthalpies de fusion soient la plupart du temps très voisines, sauf dans le cas particulier du PU 1/2/1 2000, nous pouvons penser que la taille des domaines souples, présentant une structure cristalline, doit être suffisante pour permettre une vérification visuelle de leur existence. Celle-ci se manifeste alors par l'opacité des plaques obtenues.

On sous entend alors que l'observation des plaques ne permet pas de vérifier la séparation de phase entre (SS) et (SR). Cela signifie aussi que la phase rigide a des dimensions bien inférieures aux longueurs d'onde dans le visible, d'où sa transparence.

Un autre fait à souligner concerne la forme du pic de fusion. Pour toutes les formulations de type 1/3/2, celui-ci se dédouble ou alors présente un épaulement. Cela est caractéristique de domaines cristallins de taille et de degré d'organisation différents. Cette observation s'apparente à l'analyse effectuée sur les thermogrammes des oligomères de départ qui présentent également un dédoublement au niveau de leur pic de fusion. Nous l'avons justifié par les résultats obtenus en SEC qui révèlent une importante polymolécularité et notamment un élargissement du pic des chromatogrammes vers les faibles masses. En revanche il n'est pas évident de comprendre pourquoi les formulations de type 1/2/1 ne suivent pas la même évolution. Est ce parce que les chaînes courtes et longues de POTM se répartissent de façon plus statistique lorsque l'IPDI est introduit en excès modéré au moment de la synthèse du prépolymère ? On dénombre en effet 1 mole de POTM pour 2 d'IPDI au lieu d'1 mole pour 3 dans le cas d'une formulation 1/3/2.

x Formulations avec 0,2 % en poids de catalyseur

L'allure générale des thermogrammes des PU synthétisés en milieu catalysé est comparable à celle des PU formulés sans catalyseur.

Néanmoins quelques changements de comportement sont à signaler.

Tout d'abord l'observation de l'évolution de la $T_g(\varphi_S)$ entre les formulations 1/2/1 et 1/3/2 1000 permet de tirer la même conclusion que le cas étudié sans catalyseur, à savoir une amélioration du mélange de phases avec l'augmentation de la longueur moyenne des (SR). Ce n'est plus tout à fait vrai lorsqu'on vérifie la valeur de $T_g(\varphi_R)$ du PU 1/3/2 1000, qui devrait diminuer comparativement à celle du PU 1/2/1 1000. Toutefois cette différence doit être considérée avec réserve, vue la difficulté à déterminer cette T_g avec précision. Pourtant la $T_g(\varphi_R)$ du système 1/2/1 1000 non catalysé affiche une valeur importante ($T_g(\varphi_R)=66$ °C) et comparable à celles des PU synthétisés avec le POTM 2000, pour lesquels la séparation de phase est optimale. Cela voudrait dire que la présence du catalyseur pour cette même formulation encourage les interactions entre (SS) et (SR) et plus particulièrement la dispersion des (SS) dans les domaines rigides. Bien que ce point précis nécessite une plus mûre réflexion et des travaux supplémentaires pour être validé, il n'en demeure pas moins que la cristallisation des (SS) n'est pas observée. Cela confirme que les domaines souples sont de taille insuffisante et les (SS) trop peu rassemblées pour s'organiser et induire une endotherme de fusion au passage en DSC. A l'inverse les domaines rigides du PU 1/3/2 contenant 0,2 % de catalyseur exclut davantage de (SS) des domaines rigides et ceux-ci parviennent alors à un arrangement semi-cristallin.

Les zones cristallines des domaines souples paraissent en outre présenter un degré d'organisation supérieur puisque leur fusion s'élève à environ 27 °C pour les PU formulés avec catalyseur. On se doit pourtant de rappeler que ce dernier est ajouté lors de la deuxième étape avec l'allongeur de chaîne (BD). Sans catalyseur les pics relevés n'excèdent pas 25 °C.

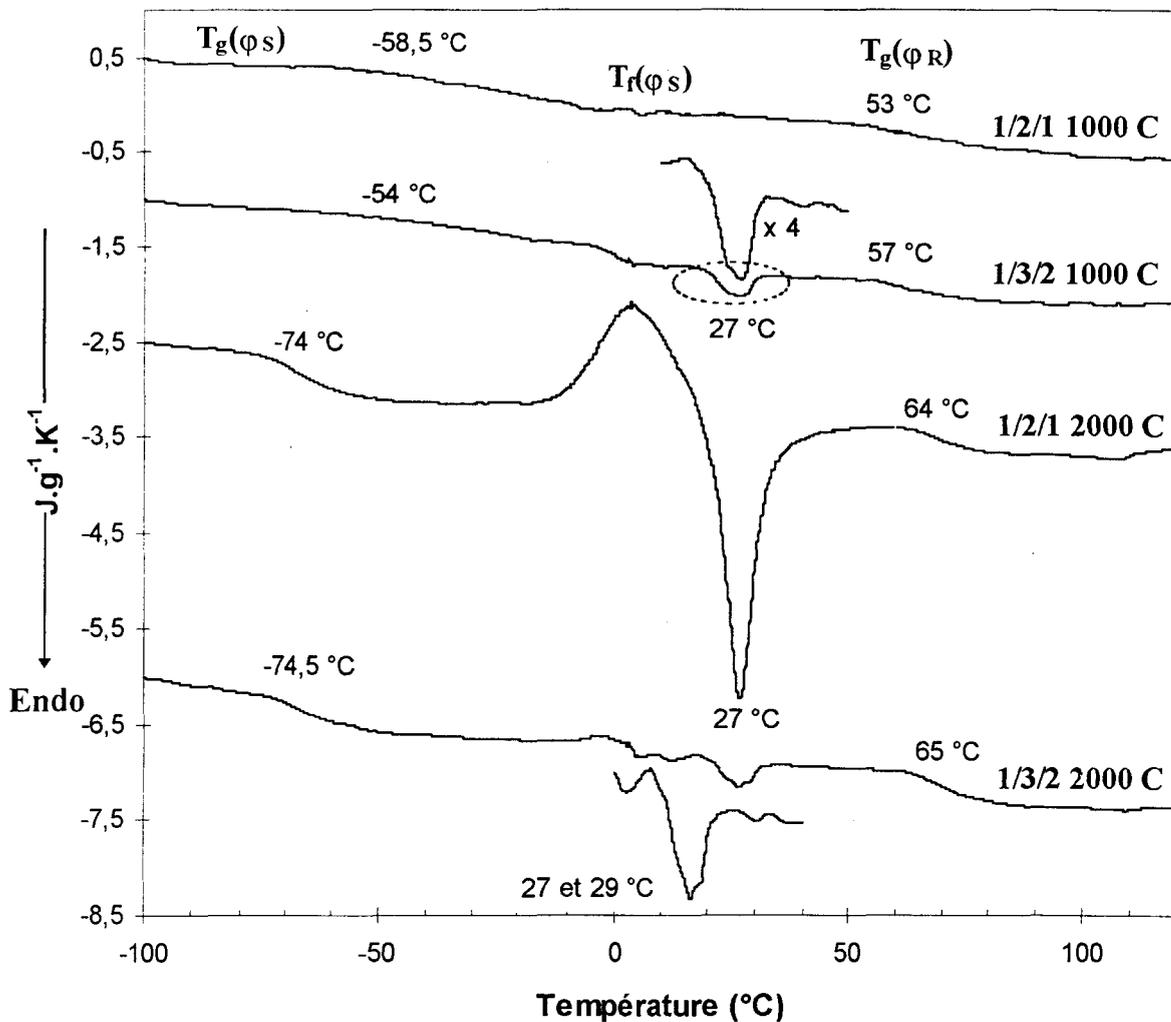


Figure n° II.21 : Thermogrammes DSC des PU synthétisés avec 0,2 % de catalyseur selon différentes formulations de type POTM 1000 ou 2000/IPDI/BD

Soulignons également la présence d'une exotherme de cristallisation précédant le pic de fusion dans le cas du PU 1/2/1 2000 C. Les rapports surfaciques très proches laissent croire à la réalisation d'une trempe efficace. L'enthalpie de fusion $\Delta H_f(\phi_s)$ se chiffre alors à $21,7 \text{ J.g}^{-1}$. Elle s'avère exceptionnellement élevée et comparable à des systèmes polyuréthane-urée tels que ceux proposés par HARTMANN et coll. [II.41]. Ces derniers ont la réputation de permettre une très grande qualité de ségrégation de phase comparativement aux PU correspondants. Cette particularité résulte de l'importance des liaisons hydrogène créées au sein des domaines rigides. Elles sont renforcées par l'existence du réseau tridimensionnel inhérent à la réaction de polycondensation entre une diamine et un diisocyanate. Ainsi ces auteurs relèvent une $\Delta H_f(\phi_s)$ sur un polyuréthane urée de type POTM 2900/TDI/MBOCA de 27 J.g^{-1} au premier passage en DSC. Ils font varier la \overline{M}_n et constatent avec un POTM 2000 une enthalpie de fusion nettement moindre. Ils chiffrent alors le taux de cristallinité à 3 % contre 13 % dans le cas précédent. Ils rappellent également que ce calcul tient compte de la masse totale de l'échantillon et non pas de la phase souple seule. La présence du SnDBDL, si elle n'encourage pas la ségrégation de phase peut cependant jouer un rôle

déterminant dans l'amélioration de l'organisation cristalline et intervenir dans le déclenchement de la cristallisation. Nous avons détecté sur le thermogramme du POTM 2000 pur une enthalpie de fusion de 97 J.g^{-1} (Annexe n° 2). Bien que la T_g n'apparaisse pas, cette valeur reflète celle d'un oligomère semi-cristallin et non pas 100 % cristallin. En ramenant la $\Delta H_f(\varphi_S)$ de $21,7 \text{ J.g}^{-1}$ à 78 % en poids de (SS), même si elles ne se trouvent pas dans leur totalité au sein de la phase souple, nous aboutissons à une enthalpie de fusion de 28 J.g^{-1} , soit à un taux de cristallinité de 29 %. A titre comparatif le PU 1/2/1 2000 sans catalyseur conduit, par la même méthode de calcul, à un degré cristallin de 4% comparable au 3 % évalué par HARTMANN [II.41]. Rappelons que ces valeurs doivent être considérées avec retenue et ne donnent, vues les approximations envisagées, qu'une approche qualitative de la réalité.

x Formulations avec 2 % en poids de O-PDMS

Les formulations à base de O-PDMS 2500 se comportent de façon quasi identique au système de base correspondant au PU 1/2/1 1000 sans catalyseur. Toutefois le PU O-PDMS ① présente une température de fusion des (SS) ($T_f(\varphi_S)=12,5 \text{ }^\circ\text{C}$) nettement inférieure aux autres PU dont la $T_f(\varphi_S)$ dépasse les $20 \text{ }^\circ\text{C}$. De façon logique l'enthalpie de fusion $\Delta H_f(\varphi_S)$ est elle-même relativement faible ($0,6 \text{ J.g}^{-1}$). Cela traduit un degré d'organisation et une taille des domaines souples moins importants. A l'inverse le PU O-PDMS ① semble manifester une séparation de phase plus prononcée que la formulation sans polysiloxane dihydroxylé. En effet la $T_g(\varphi_S)$ perd environ $4 \text{ à } 5 \text{ }^\circ\text{C}$ alors que la $T_g(\varphi_R)$ est légèrement supérieure comparées aux T_g du PU 1/2/1 1000. Néanmoins il ne faut pas perdre de vue que la T_g de l'oligomère O-PDMS 2500 pur se situe aux alentours des $-125 \text{ }^\circ\text{C}$ [II.66], nous l'avons détectée à $-116 \text{ }^\circ\text{C}$ par DSC (Annexe n° 2). Celle-ci peut alors être responsable de la baisse de la $T_g(\varphi_S)$, à condition qu'il existe une miscibilité partielle des deux types de (SS) POTM/IPDI et O-PDMS/IPDI. Dans ce cas l'évolution de la $T_g(\varphi_S)$ vers de plus faibles températures se produirait sans qu'il y ait forcément une réelle variation de la qualité de ségrégation de phase entre (SS) et (SR). Toutefois cette évolution devrait être limitée vue la faible quantité molaire de O-PDMS introduite par rapport à celle du POTM : on dénombre environ une mole pour 100. Un seul indice laisse supposer le contraire, à savoir la $T_f(\varphi_S)$ du PU O-PDMS ① qui gagne $2 \text{ à } 3^\circ\text{C}$ comparé au PU 1/2/1 1000. En outre la fusion s'accompagne d'un pic endothermique plus étroit. Or nous n'ignorons pas que la cristallisation des (SS) se réalise d'autant mieux que le système est bien ségrégué [II.42]. Notons que CLARSON et coll. [II.66] repère la fusion d'un PDMS linéaire de structure et de masse molaire comparable au nôtre vers $-49 \text{ }^\circ\text{C}$. Par DSC nous observons une endotherme de fusion à environ $13 \text{ }^\circ\text{C}$, mais l'enthalpie reste trop faible pour l'attribuer sans ambiguïté à la fusion de l'oligomère. La présence d'adjuvant(s) n'est pas exclue. Dans tous les cas le O-PDMS entraînerait plutôt une baisse de la $T_f(\varphi_S)$ et non une augmentation comme nous le constatons sur notre système. Son ajout lors de la synthèse du prépolymère (cas du PU O-PDMS ①) est par conséquent responsable de l'amélioration de la séparation de phase.

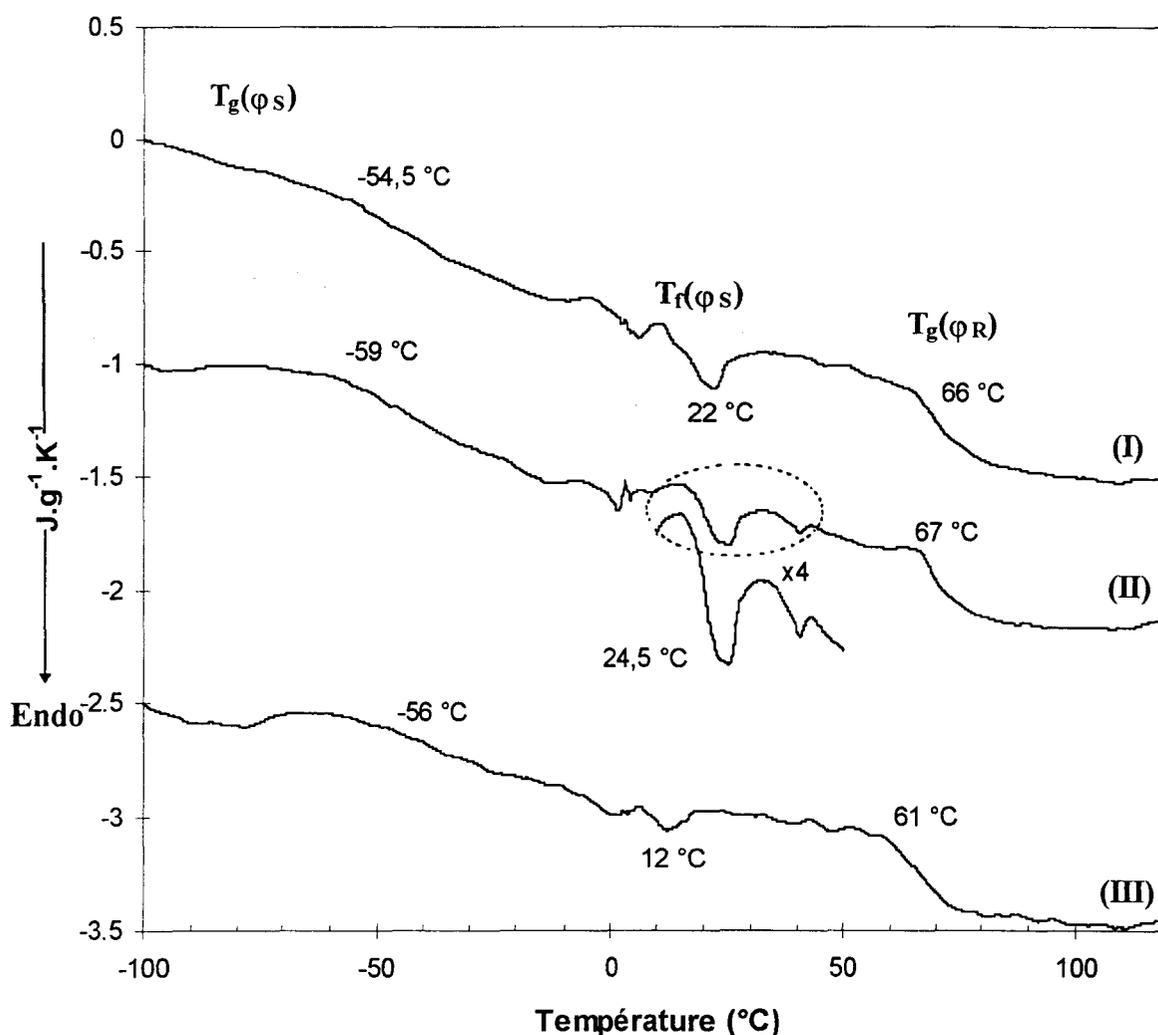


Figure n° II.22 : Thermogrammes DSC des PU formulés avec et sans O-PDMS
 (I) : POTM 1000 1/2/1 (II) : O-PDMS ❶ (III) : O-PDMS ❷

Cependant les valeurs plus élevées des variations de capacité calorifique des phases souple et rigide $\Delta C_p(\phi_S)$ et $\Delta C_p(\phi_R)$ des deux PU à base de O-PDMS, par rapport au PU 1/2/1 1000 sans PDMS, nous encouragent à penser que la pureté des deux phases est facilitée par la présence du O-PDMS. Cela est valable qu'il soit introduit lors de la première étape de synthèse (PU O-PDMS ❶), ou à la deuxième étape avec l'allongeur de chaîne (PU O-PDMS ❷). Un meilleur résultat est toutefois attendu dans le premier cas. Nous avons vu dans la première partie de ce rapport que la réactivité du O-PDMS avec l'IPDI était largement supérieure à celle du POTM. La comparaison n'a malheureusement pas pu être établie avec le BD. On peut ainsi s'attendre à un nombre plus grand de molécules de O-PDMS en milieu de chaîne souple lorsque celui-ci est ajouté avec le POTM ; par ailleurs l'agitation est moins propice au rassemblement des séquences contenant du polysiloxane, alors que son addition avec l'allongeur de chaîne donnera probablement une répartition plus aléatoire. Vu son caractère apolaire on peut s'attendre à son exclusion des domaines rigides. Il se retrouverait ainsi soit à l'interface, soit isolé dans la matrice souple. Le premier cas aurait tendance à accentuer la mobilité des domaines rigides comparativement à une interface formée de (SS) à base de

POTM. On enregistre ainsi une $T_g(\varphi_R)$ plus basse : 61 °C contre 67 et 66 °C pour les PU O-PDMS ① et 1/2/1 1000. Sa présence dans la phase souple perturberait plutôt l'organisation des (SS) et tendrait à justifier la $T_f(\varphi_S)$ relativement basse de 12,5 °C voisine de la température de fusion identifiée sur l'oligomère pur.

> c) Influence du mode de synthèse

Nous avons insisté dans la partie bibliographique sur l'importance du choix des conditions de synthèse qui conditionnent à elles seules, mis à part le choix des réactifs, la morphologie des matériaux obtenus. La *Figure n° II.23* compare deux PU 1/2/1 2000 pour lesquels varient la température de synthèse du prépolymère ainsi que le choix du moule lors de la deuxième étape.

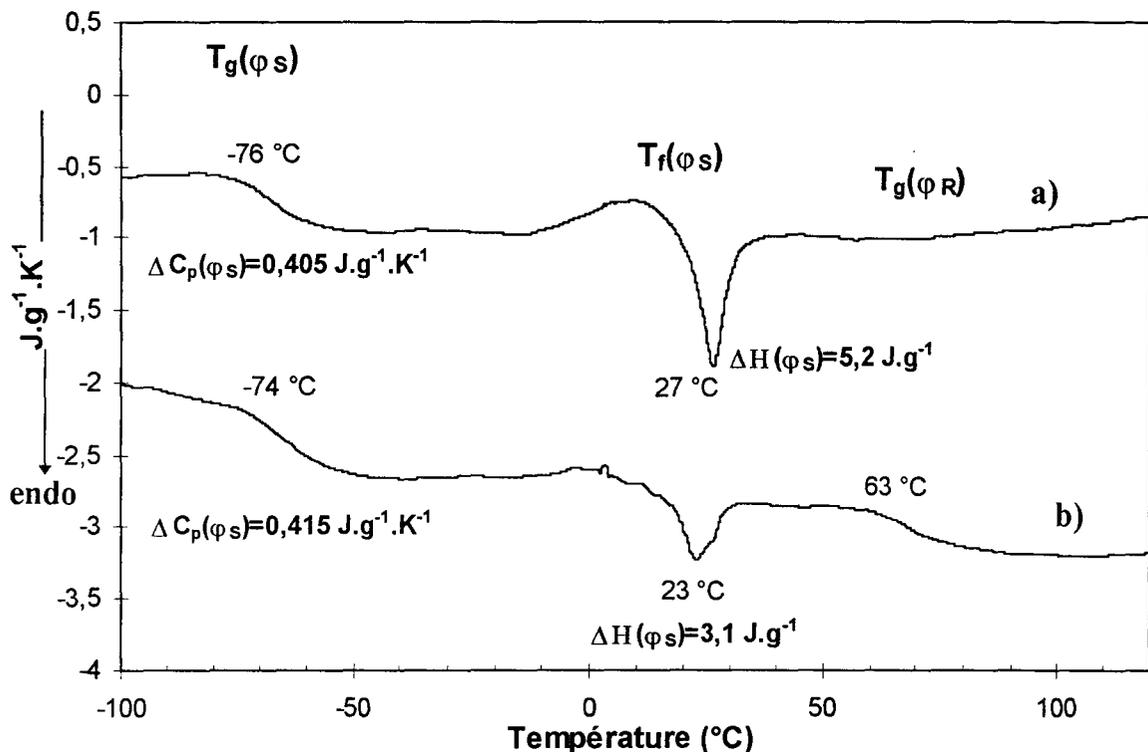


Figure n° II.23 : Effet du choix de la température lors de la synthèse du prépolymère et du choix du moule sur un PU de type 1/2/1 2000 sans catalyseur

- a) Prépolymère synthétisé à 80 °C et moule fermé (cf. II-4.3.2)
- b) Prépolymère synthétisé à 100 °C et moule ouvert

Le mélange est légèrement sous pression dans le cas a) puisque le moule est maintenu fermé par les vis d'assemblage alors que dans le cas b) la plaque aluminium du dessus a été retirée pour éviter la formation de bulles. Ce problème a été soulevé au § II-4.3.2.

Deux différences sont à signaler. La première concerne l'enthalpie de fusion et la position du pic de fusion qui augmentent dans des proportions non négligeables dans le premier cas. Cette tendance peut se justifier par une diminution de la longueur des séquences souples qui cristallisent plus difficilement dans le cas b). Il conviendrait donc de vérifier que la \overline{M}_n du prépolymère est plus importante lorsque la synthèse est

réalisée à 80 °C plutôt qu'à 100 °C. Nous sommes à des températures trop faibles pour évoquer le phénomène de transuréthification mis en évidence par ANDO [II.17]. Celui-ci se manifeste seulement à partir de 180 °C. Une grande polydispersité et notamment l'obtention de faibles masses peut également avoir des conséquences non négligeables sur l'organisation cristalline de la phase souple.

Un deuxième fait marquant est la quasi absence de la transition vitreuse de la phase rigide dans le cas a). Par contre la $T_g(\varphi_S)$ n'est pas perturbée par le mode de synthèse. Le cas b) encouragerait donc le phénomène de séparation de phase et notamment une interconnexion des domaines rigides plus marquée avec un rapport surface/volume de l'interface entre les deux phases plus faible. Dans le cas a), les (SR) sont probablement trop isolées et dispersées dans la phase souple pour qu'on puisse observer le passage de leur transition vitreuse. Rappelons que le PU 1/2/1 2000 contient le pourcentage en (SS) le plus élevé : la phase souple constitue alors vraisemblablement la phase continue du système. Le fait de réduire la microséparation de phase lorsque l'échantillon PU en cours de synthèse est soumis à compression a été vérifié par PARK et KIM [II.72]. Néanmoins les pressions exercées atteignaient alors jusqu'à 3000 kg.cm⁻². Ici, on attribue plus volontiers les modifications au changement de température lors de la synthèse du prépolymère.

II-5.1.3 Evaluation quantitative de la séparation de phase

Notre discussion sur la qualité de la séparation de phase de nos systèmes PU s'est basée sur la comparaison des thermogrammes sans pour autant annoncer de valeurs précises sur la proportion de (SS) effectivement dans la phase souple, situées à l'interface ou tout simplement dispersées dans les domaines rigides. Nous tenterons dans ce paragraphe de donner quelques chiffres en restant prudents sur la validité des calculs.

Nous avons déjà expliqué comment obtenir le taux de séparation de phase par la mesure de $\Delta C_p(\varphi_S)/\Delta C_{p0}$, où ΔC_{p0} est pris comme la variation de capacité calorifique de l'oligomère pur [II.74], faute de pouvoir accéder à celle d'un PU où la séparation de phase serait totale. La littérature mentionne que la variation de \overline{M}_n du POTM est sans influence sur la valeur de ΔC_{p0} évaluée à 0,84 J.g⁻¹.K⁻¹ pour une série d'oligomères de 890 à 2400 g.mol⁻¹ [II.47]. Toutefois le choix de cette méthode suppose la réponse à certaines conditions. Elle repose notamment sur le fait que la variation de capacité calorifique des (SR) est très faible et ne contribue en aucun cas à celle de la phase souple, à savoir $\Delta C_p(\varphi_S)$. Nous pouvons difficilement valider cette hypothèse à la vue de nos thermogrammes qui révèlent une transition de la phase rigide très nette. Par ailleurs on est sensé effectuer une trempe efficace. Cela s'est avéré d'un point de vue matériel difficilement concevable. Une seule exception laisse apparaître des aires comparables pour les pics de cristallisation et de fusion : il s'agit du PU 1/2/1 2000 avec catalyseur que nous avons déjà amplement décrit. Enfin on doit pouvoir négliger l'effet copolymère introduit par la présence des séquences rigides [II.23]. Ces dernières ne doivent pas en effet bloquer la mobilité des chaînes polyéther. Cela ne peut s'appliquer qu'au cas des formulations à base de POTM 2000.

Connaissant la $T_g(\varphi_S)$ et le taux de séparation de phase des (SS), on est capable de déterminer, dans un premier temps, la proportion de (SS) présente dans la phase souple et à partir de la formulation du système, on remonte à la proportion située plutôt à l'interface ou dans la phase rigide. On obtient la composition morphologique complète des PU en évaluant la quantité de (SR) dispersées dans la phase souple. A cet effet, nous avons recours à l'équation (II.7) de FOX [II.75].

$$\frac{1}{T_g(\varphi_S)} = \frac{w_{(SS)}(\varphi_S)}{T_g(SS)} + \frac{w_{(SR)}(\varphi_S)}{T_g(SR)} \quad (\text{II.7})$$

où $w_{(SS)}(\varphi_S)$: représente le pourcentage en poids de (SS) dans la phase souple

$w_{(SR)}(\varphi_S)$: " " " (SR) "

$T_g(SS)$: correspond à la température de transition vitreuse $T_{g1}(SS)$ de la phase souple pure réticulée (valeurs données dans le *Tableau n° II.6*)

$T_g(SR)$: correspond à la température de transition vitreuse de la phase rigide pure.

$T_g(SR)$ peut être assimilée à la température de transition vitreuse de l'homopolymère de base constitué dans notre cas d'IPDI et de BD. A notre connaissance seules les valeurs relatives aux mélanges MDI/BD [II.36,59] et TDI/BD [II.60] ont été répertoriées dans la littérature. Bien que les résultats ne s'accordent pas toujours et dépendent étroitement du choix du mode opératoire et des méthodes de calcul, on se fixera un intervalle d'étude variant de 75 °C à 110 °C et on donnera les points extrêmes.

La composition des PU à base de POTM 2000 obtenue par cette première méthode de calcul est décrite dans le *Tableau n° II.8*.

PU	Par la formulation		$T_g(\varphi_S)$ (°C)	Taux de séparation de phase $\frac{\Delta C_p(\varphi_S)}{\Delta C_{p0}}$	Composition de la phase souple		Composition de la phase rigide + interface	
	$w_{(SS)}$ %	$w_{(SS)}$ %			$w_{(SS)}(\varphi_S)$ %	$w_{(SR)}(\varphi_S)$ %	$w_{(SS)}(\varphi_R)$ %	$w_{(SR)}(\varphi_R)$ %
1/2/1 2000	78	22	-74	0,60	47	4	31	18
1/3/2 2000	69	31	-74	0,49	34	3	35	28
1/2/1 2000 C	78	22	-74	0,64	50	4	28	18
1/3/2 2000 C	69	31	-74,5	0,60	41	3	28	28

Tableau n° II.8 : Résultat du calcul de la composition en poids de (SS) et (SR) des phases souple et rigide (interface comprise) pour les PU à base de POTM 2000 avec et sans catalyseur à partir de la méthode relative à la référence [II.74] (valeurs quasi identiques à 1 °C près pour $T_g(SR) \in [75-110 \text{ °C}]$)

Ne perdons pas de vue que nous disposons d'une donnée supplémentaire. Il s'agit de la $T_g(\varphi_R)$, qu'il est très rare d'observer sur d'autres systèmes PU mais que nous pouvons exploiter dans notre cas. Nous écrivons alors une deuxième équation de FOX (II.8) qui nous permet d'extraire directement les proportions en poids de (SS) $w_{(SS)}(\varphi_R)$ et de (SR) $w_{(SR)}(\varphi_R)$ présentes dans la phase rigide.

A partir de la composition du mélange définie par la formulation, et de la combinaison des équations (II.7) et (II.8) nous remontons directement à la répartition des (SS) et (SR) dans les deux phases.

$$\frac{1}{T_g(\varphi_R)} = \frac{w_{(SS)}(\varphi_R)}{T_g(SS)} + \frac{w_{(SR)}(\varphi_R)}{T_g(SR)} \quad (\text{II.8})$$

où $w_{(SS)}(\varphi_R)$: représente le pourcentage en poids de (SS) dans la phase rigide
 $w_{(SR)}(\varphi_R)$: " " " (SR) "

Notre raisonnement ne tient plus compte alors de l'interface. Par contre il offre l'avantage de pouvoir déterminer la composition complète du PU sans avoir recours à la variation de capacité calorifique $\Delta C_p(\varphi_S)$, c'est à dire au taux de séparation de phase. Ce dernier pourra être calculé ultérieurement. Cette démarche nous évite de passer par la méthode développée ci-dessus avec toutes les contraintes qu'elle impose et qu'il nous est impossible de respecter.

La confrontation des deux méthodes de calcul peut être effectuée en comparant les résultats des *Tableaux n° II.8* et *n° II.9*. Insistons de nouveau sur le fait que ces valeurs ne doivent en aucun cas être jugées hâtivement : elles ne reflètent qu'une approche qualitative du problème.

PU	Formulation		Par DSC		Phase souple		Phase rigide		Taux de séparation de phase des (SS)
	$w_{(SS)}$ %	$w_{(SR)}$ %	$T_g(\varphi_S)$ (°C)	$T_g(\varphi_R)$ (°C)	$w_{(SS)}(\varphi_S)$ %	$w_{(SR)}(\varphi_S)$ %	$w_{(SS)}(\varphi_R)$ %	$w_{(SR)}(\varphi_R)$ %	
1/2/1 1000	63	37	-54,5	66	58	12	5	25	93
1/3/2 1000	52	48	-53	53,5	42	9	10	39	80
1/2/1 2000	78	22	-74	63	75	6	3	16	97
1/3/2 2000	69	31	-74	61	64	5	5	26	93
1/2/1 1000 C	63	37	-58,5	53	55	8	8	29	88
1/3/2 1000 C	52	48	-54	57	43	9	9	39	82
1/2/1 2000 C	78	22	-74	64	75	6	3	16	97
1/3/2 2000 C	69	31	-74,5	65	65	5	4	26	94
O-PDMS ①	64	36	-59	67	59	9	5	27	92
O-PDMS ②	64	36	-56	61	59	11	5	25	92

Tableau n° II.9 : Résultat du calcul de la composition en poids de(SS) et (SR) des phases souple et rigide pour les différents PU à partir des équations de FOX (II.7) et (II.8) ($T_g(SR)=110$ °C)

La comparaison des taux de séparation de phase des (SS) présente des disparités considérables entre les deux méthodes. Nous pouvons d'emblée écarter la première méthode pour laquelle ces taux conduisent à de très fortes proportions de (SS) dans la phase rigide. On arrive à des rapports supérieurs à 50/50, certes surestimés puisque on tient compte également de l'interface. Une telle répartition va à l'encontre de l'observation de la $T_g(\varphi_R)$ qui requiert une importante séparation de phase au niveau des domaines rigides [II.58]. Notons toutefois que l'application de l'équation de FOX (II.7) aux $T_g(\varphi_S)$ relativement basses impose logiquement une pureté de la phase

souple exceptionnelle. On n'y mesure pas plus de 8 % de (SR). Bien que pour une \overline{M}_n de 2000 g.mol⁻¹, la variation du pourcentage en poids de (SR) devrait être sans influence sur le degré de ségrégation de phase, on enregistre pour les formulations de type 1/3/2 avec ou sans catalyseur une insertion plus aisée des séquences souples dans les domaines rigides. Le POTM 2000 aurait par conséquent tendance à suivre la même évolution que les oligomères de plus faible masse, qui entraînent une miscibilité entre (SS) et (SR) plus marquée avec l'augmentation de la proportion en poids de segments rigides.

Concernant la deuxième méthode (*Tableaux n° II.9 et n° II.10*) l'imprécision sur la connaissance de la température de transition vitreuse de l'homopolymère IPDI/BD introduit jusqu'à environ 10 % d'écart sur le taux de séparation de phase des (SS) si on considère une $T_g(\text{SR})$ comprise entre 75 °C et 110 °C. Nous avons retenu les calculs effectués avec la borne supérieure (110 °C), la borne inférieure conduisant à des degrés de séparation de phase extrêmes. Les valeurs restent de toute façon trop élevées, puisqu'on néglige la miscibilité relative au phénomène d'interface où ont lieu les interactions entre (SS) et (SR).

Nous obtenons cette fois ci une pureté acceptable des domaines rigides et nous ne sommes plus limités au cas des PU à base de POTM 2000. Nous vérifions par ailleurs les constatations faites ultérieurement : un mélange de phases plus important avec le POTM 1000 qui s'accroît avec l'accroissement en poids de (SR). Le POTM 2000 y est moins sensible même s'il n'y est pas complètement indifférent : on relève 3 à 4 % d'écart entre une formulation de type 1/2/1 et 1/3/2 alors qu'on atteint jusqu'à 13 % de différence avec le POTM 1000. La composition morphologique du mélange que ce soit avec ou sans catalyseur est rigoureusement identique avec le POTM 2000. Les valeurs sont voisines pour le POTM 1000.

POTM	1000						2000			
	1/2/1		O-PDMS ①	O-PDMS ②	1/3/2		1/2/1		1/3/2	
Catalyseur C	-	C	-	-	-	C	-	C	-	C
% φ_S	70	63	68	70	51	52	81	81	69	70
% φ_R	30	37	32	30	49	48	19	19	31	30

*Tableau n° II.10 : Proportion en poids des phases souple (φ_S) et rigide (φ_R) en considérant $T_g(\text{SR})=110$ °C (valeurs reprises du *Tableau n° II.9*)*

Le *Tableau* récapitulatif *n° II.10* rend compte de la proportion en poids de la phase souple par rapport à celle de la phase rigide. On s'aperçoit très vite que le PU 1/2/1 2000 se distingue des autres formulations, en ce sens qu'il enregistre un taux φ_S très important (81 % en poids) : on conçoit alors à ce stade que la phase souple puisse constituer la phase continue du système et que l'organisation cristalline des (SS) soit facilitée. Là encore l'influence du dibutylaurate d'étain reste minime, mis à part pour le cas du PU 1/2/1 1000, où avec catalyseur la taille de la phase rigide est plus imposante. Cela provient de la présence des (SS) qui se dispersent plus facilement dans les domaines rigides. Nous y avons déjà fait allusion par rapport à l'allure des thermogrammes.

II-5.2 Résultats de la chromatographie par exclusion de taille

Le *Tableau n° II.11* rend compte de l'évaluation des masses molaires des différents PU suite à l'analyse chromatographique des différents PU reproduite sur les *Figures n° II.24 à n° II.26*. Il mentionne également le degré de solubilité des différents échantillons jugé, après filtration, par l'œil du manipulateur. La cotation adoptée va de (+ +) à (- -), nuancée respectivement par les notations (+) et (-). La première (+ +) correspond à une solubilisation totale alors que le cas (- -) sous entend une fraction gel non négligeable, c'est à dire une dissolution très difficile. Le risque est de mal estimer la masse réelle de l'échantillon et de rendre l'interprétation des résultats plus délicate. Quoiqu'il en soit il ne faut pas perdre de vue que toutes les masses sont données en fonction d'un étalonnage PS. Les valeurs trouvées sont considérées à titre comparatif et ne doivent en aucun cas servir de références.

PU	Solubilité dans le THF	\overline{M}_n	\overline{M}_w	\overline{M}_p	I_p
1/2/1 1000	+	60 100	132 200	108 000	2,2
1/3/2 1000 *	++	21 200	80 400	68 900	3,8
1/2/1 2000	--	70 600	165 300	159 200	2,3
1/3/2 2000 *	+	31 600	71 100	72 700	2,2
1/2/1 1000 C	++	27 800	65 800	56 900	2,4
1/3/2 1000 C	++	11 300	24 800	20 800	3,1
1/2/1 2000 C	++	66 500	132 500	101 000	2,0
1/3/2 2000 C	++	21 500	38 900	31 300	1,8
O-PDMS ①	-	67 700	147 900	132 100	2,2
O-PDMS ②	++	24 800	117 400	109 300	4,7

Tableau n° II.11 : Evaluation des masses molaires moyennes en nombre (\overline{M}_n), en poids (\overline{M}_w) et au maximum du pic du chromatogramme (\overline{M}_p) mesurées par rapport à un étalonnage PS (R410 manuel cf. **Annexe n° 2**) : valeurs arrondies à la centaine près*

Notons qu'avec l'emploi de catalyseur tous les échantillons sont solubles dans le THF. Les PU les plus résistants au solvant et sujets au gonflement révèlent aussi les \overline{M}_n les plus importantes.

Les formulations 1/3/2 donnent des masses molaires de moindre importance par rapport à celles de type 1/2/1. On enregistre entre les deux un facteur multiplicatif compris entre 2 et 3. CORNIGLION [II.76] constate par SEC sur des prépolymères de type PABE/MDI une diminution des valeurs de \overline{M}_n avec l'augmentation de la proportion en MDI introduit en excès. On peut émettre la supposition qu'un tel comportement ait des répercussions sur la masse molaire du PU final obtenu par l'intermédiaire de l'allongeur de chaîne assurant le pontage entre les différentes chaînes de prépolymère.

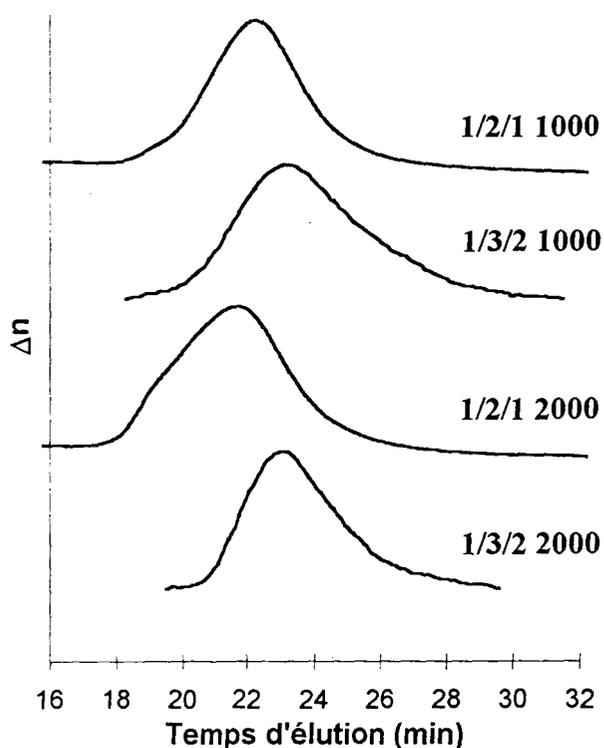


Figure n° II.24 : Chromatogrammes SEC des PU formulés sans catalyseur

fixés au reste des chaînes polymère dans le cas des réactions non catalysées.

Les PU synthétisés avec 0,2 % de catalyseur conduisent d'ailleurs à des polydispersités globalement moins importantes. La même constatation est faite par CAMARGO et coll. [II.62] (Figure n° II.13) qui observent en parallèle une \overline{M}_n supérieure comparativement à un système non catalysé. Sur ce dernier point nos résultats diffèrent des leurs. Rappelons qu'ils travaillent sur des PU à base de MDI et BD qui conduisent à des domaines rigides fortement cristallins. Dans leur cas, le catalyseur a pour rôle d'accélérer la réaction et de réduire l'organisation des entités rigides facilitant ainsi le mélange de phases et la rencontre des groupes réactifs. Or

HARRIS et coll. [II.9] tendent à le confirmer. Ils font varier la proportion en poids de (SR) sans altérer la masse molaire du macrodiol fixée à 2025 g.mol^{-1} , ils jouent donc simplement sur la longueur moyenne des (SR). Ils vérifient que plus les (SR) sont longues, plus la \overline{M}_n de leurs PU a tendance à chuter, cependant ils doivent pour cela travailler au delà de 43,5 % de (SR). En outre l'observation directe des pics nous montre une asymétrie en faveur des fortes masses pour les formulations 1/2/1 alors que celles de type 1/3/2 s'étalent davantage du côté des faibles masses molaires. Cette tendance est plus marquée sans SnDBDL.

Cela justifierait l'existence de segments rigides isolés, n'étant pas

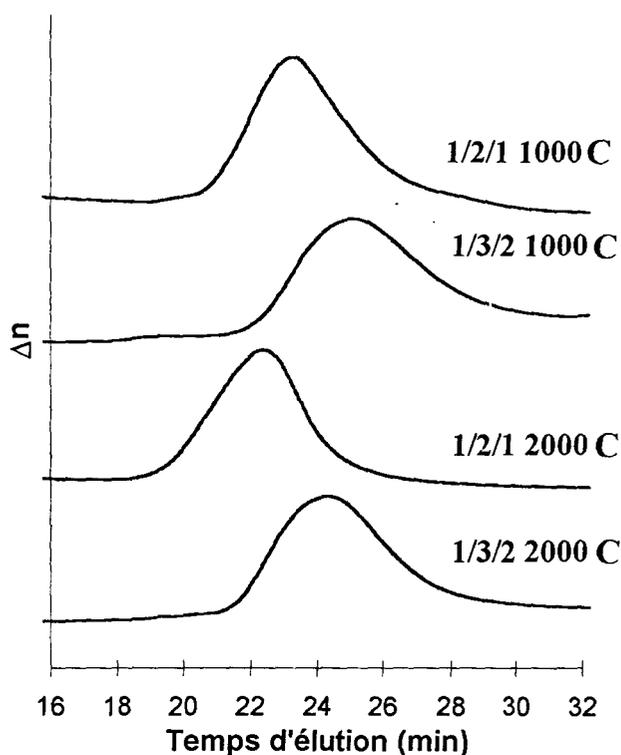


Figure n° II.25 : Chromatogrammes SEC des PU formulés avec 0,2 % de catalyseur

nous avons expliqué que nos PU à base d'IPDI ne se prêtaient d'aucune manière à ce genre d'arrangement cristallin. Par contre l'exploitation des thermogrammes obtenus en DSC et plus particulièrement ceux des PU à base de POTM 1000 ont laissé apparaître que la présence du catalyseur était effectivement favorable à la miscibilité de phases entre (SS) et (SR). Toutefois cela peut également occasionner un certain désordre et un entremêlement des chaînes qui vont croître plus difficilement. A ce titre les PU 1/3/2 1000 d'après l'allure de leur thermogramme semblent les plus propices aux interactions entre les deux types de séquences. Or que ce soit avec ou sans catalyseur ils possèdent les \overline{M}_n les plus faibles, toutes formulations confondues. Ils présentent également une polydispersité relativement élevée avec un I_p supérieur à 3.

Pour une formulation identique, 1/2/1 ou 1/3/2, les masses molaires des PU sont logiquement plus importantes avec le POTM 2000.

L'ajout du O-PDMS à la deuxième étape de synthèse (i.e. en même temps que le BD) entraîne un I_p exceptionnellement élevé. Par ailleurs le PU correspondant (O-PDMS ②) offre une \overline{M}_n relativement faible, même si la masse molaire au maximum du pic \overline{M}_p se chiffre à $109290 \text{ g.mol}^{-1}$ et est comparable à celle du PU O-PDMS ① ou encore à celle du PU de base 1/2/1 1000. L'introduction simultanée du O-PDMS avec l'allongeur de chaîne semble par conséquent perturber la croissance des chaînes PU et est probablement responsable de la faible valeur observée en DSC pour la température de fusion de la phase souple ($T_f(\varphi_S)=12 \text{ }^\circ\text{C}$).

A l'inverse l'ajout du O-PDMS à la première étape de synthèse fait apparaître un épaulement sur le chromatogramme et ce pour des temps d'éluion correspondant à d'importantes masses molaires. Conformément à la DSC on justifie cette fois le déplacement du pic de fusion des (SS) situé à $24,5 \text{ }^\circ\text{C}$ pour le O-PDMS ① contre une $T_f(\varphi_S)$ de $22 \text{ }^\circ\text{C}$ pour la formulation de base, 1/2/1 1000, ne contenant pas de polysiloxane dihydroxylé. Pour expliquer ce résultat, nous avons suggéré une bonne introduction du O-PDMS au sein des chaînes souples augmentant ainsi leur longueur et rendant leur organisation cristalline plus aisée et surtout de meilleure qualité.

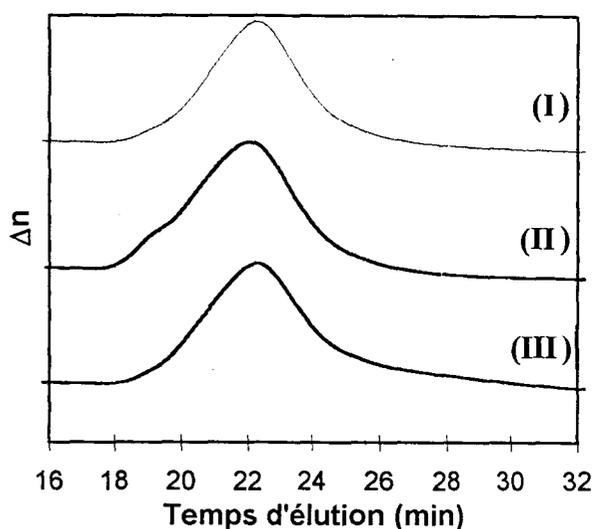


Figure n° II.26 : Chromatogrammes SEC des PU formulés avec et sans O-PDMS
 (I) : POTM 1000 1/2/1 (II) : O-PDMS ①
 (III) : O-PDMS ②

II-5.3 Résultats des analyses thermomécaniques dynamiques

II-5.3.1 Conditions opératoires

L'analyse thermomécanique dynamique va nous permettre de corroborer les résultats obtenus en DSC et éventuellement d'apporter des informations complémentaires sur le passage de la transition vitreuse de la phase souple et plus exceptionnellement sur celui de la phase rigide. Celle-ci se manifestera par une chute du module de conservation en cisaillement (G') et par un maximum du pic de la tangente de l'angle de perte ($\tan \delta$), δ étant l'angle de déphasage entre la contrainte et la déformation. Cette dernière déterminera en outre le pouvoir amortissant de nos PU et nous renseignera par la forme du pic sur la structure du matériau.

Les essais sont réalisés en mode flexion simple ou double encastrement. Les premiers essais furent effectués en mode double encastrement. On vérifia par la suite la reproductibilité avec le mode simple encastrement et on conserva ce choix d'analyse. Il requiert en effet une longueur plus faible des échantillons (cf. *Figure n° II.16*) et par conséquent permet de garantir une meilleure homogénéité au niveau de leur épaisseur. Le balayage en température s'étend de -100 °C jusqu'à la limite de fiabilité de mesure du module imposée par la sensibilité de l'appareil : dans notre cas elle ne dépassera les 150 °C , la poursuite des mesures devient effectivement délicate lorsque le module G' descend en dessous de $10^{5,5}\text{ Pa}$. La fréquence de sollicitation est fixée à 1 Hz et la montée en température à 3 °C.min^{-1} . Les *Figures n° II.27 à n° II.29* retracent, en fonction de la température, les courbes obtenues pour $\text{Log } G'$ et $\tan \delta$ des divers PU. Pour rester cohérents avec l'exploitation des résultats issus de la DSC et SEC, nous distinguons là encore les formulations avec et sans catalyseur et celles contenant ou non 2% de O-PDMS 2500.

II-5.3.2 Interprétation des résultats

Le *Tableau n° II.12* résume l'ensemble des caractéristiques mises en évidence pour les différents PU élaborés.

PU	$(\tan \delta)_{\max}$			Chute de $\text{Log } G'^{\text{a}}$		$(\text{Log } G')_{\max}$
	$T_g(\varphi_S)_{[\tan \delta]}$ °C	Valeur	$\Delta T_{\tan \delta - \text{DSC}}^{\text{b}}$ °C	$T_g(\varphi_S)_{[\text{Log } G']}$ °C	$\Delta T_{\text{Log } G' - \text{DSC}}^{\text{c}}$ °C	Position °C
1/2/1 1000	3,5	0,78	58	-19	35,5	
1/3/2 1000	34	0,82	87	7,5	60,5	
1/2/1 2000	-22	0,72	52	-54	20	24
1/3/2 2000	18	1,22	92	-51	24	
1/2/1 1000 C	3	0,84	61,5	-17	41,5	
1/3/2 1000 C	35	0,88	89	9	63	
1/2/1 2000 C	-34	0,39	40	-52	22	27
1/3/2 2000 C	non observable			-52	22,5	
O-PDMS ①	3	0,74	62	-24	35	
O-PDMS ②	5	0,88	61	-21	35	

Tableau n° II.12 : Synthèse des résultats issus de l'analyse thermomécanique mécanique (DMTA) en mode flexion pour l'ensemble des PU de synthèse

a) $T_g(\varphi_S)_{[\text{Log } G']}$ déterminé selon la même méthode que $T_g(\varphi_S)$ en DSC (cf. **Annexe n° 7**)

b) $\Delta T_{\tan \delta - \text{DSC}}$ et c) $\Delta T_{\text{Log } G' - \text{DSC}}$: différence entre la température de transition vitreuse détectée respectivement au maximum de $\tan \delta$ $T_g(\varphi_S)_{[\tan \delta]}$ et à la chute de $\text{Log } G'$

$T_g(\varphi_S)_{[\text{Log } G']}$ avec celle relevée en DSC et notée $T_g(\varphi_S)$

Celui-ci est scindé en trois parties : chacune d'entre elles se réfère à la détection respective du maximum de $\tan \delta$, de la chute du module G' et de son passage par un maximum.

➤ **a) Passage de G' par un maximum et cas particulier du PU 1/2/1 2000 (C)**

Le passage inattendu de G' par un maximum peut être identifié à la fusion des zones cristallines des (SS) [II.54,44]. D'autres auteurs l'attribueront plutôt à la cristallisation de ces mêmes segments souples [II.77]. Il nous est difficile de trancher et de donner notre avis sur l'interprétation la plus juste. Nous pourrions intuitivement assimiler la partie montante du pic (élévation de G') à la cristallisation, et la partie descendante à la fusion. Remarquons que ce phénomène se manifeste uniquement dans le cas de la formulation 1/2/1 2000 et ce avec ou sans catalyseur. Cette constatation s'harmonise avec celle concernant l'exploitation des thermogrammes obtenus en DSC. Elle révélait une tendance particulière pour les (SS) de ce type de PU à cristalliser ou du moins à présenter des enthalpies de fusion supérieures à la moyenne. Le cas du PU avec 0,2 % de SnDBDL a plus particulièrement retenu notre attention avec une ΔH_f de $21,7 \text{ J.g}^{-1}$. Pour le PU non catalysé, cette évolution est moins spectaculaire et peut s'expliquer par la quasi absence de l'exotherme de cristallisation précédant le pic de fusion. De façon involontaire, la vitesse de chauffe fixée à 3 °C.min^{-1} offrirait donc des conditions de montée en température favorables au phénomène de germination préliminaire au développement d'entités cristallines de la phase souple. Le fait est que l'augmentation brutale du module G' s'accompagne du passage par un maximum en

forme de "dôme". Ce dernier est d'ailleurs légèrement plus prononcé pour le PU sans catalyseur. Les températures correspondantes respectent avec une exactitude presque parfaite celles imputées à la fusion des (SS) en DSC, localisées respectivement à 27 °C et 23 °C pour le PU 1/2/1 2000 avec et sans SnDBDL contre 27 °C et 24 °C dans le cas présent. Mais ne nous empressons pas de valider la première interprétation, puisque la nature dynamique du test a le plus souvent tendance à décaler en température les phénomènes observés.

En outre la $\tan \delta$ du PU 1/2/1 2000 sans catalyseur arbore un deuxième maximum situé à environ 75 °C si on ne tient pas compte du sursaut qui le précède et qui peut être associé à la perturbation consécutive à la fusion des (SS). Bien que cette température puisse être reliée à la transition vitreuse des (SR), la chute du module G' reste très faible comparativement au pic de relaxation dont l'amplitude se chiffre à 1,6. Il faut donc nous montrer prudents quant à cette interprétation. Notons qu'avec l'emploi du dibutylaurate d'étain, bien que le maximum de $\tan \delta$ soit peu perceptible, une deuxième chute du module G' est repérée à 65 °C.

➤ b) Corrélation entre les résultats obtenus en DSC et DMTA

Compte tenu de la nature dynamique des essais, la $T_g(\varphi_S)$ identifiée à la chute du module G' ou au maximum de $\tan \delta$ se produit à des températures supérieures à celles définies en DSC. Nous avons calculé à titre indicatif les écarts $\Delta T_{\text{Log } G' \text{-DSC}}$ et $\Delta T_{\text{tan } \delta \text{-DSC}}$ qui s'y rapportent. Ils peuvent être consultés dans le *Tableau n° II.12*. Concernant la transition observée au niveau du module réel G' , ils sont de l'ordre d'une vingtaine de degrés pour les PU formulés avec le POTM 2000 avec et sans catalyseur, ils dépassent les 30 °C avec le POTM 1000 et atteignent même 63 °C pour le PU 1/3/2 1000 C. Si la variation du pourcentage en (SR) semble sans grande influence sur les PU à base de POTM 2000, nous confirmons cette fois sans ambiguïté que l'emploi d'un macrodiol à chaîne courte tel que le POTM 1000 y est à l'inverse particulièrement sensible. L'analyse des thermogrammes en DSC ne permettait pas de conclure avec autant de conviction. Ainsi la mélange de phases s'accroît avec l'augmentation de la proportion en (SR) qui passe de 37 à 48 % pour un PU de type 1/2/1 à un PU 1/3/2 1000. Bien que les écarts s'accroissent en analyse dynamique, précisons que l'ordre relatif des valeurs de $T_g(\varphi_S)_{[\text{Log } G']}$ est strictement conservé par rapport à celui constaté en DSC et ce pour l'ensemble des PU étudiés. Ainsi on vérifie qu'à longueur moyenne égale de (SR), celle-ci étant définie par le type de formulation, plus longue apparaît la séquence souple (cas du POTM 2000), plus basse se situe la zone de transition vitreuse. La remarque concernant l'ordre relatif des $T_g(\varphi_S)$ s'applique également, à quelques degrés près, à celles attribuées au maximum de $\tan \delta$. Toutefois la différence $\Delta T_{\text{tan } \delta \text{-DSC}}$ s'amplifie intensément entre les formulations de type 1/2/1 et 1/3/2. Le POTM 2000 est cette fois-ci concerné par l'influence de la proportion en (SR), dont l'augmentation revient apparemment à améliorer la qualité du mélange de phases entre (SS) et (SR), du moins sur le PU sans catalyseur, le maximum de $\tan \delta$ étant difficilement perceptible pour le PU 1/3/2 2000 à base de 0,2 % de SnDBDL. En outre il ne faut pas oublier que la présence des domaines souples paracristallins joue probablement un rôle non négligeable sur le déplacement des maxima de $\tan \delta$ **[II.36]**

comparativement à ceux enregistrés sur la chute du module G' , dont l'écart avec les valeurs de $T_g(\varphi_S)$ reste malgré tout plus raisonnable.

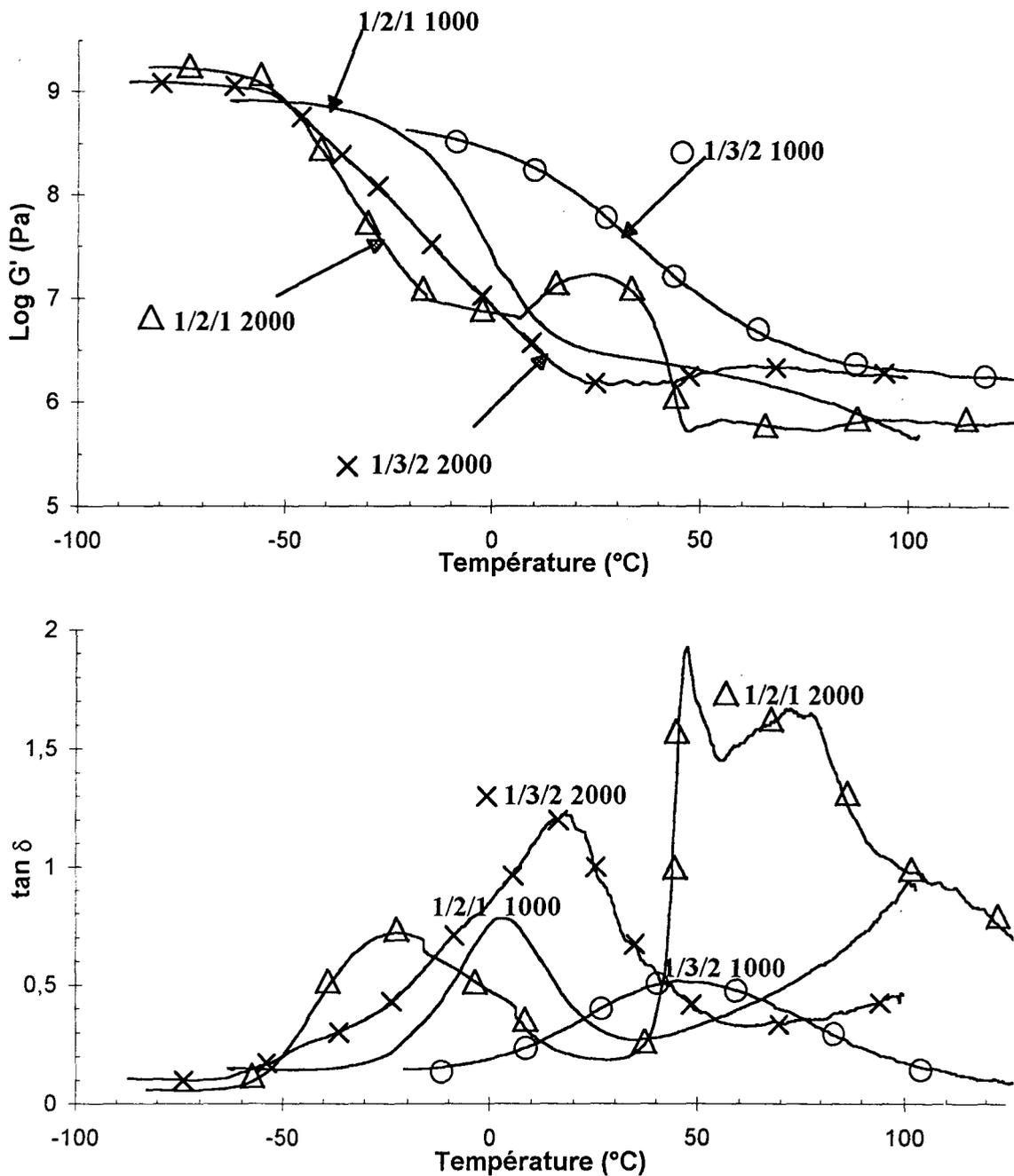


Figure n° II.27 : Variation du module G' et de $\tan \delta$ en fonction de la température pour les PU non catalysés en mode flexion double encastrement

L'étude bibliographique a révélé pour un système PU de type polycarbonate d'oxyéthylène 2025/MDI/BD, une augmentation notable de la température au maximum du module de perte E'' uniquement pour un PU contenant 65 % en poids de (SR). En deçà la position du pic en température n'est pas perturbée. Cependant un tel PU, de par la polarité des fonctions ester, suppose un large développement des liaisons hydrogène entre (SS) et (SR) et inhibe par la même occasion l'arrangement cristallin de la phase souple.

➤ **c) Allure de la chute du module G'**

La visualisation de la chute du module de conservation G' laisse clairement apparaître une descente nette et relativement étroite pour les PU de type 1/2/1. Elle est au contraire régulière et plus étalée en température pour les formulations de type 1/3/2. Ce phénomène est caractéristique d'un meilleur mélange de phases [II.78]. Il n'épargne pas les PU à base de POTM 2000. Toutefois il est nettement plus marqué pour le PU élaboré à partir de 0,2 % de catalyseur. La chute du module G' au passage de la transition vitreuse s'amorce brusquement et est suivie d'une descente en température linéaire de faible pente sur une centaine de degrés et 2 décades d'amplitude. La courbe relative au module G' ne laisse alors apparaître aucun point d'inflexion. Cela traduit une insertion des (SR) dans la phase souple non négligeable, même si elles restent dispersées et n'ont aucune influence sur la $T_g(\varphi_S)$ observée en DSC, ni sur la $T_g(\varphi_S)_{[\text{Log } G']}$ détectée à des températures similaires au cas du PU 1/2/1 2000 C. Vers 52 °C, une nouvelle chute de G' a lieu cette fois brutale de 10^7 à $10^{6,5}$ Pa. Cette transition pourrait correspondre à celle de domaines rigides isolés mais de taille suffisante pour évoluer indépendamment de la phase souple. Elle est suivie par un court plateau caoutchoutique puis d'une rapide décroissance du module avec un phénomène de fluage marqué. Nous avons évoqué le rôle que pouvait jouer le SnDBDL suite à l'analyse des thermogrammes en DSC et nous avons envisagé son éventuelle influence sur l'amélioration de la miscibilité de phases. Notre discussion s'appuyait alors sur le cas du PU 1/2/1 1000, qui sans sa présence présentait une pureté des phases souple et rigide particulièrement élevée. Il semblerait qu'il intervienne aussi sur la morphologie des PU à base de POTM 2000.

Malgré quelques cas isolés manifestant une évolution séparée des domaines rigides par rapport aux domaines souples, nous devons admettre qu'en général seule la transition de la phase souple est observée. Les valeurs annoncées au chapitre II-5.1.3 relatif à l'évaluation quantitative de la séparation de phase s'éloignent assurément de la réalité. Cela nous fait prendre conscience de l'importance du phénomène d'interface entre (SS) et (SR) dont la compatibilité est facilitée par leur état amorphe commun, et ce en dépit du caractère semi-cristallin de la phase souple restant malgré tout modéré. La situation est inversée dans le cas de séquences rigides de type MDI/BD, qui témoignent au contraire d'une organisation cristalline conséquente.

➤ **d) Plateau caoutchoutique et tenue en température**

La littérature s'accorde généralement sur le fait que la valeur du module au plateau caoutchoutique augmente avec la proportion en (SR) même si la tenue en température est variable selon les systèmes PU considérés. Nos formulations établies sans catalyseur vérifient cette évolution. En particulier le PU 1/3/2 1000 contenant le plus fort pourcentage en (SR), à savoir 48 % en poids, se distingue des autres par la valeur élevée de son module avoisinant les $10^{6,5}$ Pa au moment où il amorce son plateau caoutchoutique. Cependant $\text{Log } G'$ décroît ensuite rapidement et ceci peut s'expliquer par le manque de renfort assurés par les (SR), dû à l'insuffisance de la ségrégation de phase.

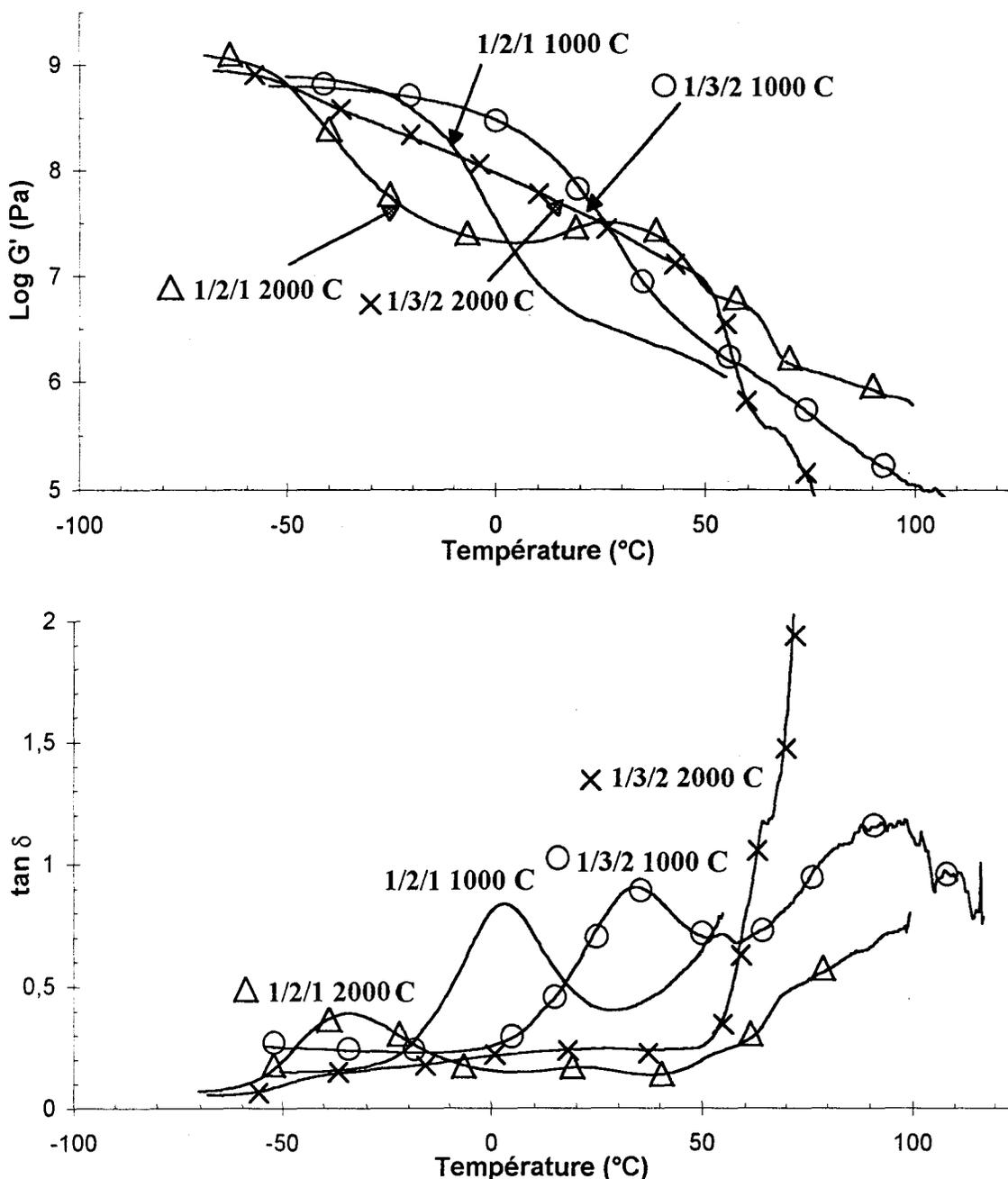


Figure n° II.28 : Variation du module G' et de $\tan \delta$ en fonction de la température pour les PU formulés avec 0,2 % de catalyseur en mode flexion simple encastrement

La formulation 1/3/2 2000 présente de façon logique un module caoutchoutique initial inférieur au PU 1/2/1 1000 contenant une plus forte proportion de (SR) (38 % contre 30 %). Par contre il prend le dessus au delà de 50 °C. Il est vrai que la \overline{M}_n calculée par SEC révélait très clairement des masses molaires moyennes plus faibles pour les systèmes 1/3/2. Ainsi on a calculé une \overline{M}_n de 31600 g.mol⁻¹ pour le PU 1/3/2 2000 contre une \overline{M}_n de 60100 g.mol⁻¹ pour le PU 1/2/1 1000. On peut émettre l'hypothèse qu'elle induit dans le premier cas une organisation des (SR) plus aisée. Elles renforcent alors le matériau à plus haute température.

Lorsqu'on examine la variation du module pour les PU formulés avec catalyseur, le plateau caoutchoutique s'avère moins bien défini et la tenue en température est considérablement diminuée. Quant à l'ordre relatif par rapport à la proportion en poids de (SR), il n'est absolument plus respecté. Les formulations 1/3/2 se montrent particulièrement sensibles à l'augmentation de la température, le module G' ne cessant de décroître à partir de 70 °C. Nous n'ignorons pas que leur \overline{M}_n est inférieure à celles des PU 1/2/1. Néanmoins cette constatation est aussi valable pour les PU sans catalyseur, même si les valeurs des \overline{M}_n des PU 1/3/2 n'atteignent pas des valeurs aussi faibles que celles enregistrées pour les PU équivalents catalysés.

La présence du dibutylaurate d'étain nuit de façon indéniable à la stabilité des PU en température. Ce point mérite d'être pris en considération, d'autant que l'IPDI fait partie des diisocyanates cycloaliphatiques déjà reconnus pour leur moins grande tenue en température comparativement à la famille des aromatiques, les plus souvent cités étant le MDI ou TDI [II.53]. Nous avons seulement émis l'hypothèse que l'utilisation du catalyseur semblait favoriser l'interconnexion des (SS) et (SR), auquel cas le renforcement assuré par les (SR) se révélerait plus vulnérable conformément à la *Figure n° II.15* reproduite dans la partie bibliographique. Les auteurs [II.63] expliquent que l'accélération de la réaction perturbe l'organisation cristalline des (SR) à base de MDI et BD et entraîne un meilleur mélange de phases mais en contre partie une plus grande sensibilité du module en température. Nous pouvons suggérer le même lien de cause à effet, toutefois une toute autre raison favorise dans notre cas le mélange de phases : le catalyseur permet certainement une meilleure compatibilité de nos réactifs notamment entre l'IPDI et le BD, pour lesquels nous avons calculé des paramètres de solubilité radicalement différents.

Arrêtons nous plus amplement sur la comparaison avec des systèmes PU à base de MDI. Nous avons vu à l'issue de l'étude bibliographique que ces derniers ont la particularité de pouvoir contenir des nodules rigides microcristallins, ce qui par rapport à nos PU à base d'IPDI se manifesterait par une augmentation du module au plateau caoutchoutique. Mais une structure trop cristalline peut également nuire à la cohésion du matériau, c'est ce qui peut être observé après un traitement thermique adéquat visant à améliorer l'organisation cristalline [II.23]. Cet inconvénient ne peut en aucun cas être reproché à l'IPDI qui entraîne la formation de domaines rigides complètement amorphes. Par ailleurs son aptitude à favoriser la microséparation de phase, du moins sans catalyseur, permet d'obtenir des PU avec un module caoutchoutique certes peu élevé mais bien défini et relativement stable en température.

➤ e) Pouvoir amortissant de nos PU

Intéressons nous à présent au pouvoir amortissant de nos PU. Il est donné par l'amplitude du pic de $\tan \delta$ qui quantifie la relaxation de la fraction amorphe de la phase souple. Intuitivement nous pouvons admettre qu'il diminuera avec l'augmentation du mélange de phases puisque se manifestera alors une influence plus marquée des noeuds de réticulation rigides qui réduiront la mobilité des chaînes souples. Mais dans notre situation le dépouillement des résultats s'annonce plus complexe. En effet si la séparation de phase est favorisée et devrait à priori se traduire par une amélioration du

pouvoir amortissant du PU, n'oublions pas qu'elle va aussi renforcer le caractère semi-cristallin de la phase souple et par la même occasion inhiber sa relaxation au passage de la transition vitreuse [II.36].

Ainsi la formulation de type 1/2/1 2000 possédant la plus forte proportion en (SS) mais aussi les segments souples les plus longs et les plus aptes à cristalliser présente avec et sans catalyseur le pouvoir amortissant le moins élevé. Toutefois à l'issue des tests en DSC, nous avons vu que le SnDBDL semblait améliorer l'organisation cristalline des (SS) avec un point de fusion plus important et probablement une plus grande influence de ces séquences sur la fraction amorphe de la phase souple. Cela pourrait expliquer le pic de relaxation de moindre amplitude évaluée à 0,39 contre 0,72 pour le PU non catalysé.

Notons le pic de relaxation particulièrement imposant du PU 1/3/2 2000 sans catalyseur. Son maximum se chiffre à 1,22, mais précisons également qu'il se produit à une température proche de la fusion des (SS). Il y a certainement une superposition des deux effets, qui laisse croire à un très bon pouvoir amortissant du PU correspondant. Avec l'utilisation du catalyseur, le maximum du pic de $\tan \delta$ n'est pas détectable. Du fait de l'insertion probable des (SR) dans la phase souple, il est aplati sur l'échelle des températures conformément à l'étalement de la chute du module G' .

Quant aux formulations à base de POTM 1000, elles révèlent un très bon pouvoir amortissant. Les chaînes souples plus courtes induisent une organisation cristalline moins marquée ; et bien que les formulations de type 1/3/2 contiennent un pourcentage en poids de (SR) important, de l'ordre de 48 %, la qualité de la miscibilité de phases fait qu'une partie de la fraction amorphe des (SR) participe à la relaxation de la phase souple du matériau. Cette évolution semble s'accroître avec l'ajout du catalyseur qui permet d'atteindre des amplitudes de relaxation légèrement plus importantes. Le pic est plus étroit et mieux défini pour les formulations 1/2/1 1000. Cette tendance s'harmonise avec l'amélioration de la ségrégation de phase due à la diminution de la quantité et de la longueur des (SR).

➤ f) Influence du O-PDMS 2500

L'analyse thermomécanique dynamique ne nous permet pas de déceler des différences notables et de conclure sur l'effet de l'ajout du O-PDMS dans notre PU de base 1/2/1 1000 (*Figure n° II.29*).

Nous pouvons cependant remarquer une moins bonne tenue en température du module G' du PU O-PDMS ②. L'exploitation de son chromatogramme en SEC a indiqué une faible masse molaire 2 à 3 fois inférieure à celle du PU pur et à celui où le PDMS est ajouté lors de la synthèse du prépolymère (O-PDMS ①). Mais c'est surtout l'importance de son indice de polymolécularité qui a retenu notre attention avec un I_p de 4,7. Ce dernier peut être responsable de la mauvaise cohésion du matériau.

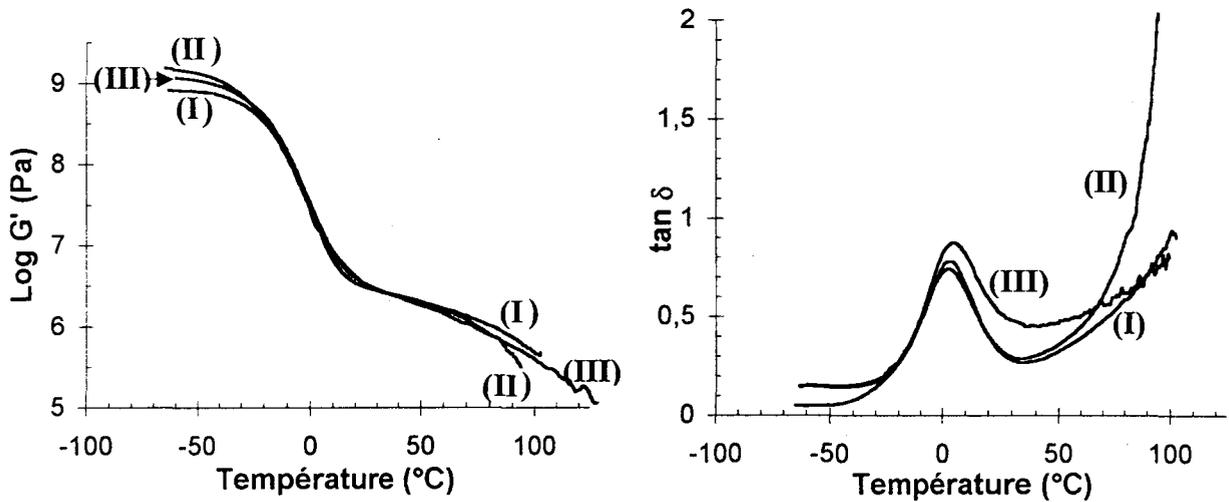


Figure n° II.29 : Variation du module G' et de $\tan \delta$ en fonction de la température pour les PU formulés avec et sans O-PDMS

(I) : 1/2/1 1000 (II) : O-PDMS ① (III) : O-PDMS ②

Par ailleurs le PU O-PDMS ① laisse apparaître une relaxation de la phase souple de plus grande amplitude. Cela confirmerait sa bonne incorporation dans les chaînes souples comme nous l'avions évoqué à l'issue de l'interprétation des thermogrammes obtenus en DSC. Par la longueur de sa chaîne, il accentuerait alors la mobilité des (SS).

II-5.4 Résultats des tests mécaniques statiques

En dessous de la température de transition vitreuse de la phase souple, le PU se révèle être cassant et se comporte comme un matériau vitreux. Si on se place au delà de la T_g des (SR), ou dans le cas d'une phase rigide semi-cristalline, si on se situe au dessus de sa température de fusion, le comportement observé est celui d'un matériau amorphe non réticulé à l'état caoutchoutique. Entre les deux, l'augmentation du module élastique (E) et de la contrainte à la rupture (σ_r) avec l'abaissement de la température reflètent l'évolution propre aux élastomères thermoplastiques. C'est très souvent ce type de comportement qui est observé pour les tests réalisés autour de la température ambiante.

Les essais de traction sont réalisés dans une enceinte non conditionnée et sujette aux variations de température. Ils sont mal adaptés pour des échantillons présentant un caractère élastomérique prononcé. En particulier la détermination du module élastique à partir de l'origine (E_0) est peu fiable. En outre on ne tient pas compte du facteur de forme. La constance présumée de la section est d'ailleurs envisagée tout au long de l'essai. Ainsi on ramène l'évolution de la force (F) enregistrée par l'appareil de mesure à celle de la contrainte (σ) en fonction de l'allongement (ϵ). On utilise à cet effet la relation $F = \sigma/S_0$, S_0 correspondant à la section initiale de l'éprouvette. On élimine ainsi

les variations d'épaisseur (e) qui peuvent exister entre les différentes plaques PU synthétisées.

PU	% en poids de (SR)	$E_0^{a)}$ (MPa)	$\sigma_R^{b)}$ (MPa)	$\epsilon_R^{c)}$ (%)	$\sigma_S^{d)}$ (MPa)
1/2/1 1000	37	$2,0 \pm 0,2$	$2,4 \pm 1,3$	671 ± 5	
1/3/2 1000	48	$1,2 \pm 0,2$	$0,22 \pm 0,02$	972 ± 149	$0,29 \pm 0,03$
1/2/1 2000	22	$2,5 \pm 0,4$	$7,6 \pm 0,5^*$	989 ± 18	
1/3/2 2000	31	$4,5 \pm 0,4$	$8,0 \pm 1,6$	611 ± 14	
1/2/1 1000 C	37	$0,9 \pm 0,1$	$0,12 \pm 0,06$	595 ± 18	$0,26 \pm 0,03$
1/3/2 1000 C	48	$2,8 \pm 0,5$	$2,7 \pm 0,2$	437 ± 28	
1/2/1 2000 C	22	46 ± 2	$5,1 \pm 0,4$	631 ± 23	$2,8 \pm 0,2$
1/3/2 2000 C	31	122 ± 20	$4,5 \pm 0,3$	79 ± 5	$2,4 \pm 0,2$
O-PDMS ①	36	$2,1 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,4$	683 ± 21	
O-PDMS ②	36	$1,1 \pm 0,2$	$0,72 \pm 0,03^*$	1400 ± 180	$0,48 \pm 0,04$

Tableau n° II.13 : Caractéristiques mécaniques statiques des différents PU de synthèse calculées sur 5 essais avec les écarts types correspondants (* rupture non observée)

a) E_0 = Module d'Young, b) σ_R = Contrainte à la rupture,

c) ϵ_R = Allongement à la rupture, d) σ_S = Contrainte au seuil d'écoulement

Les **Figures n° II.30 à n° II.33** reproduisent les essais réalisés pour l'ensemble des PU "modèles". L'exploitation des courbes est reprise dans le **Tableau n° II.13**. Il répertorie les valeurs du module à l'origine (E_0), celles de l'allongement et de la contrainte à la rupture (ϵ_R et σ_R) ainsi que pour certaines formulations présentant un seuil d'écoulement plus ou moins prononcé, les valeurs des contraintes qui y correspondent (σ_S). Nous avons également indiqué les écarts types relatifs à la moyenne des 5 essais effectués sur une même plaque PU. Ainsi une seule courbe est représentée pour chaque formulation. Nous nous sommes efforcés de sélectionner les plus représentatives, c'est à dire celles qui répondent le plus fidèlement au comportement général.

II-5.4.1 PU élaborés sans catalyseur

Nous constatons une très forte aptitude des PU à cristalliser sous l'effet de la contrainte appliquée. Cette tendance se manifeste par une augmentation brutale de la contrainte à très faible allongement [II.79]. Elle est visible sur la dernière partie de la courbe et confirme les propos tenus par MALINCONICO et coll. [II.44], qui par combinaison de différents diisocyanates et allongeurs de chaîne relie l'importance de la cristallisation induite sous contrainte à l'utilisation de l'IPDI.

L'orientation des chaînes souples dans le sens de l'étirement s'accompagne d'une partie linéaire presque verticale pour le PU 1/3/2 2000. L'inversion de courbure qui la précède est elle-même très marquée. On pouvait s'attendre à ce que la formulation contenant la plus forte proportion de (SS) réponde à un tel comportement. Il s'agit du

PU 1/2/1 2000, dont il est primordial de rappeler le caractère semi-cristallin : celui-ci est rendu possible par la présence d'une phase souple continue et d'une séparation de phase optimale. Les (SS) concernées par cette organisation cristalline ne participent donc pas à la réorientation des chaînes sous l'action de la force exercée lors de l'essai de traction. La pente observée est alors considérablement atténuée.

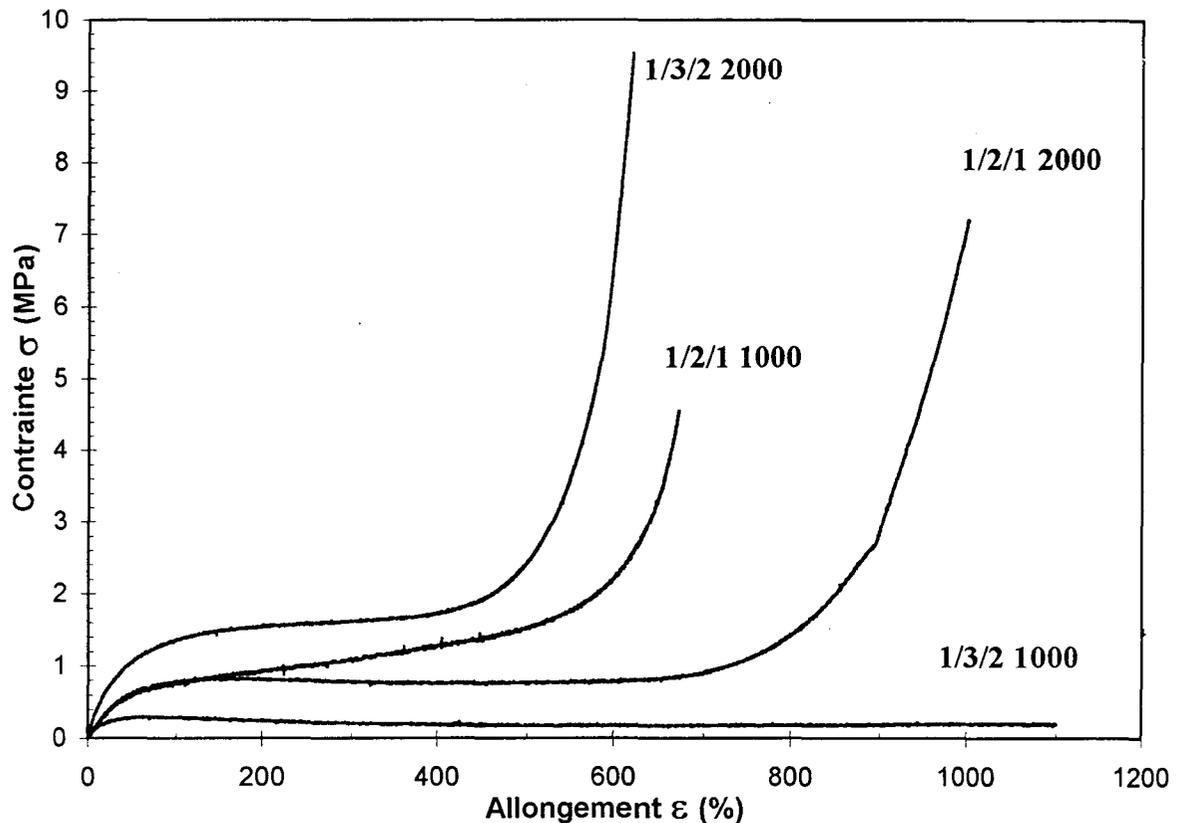


Figure n° II.30 : Courbes contrainte-allongement, $\sigma=f(\varepsilon)$, à température ambiante des PU formulés sans catalyseur

En contre partie cette même formulation permet d'atteindre un allongement à la rupture considérable. Il dépasse les 989 % annoncés puisque la rupture n'a été observée pour aucun des 5 essais. Nous avons à chaque fois atteint la limite de mesure du banc de traction.

A longueur de chaîne souple égale, l'augmentation de la proportion en (SR) induit un module à l'origine E_0 et un plateau (ou zone de déformation plastique) plus élevés. Cette tendance s'applique au cas du POTM 2000 et concerne la formulation 1/3/2 par rapport à celle de type 1/2/1. Le PU 1/3/2 2000 présente un module E_0 de 4,5 MPa et un plateau à 1,6 MPa contre des valeurs respectives de 2,5 MPa et 0,8 MPa pour le PU 1/2/1 2000. Nous reviendrons sur le cas du POTM 1000 ultérieurement. Dans le PU 1/3/2 nous observons un rôle efficace des domaines rigides, qui agissent comme des particules de renfort sur la matrice souple. Ce résultat s'harmonise avec celui obtenu en analyse thermomécanique dynamique, qui laissait apparaître sa plus grande résistance en température comparativement au PU 1/2/1 1000 renfermant pourtant une proportion en poids de (SR) plus importante. On peut admettre dans le premier cas une répartition plus homogène et dispersée de domaines rigides de petite

taille dans la phase souple alors que dans le second cas ils seraient davantage regroupés. On avait à ce propos insisté à l'issue des thermogrammes obtenus en DSC sur le caractère microhétérophasé du PU 1/2/1 1000. Une telle structure peut expliquer une moins bonne définition du plateau précédant la cristallisation des (SS). On admet qu'une plus grande énergie soit requise pour séparer les domaines souples des domaines rigides les zones interfaciales étant plus concentrées. La contrainte à la rupture pour les PU à base de POTM 1000 est environ diminuée d'un facteur 3 par rapport aux PU formulés à partir de POTM 2000. L'allongement des chaînes ou leur cristallisation sont logiquement limités par la longueur des (SS).

Enfin décrivons le cas particulier du PU 1/3/2 1000 : il présente de très mauvaises propriétés mécaniques avec un module élastique et une résistance à la rupture extrêmement faibles : son module d'Young se chiffre à 1,2 MPa et sa contrainte à la rupture σ_R autour de 0,22 MPa. Il arbore un léger seuil d'écoulement à 0,29 MPa. A l'inverse son allongement à la rupture est élevé mais aussi très variable d'une éprouvette à une autre ($\epsilon_R=972 \pm 149$ %). Notons au passage qu'à l'examen de la courbe obtenue en DMTA, nous constatons que la température ambiante correspond exactement à la zone de chute du module G' occasionnée par le passage de la transition vitreuse. Ce dernier est donc sujet à de grandes variations et rend la fiabilité de la mesure de E_0 délicate. Pourtant on pouvait s'attendre, vue la proportion en poids de (SR) engagée dans l'élaboration de ce PU égale à 48 %, à une éventuelle inversion de phase en faveur des domaines rigides. La conséquence directe aurait été une amélioration de la rigidité du matériau. Dans notre cas cette évolution n'est pas vérifiée. Mais remettons nous dans le contexte des travaux cités [II.3.51], où les (SR) sont formées par la succession des motifs MDI-BD. L'augmentation de leur proportion revient à développer l'organisation cristalline de la phase rigide et à améliorer la dureté du matériau. Pour nous elle entraîne uniquement une amélioration du mélange de phases, qui inhibe l'effet renforçant attendu de la part des domaines rigides. Leur température de transition vitreuse calculée en DSC $T_g(\phi_R)$ affichait l'une des plus faibles valeurs (53,5 °C). Elle nous autorisait déjà à concevoir l'insertion de (SS) dans la phase rigide lui conférant ainsi une certaine mobilité. Il en découle une extensibilité importante du matériau mais aussi une moindre résistance.

II-5.4.2 PU élaborés avec 0,2 % catalyseur

L'explication fournie ci-dessus pour le comportement du PU 1/3/2 1000 s'applique cette fois au PU 1/2/1 1000 C. Nous pouvons remarquer la similitude de leur $T_g(\phi_R)$ détectée en DSC proche de 53 °C. Elle invoque la présence de (SS) au sein des domaines rigides, réduisant ainsi leur cohésion et leur pouvoir de renfort. De plus nous avons vu en DSC que la phase souple était 100 % amorphe. Cela ne fait qu'augmenter la miscibilité entre les deux phases et réduit aussi les chances de voir la phase souple contribuer au durcissement du matériau.

Le PU 1/3/2 1000 C n'est plus concerné par une telle évolution. Sa $T_g(\phi_R)$ calculée en DSC, plus élevée (57 °C), nous laissait présager une pureté de la phase rigide supérieure du fait d'un nombre de (SS) moins bien introduit. Ce PU est même

sujet au phénomène de cristallisation induit sous contrainte et présente un module E_0 acceptable ($E_0=2,7$ MPa). Le pic de fusion des PU catalysés a été localisé en DSC à quelques degrés au dessus des mêmes PU obtenus sans catalyseur. La pièce où sont réalisés les essais peut subir des fluctuations en température plus ou moins variables. Elles seraient sans réelles conséquences si la zone de fusion des (SS) ne se trouvait pas proche de l'ambiante. Or nos PU se trouvent directement visés puisque leur phase souple semi-cristalline fond autour de 25 °C. La fiabilité des mesures devient d'autant plus aléatoire. Toutefois la fraction amorphe des (SS) du PU 1/3/2 1000 C n'a encore pas atteint au moment du test en traction un degré de mobilité suffisant et révèlent ainsi une prédisposition particulière à cristalliser sous l'effet de la contrainte. Notons au passage que l'inversion de phase malgré la forte proportion de (SR) évaluée à 48 % dans le PU 1/3/2 1000 C n'est pas vérifiée. L'élasticité de ce matériau est en effet acceptable ($\epsilon_R=437$ %). Son comportement est différent du cas non catalysé.

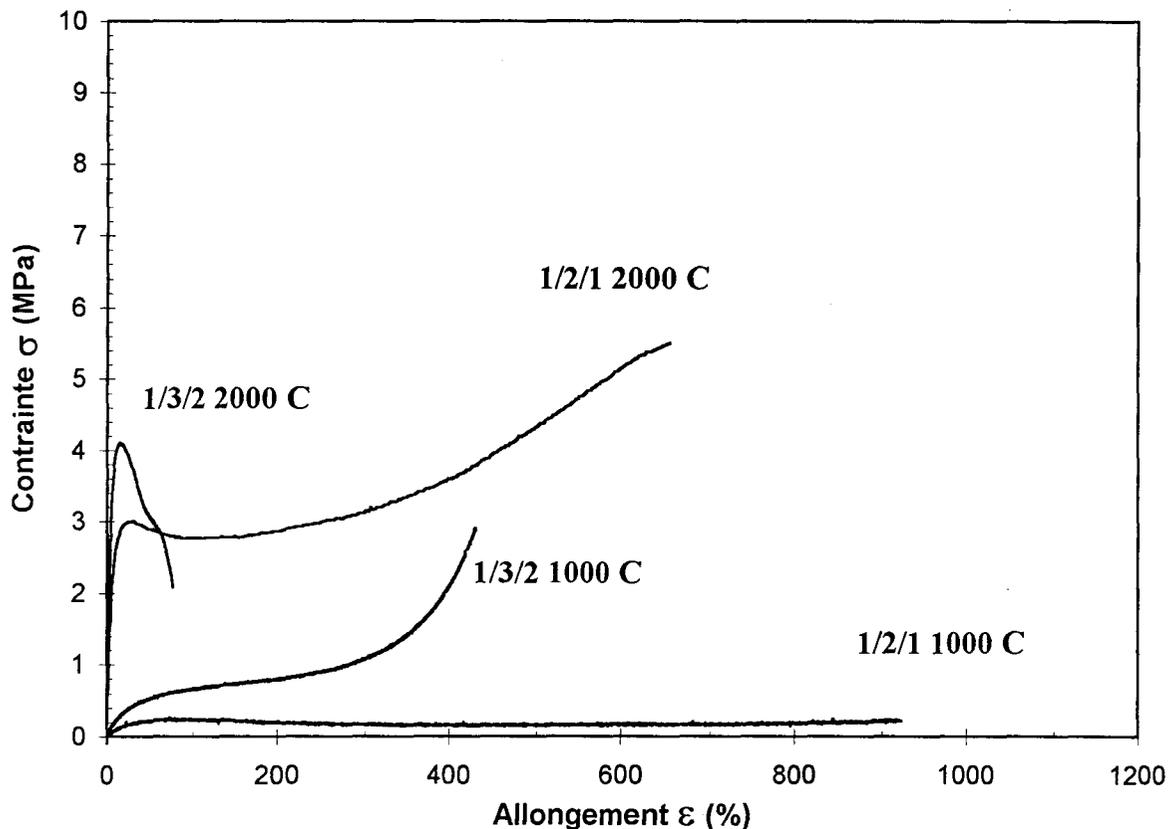


Figure n° II.31 : Courbes contrainte-allongement, $\sigma=f(\epsilon)$, à température ambiante des PU formulés avec 0,2 % de catalyseur

Penchons nous désormais sur le cas des PU synthétisés avec le POTM 2000 et l'obtention inattendue d'une telle rigidité alors qu'ils possèdent les taux en (SR) les plus bas, respectivement 22 et 31 % pour les formulations 1/2/1 et 13/2 C. Nous pouvons nous rapprocher des résultats obtenus en DMTA. Plaçons nous à l'ambiante et observons la valeur de G' : son estimation est totalement compromise pour le PU 1/2/1 2000 où la fusion des (SS) prédomine et induit l'apparition d'un dôme. Par contre dans le cas du 1/3/2 2000, alors que sans catalyseur on se situe sur le plateau caoutchoutique à $10^{6,25}$ Pa, il en est tout autrement pour le PU formulé avec 0,2 % de SnDBDL. Bien qu'on se trouve au passage de la transition vitreuse de la phase souple,

il s'accompagne d'une chute du module régulière adoucie par la présence des (SR) avec une relative stabilité de G' . Ce dernier approche les $10^{7,5}$ Pa à 20 °C. On apporte un élément de réponse au module à l'origine exceptionnellement élevé ($E_0=122$ MPa). Par contre l'allongement à la rupture est le moins important de toute la série. La limite élastique et le seuil d'écoulement consécutif au phénomène de striction sont rapidement atteints : il s'ensuit une rupture avec un ϵ_R de 79 %. Inversement l'allure de la courbe du PU 1/2/1 2000 C suggère une stabilisation de la striction qui se propage vers les extrémités de l'éprouvette. Par ailleurs si la proportion plus faible de (SR) induit un module E_0 moins important ($E_0=46$ MPa), elle suppose par contre une quantité plus importante de (SS) qui permettent une zone de durcissement du matériau. Celle-ci est assimilée à l'augmentation soudaine de la contrainte avant rupture. La pente est peu prononcée dans ce cas précis, mais confère au PU une extensibilité appréciable avec un ϵ_R de 631%.

II-5.4.3 PU élaborés avec 2 % de O-PDMS 2500

A l'examen de la *Figure n° II.32* nous apportons la preuve flagrante de la réduction des propriétés mécaniques due à l'incorporation du O-PDMS. Le cas extrême est illustré par le PU O-PDMS ② avec un module E_0 diminué de moitié et une très faible contrainte à la rupture σ_R .

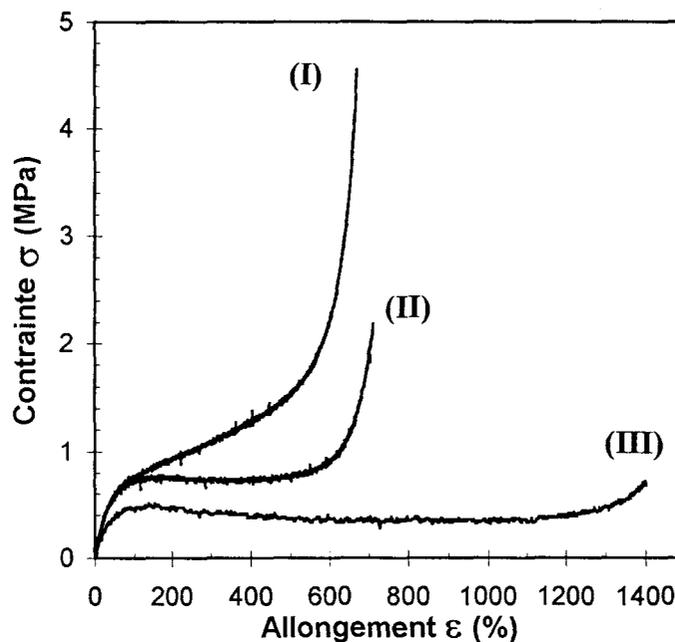


Figure n° II.32 : Courbes contrainte-allongement, $\sigma=f(\epsilon)$, à température ambiante des PU formulés avec et sans O-PDMS

(I) : POTM 1000 1/2/1

(II) : O-PDMS ①

(III) : O-PDMS ②

On se rend compte également de l'incapacité presque totale de ses chaînes souples à cristalliser sous l'effet de la contrainte. Par contre il gagne en élasticité et affiche un allongement à la rupture supérieur à 1400 %, la hauteur de traverse de l'appareil n'ayant pas permis de poursuivre les mesures. Nous avons évoqué en DSC l'effet inhibiteur que pouvait avoir l'introduction du O-PDMS à la deuxième étape de

synthèse du PU, sur l'organisation cristalline de la phase souple. Aucune endotherme de fusion n'est en effet apparue au delà de 20 °C. La fusion de domaines souples d'organisation moindre fut relevée vers 12 °C. Par ailleurs une nette diminution de la \overline{M}_n fut enregistrée suite à la caractérisation par SEC. Elle est évaluée en ce qui le concerne à 24800 g.mol⁻¹ avec une forte polydispersité ($I_p=4,7$). Elle est environ 3 fois supérieure pour le PU de base 1/2/1 1000 et pour le PU O-PDMS ❶, pour lequel l'ajout du polysiloxane s'effectue à la première étape. Cette faible \overline{M}_n justifierait une perte en cohésion du matériau ainsi que la diminution du module E_0 . Soulignons au passage que la littérature fait état pour les PU formulés uniquement à partir de PDMS comme macrodiol de leur inaptitude à cristalliser. Elle est due principalement, surtout lorsque la réaction de polycondensation est réalisée en masse, à une séparation de phase prématurée et à l'obtention d'une composition hétérogène [II.67]. Replacé dans le cadre de notre étude, le O-PDMS ajouté avec le BD ne ferait que renforcer l'incompatibilité de ce réactif vis à vis de l'IPDI.

Revenons au cas du PU O-PDMS ❶. Il affiche un module statique E_0 à l'origine comparable à celui du PU de base. La différence se traduit par une réduction du durcissement du matériau due à une orientation des chaînes dans le sens de l'étirement moins aisée. L'étude en DSC et la position du pic de fusion de la phase souple nous a permis de conclure à un arrangement cristallin de meilleure qualité dans le cas du PU O-PDMS ❶, celui-ci étant dû à une légère amélioration de la séparation de phase. Les chaînes concernées et celles qui l'entourent se prêteraient moins volontiers au phénomène de cristallisation induit sous contrainte. En outre le mélange de phases étant réduit entre les (SS) et les (SR), en particulier à l'interface, et ce à cause de la nature apolaire du polysiloxane, on observe alors une meilleure définition du plateau de la zone de déformation plastique. Le démêlage entre chaînes souples et rigides requiert plus d'énergie pour le PU de base 1/2/1 1000.

II-6 CONCLUSION DE LA DEUXIEME PARTIE

Nous venons de détailler, dans cette deuxième partie, les propriétés de PU synthétisés en masse et en 2 étapes à partir d'IPDI, de POTM et de BD. Les proportions molaires 1/2/1 ou 1/3/2 et la M_n du macrodiol (1000 ou 2000 g.mol⁻¹) permettent de faire varier le rapport séquences souples sur séquences rigides et d'aboutir à des morphologies différentes.

Nous sommes parvenus à mettre en évidence le caractère microhétérophasé des PU par la visualisation de 2 T_g en DSC : l'une à basse température est attribuée à la T_g de la phase souple et l'autre, vers 50-70 °C, est assimilée à la T_g de la phase rigide. Cette dernière est rarement mise en évidence avec le MDI, à moins de choisir une formulation adéquate et de procéder à un traitement thermique préalable du PU (trempe). La principale raison invoquée est l'importante cristallinité de ses (SR) favorisant par ailleurs la séparation de phase au sein du matériau.

Dans le cas de l'IPDI, l'asymétrie de la molécule conduit à un PU avec une phase rigide 100 % amorphe ; ceci facilite l'observation de $T_g(\varphi_R)$ et apporte la preuve irréfutable de l'existence d'une ségrégation de phase. Un autre indice nous conforte dans cette idée, à savoir l'aptitude de la phase souple à cristalliser : cette tendance requiert habituellement une longueur de chaîne suffisante. Or on constate sur les thermogrammes de DSC, des endothermes de fusion pour les PU formulés à la fois avec le POTM 1000 et avec le 2000. Elle est plus conséquente dans le cas du PU 1/2/1 2000 car il contient la proportion en poids de (SS) la plus élevée. Les phases successives de cristallisation et de fusion laissent d'ailleurs apparaître un "dôme" sur les courbes $\text{Log } G'=f(T)$.

Les techniques analytiques utilisées (DSC et DMTA) n'ont pas permis de chiffrer avec précision le degré de séparation de phase ; cependant une évaluation qualitative de l'influence des diverses formulations a pu être établie. Ainsi avons nous constaté l'obtention d'une meilleure miscibilité de phases avec le polyol à chaînes courtes (POTM 1000) ; elle est pour ce type de macrodiol renforcée par l'augmentation de la proportion en poids de (SR). Une telle évolution devrait *à fortiori* se traduire par une élévation de la $T_g(\varphi_S)$ et inversement par une diminution de la $T_g(\varphi_R)$. L'une et/ou l'autre de ces tendances sont vérifiées selon l'insertion privilégiée des (SR) dans la φ_S et/ou celle des (SS) dans la φ_R . Par contre la position de $\tan \delta_{\max}$ (relative à φ_S) révèle sans ambiguïté la plus grande miscibilité de phases dans le cas des PU 1/3/2, et ce même avec le POTM 2000. La relaxation de la φ_R n'est pas clairement identifiable en DMTA. Les 2 méthodes sont donc complémentaires. L'amplitude de $\tan \delta$ permet d'évaluer le pouvoir amortissant des PU. Celui-ci est conditionné par la fraction amorphe du matériau : il est donc plus important avec le POTM 1000, dont les (SS) cristallisent moins aisément.

L'ajout de catalyseur à raison de 0,2 % en poids accentue légèrement le mélange de phases pour les formulations de type 1/3/2. Il conduit surtout à une amélioration notable de l'organisation et de la taille des domaines cristallins de la φ_S : on enregistre une enthalpie de fusion exceptionnelle pour le PU 1/2/1 2000 C. Signalons par ailleurs

une importante rigidité pour les PU synthétisés avec le POTM 2000 en traction uniaxiale. Globalement les PU catalysés, bien que moins stables thermiquement et de plus faible \overline{M}_n contiennent un moins grand nombre de (SR) isolés (faible degré de polymérisation) par rapport au PU formulés sans SnDBDL qui par ailleurs témoignent une meilleure séparation de phase.

En outre les PU, pour lesquels les prépolymères sont formulés en plus large excès d'IPDI, ont une \overline{M}_n sensiblement plus faible : ce paramètre peut éventuellement nuire à la cohésion finale des matériaux et doit être pris en compte lors de leur utilisation comme adhésifs.

Pour finir, nous donnerons quelques informations sur l'incorporation des O-PDMS dans les formulations PU. On observe globalement un degré d'organisation de la phase souple moindre et une aptitude des chaînes à cristalliser sous contrainte moins grande. Ajouté à la deuxième étape de synthèse, il provoque une importante polydispersité des chaînes et une diminution conséquente de la \overline{M}_n ; fatalement les propriétés mécaniques en mode statique chutent. Lorsqu'il est introduit à la première étape de synthèse avec le POTM, le résultat est moins dramatique ; il semble par ailleurs mieux incorporé au sein des chaînes PU. Même en faible quantité (2 %), le O-PDMS est susceptible de modifier les propriétés du PU. Il nous restera à vérifier si l'effet hydrophobe recherché est suffisamment efficace pour justifier l'application d'une telle formulation en enduction textile.

CHAPITRE III :

Etude chimiorhéologique des PU

III-1 INTRODUCTION

Le terme "chimiorhéologie" désigne l'étude du comportement viscoélastique d'un système réactif. Elle porte de façon plus globale sur la connaissance de l'évolution de la viscosité du système. Celle-ci est directement reliée à l'état d'avancement de la réaction chimique ainsi qu'aux conditions de synthèse.

Ce type d'étude s'adresse le plus souvent à la croissance de réseaux chimiques. Elle comprend alors le passage par deux états transitoires, à savoir la gélification et la vitrification. Pour les polymères thermoplastiques, le problème de la gélification ne se pose pas. Cela concerne la majorité de nos PU, ils ont par conséquent très peu retenu l'attention des chercheurs en chimiorhéologie. Seul le phénomène de vitrification peut éventuellement être observé. Nous verrons quelle source d'informations il pourrait apporter.

Par ailleurs l'utilisation de colles réactives PU en contre-collage et enduction textiles suppose la maîtrise d'un paramètre commun et délicat, à savoir celle du temps de prise. Dans le cas des résines thermodurcissables, ce dernier peut idéalement être assimilé au temps de gel. Pour les PU thermoplastiques, la définition devient plus aléatoire, mais l'objectif reste le même : il s'agit d'optimiser ce temps de prise. Le suivi rhéologique s'avère alors un moyen de contrôle envisageable : il nous permet notamment d'accéder à l'évolution de la viscosité du système. Or nous ne devons pas perdre de vue que l'application d'une résine nécessite très souvent des viscosités peu élevées. Il convient donc de trouver un compromis pour parvenir à un temps de prise convenable. Ce dernier ne doit être ni trop long pour un souci évident de productivité, ni trop court afin de ne pas compromettre les chances de mise en œuvre dans des conditions acceptables. La meilleure façon d'aborder le problème est de jouer sur le choix de la température et/ou sur l'ajout éventuel d'un catalyseur.

Ces différents éléments permettent de cadrer l'intérêt du travail qui va suivre. Nous nous sommes donc concentrés sur l'évolution chimiorhéologique des systèmes prépolymère/allongeur de chaîne, conduisant aux PU caractérisés dans la partie précédente de ce rapport. L'interprétation des résultats s'oriente sur l'utilisation possible de ces systèmes bicomposants en pulvérisation fine pour contre-collage ou enduction textiles notamment en terme de viscosité. De plus le phénomène de vitrification, s'il peut se produire, concernerait l'apparition de la phase rigide. D'un point de vue plus scientifique, il nous permettrait alors de mieux appréhender le phénomène de microséparation de phase propre aux PU. Nous nous sommes également penchés sur le phénomène de gélification. Pour mieux le cerner et nous assurer de la validité de l'appareil de mesure, nous avons dans un premier temps travaillé sur un PU modèle de

type triisocyanate/POTM. Puis nous avons abordé le cas de nos mélanges dont la complexité repose sur l'utilisation du prépolymère, auquel on ajoutera cette fois non plus le butanediol mais un durcisseur de type triol. L'obtention d'un adhésif formulé avec un triol est aussi envisageable pour en améliorer les propriétés adhésives lors de tests de pelage par exemple. Mais ce point fait l'objet de la quatrième partie.

III-2 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

III-2.1 Généralités sur les transformations d'un système réactif thermodurcissable

III-2.1.1 Définitions de la gélification et de la vitrification

♦ **Gélification** : Le point de gel est défini comme le moment à partir duquel suffisamment de liaisons covalentes se sont formées pour obtenir un réseau tridimensionnel de dimension infinie. La réaction se poursuit malgré l'importance de la viscosité. Celle-ci ralentit la diffusion moléculaire et la rencontre des groupes fonctionnels n'ayant pas encore réagi. Ce phénomène de gélification se traduit également par l'apparition des propriétés élastiques du matériau, absentes en présence de petites molécules linéaires ou ramifiées.

♦ **Vitrification** : La température de transition vitreuse du système réactif évolue au cours de la réaction et le point de vitrification correspond au moment où celle-ci devient égale à la température de cuisson. Lorsque la vitrification a lieu avant la gélification, elle est essentiellement le résultat de l'augmentation des masses molaires des chaînes polymères. Lorsqu'elle se produit après, c'est plutôt l'accroissement de la densité des noeuds de réticulation qui en est la cause. Des travaux réalisés par WISANRAKKIT et GILLHAM [III.1] montrent que la réaction est quasiment bloquée lorsque l'état vitrifié est atteint. Cela est dû à l'importante réduction de la mobilité des espèces réactives restantes. De toute façon, la T_g du système dépasse quand même la température de réaction.

III-2.1.2 Diagramme Transformation-Temps-Température

En isotherme, l'évolution d'un système réactif thermodurcissable est décrite par ENNS et GILLHAM [III.2] selon le diagramme de Transformation Temps Température (T.T.T) (*Figure n° III.1*). Celui-ci permet de suivre à une température de cuisson T_c donnée, le temps nécessaire pour atteindre les différents états rencontrés le long d'une ligne horizontale tracée à la température T_c choisie. Tout d'abord quelques définitions :

- | | |
|-----------------------|--|
| ♦ 100 % de conversion | : cette courbe représente le temps au bout duquel à une température donnée, la réaction est achevée. |
| ♦ T_c | : température de cuisson. |
| ♦ $T_{g(start)}$ | : température de transition vitreuse du mélange n'ayant pas encore réagi |
| ♦ gel- T_g | : température où gélification et vitrification coïncident au bout d'un certain temps (point A). |
| ♦ $T_{g(end)}$ | : T_g du matériau totalement réticulé, i.e. à 100 % de conversion |

Etudions les différents cas possibles :

- ❖ $T_c < T_{g(start)}$: le système est non réactif. On se situe en dessous de la température de transition vitreuse du système. On est alors en présence d'un *liquide vitrifié*. On retrouve cet état pour $T_{g(start)} < T_c < gel-T_g$ au delà de la vitrification.
- ❖ $T_{g(start)} < T_c < gel-T_g$: le mélange vitrifie avant de gélifier. Toutefois lorsque T_c est suffisamment proche de $T_{g(start)}$, la gélification peut ne pas se produire.

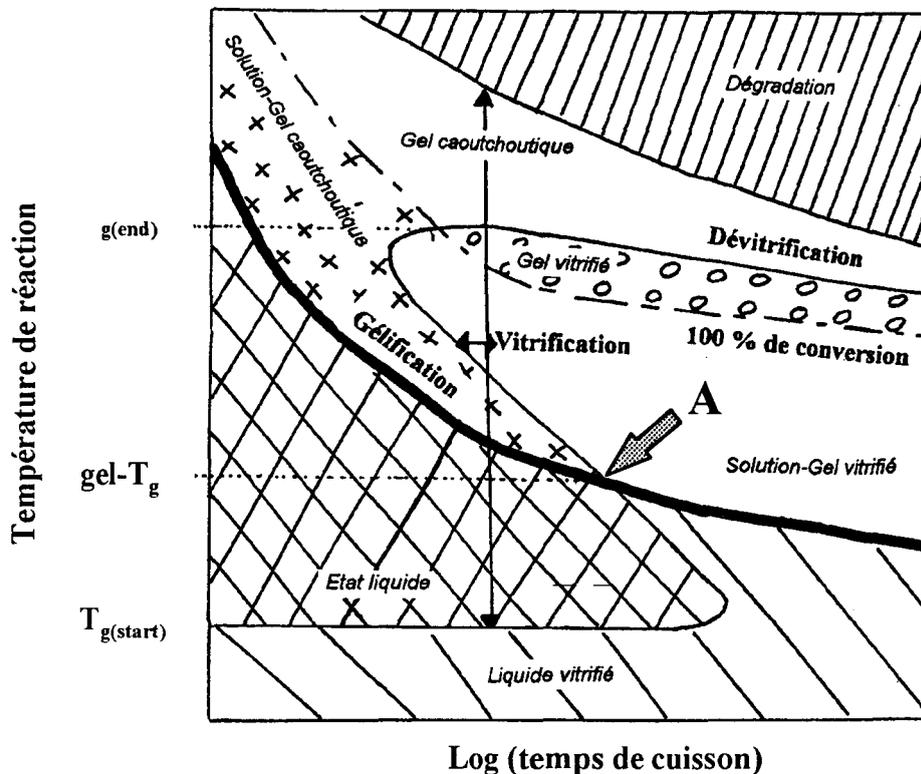


Figure n° III.1 : Diagramme de Transformation Temps Température (T.T.T) [III.2]

❖ $gel-T_g < T_c < T_{g(end)}$: le système se trouve d'abord à l'état liquide. Cette phase est également présente entre $T_{g(start)}$ et $gel-T_g$ avant la vitrification. Puis a lieu la gélification qui fait intervenir deux phases : la phase soluble constituée par les molécules de masse molaire finie et la phase gel formée du réseau insoluble de masse molaire infinie. La vitrification apparaît après la gélification ; la *solution-gel caoutchoutique* devient alors *vitreuse*.

❖ $T_c > T_{g(end)}$: seule a lieu la gélification.

Lorsque la température et le temps de cuisson sont suffisamment importants, on peut atteindre 100 % de conversion. Nous ne pouvons plus alors parler de l'équilibre solution-gel. On a dans ce cas un *gel vitrifié* en dessous de $T_{g(end)}$ et un *gel caoutchoutique* au delà.

Enfin lorsque la température est élevée et le temps de cuisson relativement long, on atteint la zone de dégradation thermique.

III-2.2 Evolution des propriétés chimiorhéologiques

III-2.2.1 Généralités sur les lois comportementales des corps viscoélastiques

Le comportement viscoélastique d'un matériau se situe entre celui d'un corps parfaitement élastique et celui d'un corps parfaitement visqueux.

> a) En régime permanent

□ Le solide élastique, sous l'action d'une force extérieure, prend une nouvelle forme définie et obéit à la loi de Hooke suivant l'équation (III.1). Ainsi lorsqu'on relâche la contrainte exercée σ , il revient à sa position initiale : l'énergie emmagasinée lors de la déformation ε est intégralement restituée.

Le solide de Hooke est assimilé à un ressort (Figure n° III.2).

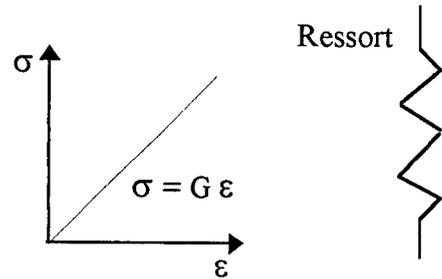


Figure n° III.2 :
Solide élastique

$$\sigma = G \varepsilon$$

(III.1)

où G est le module d'élasticité

□ Le deuxième type de comportement (Figure n° III.3) est celui du liquide visqueux, qui n'a pas de forme fixe et qui sous l'action d'une contrainte σ s'écoule de façon irréversible. Il suit la loi de Newton décrite par l'équation (III.2).

L'écoulement ε varie linéairement avec le temps. Lorsqu'on cesse

d'exercer la contrainte σ , ε ne revient pas à zéro. L'énergie reçue lors du travail des forces se trouve cette fois dissipée sous forme de chaleur. Le liquide visqueux de Newton peut être comparé à un amortisseur. La contrainte de cisaillement σ est quant à elle proportionnelle à la vitesse de déformation $d\varepsilon/dt$ suivant le coefficient de proportionnalité η , à savoir la viscosité.

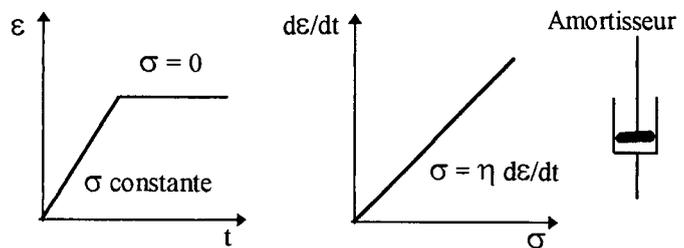


Figure n° III.3 : Liquide visqueux

$$\sigma = \eta (d\varepsilon/dt)$$

(III.2)

> b) En régime dynamique

Les tests dynamiques permettent d'appliquer des sollicitations de faible amplitude, et des vitesses de déformation relativement modérées. Cela justifie le fait que l'on reste dans une zone d'application linéaire de la viscoélasticité et que le rapport

réponse-excitation ne dépende pas de l'amplitude de la sollicitation. On procède alors à des tests non destructifs. On peut ainsi observer l'évolution des matériaux sur une large échelle des temps.

Dans un test dynamique, on impose à l'échantillon une déformation ε de type sinusoïdal avec une pulsation ω . On pourrait aussi imposer une contrainte sinusoïdale. Pour une déformation sinusoïdale :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t) \quad (\text{III.3})$$

La contrainte σ qui en résulte est elle aussi de type sinusoïdal mais elle présente une différence de phase avec la déformation.

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) = \sigma_0 \sin \omega t \cos \delta + \sigma_0 \cos \omega t \sin \delta \quad (\text{III.4})$$

où δ représente le déphasage angulaire.

Pour un solide élastique de Hooke $\delta = 0$: la contrainte σ se trouve en phase avec la déformation. Un liquide visqueux de Newton présente quant à lui un déphasage angulaire de $\pi/2$.

En notation complexe (III.3) et (III.4) deviennent :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_0 e^{i\omega t} \quad \sigma^* = \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)} \quad (\text{III.5})$$

$$\text{Soit } \sigma^*/\varepsilon^* = (\sigma_0/\varepsilon_0) e^{i\delta} \quad (\text{III.6})$$

On définit le module élastique complexe G^* avec :

$$\sigma^* = G^* \varepsilon^* \quad (\text{III.7})$$

En posant $G' = (\sigma_0/\varepsilon_0) \cos \delta$ et $G'' = (\sigma_0/\varepsilon_0) \sin \delta$, on obtient d'après (III.6) et (III.7) :

$$G^* = G' + iG'' \quad (\text{III.8})$$

G' est le module de conservation. Il représente la composante en phase avec ε . Il caractérise la partie élastique, où l'énergie accumulée dans l'échantillon est récupérable.

G'' est appelé quant à lui module de perte. Cette composante du module présente un déphasage de 90° par rapport à la déformation. Il caractérise la partie visqueuse, où l'énergie est dissipée dans le matériau par frottement interne.

On définit la tangente de l'angle de perte $\tan \delta$:

$$\boxed{\tan \delta = G''/G'} \quad (\text{III.9})$$

Par analogie, l'équation (III.2) devient en notation complexe :

$$\sigma^* = \eta^* (d\varepsilon^*/dt) \quad (\text{III.10})$$

où η^* représente la viscosité complexe.

Comme $d\varepsilon^*/dt = i\omega \varepsilon^*$, d'après (III.7) on obtient :

$$G^* = i\omega \eta^* \quad (\text{III.11})$$

Si on pose $\eta^* = \eta' - i \eta''$ alors on obtient par identification avec (III.8) :

$$\eta' = G''/\omega \quad \eta'' = G'/\omega \quad (\text{III.12})$$

Ainsi η'' représente la composante élastique de la viscosité et η' la composante visqueuse. Cette dernière est liée à l'énergie dissipée dans l'échantillon et tend vers une valeur limite à faible fréquence, qui est celle de la viscosité d'écoulement η en régime permanent (équation (III.13)).

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \left(\frac{G''}{\omega} \right) = \lim_{\omega \rightarrow 0} \eta' = \eta \quad (\text{III.13})$$

III-2.2.2 Caractérisation du point de gel

> a) Théories liées à la gélification

On distingue trois types de gel [III.3] : les gels temporaires, qui correspondent simplement à des enchevêtrements topologiques, les gels physiques qui présentent des pontages non covalents entre chaînes, de faible énergie et donc réversible. La troisième catégorie concerne les gels chimiques ; il se crée cette fois des liaisons covalentes, soit par réticulation entre des chaînes polymère, tel est le cas de la vulcanisation, soit par polymérisation de monomères dont certains ont une fonctionnalité moyenne \overline{F}_n supérieure à deux. Ce dernier cas sera celui auquel nous nous intéresserons par la suite.

Le point de gel peut être associé à un taux d'avancement de la réaction précis p_c .

La théorie de FLORY [I.27] et de STOCKMAYER [III.4], dite classique, repose sur le calcul de ce seuil de conversion critique au point de gel en fonction de la fonctionnalité moyenne en nombre \overline{F}_n des monomères. Elle est reprise plus tard par GORDON [III.5] selon la théorie des cascades puis par MACOSKO et MILLER [III.6] qui ont abouti à la relation simplificatrice suivante (III.14) :

$$r \cdot p_c^2 = \frac{1}{(\overline{F}_w - 1) \cdot (\overline{G}_w - 1)} \quad (\text{III.14})$$

où r : rapport stoechiométrique des deux réactifs ($r \leq 1$)

\overline{F}_w : fonctionnalité moyenne en poids du premier réactif (souvent difonctionnel)

\overline{G}_w : fonctionnalité moyenne en poids de l'agent réticulant

Au dessous de p_c , le système est liquide. Le rayon de giration moyen \overline{R}_z des macromolécules formées, de même que leur masse moléculaire moyenne en poids \overline{M}_w ou encore la viscosité η du milieu augmentent progressivement mais conservent

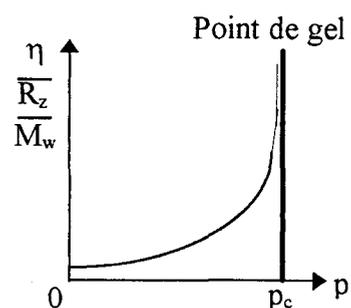


Figure n° III.4 : Evolution de différents paramètres en fonction du taux d'avancement de la réaction (p)

une valeur finie. Au point de gel ces paramètres divergent brusquement (*Figure n° III.4*). Au delà de p_c , le système ne coule plus, on a atteint la phase gel qui confère au système une élasticité permanente.

Il existe deux approches pour décrire le phénomène de gélification :

① **La théorie classique** (Flory-Stockmayer) s'appuie sur la statistique de probabilité de rencontre de sites équiréactifs ; elle exclut les effets de volume et les réactions intramoléculaires entraînant la formation de cycles ou de boucles.

MULLER et coll. [III.7] ont effectué en parallèle les suivis de la cinétique et des propriétés rhéologiques pour deux systèmes stoechiométriques ($r=1$) : le premier est basé sur un mélange triisocyanate/POE avec respectivement \overline{F}_w et \overline{G}_w prenant les valeurs 3 et 2, le deuxième fait quant à lui appel à l'utilisation d'un pluriisocyanate, \overline{F}_w vaut alors 10,1. L'analyse cinétique renseigne sur l'état d'avancement de la réaction, l'étude rhéologique permet quant à elle d'identifier le point de gel. Par recoupement des résultats, on détermine le taux d'avancement de la réaction critique p_c que l'on compare à la valeur théorique donnée par l'équation (III.14). Dans les deux cas, les valeurs théoriques et expérimentales s'accordent parfaitement.

② Plus récemment DE GENNES [III.8] a montré que le phénomène de gélification s'apparentait à la **théorie de percolation**. On tient compte alors des effets de volume et de cyclisation. Le cas de percolation intervient dans tout système, où se manifeste un problème de connectivité ou de communication, résolu au delà d'un seuil critique par l'augmentation d'une certaine propriété ou qualité. Ce concept simplificateur s'applique communément au cas de systèmes hétérogènes constitués de particules isolantes et conductrices. Lorsque la proportion des grains conducteurs augmente, des amas se forment progressivement, pour finalement atteindre le seuil de percolation. La structure alors infinie rend le matériau, jusque-là isolant, conducteur et sa conductivité augmente au delà du seuil critique. Ainsi une analogie percolation-gélification a pu être établie [III.9]. Dans le cas de la gélification, les amas sont remplacés par le nombre de liaisons chimiques qui conditionnent selon leur nombre la formation d'un réseau tridimensionnel de \overline{M}_w infinie.

En résumé, la gélification correspond à un phénomène critique, pour lequel un certain nombre de grandeurs (R_z , \overline{M}_w , \overline{DP}_w ...) est régi par la loi des chaînes : celles-ci comportent des exposants critiques différents selon la théorie envisagée. Les résultats expérimentaux tendent à vérifier l'une ou l'autre des lois selon les conditions opératoires : ainsi un PU synthétisé en masse, comportant des chaînes de faible \overline{M}_w suivra plutôt la théorie de Flory-Stockmayer, alors que les mêmes PU formulés en solution répondent davantage à la théorie de percolation [III.10]. Ces 2 modèles font appel à des hypothèses simplificatrices, il n'existe aucun modèle "universel" et chacun d'entre eux décrit plus ou moins bien la complexité des réseaux réels.

Nous nous concentrerons pour notre part sur l'évolution de G' et G'' : nous verrons que ces 2 grandeurs suivent une loi en puissance au point de gel avec $G' \sim G'' \sim \omega^n$. La théorie de percolation prédit une valeur n de $2/3$. Elle se vérifie pour la majeure partie des systèmes époxy-amine. Par contre, les systèmes PU font l'objet

d'une controverse : nous verrons selon les travaux cités que les résultats ne sont pas toujours en accord avec la théorie.

➤ **b) Méthodes de détection**
[III.11]

Les méthodes les plus rencontrées sont de nature chimique. Par association de la transition sol-gel, à la divergence de la viscosité η en régime permanent, on repère ainsi le point de gel [III.12]. Le temps de gel est également associé au temps d'apparition de la fraction insoluble (M_w infinie) ou d'un module d'équilibre [III.12-13], qui lui est difficilement détectable.

Les méthodes rhéologiques sont nombreuses. La plus simple mais aussi la plus contestable repose sur la norme américaine ASTM [III.14], où le temps de gel est défini comme le moment à partir duquel une baguette plongée dans la résine et dans des conditions précises cesse de tourner. Depuis 1962, GILLHAM [III.15] a développé un système appelé T.B.A (Torsional Braid Analysis). Il est basé sur un pendule constitué d'une mèche de verre imbibée de la résine et animée d'un mouvement oscillatoire libre. Le support inerte présente l'inconvénient de rendre les mesures délicates. Durant ces dernières années de nouveaux procédés rhéologiques se sont développés et permettent d'accéder directement au module complexe G^* . Ils sont généralement basés sur des mesures en cisaillement entre deux plateaux parallèles ou encore entre un cône et un plateau.

➤ **c) Propriétés viscoélastiques**

✗ **Vérification de certaines lois au passage de la gélification**

La transition sol-gel se traduit par le passage d'un liquide newtonien à un solide hookéen [III.16] (Figure n° III.5). Au niveau des propriétés viscoélastiques, cela se manifeste par une dépendance en fréquence des parties réelle et imaginaire du module élastique [III.17].

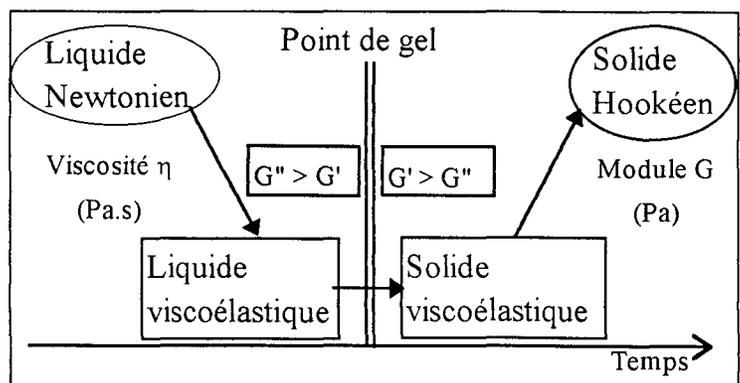


Figure n° III.5 : Schématisation de la transition sol-gel

♦ A basse fréquence, et au début de la réaction, le comportement du système est identique à celui d'un liquide visqueux :

$$G' \sim \omega^2 \quad G'' \sim \omega \quad \tan \delta \text{ infinie (élasticité nulle)}$$

♦ Au delà de la gélification, le caractère élastique du matériau lui confère un comportement mécanique de plus en plus régulier. G' devient supérieur à G'' . Il atteint sa valeur maximale et se stabilise. La dépendance en fréquence devient alors :

$$G' \sim \omega^0 \quad G'' \sim \omega^2 \quad \tan \delta < 1$$

La façon la plus arbitraire de situer le point de gel est de repérer le moment où la viscosité η du milieu atteint 10^3 ou 10^4 [III.18,19,20] Poises selon les auteurs. La divergence des valeurs laisse entrevoir l'imprécision d'une telle évaluation. L'erreur commise dépendra essentiellement du choix de la température de réaction.

Sur les courbes rhéologiques, TUNG et DYNES [III.21] l'identifient au croisement des courbes des modules de conservation et de perte, G' et G'' , c'est à dire à l'instant où la tangente de l'angle de perte vaut 1. Cependant ces propos sont parfois nuancés et amènent à la situer plutôt aux alentours. Ainsi WINTER [III.22] montre que l'égalité de G' et G'' au point de gélification se vérifie dans des conditions particulières. Ainsi pour le mélange PU/PDMS, cas de polymères à fonctions réactives en bout de chaîne, il faut travailler dans les proportions stoechiométriques ou en excès d'agent réticulant. De plus il se place au dessus de $T_{g(\text{end})}$ pour s'affranchir du phénomène de vitrification. Ce dernier pourrait selon lui perturber la théorie de percolation appliquée à la gélification. Cet avis n'est d'ailleurs pas partagé par HARRAN et LAUDOUARD [III.23], qui démontrent que les deux phénomènes restent parfaitement distincts quelle que soit la température de cuisson T_c .

Au point de gel on peut s'attendre à un comportement en loi de puissance du module élastique de relaxation (III.15), qui conduit en notation complexe à l'équation (III.16).

$$G(t) \sim t^{-n} \quad \text{(III.15)}$$

$$G' \sim G'' \sim \omega^n \quad \text{(III.16)}$$

On aboutit après calcul [III.7] à l'expression de l'angle de perte suivante :

$$\delta = n\pi/2 \quad \text{(III.17)}$$

Les travaux de WINTER et coll. ont montré que n valait exactement $1/2$ dans les conditions citées ci-dessus [III.16,24]. Cette valeur est vérifiée pour d'autres systèmes PU

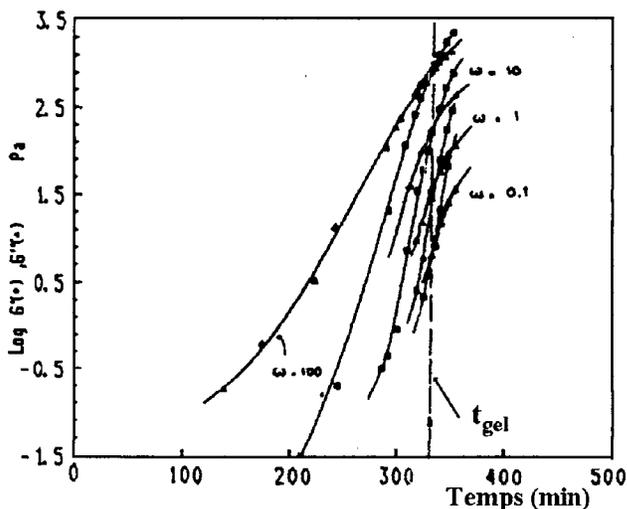


Figure n° III.6 : Log G' et Log G'' en fonction du temps pour différentes fréquences ;
 $\forall \omega \quad t_{gel} = \text{constante et } G' = G''$ [III.7]

à base de tricinoléate de glycérol [III.25] et de polyéthylène oxide [III.7]. MULLER et coll. [III.7], en faisant varier le rapport stoechiométrique $r = [\text{NCO}]/[\text{OH}]$, constatent qu'avec un excès de triisocyanate l'exposant n conserve la même valeur, i.e. $n=1/2$. Par ailleurs, quelle que soit la fréquence de sollicitation, le point de gel correspondant au croisement de G' et G'' , se produit au même instant t_{gel} (Figure n° III.6). Implicitement cela revient à dire que les courbes relatives à l'évolution de $\tan \delta$ se coupent en

un même et unique point de coordonnées respectives t_c et $\tan \delta = 1$. Cette tendance se vérifie également sur certains systèmes époxy-amine [III.26].

Néanmoins on rencontre de nombreux systèmes pour lesquels les courbes de $\tan \delta$ ne se croisent pas exactement en 1. En effet lorsque $r < 1$, MULLER et coll. [III.7] montrent que le point de gélification a lieu avant l'égalité de G' et G'' . Les deux modules obéissent toujours aux mêmes lois (cf. (III.16) et (III.17)), mais le point d'intersection des courbes $\tan \delta$ a lieu lorsque celle-ci vaut $\sqrt{3}$ correspondant à une valeur n de $2/3$. L'explication du passage de $n=1/2$ à $n=2/3$ est donnée par analogie aux théories de ROUSE [III.27] et ZIMM [III.28] ; la première s'applique à des solutions concentrées, alors que la deuxième correspond à des solutions diluées pour lesquelles une augmentation des interactions hydrodynamiques se produit au voisinage du point de gel. Celle-ci a lieu aux dépens des interactions entre la molécule de taille infinie et celles de taille discrète terminées par la fonction OH. Dans le cas du modèle de ROUSE, la concentration du milieu joue un rôle inhibiteur.

WINTER et coll. aboutissent à la même conclusion, c'est à dire $n > 1/2$ pour les systèmes manquant d'agent réticulant [III.29,30]. Plus récemment sur un système PU synthétisé à partir d'un triisocyanate et d'un polycaprolactone (PCL) [III.31,32], ils enregistrent des valeurs de n comprises entre 0,3 et 0,91 selon le rapport molaire entre NCO et OH mais aussi selon la \overline{M}_n du macrodiol : n décroît avec l'augmentation de la concentration en agent réticulant ou du poids moléculaire du PCL, par contre n n'est pas influencé par le choix de la température de réaction (cas $T_c > T_{g(\text{end})}$). TRAN [III.25] conclut différemment, en ce sens où l'exposant n reste constant ($n=1/2$) quel que soit r : ces observations sont faites sur des PU à base d'huile de ricin. Elles se vérifient sur d'autres systèmes PU à base de MDI et HTPB (polybutadiène hydroxytélechélique) [III.33]. Il semblerait par conséquent que n puisse aussi varier selon la nature de l'agent réticulant.

Pour d'autres systèmes, tels que les époxy-amine [III.34,35], la valeur trouvée pour n est de 0,70 et approche la valeur prédite par la théorie de percolation au voisinage de la transition sol-gel, à savoir $n = 2/3$. ELOUNDOU et coll. [III.20] précisent qu'il faut se situer, pour une $T_{g(\text{end})}$ de -12 °C, au dessus de 50 °C pour s'affranchir des temps de relaxation plus longs et obtenir $n=0,70 \pm 0,02$ (à 40 °C $n=0,77$). L'élaboration d'un modèle cinétique [III.36], tenant compte du rapport de réactivité entre l'amine primaire et secondaire, donne accès au taux de conversion p en fonction du temps. Le calcul théorique du taux de conversion critique p_c et l'utilisation de l'équation cinétique déterminent le temps de gel ; celui-ci s'accorde parfaitement avec le point de croisement des courbes $\tan \delta$ et correspond également à l'instant où la viscosité du mélange atteint 10^4 Poises.

La théorie de percolation se vérifie également pour les produits issus de la réaction de condensation entre alcoxy-silanes et l'IPDI ($n=0,63$) [III.37].

PROCHAZKA et coll. font la même constatation sur des systèmes PU purs élaborés à partir de HMDI et d'un macrodiol trifonctionnel à base de PPG et triméthylolpropane [III.38] ; ils utilisent la méthode la plus fiable pour identifier le point de gel, à savoir le point de croisement des courbes $\tan \delta$ (Figure n° III.7). Le

temps correspondant est assimilé au temps de gel (t_{gel}) et $\delta = n\pi/2$. Ils tracent alors $\text{Log } G'$ et $\text{Log } G''$ en fonction de $\text{Log } \omega$ autour de la gélification et obtiennent des droites de pente respective n' et n'' avec à t_{gel} , $n=n'=n''=0,72 \pm 0,01$. Les auteurs font également remarquer que n n'est pas influencé par le rapport stoechiométrique du mélange contrairement aux résultats exposés précédemment. Les avis sont donc partagés sur le comportement des systèmes réactifs au passage de la gélification. A noter également [III.38], que le module de perte du matériau fini suit la loi en puissance avec $n''=0,54$.

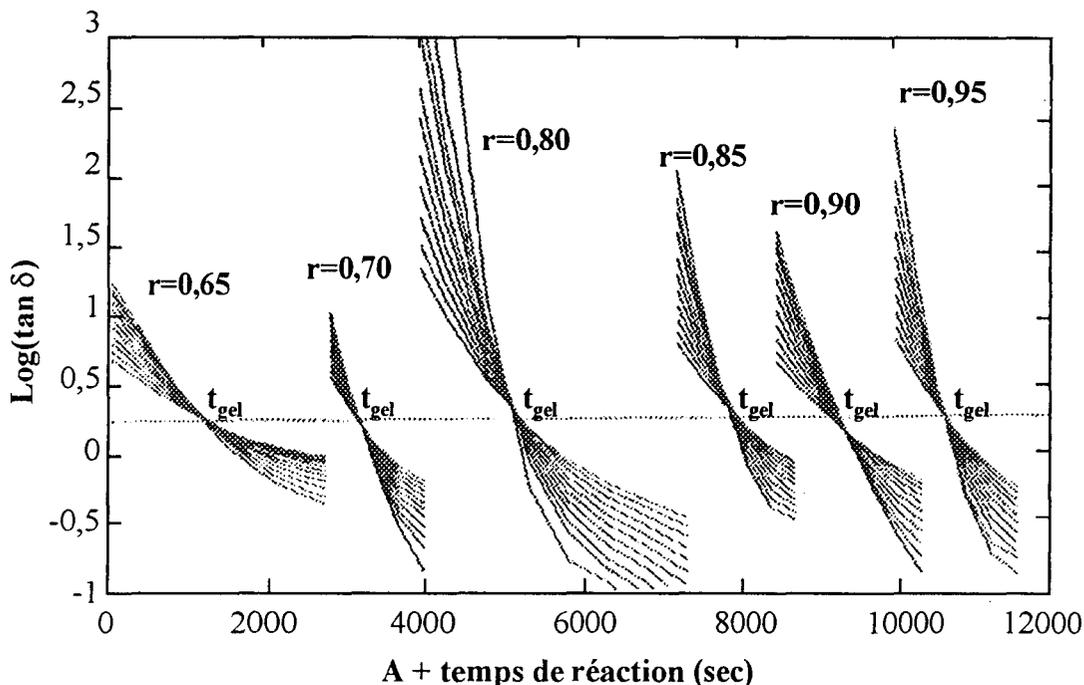


Figure n° III.7: Evolution de $\tan \delta$ pour un système PU à différentes fréquences autour du point de gel avec $r=[NCO]_0/[OH]_0$ variable (d'après [III.38])

Une étude rhéologique est réalisée sur le même type de matériaux, où la totalité des NCO a déjà réagi mais à différents taux de connectivité [III.39]. On utilise alors un excès de triol variable ($r \neq 1$) ou on joue sur l'ajout d'un monoalcool ($r=1$ et $f \neq 1$, f désignant la fraction en OH provenant du triol). Les auteurs définissent dans une gamme de fréquences correctement choisie les valeurs de r et f critiques, et vérifient la loi en puissance ($G'-G_0 \sim G'' \sim \omega^n$) ($G_0=G'$ à très basse fréquence et au dessus du point de gel). n décroît de 0,73 à 0,5 au dessus du point de gel pour croître de nouveau et atteindre une valeur de 0,78 lorsque $r=1$.

Il est intéressant, lorsque le comportement du système s'apparente à celui décrit par la théorie de percolation, de contrôler le suivi d'autres lois en puissance [III.20] :

$$\eta \sim \varepsilon^{-k} \quad \text{pour } p < p_c \quad \text{(III.18)}$$

$$G' \sim \varepsilon^{-z} \quad \text{pour } p > p_c \quad \text{(III.19)}$$

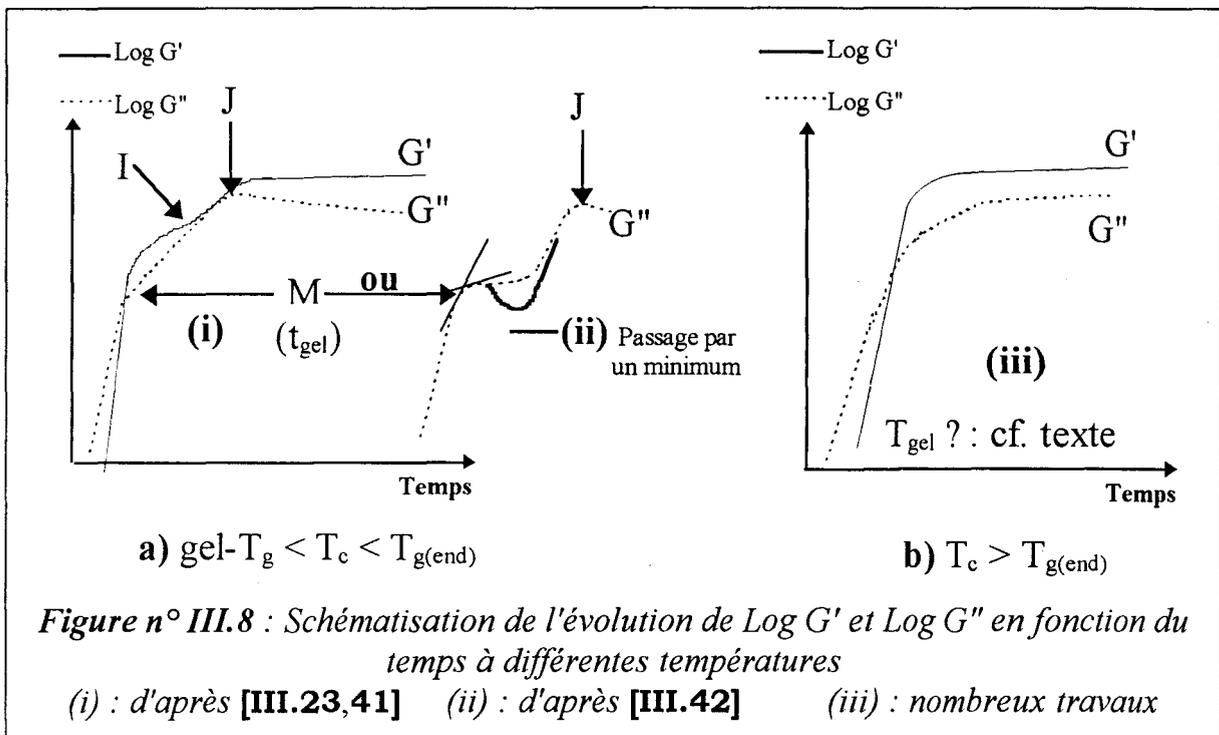
où ε désigne le rapport $|p-p_c|/p_c$ et z est dépendant de la fréquence ($z=z_0+a \cdot \text{Log } \omega$)

L'idéal est de connaître le ε théorique, le ε expérimental étant nécessairement évalué par une méthode d'analyse annexe peut susciter une évolution du système

différente de celle observée dans le rhéomètre. Les valeurs de z_0 et k sont proches de celles données par le modèle de ROUSE lorsque le système est étudié au dessus de $T_{g(end)}$ (cas de résines époxy-amine de faible T_g) [III.20]. En revanche pour des systèmes ayant une $T_{g(end)}$ élevée (177 °C) [III.40], seul n obéit à la théorie de percolation à partir de 90 °C. Pour le reste des coefficients, on doit se situer au delà de 150 °C pour que le mélange réactionnel réponde au modèle de ROUSE.

X Evolution des courbes rhéologiques au point de gel

L'allure des courbes rhéologiques est étroitement liée au choix de la température à laquelle est réalisée l'expérience. Cette dernière est notée T_c . La *Figure n° III.8* illustre l'évolution des modules de conservation G' et G'' . Le cas où T_c est inférieure à $gel-T_g$ n'est pas considéré : la vitrification intervenant en premier, la gélification est rarement observée. Cela peut se justifier par une réduction extrême de la mobilité des chaînes ne permettant pas d'atteindre la formation du réseau.



❖ La situation a) correspond à une température T_c comprise entre $gel-T_g$ et $T_{g(end)}$. Une méthode classique d'identification du point de gel consiste à repérer la diminution de croissance de G'' . Nous l'avons signalée par le point M sur la *Figure n° III.8*.

- A basse température M correspond au changement de pente de $\text{Log } G'' = F(t)$, il délimite alors deux zones linéaires [III.23,41] (cas (i)).
- A plus haute température, la diminution de G'' se traduit par l'apparition d'un point d'inflexion plus ou moins marqué. Certains essais vont même jusqu'à rendre compte de l'évolution de G'' en deux sauts successifs séparés par un minimum [III.42] (cf. (ii)). Dans les deux cas le point M est pris à la première déviation de G'' , c'est à dire au point d'intersection des deux tangentes entourant cette zone dans le cas (i), ou au premier maximum de G'' selon (ii). Les auteurs [III.23,42] font remarquer que le point M, coïncide alors avec le

croisement des courbes relatives à l'évolution de G' et G'' . Toutefois cette méthode d'identification n'est plus valable en dessous d'une certaine température, où les phénomènes de vitrification et de gélification se succèdent [III.23].

Revenons sur le franchissement du point de gel en deux sauts successifs de G'' . FEVE [III.42] explique que cette tendance n'est possible que lorsque la gélification et la vitrification apparaissent distinctement. L'évolution de G' est alors comparable à celle de G'' , elle s'accompagne de deux sauts consécutifs, c'est à dire d'un palier marqué avant de parvenir au plateau final. Parallèlement l'amplitude entre le minimum et le maximum de $\tan \delta$ s'accroît. Il impute le minimum de G'' à la diminution sensible de la fraction sol au passage du point de gel. Cette constatation n'est plus possible lorsque les deux phénomènes interfèrent. Il obtient alors des allures de courbe similaires au cas (i), où la diminution de G'' est considérablement atténuée.

❖ Au delà de $T_{g(\text{end})}$ (cas b) et (iii) de la *Figure n° III.8*), la méthode graphique applicable précédemment n'est plus possible. Aucune variation de G'' , ne serait ce qu'un épaulement, n'est perceptible. Rappelons qu'une telle T_c est souvent délibérément choisie afin d'éviter les éventuelles perturbations qu'occasionnerait l'apparition de la vitrification sur celle du point de gel. Lorsque le point de croisement des courbes $\tan \delta$ a lieu en 1, la gélification est alors assimilée au point d'intersection de G' et G'' [III.7,22,35]. Sinon elle est repérée avant l'intersection de G' et G'' [III.20,38,32].

Cette liste n'est évidemment pas exhaustive. A ce titre nous pouvons citer les travaux de HOU et coll. [III.43], qui faute de pouvoir toujours déceler l'intersection de G' et G'' en dessous de 400 K, se rabattent sur l'augmentation brusque du module de conservation G' pour identifier le point de gel. Ces auteurs travaillent alors sur des résines époxy.

Ainsi la gélification des réseaux polymère demeure un phénomène complexe. Il n'existe aucun moyen unique de le repérer et si l'analyse des propriétés viscoélastiques des matériaux en cours de réticulation paraît intéressante, il n'en faut pas moins préciser à chaque fois la nature, la fonctionnalité et les proportions stoechiométriques du système réactionnel pour tenter de lui appliquer un modèle. Retenons cependant deux certitudes : du point de vue chimique, la gélification se manifeste par l'apparition d'un produit insoluble de masse infinie ; physiquement on constate que le point de gel est indépendant de la fréquence de sollicitation, d'où sa localisation possible au point d'intersection des courbes $\tan \delta = f(\omega)$ pour différentes fréquences.

Le taux de conversion au point de gel étant fixe, on montre, en travaillant à différentes températures, le suivi par t_{gel} d'une loi d'Arrhénius [III.20,40]. Enfin Les avis divergent sur les valeurs prises par le coefficient n lors de la vérification de la loi en puissance $G' \sim G'' \sim \omega^n$: pour certains systèmes n approche la valeur 2/3 prédite par la théorie de percolation, pour d'autres au contraire elle s'en écarte plus ou moins selon les conditions expérimentales choisies sans qu'aucune explication ne soit réellement fournie sur une telle évolution.

III-2.2.3 Caractérisation de la vitrification

Très peu de travaux se sont consacrés à la vitrification seule : la littérature s'est essentiellement intéressée aux polymères thermodurcissables et s'est davantage préoccupée du phénomène de gélification. Certains auteurs tel que WINTER [III.22] l'éliminent complètement en travaillant au dessus de $T_{g(end)}$.

Lorsque la température de réaction T_c se situe entre $gel-T_g$ et $T_{g(end)}$, la vitrification est postérieure à la gélification et répond au diagramme T.T.T proposé par GILLHAM [III.15]. Cette situation correspond aux cas a) des *Figures n° III.8* et *n° III.9*. La *Figure n° III.9* illustre l'évolution de $\tan \delta$ et révèle son passage par un maximum : celui-ci est attribué au phénomène de vitrification. La situation la plus favorable est de se placer à une température intermédiaire entre $gel-T_g$ et $T_{g(end)}$. Aux bornes de l'intervalle, l'écart entre le minimum et le maximum de $\tan \delta$ se réduit. En d'autres termes le pic s'écrase. Les chances de l'apercevoir disparaissent complètement et ce de façon logique pour une T_c supérieure à $T_{g(end)}$. Ce résultat surprend davantage pour une T_c inférieure à $gel-T_g$. Il est schématisé par le cas b) de la *Figure n° III.9*.

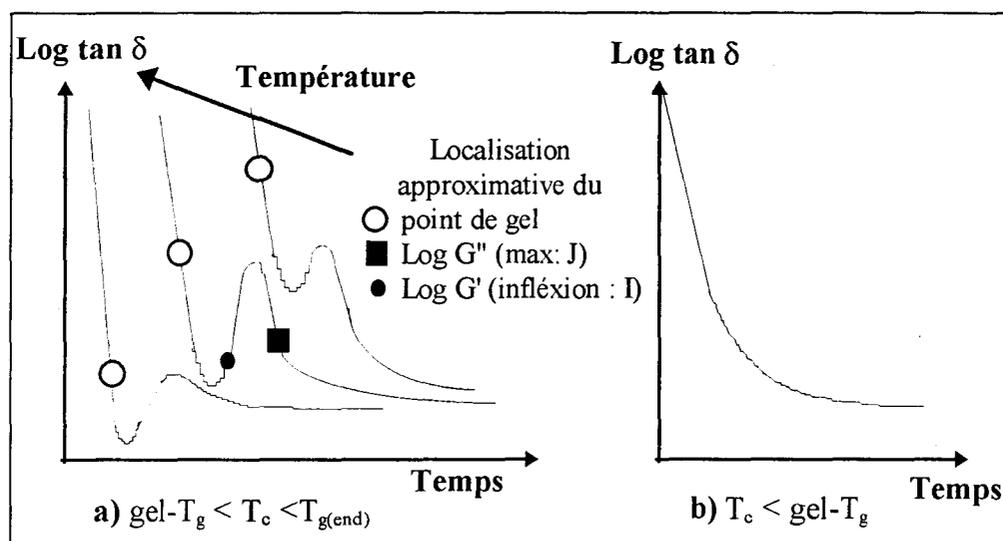


Figure n° III.9 : Allure de $\tan \delta = f(t)$ à différentes températures d'après [III.23,41]

La décroissance de $\tan \delta$ s'effectue de façon monotone : la vitrification est présente mais n'est, selon SENHAJI [III.41], pas observable du fait du ralentissement de la cinétique.

La valeur initiale infinie de $\tan \delta$ s'explique par la présence d'un liquide visqueux d'élasticité nulle. La composante visqueuse G'' du module complexe est alors très supérieure à la composante élastique G' .

Le point de gel a pu être situé avant le minimum de $\tan \delta$ par HARRAN et LANDOUARD [III.23]. Ils l'ont obtenu par transposition du temps de gel t_{gel} trouvé sur la courbe relative à G'' et identifié au point M (cas (i)) de la *Figure n° III.8*. En ce qui concerne l'évolution de G' , ils remarquent que le point d'inflexion repéré par le point I correspond quasiment au minimum de $\tan \delta$; quant au maximum de $\tan \delta$, il est toujours antérieur au maximum de $\text{Log } G''$ (point J). Soulignons au passage que les points I et J ne sont pas toujours identifiables : l'évolution de G'' ne révèle pas systématiquement le passage par un maximum avant d'atteindre le plateau final de

même que le module de conservation ne présente pas forcément un point d'inflexion. Quoiqu'il en soit on devine que le phénomène de vitrification ne peut être assimilé à un point unique. Il s'étend sur une plage de temps plus ou moins large, fonction de la température de cuisson utilisée et du système envisagé. La variation du rapport stoechiométrique peut par exemple avoir des conséquences non négligeables sur le comportement rhéologique du mélange réactif. Un excès d'agent réticulant, qui se traduit dans le cas d'un système époxy-amine par un excès de fonctions amine, entraîne en dépit du choix correct de T_c une disparition du phénomène de gélification. FEVE [III.42] explique que dans ce cas on passe directement de l'état liquide ($\delta=90^\circ$) à l'état vitreux ($\delta=0^\circ$). Ce phénomène se produit notamment pour un rapport entre le nombre de groupes amino-hydrogène et celui des groupes époxyde de 3,1. Il est dû à la formation privilégiée de molécules longues et linéaires, la réaction des amines primaires étant favorisée par rapport à celle des amines secondaires issues de leur réaction. En fin de réaction la composante élastique G' se trouve alors très supérieure à la composante visqueuse G'' . Le choix d'une température T_c élevée par rapport à $T_{g(\text{end})}$ induit la même relation de cause à effet [III.41].

Dans le cas des PU, il semble que jusqu'à présent la vitrification de la phase rigide n'ait pas été observée. Celle de la phase souple pourrait éventuellement être détectée à basse température ; cependant la réaction s'effectue la plupart du temps à une T_c supérieure à la $T_{g(\text{end})}$ de cette phase. Certains auteurs [III.44] ont cherché à la mettre en évidence par chimiorhéologie. Néanmoins cette tentative fut sans succès apparent (évolution de $\tan \delta$ mal définie même si le passage par un maximum semble avoir lieu). Une explication possible consisterait à dire que la séparation de phase n'est pas suffisante pour permettre son observation. Les PU sont alors synthétisés à partir de MDI ou H_{12} MDI. On peut présumer un tout autre résultat avec l'IPDI puisque, contrairement aux travaux cités dans la littérature (plus spécialement avec le MDI), nous sommes parvenus à mettre en évidence sans grande difficulté la T_g de sa phase rigide par DSC : celle-ci est en effet caractéristique d'une bonne ségrégation de phase. Une chose certaine est l'évolution de la T_g en cours de réaction. Ainsi on montre que l'augmentation de la T_g de la phase souple d'un système PU est davantage liée au nombre de groupes uréthane formés qu'à la densité des noeuds de réticulation chimiques [III.45] ; l'étude est réalisée à 100 % de conversion des NCO, dans le premier cas avec un rapport stoechiométrique r variable alors que dans le second cas la fraction triol/monoalcool prend différentes valeurs mais respecte la stoechiométrie du système ($r=1$).

III-3 TECHNIQUES D'ANALYSE

La réalisation complète d'une étude chimiorhéologique nécessite généralement deux techniques d'investigation. Celles-ci doivent être menées en parallèle.

- ❖ La première permet de connaître le taux d'avancement de la réaction. Elle est dans notre cas réalisée par spectroscopie infrarouge conformément à la méthode décrite dans la première partie de ce travail. Elle consiste à suivre la disparition du pic caractéristique de la fonction isocyanate par rapport à un pic

de référence. Pour mémoire, nous rappelons que le maximum d'absorption de la vibration de valence des groupements isocyanate se situe à un nombre d'onde $\bar{\nu}$ voisin de 2257 cm^{-1} . L'utilisation de la cellule chauffante de type Harrick nous donne la possibilité de travailler à différentes températures.

- ❖ La deuxième méthode d'analyse nous renseigne sur l'évolution des propriétés rhéologiques du système réactif étudié. Dans notre cas, elle est effectuée par l'intermédiaire d'un rhéomètre PL-DMTA MK III (Polymer Laboratories). Il est couplé au bloc de mesures thermomécaniques dynamiques proposant selon les supports utilisés les modes de sollicitation flexion, traction ou compression. Nous avons eu recours au premier d'entre eux pour caractériser nos plaques PU (cf. II-3.3). Dans le cas qui nous intéresse, la tête de mesure est cette fois adaptée pour appliquer des oscillations dynamiques en mode torsion. Nous avons schématisé le dispositif sur la *Figure n° III.10*. Le montage est de type plateaux parallèles.

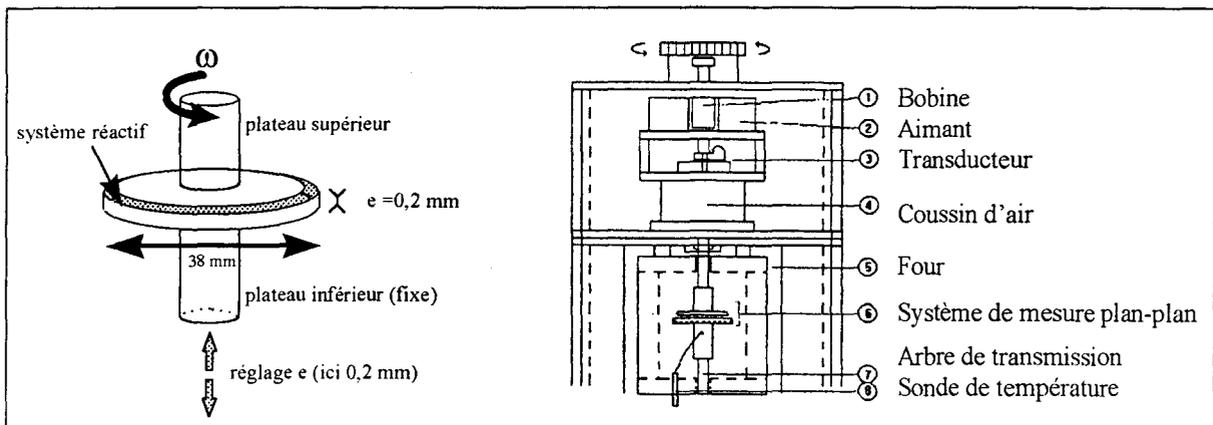


Figure n° III.10 : Dispositif plateaux parallèles du rhéomètre PL-DMTA MK III

Le plateau supérieur applique par l'intermédiaire du transducteur une déformation angulaire sinusoïdale forcée avec une pulsation ω variable. La gamme des fréquences disponibles s'étend de 0,01 Hz à 200 Hz. Il est possible de réaliser des essais en multifréquences. L'amplitude offre également une gamme étendue de valeurs. Toutefois elle est fixée une fois pour toute au cours de l'expérience. Notre choix s'est arrêté sur une amplitude de déformation intermédiaire correspondant à un angle de $89 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ$, soit environ 0,025 %.

Le plateau inférieur de 38 mm de diamètre est mobile verticalement et permet de régler l'épaisseur (e) du système réactif correspondant à l'entrefer. Sa forme creuse permet d'étudier des mélanges de faible viscosité. Nous travaillons en déplacement fixe et à force variable. L'entrefer est maintenue à 0,2 mm tout au long des essais. Les conditions optimales de mesure de G' vont alors de 4,5 à $2 \cdot 10^5$ Pa. Le plateau inférieur est relié à un arbre de transmission qui reçoit le couple engendré par la déformation. Ce dernier mesure également l'angle de déphasage couple-déformation. Un PC recueille les données traitées par le logiciel de pilotage "Plus V". Il est sensé faciliter l'interprétation des résultats. On peut toutefois reprocher au dispositif des problèmes de liaisons électroniques qui bloquent de façon irrévocable l'enregistrement des mesures. L'opérateur est dans ce cas obligé de préparer un nouveau mélange réactif pour

relancer l'essai. Il doit surtout s'armer de patience. Ce problème est d'autant plus prévisible lorsqu'on opte pour un mode d'essai en multifréquences.

L'appareil nous offre le choix de travailler en isotherme ou en rampe de température. Nous précisons le moment venu la méthode utilisée.

III-4 ETUDE CHIMIORHEOLOGIQUE DES PREPOLYMERES PU/BD

III-4.1 Partie expérimentale

Nous nous sommes dans un premier temps interrogés sur l'évolution de la viscosité de nos systèmes prépolymère/allongeur en fonction de la température. Une utilisation ultérieure de ces mélanges en contre-collage ou enduction textiles nécessite en effet pour des conditions optimales de mise en œuvre une parfaite connaissance de leur viscosité. Celle-ci est certes conditionnée par le type de formulation, le choix de la température permettra toutefois de l'ajuster en fonction des attentes de l'utilisateur.

⇒ Nous nous sommes donc proposés d'effectuer une rampe en température de l'ambiante à 80 °C, avec une montée fixée à 1 °C. min⁻¹. Le but est de repérer à partir de quelle température la viscosité chute sensiblement pour permettre une application correcte de la colle PU. Afin de limiter au maximum l'effet compétitif et inverse concernant l'augmentation de la viscosité, liée au phénomène cinétique, c'est à dire à la croissance des chaînes, nous excluons pour cette série d'essais l'utilisation du catalyseur. Nous verrons qu'à partir de 50 °C la viscosité dynamique η' tend à se stabiliser.

⇒ Nous avons constaté lors de l'étude cinétique abordée dans la première partie de ce rapport qu'une concentration de 0,2 ou 0,5 % de catalyseur n'améliorait pas de façon notable le temps pour atteindre 100 % de conversion. Nous nous préoccupons alors de la réactivité entre l'IPDI et le POTM. Le suivi cinétique du mélange prépolymère butanediol d'une formulation de type 1/3/2 1000 conduit à la même conclusion. La suite de nos travaux sera effectuée avec 0,2 % de catalyseur, une quantité trop importante pouvant nuire aux propriétés finales du matériau.

Nous reprenons les prépolymères synthésés lors de la seconde partie à base de POTM 1000 et 2000 dans les proportions molaires POTM/IPDI 1/2 et 1/3. Nous ajoutons le butanediol pour atteindre la stoechiométrie du système. Nous effectuons en isotherme pour les 4 mélanges le suivi cinétique de la réaction et parallèlement celui de leurs propriétés rhéologiques. La fréquence de sollicitation est fixée à 1 Hz. Nous avons choisi deux températures d'étude : une première à 50 °C conformément à la remarque faite ci-dessus. Une autre série de mesures sera menée pour 3 mélanges à 80 °C pour évaluer l'influence de la température sur le phénomène de vitrification et aussi pour rester cohérent avec l'étude menée précédemment concernant la température de cuisson des plaques PU après l'ajout du catalyseur.

III-4.2 Evaluation de la viscosité des mélanges sans catalyseur en rampe de température

La *Figure n° III.11* représente l'évolution de la viscosité des 4 types de formulation et le *Tableau n° III.1* répertorie les valeurs des viscosités η' en début (η'_1) et fin de rampe (η'_2), correspondant à des températures respectives de 23 et 80 °C.

Identité mélange	1/2/1 1000	1/3/2 1000	1/2/1 2000	1/3/2 2000
η'_1 en Pa.s (23 °C)	27	11	48	12
η'_2 en Pa.s (80 °C)	1,5	1,5	5	1

Tableau n° III.1 : Viscosités η' en début (η'_1) et fin de rampe (η'_2) pour les différentes formulations

Si on classe les viscosités estimées à 23 °C par ordre croissant, on aboutit à :

$$\eta'_1 (1/3/2 1000) \leq \eta'_1 (1/3/2 2000) < \eta'_1 (1/2/1 1000) \ll \eta'_1 (1/2/1 2000)$$

Les écarts se réduisent au fur et à mesure de la montée en température. A 80 °C on obtient des viscosités η'_2 quasiment identiques et proches de 1 Pa.s, mis à part pour le mélange 1/2/1 2000 qui avec ses 5 Pa.s se détache des 3 autres.

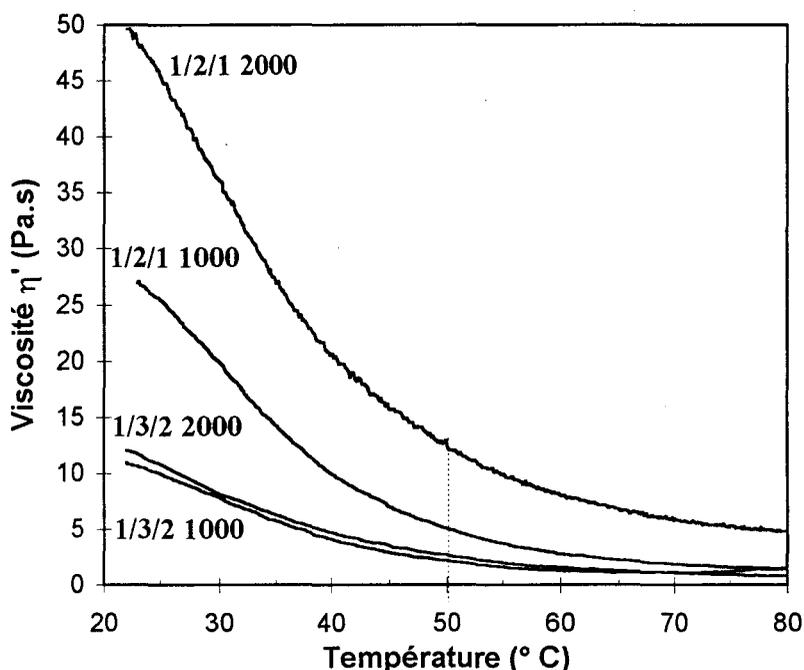


Figure n° III.11 : Variation de la viscosité η' des systèmes prépolymère/BD en fonction de la température à environ 0 % de conversion

On obtient sans grande surprise des viscosités supérieures pour les mélanges de type 1/2/1. Ces derniers contiennent en effet en fin de première étape et à nombre de moles de POTM égal, 2 fois moins de fonctions isocyanate libres comparativement aux formulations de type 1/3/2. On peut s'attendre logiquement à un nombre de molécules

d'IPDI n'ayant pas réagi plus faible. On apporte la confirmation que l'excès d'IPDI lors de la synthèse du prépolymère semble favoriser la formation de chaînes courtes (on pourrait le vérifier par SEC). Cette éventualité a d'ailleurs été évoquée lors de l'exploitation des chromatogrammes des PU (cf. II-5.3). Ils ont permis de calculer des masses molaires moyennes en nombre \overline{M}_n nettement inférieures pour les formulations de type 1/3/2.

En outre l'existence de chaînes longues peut favoriser la formation de liaisons hydrogène entre les groupements uréthane et apporter un certain degré d'arrangement moléculaire : cela a également pour effet d'augmenter la cohésion et la viscosité du milieu. Les formulations de type 1/2/1 seraient donc concernées par cette tendance. Celle à base de POTM 2000 se démarque plus particulièrement des 3 autres : elle affiche à 23 °C une viscosité de 48 Pa.s. La longueur des chaînes souples étant proportionnelle à la masse molaire du macrodiol, l'utilisation du POTM 2000 se traduit par une meilleure organisation des (SS). Il en découle une cristallisation partielle et donc une viscosité plus importante du prépolymère. A 80 °C, sa viscosité reste 3 à 5 fois plus élevée par rapport aux autres formulations. Ce comportement peut s'avérer gênant pour son application ultérieure : il nécessitera probablement des températures d'utilisation et des pertes en énergie supérieures.

Cette tendance est moins marquée sur les formulations de type 1/3/2, les chaînes du prépolymère étant supposées plus courtes, l'arrangement apparaît logiquement moins évident. Ainsi les viscosités obtenues approchent à 23 °C les 10 Pa.s. De telles valeurs se justifient aussi en partie par la présence du butanediol introduit en quantité plus importante.

Nous estimons qu'à 50 °C, l'effet thermique a abaissé la viscosité de façon satisfaisante, la courbe aborde alors une chute plus douce. Nous avons retenu cette température pour la suite de nos essais.

III-4.3 Comportement rhéologique des mélanges réactifs en isotherme

Nous ajoutons cette fois 0,2 % de catalyseur et nous allons suivre le comportement rhéologique de nos mélanges réactifs à 50 et 80 °C jusqu'à réaction totale du butanediol avec les fonctions isocyanate libres contenues dans le prépolymère.

III-4.3.1 Comparaison entre l'évolution au cours du temps de la viscosité η' et du taux d'avancement de la réaction

Les courbes reproduites sur les *Figures n° III.12* et *n° III.13* retracent simultanément en fonction du temps l'évolution de la viscosité η' et celle du taux de transformation de la fonction isocyanate, noté Tx[NCO], pour les essais réalisés

respectivement à 50 et 80 °C. Il est rassurant de constater que l'ordre des viscosités initiales est conservé par rapport à celui donné à l'issue de la rampe en température effectuée à environ 0 % de conversion. Toutefois elles sont largement supérieures aux valeurs obtenues antérieurement. Cette tendance est plus marquée à 80 °C, où de 1 voire de 5 Pa.s pour le cas particulier du système 1/2/1 2000, on passe à une trentaine de Pa.s. Elle reflète l'influence de l'effet cinétique dû à la présence du catalyseur. La réaction démarre rapidement et la croissance des chaînes entraîne une augmentation immédiate de la viscosité. A 50 °C on aperçoit le passage de la viscosité par un minimum. Il est lié à l'effet compétitif de la température qui apporte une légère fluidification du mélange. Malgré cela les viscosités initiales restent proches de celles obtenues à 80 °C.

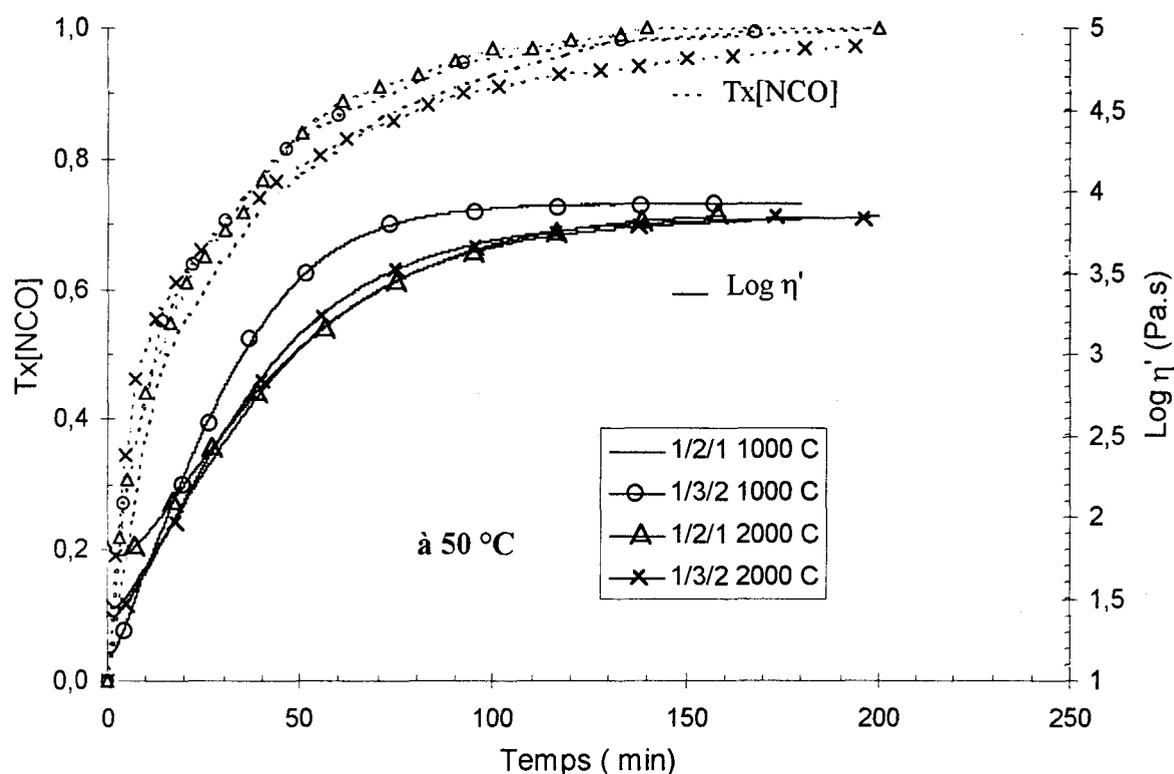


Figure n° III.12 : Comparaison entre l'état d'avancement de la réaction et celui de la viscosité η' à 50 °C pour les différents mélanges réactifs

Il est important de souligner que le préchauffage du four du rhéomètre occasionne un décalage du temps zéro. En effet la première mesure est prise une fois que la température de cuisson est atteinte. L'idéal serait de pouvoir introduire l'échantillon à ce moment là. Toutefois cette commande n'est pas disponible, ou plutôt n'est pas active sur l'appareil utilisé et de toutes façons, les pertes en chaleur seraient inévitables à l'ouverture du four. A l'inverse le temps zéro est mieux défini pour le suivi cinétique mené par infrarouge. Le dispositif est conçu de façon telle, que les 2 μ l du mélange placés entre 2 pastilles KBr atteignent presque instantanément la température de l'essai. Par commodité le temps zéro relatif aux courbes rhéologiques est assimilé à la première mesure enregistrée par le logiciel. Nous ne tenons pas compte du gradient de température préalable, où la réaction est toutefois initiée.

En outre, nous avons pu constater dans la première partie de ce rapport que le temps de réaction totale augmentait de façon incontestable entre un suivi cinétique réalisé sur la même goutte de mélange entre deux pastilles KBr et celui effectué dans le cas d'une synthèse réalisée avec des quantités plus importantes de produits à l'aide d'un réacteur. Cette remarque peut également s'appliquer dans une moindre mesure au cas du rhéomètre, où le système réactif occupe un volume cylindrique de 0,2 mm de hauteur sur 38 mm de diamètre. Ainsi cet effet peut compenser l'erreur commise sur le décalage en temps entre l'évolution de la viscosité et celle du taux d'avancement de la réaction.

Mises à part les quelques minutes qui précèdent la réelle croissance de la viscosité avec le passage par un minimum à 50 °C et l'apparition d'un léger plateau à 80 °C, nous pouvons admettre que l'allure des courbes du taux de transformation de la réaction et celle de la viscosité η' du système sont similaires.

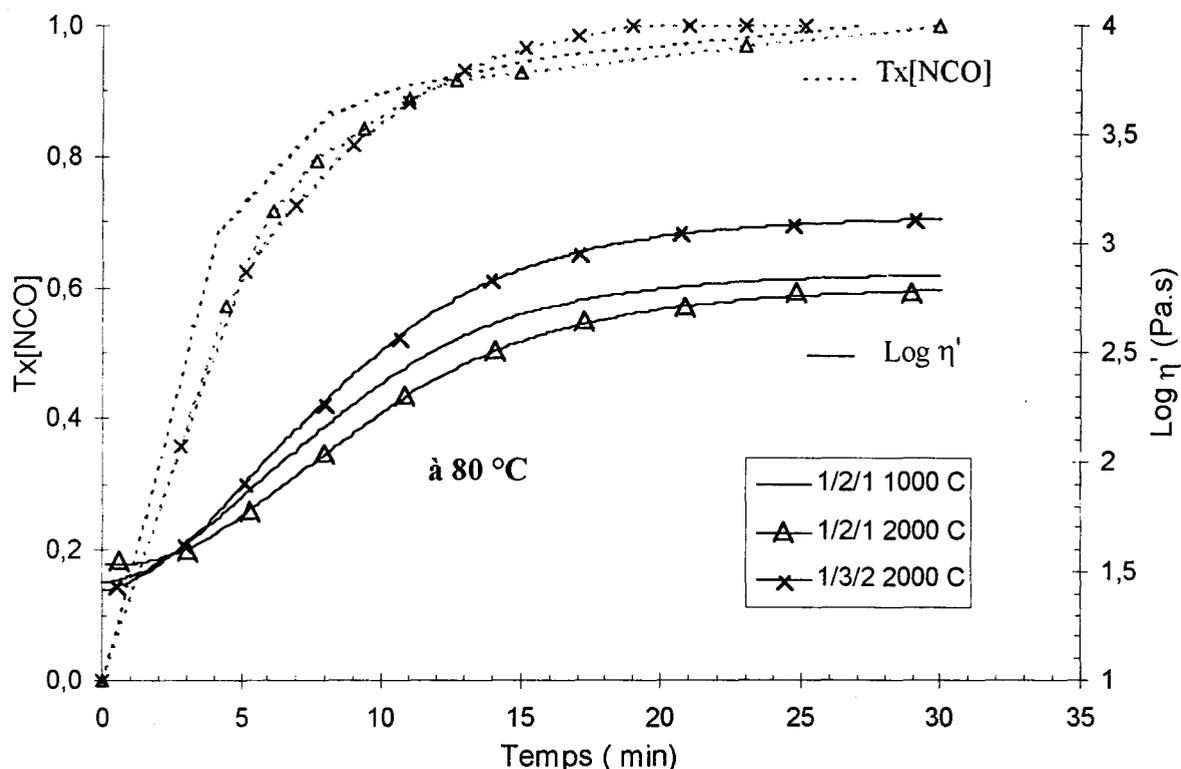


Figure n° III.13 : Evolution pour trois mélanges réactifs du taux d'avancement de la réaction et de la viscosité η' à 80 °C

L'évolution du degré d'avancement de la réaction ne semble pas être influencée par la composition du mélange. Les différences sont plus perceptibles sur l'évolution de la viscosité. Ainsi on repère à 50 °C une démarcation du système 1/3/2 1000 C, dont la courbe relative à la viscosité se détache rapidement et nettement des 3 autres. Ce comportement peut se justifier par sa plus forte proportion en poids de (SR) qui s'élève à 48 %. A 80 °C les viscosités en fin de réaction sont logiquement inférieures à celles obtenues à 50 °C avec un écart d'environ une décade : le système n'étant plus évolutif il réagit comme un matériau fini. On observe cette fois à 80 °C, une viscosité plus élevée pour le mélange 1/3/2 2000 C ; l'écart avec les autres mélanges s'accroît

au niveau du plateau final. Nous pouvons rapprocher ce résultat des courbes rhéologiques obtenues lors de la caractérisation des plaques PU en mode flexion. Nous avons évoqué la bonne tenue en température du PU correspondant à ce type de formulation avec un rôle de renfort efficace de la part des (SR).

A titre indicatif, nous avons établi la correspondance entre l'évolution de la viscosité et celle du taux d'avancement de la réaction. Nous obtenons alors les courbes $\text{Log } \eta' = f(\text{Tx}[\text{NCO}])$ reproduites sur la *Figure n° III.14*.

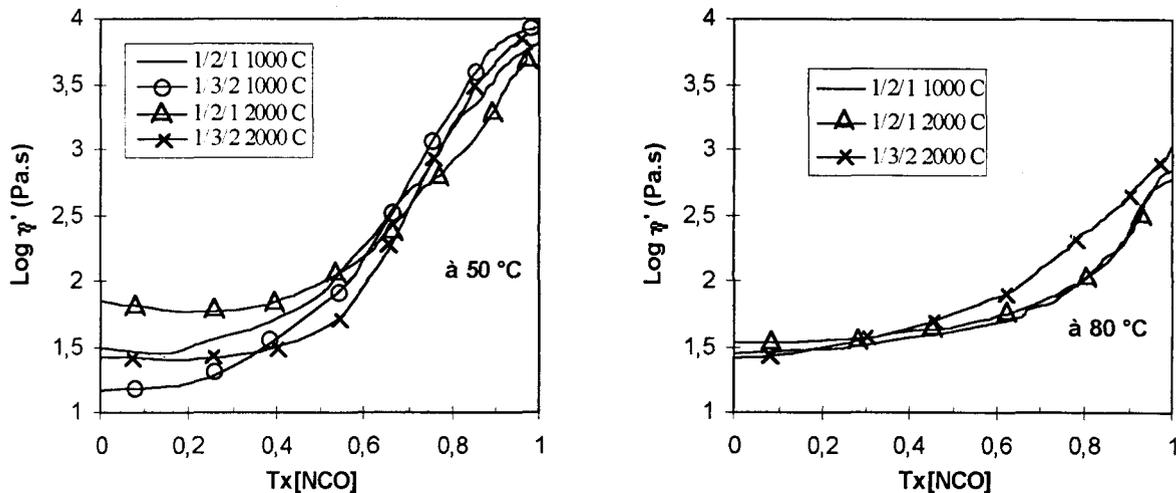


Figure n° III.14 : Evolution de la viscosité en fonction du degré d'avancement de la réaction ($\text{Log } \eta' = f(\text{Tx}[\text{NCO}])$) à 50 et 80 °C

A 50 °C nous constatons que la viscosité est stable jusqu'à environ 30 % de conversion, soit 5 minutes après que la première mesure ait été enregistrée. Elle augmente assez brusquement à partir de 55 % de conversion, c'est à dire au bout d'une quinzaine de minutes. L'application de la colle réactive PU doit s'effectuer de façon idéale dans les 5 premières minutes, elle deviendra assurément difficile au delà de 15 minutes. A 80 °C, la viscosité augmente plus régulièrement. Ce n'est qu'à 70 % de conversion qu'elle manifeste une croissance significative. Toutefois le temps de mise en œuvre reste court puisque ce degré d'avancement de la réaction est atteint dans les 5 minutes. Les seuils que nous nous sommes fixés de façon tout à fait arbitraire, à 55 et 70 % de conversion pour les isothermes respectives de 50 et 80 °C, correspondent à une viscosité voisine de 10^2 Pa.s.

III-4.3.2 Courbes rhéologiques : passage de $\tan \delta$ par un maximum

> a) Approche globale

Les *Figures n° III.15* et *n° III.16* rendent compte de l'évolution des courbes rhéologiques ($\text{Log } G'$, $\text{Log } G''$ et $\tan \delta$) pour les températures de cuisson respectives de 50 °C et 80 °C. Nous constatons le passage de $\tan \delta$ par un minimum puis par un maximum. Sa valeur initiale élevée est liée aux caractéristiques du système se

comportant principalement comme un liquide visqueux et non comme un solide élastique. La courbe relative à G' laisse quant à elle apparaître un léger point d'inflexion plus marqué à 50 °C qu'à 80 °C. Ce dernier se situe entre le minimum et le maximum de $\tan \delta$. Nous réunissons donc un certain nombre de conditions discutées dans la partie bibliographique (c.f. notamment à la référence [III.23]) pour attribuer cette évolution au phénomène de vitrification.

Mélange	tan δ à 50 °C					tan δ à 80 °C				
	Minimum		Maximum			Minimum		Maximum		
	Valeur	Tx[NCO]	Valeur	Temps (min)	Tx[NCO]	Valeur	Tx[NCO]	Valeur	Temps (min)	Tx[NCO]
1/2/1 1000 C	*	≈ 0,55	16	* 25-30	≈ 0,62	7	0,74	10	12	0,92
1/3/2 1000 C	13	0,58	15	25	0,67					
1/2/1 2000 C	*	≈ 0,58	20	* 25-30	≈ 0,65	10	0,78	11	11	0,91
1/3/2 2000 C	14	0,61	16,5	27,5	0,68	11	0,58	12,5	9	0,83

Tableau n° III.2 : Position et valeur du minimum et maximum de $\tan \delta$ pour les différents mélanges à 50 °C et 80 °C (difficilement estimable)*

Le *Tableau n° III.2* regroupe pour les minima et maxima de $\tan \delta$ des différents mélanges étudiés à 50 et 80 °C, les valeurs qui s'y rattachent ainsi que les temps ou taux de conversion auxquels ils se produisent.

Pour une T_c de 50 °C, nous constatons que la différence d'amplitude entre le minimum et le maximum de $\tan \delta$ est plus importante sur les mélanges de type 1/3/2, c'est à dire pour ceux contenant une proportion molaire plus importante de (SR). Or la vitrification, si elle existe, concernerait dans le cas présent la formation des domaines rigides. Nous ne serions par conséquent pas étonnés qu'elle apparaisse plus clairement pour les systèmes, où la création des groupements uréthane se fait en nombre plus important. Ceci tendrait aussi à expliquer l'écrasement du pic pour les formulations de type 1/2/1 : celui-ci forme en fait un plateau et rend l'estimation du minimum et du maximum de $\tan \delta$ délicate.

A 80 °C, le système 1/2/1 1000 C peut nous surprendre par son minimum relativement prononcé. Il contredirait la remarque faite ci-dessus. Toutefois soulignons que son maximum est au contraire extrêmement aplati. On peut s'interroger à ce niveau sur la valeur de $T_{g(\text{end})}$ de la phase rigide. Une telle allure de courbe pour $\tan \delta$ laisse en effet présager qu'on approche la température de réaction au delà de laquelle le phénomène de vitrification n'aura plus lieu. Les thermogrammes obtenus sur les plaques PU finales nous ont permis de déterminer la T_g de la phase rigide : pour les formulations à base de POTM 1000 elle fut détectée autour des 55 °C alors que pour celles à base de POTM 2000, elle se situait plutôt vers 65 °C, soit 10 °C au dessus. Nous n'ignorons pas que la nature du test dynamique implique généralement un déplacement des phénomènes vers les plus hautes températures, ce qui expliquerait

pourquoi à 80 °C la vitrification soit encore visible et plus encore pour les mélanges préparés à partir du POTM 2000.

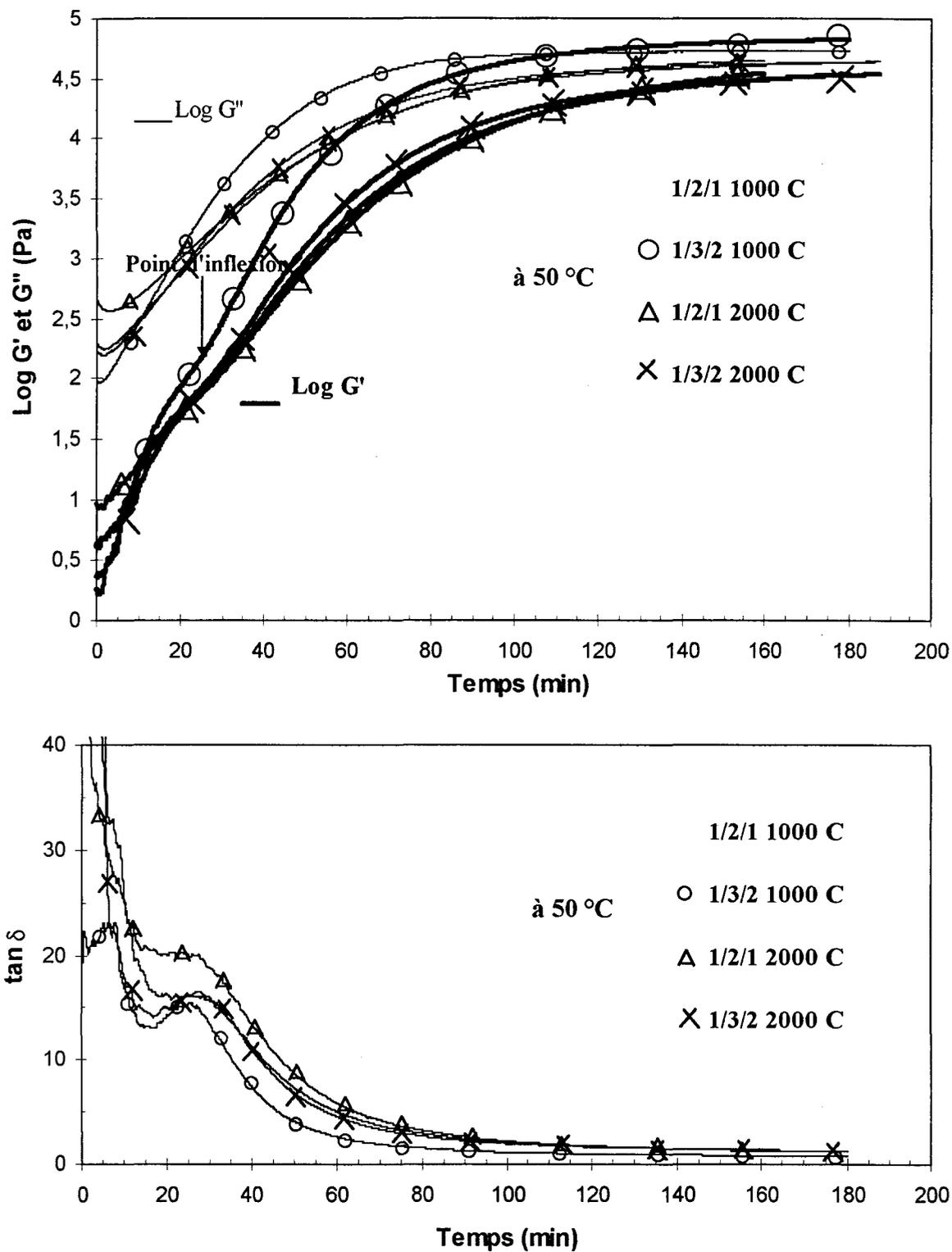


Figure n° III.15 : Allure des courbes rhéologiques ($\text{Log } G'$, $\text{Log } G''$ et $\tan \delta$) pour les différents systèmes réactifs en isotherme à 50 °C

Il nous est difficile de conclure par rapport à la position en temps du maximum de $\tan \delta$ sur l'ordre relatif de $T_{g(\text{end})}$, qui devrait en toute logique correspondre à celui de $T_{g(\varphi_R)}$. On est cependant tenté de croire que plus le phénomène de vitrification se manifesterait tardivement, plus la $T_{g(\text{end})}$ et donc la $T_{g(\varphi_R)}$ du matériau final devraient être élevées. Nous le vérifions à 50 °C sur les formulations 1/3/2 1000 C et 1/3/2 2000 C mais avec seulement 2,5 minutes d'écart : le maximum de $\tan \delta$ de la première citée étant antérieur à celui de la seconde. Cette tendance confirmerait l'obtention d'un meilleur mélange de phases avec le POTM 1000 se traduisant par une $T_{g(\varphi_R)}$ inférieure ; ce résultat a par ailleurs été vérifié en DSC sur les matériaux finis (Partie II). Nous pouvons faire la même remarque entre les mélanges 1/3/2 2000 C et 1/2/1 2000 C à une T_c de 80 °C. Cette fois c'est la plus forte proportion en poids de (SR) qui tendrait à améliorer le mélange de phases et à induire dans le premier cas l'apparition plus rapide du maximum et également du minimum de $\tan \delta$ comparativement au second cas. Bien que ce soit le cas, nous sommes prudents quant à la pertinence de ces propos vus les faibles écarts observés entre les diverses formulations, sur la position des maxima de $\tan \delta$ dont la localisation est rendue difficile par l'étalement plus ou moins important des pics. Cela prouverait aussi que le phénomène de vitrification ne correspond pas à un point en particulier mais s'étend sur une plage de temps plus ou moins longue [III.23]. La mise en évidence de la vitrification sous-entend l'existence d'une séparation de phase entre (SS) et (SR). Bien que pour être clairement identifiée, elle nécessite des moyens de détection plus performants (ex : utilisation des rayons X optisants), nous la justifions par l'observation, sur les matériaux finis, de 2 T_g distinctes en DSC, l'une attribuée à la phase souple et l'autre à la phase rigide (cf. Partie II). Aussi, si il n'est pas rigoureusement exact d'assimiler la vitrification au maximum de $\tan \delta$, on doit aussi admettre que le début de la séparation de phase ne soit pas repérée de façon précise sur les courbes rhéologiques.

Nous avons indiqué dans le *Tableau n° III.2*, les taux de conversion au minimum de $\tan \delta$. Le calcul de la valeur moyenne sur l'ensemble des formulations conduit à un taux de 58 % pour l'isotherme réalisée à 50 °C et 70 % pour l'isotherme effectuée à 80 °C. Ces valeurs sont proches des seuils que nous nous étions fixés par rapport à l'augmentation de la viscosité ($\eta' = 10^2$ Pa.s) en fonction du degré d'avancement de la réaction, seuils au delà desquels les conditions idéales de mise en œuvre sont compromises. Ils sont à relier à ce qu'on désigne dans le langage industriel par le temps de prise.

En ce qui concerne les taux de transformation au maximum de $\tan \delta$, ils sont voisins de 65 % pour une T_c de 50 °C et proches de 90 % pour une T_c de 80 °C. Au cas où ces pourcentages seraient jugés trop faibles, il est important de souligner que la formation de la phase rigide et l'apparition de la séparation de phase dépendent essentiellement du rassemblement des groupements uréthane. Par conséquent il est plus juste de raisonner en terme de formation de liaisons hydrogène plutôt que de se focaliser directement sur le degré d'avancement de la réaction. Notons au passage que sur une résine polyester dont la $T_{g(\text{end})}$ est proche de celle de la phase rigide de nos PU, on enregistre une T_g du système réactif d'environ 10 °C à 65 % de conversion des

fonctions réactives [III.46]. Si on tient compte du décalage en température dû à la nature dynamique du test, on peut concevoir qu'à 50 °C la vitrification soit identifiée à un tel degré d'avancement de la réaction.

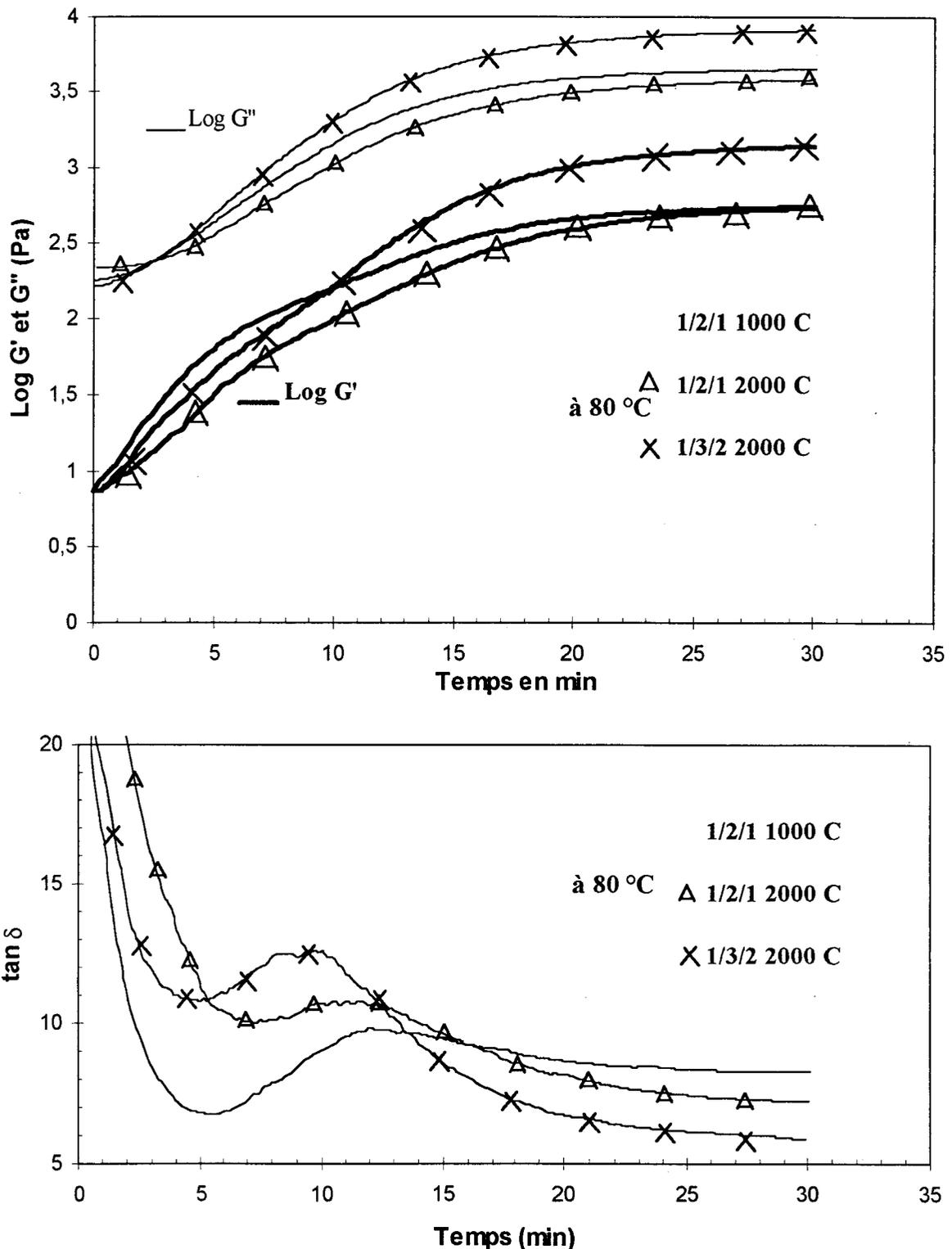
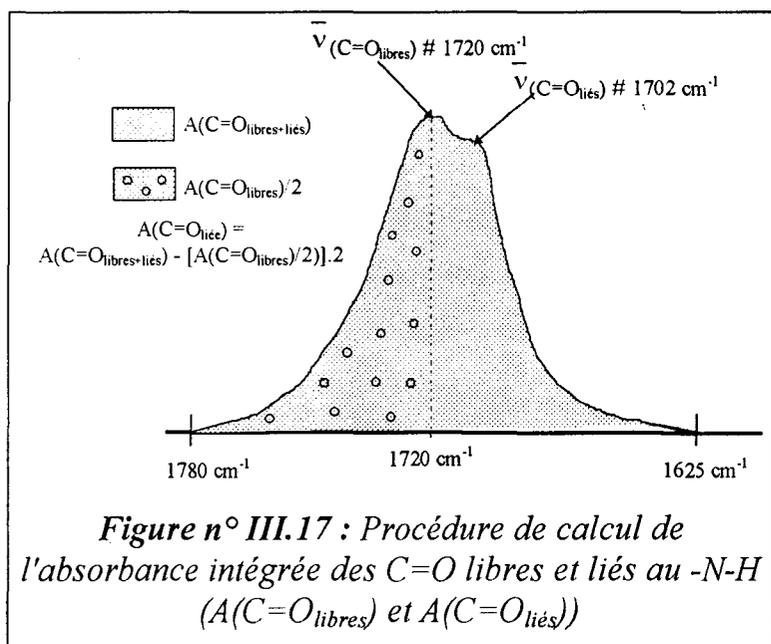


Figure n° III.16 : Allure des courbes rhéologiques ($\text{Log } G'$, $\text{Log } G''$ et $\tan \delta$) pour 3 systèmes réactifs en isotherme à 80 °C

> **b) Approfondissement : recherche de corrélation pour justifier l'existence de la vitrification**

Nous avons précédemment évoqué la possibilité de relier le passage par un maximum de $\tan \delta$ au phénomène de vitrification. Nous le justifions par la formation des domaines rigides et plutôt que de le relier directement au degré d'avancement de la réaction, nous préférons l'associer à l'apparition de la réticulation physique due à la création des liaisons hydrogène entre les groupements carbonyle ($-C=O$) et $-N-H$ des fonctions uréthane. Cela nous a amené à nous intéresser de plus près aux spectres infrarouge et notamment à la bande d'absorption correspondant à la vibration de valence des $C=O$ libres et liés aux $-N-H$. Leur maximum d'absorption se situe respectivement à environ 1720 cm^{-1} et 1702 cm^{-1} , les liaisons hydrogène ayant pour effet d'abaisser les nombres d'ondes des $C=O$. Nous avons d'emblée écarté l'observation de l'évolution de la bande d'absorption concernant les groupements $-N-H$, puisque les $-N-H$ liés intègrent également la formation des liaisons hydrogène avec le groupement éther de la phase souple.



L'utilisation d'un programme de décomposition des bandes s'impose pour suivre indépendamment au cours du temps l'évolution des bandes d'absorption des $C=O$ libres et liés au $-N-H$. Faute d'être équipé d'un tel outil au laboratoire, notre méthode d'approche sera plus approximative, néanmoins elle nous renseignera sur la question. Nous ajustons dans un premier temps la ligne de base entre 1780 et 1625 cm^{-1} . Seul le maximum d'intensité

relatif à la vibration de valence des $C=O$ libres est aisément identifiable. On calcule alors l'absorbance intégrée entre 1780 cm^{-1} et le nombre d'onde correspondant au maximum de ce pic ($\nu \# 1720 \text{ cm}^{-1}$). On considère qu'on accède alors à la moitié de l'absorbance intégrée des $C=O$ libres. L'absorbance des $C=O$ liés au $-N-H$ est obtenue par simple soustraction entre l'absorbance totale intégrée délimitée par les deux bornes de la ligne de base et celle évaluée précédemment pour les $C=O$ libres. Cette méthode est illustrée par la **Figure n° III.17**. Elle repose en partie sur le fait qu'on néglige l'influence de la bande d'absorption des $C=O$ liés sur la première moitié de celle attribuée aux $C=O$ libres.

On trace alors l'évolution au cours du temps des absorbances intégrées des $C=O$ libres et liés ramenées à une bande de référence, considérée comme invariante au cours de la réaction. Il s'agit comme dans la première partie portant sur l'étude cinétique, de la bande d'absorption des groupements CH_2 située entre 2940 et 2840 cm^{-1} . Ainsi les

fluctuations se traduisant le plus fréquemment par une diminution de l'absorbance totale du spectre du polymère avec le temps ne se répercutent pas sur les courbes. Ne disposant pas d'un nombre suffisant de spectres infrarouge autour de la vitrification pour les mélanges étudiés à 80 °C, nous nous sommes restreints à l'étude effectuée à 50 °C.

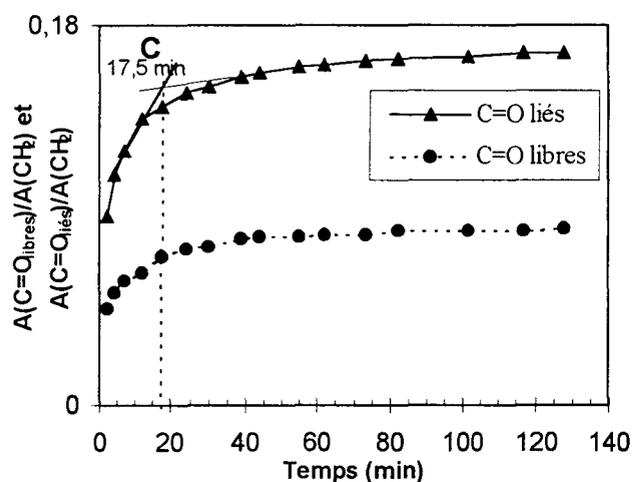


Figure n° III.18 : Evolution des absorbances intégrées des C=O libres et liés du système réactif 1/3/2 2000 à 50 °C

d'intersection (noté C) des deux tangentes tracées autour de la zone incurvée. L'ensemble des résultats est repris dans le

A titre d'exemple, nous avons représenté sur la *Figure n° III.18*, le cas du mélange réactif 1/3/2 2000 C. On constate d'abord une augmentation rapide des absorbances intégrées à la fois des C=O libres et des C=O liés avec une plus forte progression des C=O liés. Cela confirme l'apparition de la fonction uréthane propre à la création des domaines rigides s'accompagnant de la formation d'un réseau physique par l'intermédiaire des liaisons hydrogène qui s'établissent entre groupements C=O et -N-H. Puis l'évolution devient nettement plus lente et se stabilise. Nous avons évalué ce changement en prenant le point

Tableau n° III.3 pour les différents mélanges.

A 50 °C	Point C (min)	Tx[NCO]	tan δ_{max} (min)
1/2/1 1000 C	20	0,55	≈ 27
1/3/2 1000 C	19	0,60	25
1/2/1 2000 C	20,5	0,61	≈ 25
1/3/2 2000 C	17,5	0,60	27,5

Tableau n° III.3 : Correspondance entre le point C, le Tx[NCO] et le temps à tan δ_{max}

un taux de transformation de la fonction isocyanate relativement précis et voisin de 0,6. Au delà de ce point la création de liaisons C=O libres et liés est ralentie. Ce critère d'évolution répond à la définition de la vitrification, bien que celle-ci suppose à son passage l'obtention d'un état figé pour lequel la réaction est bloquée. Toutefois une telle définition s'applique généralement aux résines thermodurcissables pour lesquelles la densité des noeuds de réticulation est considérable et rend difficile la rencontre des sites réactifs. Or nous sommes ici en présence de PU thermoplastiques. De plus la vitrification ne concerne que la formation des domaines rigides, la phase souple apporte au contraire une certaine flexibilité et aide la réaction à se poursuivre.

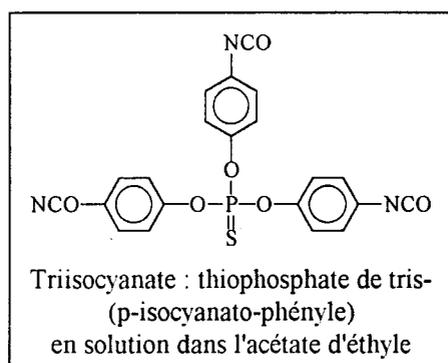
Le plateau est atteint plus rapidement que le maximum de tan δ . Ce décalage en temps était prévisible : nous avons déjà soulevé le problème des modifications de l'avancement de la réaction liées au choix du mode opératoire et à la différence de volume du mélange étudié. Nous constatons cependant que le point C correspond à

III-5 CHIMIORHEOLOGIE APPLICABLE AUX PU RETICULABLES

III-5.1 Présentation de l'étude

Nous avons décidé de mener une étude plus approfondie sur la chimiorhéologie applicable aux PU réticulables faisant apparaître en plus du phénomène de la vitrification, celui de la gélification.

⇒ Notre travail a d'abord consisté à nous assurer de la fiabilité du rhéomètre en fidélisant les lois comportementales attendues au passage de la gélification.



A cet effet nous nous sommes plus particulièrement référés à la publication de MULLER et coll. [III.7]. Leurs systèmes réactifs étaient composés d'un mélange de POE (polyoxyéthylène glycol) de \overline{M}_n voisine de 1000 ou 1500 g.mol^{-1} et d'un triisocyanate ou pluriisocyanate commercialisé par BAYER sous les noms respectifs de Desmodur RF et N75. Nous nous sommes procurés le RFE, proche du RF : le changement d'appellation se justifie par une

composition différente pour mieux répondre aux exigences du marché. Ce nouveau réactif est constitué du même polyisocyanate que l'ancien, à savoir le thiophosphate de tris-(p-isocyanato-phényle) mais à plus forte concentration. Celui-ci se trouve non plus en solution dans le chlorure de méthylène mais dans un solvant moins polluant, l'acétate d'éthyle, à raison d'une teneur en NCO de $7,2 \pm 0,2 \%$. Nous nous sommes attachés à vérifier la concordance de nos résultats avec ceux de MULLER. Toutefois pour garder une certaine cohérence avec l'ensemble de nos travaux nous avons remplacé le POE par le POTM 1000 ou 2000 et nous avons choisi 2 températures d'étude (60 et 80 °C), la première étant identique à celle appliquée par MULLER et ses collègues. Nos formulations seront désignées de la façon suivante : Mi-j. La lettre M introduit la notion de modèle ; ces expériences sont en effet réalisées sur le schéma simple du mélange de deux réactifs n'ayant subi aucune réaction préalable. "i" et "j" désignent respectivement le type de POTM et la température de l'essai. Le *Tableau n° III.4* clarifie la nature des expériences menées.

MODELE (stoechiométrie)	POTM/triisocyanate en proportions molaires 1/(2/3)			
	M1000-60	M1000-80	M2000-60	M2000-80
T_c (°C)	60	80	60	80
\overline{M}_n POTM (g.mol^{-1})	1000	1000	2000	2000

Tableau n° III.4 : Synthèse des essais effectués sur le système réactif modèle

Les essais seront effectués en mode multifréquences. La gamme d'étude s'étend de 0,1 Hz à 100 Hz, c'est à dire sur 4 décades. Néanmoins nous avons dû quasiment chaque fois procéder à deux séries de manipulation pour pallier aux interruptions des mesures liées aux conflits électroniques propre à l'appareil ou au niveau de sa connexion au logiciel de pilotage, qui occasionne à priori de mauvaises transmissions

ou renvois de données. La sélection d'une fréquence commune nous a permis de garantir la reproductibilité des essais.

⇒ Dans un second temps nous sommes penchés sur le cas de nos prépolymères et plus précisément sur le suivi chimiorhéologique de la deuxième étape de synthèse en remplaçant le butanediol par un triol. Le but recherché était d'étudier à la fois les phénomènes de gélification et de vitrification. Le durcisseur auquel nous avons eu recours est le triméthylolpropane (TMP) ou 2-éthyl-2-hydroxyméthyl-propanediol dans la nomenclature officielle. Son spectre infrarouge et l'attribution de ses principales bandes d'absorption sont fournis en **Annexe n° 2**. Il a été réalisé à l'ambiante et étant donné son état solide nous l'avons préalablement broyé avec le KBr à raison de 2 % en poids avant de procéder au pastillage sous presse. Le **Tableau n° III.5** regroupe ses différentes caractéristiques. Ce réactif a posé quelques problèmes lors de la préparation des systèmes réactifs. Le prépolymère devait être préalablement chauffé autour de 80 °C pour éviter que le triol porté à fusion ne cristallise de nouveau lors du mélange. Une fois l'homogénéisation réalisée tout risque de solidification était écarté.

	Formule	Fournisseur	M _n (g.mol ⁻¹)	F _n	T _f (°C)
Triméthylolpropane TMP	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-OH} \\ \\ \text{HO-CH}_2\text{-C-CH}_2\text{-CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{-OH} \end{array}$	Merck	134	3	56

Tableau n° III.5 : Principales caractéristiques du triol utilisé comme durcisseur

Au départ nous avons envisagé de travailler avec catalyseur. Cependant, si en monofréquence l'appareil enregistrait la première mesure sans grande difficulté, ce n'est plus le cas en multifréquences. Il est impératif de relancer le même essai au moins une fois avant qu'il ne se déroule sans embûche. Cela occasionne une perte minimale de 4 à 8 minutes et ajoute un décalage en temps supplémentaire par rapport au préchauffage du four. Lorsque le lancement est effectué plusieurs fois à suivre sans résultat, il faut se résigner à introduire un nouveau mélange. Or, l'utilisation du catalyseur suppose la préparation d'un poids total de mélange suffisant, généralement compris entre 10 et 15 g pour commettre le minimum d'erreur sur son pourcentage en poids très faible (0,2 %). La quantité nécessaire aux suivis cinétique et rhéologique est nettement moindre (< 2,5 g), il est néanmoins inconcevable même à l'ambiante et sur un court laps de temps de négliger la réactivité du système en présence de SnDBDL. On est donc contraint à chaque fois d'effectuer de nouvelles pesées. Les quantités de réactifs mis en jeu s'annonçaient alors astronomiques. Pour faciliter la tâche de l'opérateur et assurer un minimum de reproductibilité entre les différents essais, nous avons écarté l'idée de travailler avec catalyseur. Nous nous sommes proposés pour compenser son absence d'augmenter la température de cuisson T_c. La T_c idéale devrait permettre l'apparition distincte des deux phénomènes : dans la pratique nous verrons, qu'il est difficile de la localiser. Nous récapitulons dans le **Tableau n° III.6** l'ensemble des essais réalisés sachant qu'ils ont été effectués en stoechiométrie et en non stoechiométrie. Précisons au passage que le choix du TMP peut se justifier par l'obtention à 100 % de conversion d'une composition en (SS) et (SR) rigoureusement identique à celle obtenue avec le BD.

Prépolymère		Systèmes réactifs complexes de type Prépolymère/Triol					
		Ajout du triol en stoechiométrie			Ajout du triol en non stoechiométrie		
POTM	Nombre de moles POTM/IPDI	Désignation	Nombre de moles de triol	T _c (°C)	Désignation	Nombre de moles de triol	T _c (°C)
1000	1/3	1/3 1000 s	4/3	150	1/3 1000 ns	2	110
2000	1/2	1/2 2000 s	2/3	150	1/2 2000 ns	1	100 *
2000	1/3	1/3 2000 s	4/3	150	1/3 2000 ns	2	110 * et 120

Tableau n° III.6 : Tableau récapitulatif des essais réalisés sur les systèmes réactifs à base de prépolymère et triol (non exploité)*

A la fois sur le modèle et le système plus complexe comprenant le mélange du prépolymère avec le triol, nous avons décidé d'adopter une démarche appropriée pour réduire au maximum les erreurs commises sur le temps zéro du suivi rhéologique. Cela aura aussi l'avantage de rendre plus fiables les comparaisons avec le suivi effectué en infrarouge pour établir une correspondance avec l'évolution du degré d'avancement de la réaction. La commande de préchauffage n'étant pas active, nous lançons une manipulation à vide en imposant une isotherme à environ 20 °C au dessus de celle qui est programmée pour notre propre essai. Ainsi nous éliminons le temps nécessaire pour atteindre la bonne température du four. C'est d'autant plus appréciable pour des T_c supérieures à 100 °C, où la montée en température est particulièrement longue. La perte en degré est inévitable au positionnement de l'échantillon mais elle reste limitée. Le temps zéro est pris dès l'introduction du mélange réactif dans le four du rhéomètre.

III-5.2 Résultats sur le modèle triisocyanate/POTM 1000 ou 2000

Nous avons choisi le mélange M2000-60 pour illustrer le comportement rhéologique de l'ensemble des systèmes réactifs modèles. L'allure des courbes de Log G', Log G'' et tan δ est reproduite sur la *Figure n° III.19*. Chaque mélange est testé sur un minimum de 5 fréquences, pour des raisons de lisibilité nous n'en n'avons représenté que 4 couvrant 4 décades. Nous vérifions pour chaque fréquence que les modules de conservation G' et de perte G'' se croisent en un point d'abscisse identique assimilée au temps de gel (t_{gel}) conformément à certains travaux cités dans l'étude bibliographique [III.7,21,22]. L'ordonnée correspondante s'élève avec l'augmentation de la fréquence et respecte le principe de superposition temps-température : une élévation de la fréquence revient en effet à un abaissement de la température et donc à une augmentation de la rigidité du matériau à un taux de conversion donné. L'égalité de G' et G'' au point de gel conduit nécessairement à une tangente de l'angle de perte de 1 et à l'intersection des courbes en un même et unique point.

On peut d'ores et déjà s'attendre à ce que nos systèmes PU ne vérifient pas les lois prédites par la théorie de percolation. Nous entretenons ainsi la controverse déjà établie à ce sujet, puisque d'autres auteurs sur des systèmes époxy-amine [III.20,34,35] mais aussi sur des systèmes PU [III.38] (certes différents des nôtres) tendent à prouver le contraire.

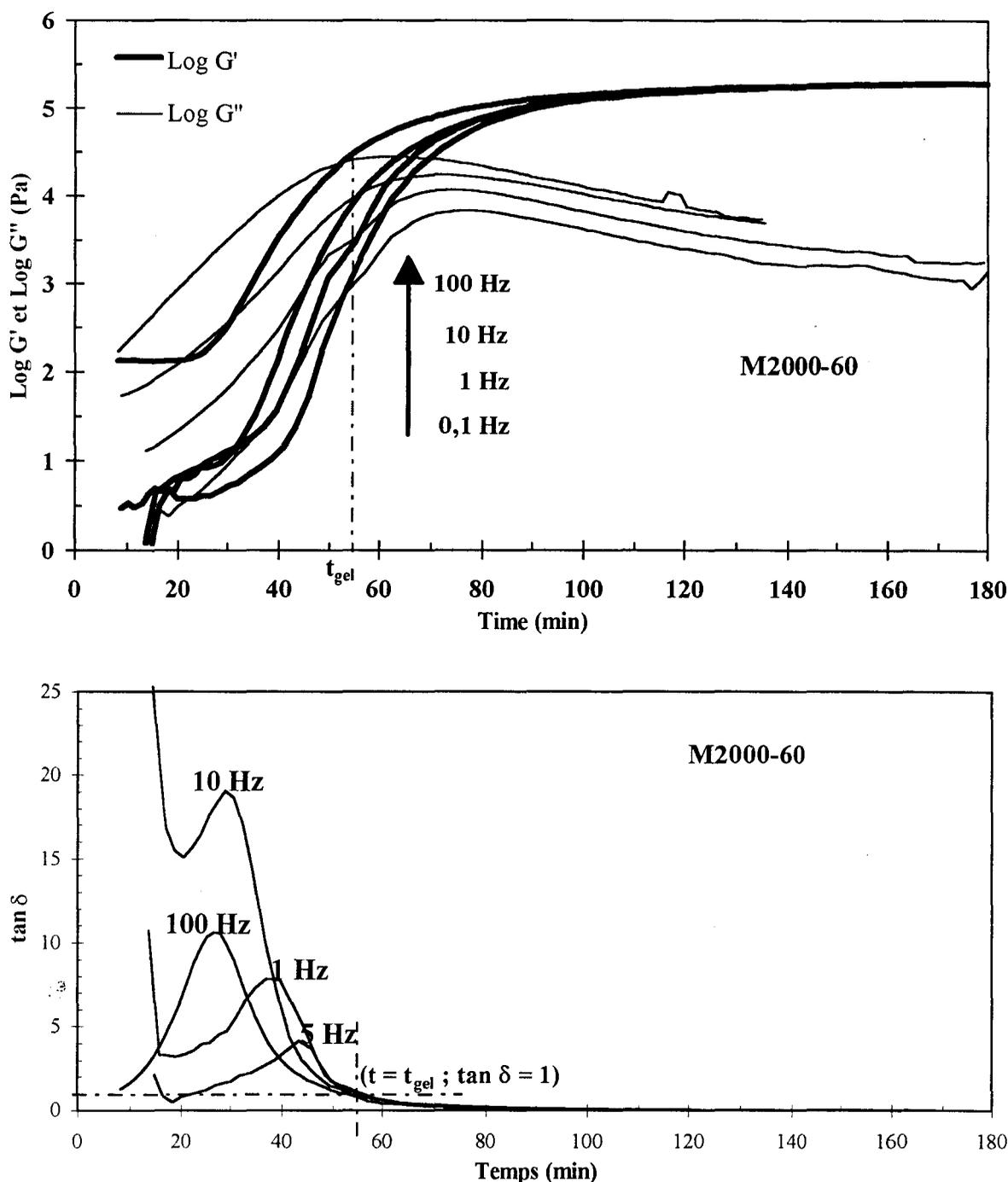


Figure n° III.19 : Evolution type des courbes rhéologiques, $\text{Log } G'$, $\text{Log } G''$ et $\tan \delta$ du système réactif modèle pour différentes fréquences (cas du M2000-60)

Nous constatons avec surprise à la lecture du graphique de $\tan \delta$, son passage par un maximum. Il serait précipité de conclure directement à la mise en évidence de la vitrification. MULLER et coll. [III.7] ne montrent à aucun moment dans leur article l'allure de $\tan \delta$ et ne font nullement mention d'un tel phénomène. Néanmoins il est important de rappeler qu'ils utilisent un triisocyanate de composition similaire au nôtre mais moins concentré en fonctions isocyanate. Leurs essais se déroulent par ailleurs en milieu solvant, les réactifs initiaux étant dilués dans le dioxane à raison de 33 % en

pois. Ces conditions expliquent sans ambiguïté la moindre réactivité de leur système, et leur observation du temps de gel au delà de 5 heures de manipulation. Dans notre cas ces temps sont considérablement réduits et sont inférieurs à 1 heure. Il est possible que la dilution du milieu s'oppose à l'existence du phénomène de vitrification. Nous pouvons également admettre qu'en ralentissant la cinétique elle empêche sa visualisation.

Aussi si nous attribuons le maximum de $\tan \delta$ à la vitrification, il nous convient aussi d'admettre que nous nous situons à une température de cuisson inférieure à gel-T_g . Nous avons effectivement identifié le point de gel au delà de $\tan \delta_{\max}$, i.e. après la vitrification. Pour cela nous avons au moins deux arguments à l'appui (① et ②). Attirons toutefois de nouveau l'attention sur le fait que le passage de la vitrification ne peut ici s'appliquer qu'à une partie du système (phase rigide) : nous ne sommes donc pas dans le cas décrit par GILLHAM sur les systèmes époxy-amine monophasés. Néanmoins on est en droit de supposer une allure comparable des courbes de vitrification et gélification. Pour les obtenir, il suffirait de travailler à différentes températures (cf. *Figure n° III.1*). La phase rigide serait alors constituée du rassemblement des groupes uréthane fixés à l'agent réticulant, la phase souple étant elle formée par les longues chaînes de polyéther. Il est possible que les groupes thiophosphate s'associent entre eux et favorisent l'apparition de la séparation de phase.

① Nous devons dans un premier temps valider l'identification de la gélification. Pour cela on procède à la vérification de certains critères.

→ L'un d'entre eux concerne la réponse de G' et G'' à une loi en puissance donnée par la relation (III.16), à savoir $G' \sim G'' \sim \omega^n$. Cela revient à tracer les courbes $\text{Log } G'$ et $\text{Log } G''$ en fonction de $\text{Log } \omega$. Nous nous basons de nouveau sur le modèle M2000-60 pris comme exemple. La *Figure n° III.20* indique le résultat obtenu au temps de gel, identifié sur les courbes rhéologiques, mais également autour de ce point. Nous constatons qu'à t_{gel} nous aboutissons à une droite avec un coefficient de régression linéaire satisfaisant ($R^2 = 0,99$). Pour les temps de réaction voisins, la disposition des points devient d'autant plus aléatoire que nous nous éloignons du point de gel. La pente de la droite (n) est alors égale à 0,49. Le *Tableau n° III.7* récapitule les valeurs prises par n pour les divers mélanges. Elles sont toutes proches de 0,5 et s'accordent avec les résultats de la littérature pour lesquels les systèmes réactifs ne suivent pas le comportement décrit par la théorie de percolation. Etant donné la stoechiométrie de nos formulations et le choix des réactifs (comparables à ceux de MULLER et coll. [III.7]), une telle évolution était prévisible.

→ Un deuxième critère peut nous conforter dans l'idée que nous avons correctement reconnu le point de gel. Il s'agit d'évaluer le degré d'avancement de la réaction critique p_c pour le comparer à la valeur théorique attendue. Celle-ci est donnée par l'équation (III.14) de MACOSKO et MILLER [III.6], qui dans le cas présent avec un rapport stoechiométrique $r = 1$ et des fonctionnalités moyennes en poids du POTM et du triisocyanate respectives de 2 et 3 conduit à une valeur de p_c de $\sqrt{1/2}$ soit 0,71. La détermination du p_c expérimental se fait de façon simple à partir des courbes donnant le taux de transformation de la fonction isocyanate en fonction du temps. Elles sont établies à partir du suivi cinétique par infrarouge et sont reproduites sur la

Figure n° III.21. On repère alors par lecture de l'ordonnée du point d'abscisse t_{gel} issu de l'exploitation des courbes rhéologiques, les p_c propres à chaque système qui figurent dans le **Tableau n° III.7**. Il s'avère que nos valeurs sont en excellent accord avec la théorie. Une seule exception, le M1000-60 qui affiche un p_c de 0,84 mais dont nous contestons la valeur, celle de t_{gel} étant assurément faussée. La manipulation a en effet été relancée plusieurs fois, le temps correspondant (14') a été pris en compte mais il faut savoir que la température T_c n'est pas maintenue pendant ces 14 minutes et que cette durée est par conséquent surestimée. L'erreur commise sur le temps zéro et sur le calcul de p_c est d'autant plus importante que la réaction est rapide. Or tel est le cas pour les formulations à base de POTM 1000, et plus spécialement pour le mélange 1000-60 dont l'essai ne sera pas exploité. Nous confirmons la remarque faite sur le MDI modifié dans la partie I, à savoir l'influence de la \overline{M}_n du macrodiol sur l'évolution cinétique du système réactif comportant un composé trifonctionnel. Ne perdons pas de vue que la réaction de polycondensation entraîne ici la formation d'un réseau et non celle de chaînes linéaires. Nous avons évoqué la possibilité pour les noeuds de réticulation de jouer un rôle inhibiteur sur la rencontre des groupes réactifs : ce dernier peut être renforcé par la \overline{M}_n élevée du POTM (entrelacement et mobilité réduite des chaînes). Cela expliquerait pourquoi le POTM 1000 est plus réactif que le 2000 en présence de triisocyanate.

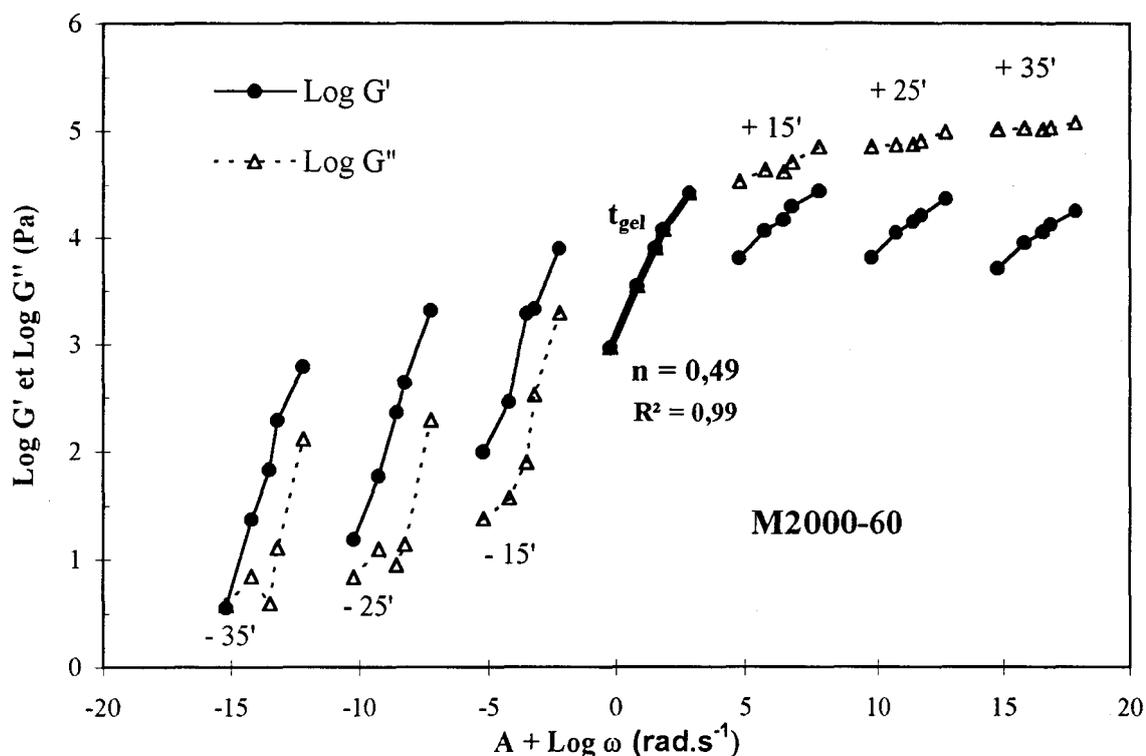


Figure n° III.20 : Tracé de $\text{Log } G'$ et $\text{Log } G''$ en fonction de la fréquence de sollicitation, au point de gel (t_{gel}) et à différents temps de réaction notés en minutes et précédés du signe (-) ou (+) selon s'ils se situent avant ou après t_{gel}
Application au mélange M2000-60
(A : constante incrémentée négativement et positivement pour éviter la superposition des graphes)

Ainsi les manipulations avec le POTM 1000 ont posé quelques difficultés, le maximum de $\tan \delta$ est souvent mal défini même dans les conditions de lancement des essais les plus favorables. D'autre part l'intersection de G' et G'' lui succède très rapidement. Il est fort possible que les deux phénomènes interfèrent et n'évoluent pas séparément.

Le cas du M1000-60 mis à part, il n'y a donc plus le moindre doute que le point de croisement de G' et G'' soit directement lié à l'apparition de la gélification.

② Nous devons désormais étudier le passage de $\tan \delta$ par un maximum et tenter d'établir un lien avec l'apparition du phénomène de vitrification.

↳ Le point d'inflexion de G' n'est constaté qu'à basse fréquence (0,1 et 1 Hz) et uniquement pour le M2000-60. Il n'est jamais décelé pour les autres mélanges. Cela peut s'expliquer par la cinétique de réaction plus lente, due au choix combiné du POTM 2000 et d'une T_c de 60 °C, qui comparativement à une T_c de 80 °C diminue considérablement la réactivité entre les fonctions hydroxyle et isocyanate. Par ailleurs les basses fréquences équivalent à une élévation de la température et à moins de provoquer l'effet opposé en accélérant la réaction elles sont sensées retarder l'apparition de la vitrification. Aussi le maximum de pic de $\tan \delta$ intervenant presque de façon simultanée au point d'inflexion de G' est précédé dans le cas des fréquences de sollicitation de 0,1, 1 et 10 Hz d'une asymptote infinie. Cette dernière fait état du comportement initial du mélange, à savoir celui d'un liquide visqueux d'élasticité nulle. Une telle allure de courbe corrobore celles rapportées dans la partie bibliographique au sujet de la vitrification.

MODELE	Vitrification		Gélification		
	temps ($\overline{t_{vit}}$)	Tx[NCO]	temps (t_{gel})	p_c	n
M1000-60 *	20' ± 2' *	0,78 *	26' *	0,84 *	0,44
M1000-80	8,2' ± 0,3'	0,61	12'	0,72	0,49
M2000-60	31' ± 7'	0,58	55'	0,70	0,49
M2000-80	21' ± 2'	0,62	30'	0,72	0,54

Tableau n° III.7 : Synthèse des résultats obtenus sur les systèmes réactifs modèles
(* essai lancé avec difficulté : surestimation des temps et surtout des Tx[NCO] s'y rapportant)

↳ Par ailleurs si les T_c de 60 et 80 °C se trouvent en dessous de $gel-T_g$, non seulement la gélification doit survenir après la vitrification mais l'écart en temps entre les deux phénomènes ($\overline{t_{gel}} - \overline{t_{vit}}$) doit aussi diminuer avec l'augmentation de la température. A cet effet nous avons effectué une expérience complémentaire sur un modèle de type M2000-70. La température de réaction de 70 °C est alors intermédiaire entre 60 et 80 °C. Par ordre croissant de T_c , on enregistre des différences respectives entre t_{gel} et $\overline{t_{vit}}$ de 24, 11 et 9 minutes. Ce résultat nous rassure sur le fait d'assimiler le maximum de $\tan \delta$ à la vitrification. Relevons au passage qu'à 60 °C, la courbe d'évolution du taux de transformation en fonction du temps semble vouloir tendre vers une valeur asymptotique avec un taux de conversion inférieur à 90 %. L'état plus ou moins figé du système s'oppose à la rencontre des sites réactifs.

En outre nous nous apercevons pour tous les mélanges que le maximum d'amplitude du pic de $\tan \delta$ est observé pour une fréquence de 5 ou 10 Hz. Il s'agit en fait d'une fréquence d'étude intermédiaire favorable à la mise en évidence de la vitrification. Les pics bien que moins bien définis avec le POTM 1000 sont généralement plus importants que ceux obtenus avec le POTM 2000 à T_c égale. Nous pouvons émettre l'hypothèse que la longueur des chaînes plus courte entre noeuds de réticulation induit un réseau plus serré et accentue le phénomène de vitrification.

Nous avons pris soin d'indiquer le temps de vitrification moyen ($\overline{t_{vit}}$) puisque t_{vit} diffère selon la fréquence de sollicitation. Pour la majorité des mélanges, l'élévation de la fréquence provoque une apparition plus rapide de la vitrification. Nous le confirmons à l'examen des positions des maxima de $\tan \delta$ pour le modèle M2000-60 sur la *Figure n° III.19*. Ce n'est plus le cas lorsque l'effet cinétique prédomine par rapport à l'effet thermique : la diminution de la température (ou l'augmentation de la fréquence) permet certes à la T_g de la phase rigide en cours d'évolution d'atteindre plus vite T_c , il n'en reste pas moins vrai qu'elle peut aussi ralentir la réaction de façon suffisante et entraîner l'effet inverse. Il en est ainsi pour le modèle M2000-80, toutes fréquences confondues, et à partir de 100 Hz pour les systèmes formulés à partir de POTM 1000. Toutefois vu le faible écart type constaté sur ces mélanges nous nous refusons d'approfondir davantage de tels arguments.

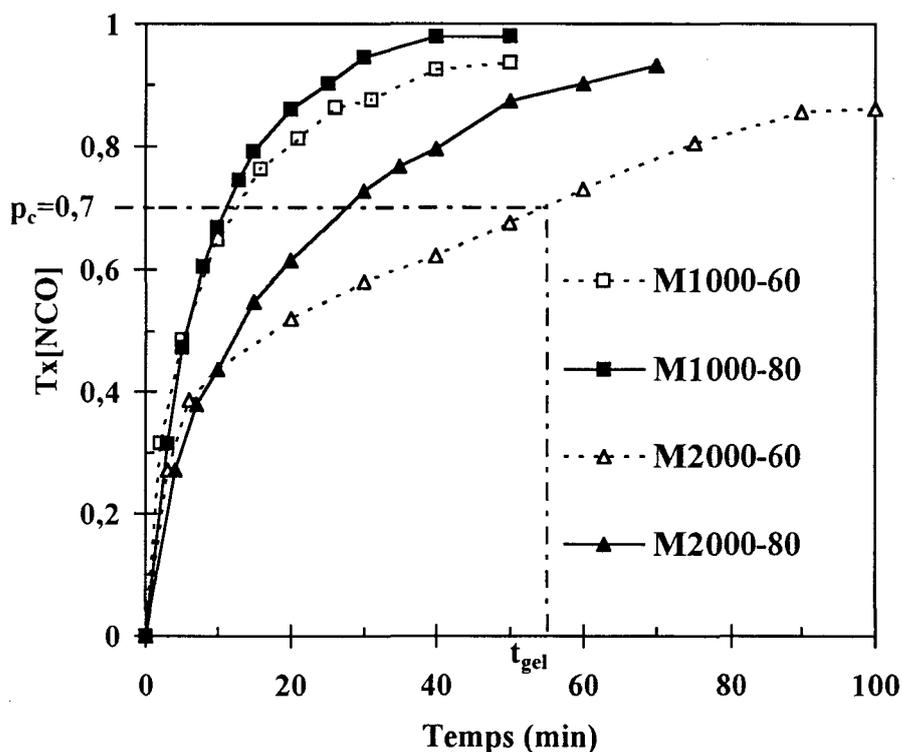


Figure n° III.21 : Suivis cinétiques obtenus par infrarouge pour les divers systèmes réactifs modèles ; visualisation du degré d'avancement critique p_c au point de gel (t_{gel}) appliqué au M2000-60

Nous n'avons néanmoins aucun doute sur la dépendance en fréquence (F) du temps de vitrification. A l'inverse la gélification apparaît au même instant et à un taux d'avancement critique unique noté p_c et ce qu'elle que soit F . On présume alors une

invariance de l'évolution cinétique par rapport à la fréquence de sollicitation alors que la vitrification se produirait à des $T_x[\text{NCO}]$ différents. Par commodité, nous avons indiqué dans le *Tableau n° III.7* le taux d'avancement correspondant au t_{vit} moyen ($\overline{t_{\text{vit}}}$).

Nous sommes pourtant tentés de croire que le système réactif doit répondre à un arrangement moléculaire suffisant pour que la T_g de la phase rigide en cours d'évolution puisse atteindre la température de cuisson T_c . Cela n'est permis que lorsqu'un nombre suffisant de liaisons chimiques s'est créé ; la vitrification correspondrait alors à un $T_x[\text{NCO}]$ défini. Nous sous-entendons alors une évolution des courbes cinétiques comparables à celles de $\tan \delta$ au passage de la gélification, c'est à dire différentes selon ω mais se coupant en un point fixe au passage de la vitrification.

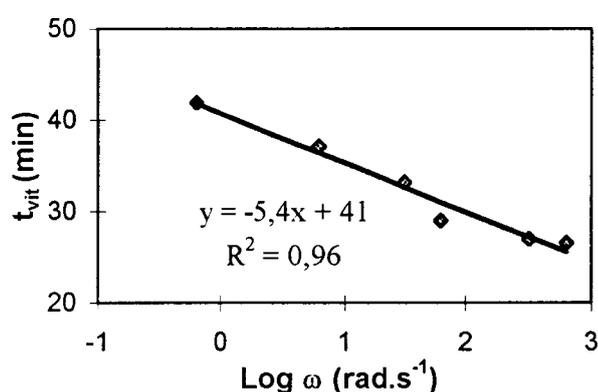


Figure n° III.22 : Dépendance de t_{vit} en fonction de Log w du M2000-60

Il varie peu selon le choix du POTM et de façon plus surprenante ne semble pas non plus être véritablement influencé par la température de cuisson. Nous avons observé le contraire sur nos mélanges réactifs de type prépolymère/butanediol. Cela laisse déjà présager un comportement rhéologique différent des PU réticulables à base de prépolymère et triol par rapport à celui constaté sur les modèles étudiés dans ce paragraphe.

Nous avons tracé sur la *Figure n° III.22* l'évolution du temps de vitrification en fonction du logarithme de la pulsation ω pour le mélange M2000-60. Les écarts sur t_{vit} en fonction de ω ne sont pas assez significatifs sur les autres mélanges. Nous obtenons une droite de pente négative et de valeur -5,4 avec un coefficient de régression linéaire acceptable ($R^2 = 0,96$).

Pour conclure, nous repérons la vitrification à un taux de conversion voisin de 60 % (sans tenir compte de la

III-5.3 Comportement chimiorhéologique des systèmes de type prépolymère/triol

III-5.3.1 Mise en évidence de la gélification

➤ a) Choix des conditions d'étude

Nous abordons maintenant le cas de mélanges réactifs plus complexes à base de prépolymère et de triol. Les *Figures n° III.24 à n° III.27* représentent l'évolution des courbes rhéologiques et celle du taux d'avancement des réactions de trois mélanges réalisés en proportion stoechiométrique à 150 °C. Le choix de la température a été

conditionnée par la volonté de faire apparaître successivement les phénomènes de gélification et de vitrification.

La première approche s'est effectuée en présence de catalyseur, à 40 °C et en non stoechiométrie sur le mélange formulé selon la notation 1/3 1000 ns. Nous nous retrouvons alors dans le cas de figure relatif à l'étude chimiorhéologique appliquée au modèle c'est à dire à une T_c inférieure à T_g ou du moins à une température pour laquelle la vitrification précède la gélification. Nous obtenons alors une allure similaire des courbes rhéologiques (*Figure n° III.23*). Le croisement de G' et G'' est repéré à 118 minutes pour un taux de 0,7. Nous verrons qu'il ne correspond pas exactement au taux de conversion critique p_c calculé à partir de la relation (III.14) de MACOSKO et MILLER [III.6] mais qu'il coïncide avec ceux évalués en non stoechiométrie sur les mélanges étudiés sans catalyseur et à plus haute température (cf. c)). La vitrification se produit quant à elle à 25 minutes pour un taux de transformation de la fonction isocyanate de 0,4. Il est très inférieur à celui calculé lors de l'étude chimiorhéologique réalisée à 50 °C sur les mélanges thermoplastiques de type prépolymère/butanediol, où le $T_x[NCO]$ s'élevait alors à environ 0,65 à 50 °C avec un t_{vit} comparable. La formation du réseau induit probablement une $T_{g(end)}$ de la phase rigide plus élevée. Nous avons cherché à l'évaluer en réalisant une analyse microcalorimétrique différentielle d'un mélange IPDI/triol synthétisé à 80 °C en proportion stoechiométrique. Nous l'avons détectée à 125 °C. Celle du mélange IPDI/BD se situe a priori en deçà de 110 °C. Nous ne reviendrons pas sur cette question précisée amplement discutée dans la partie II du compte-rendu.

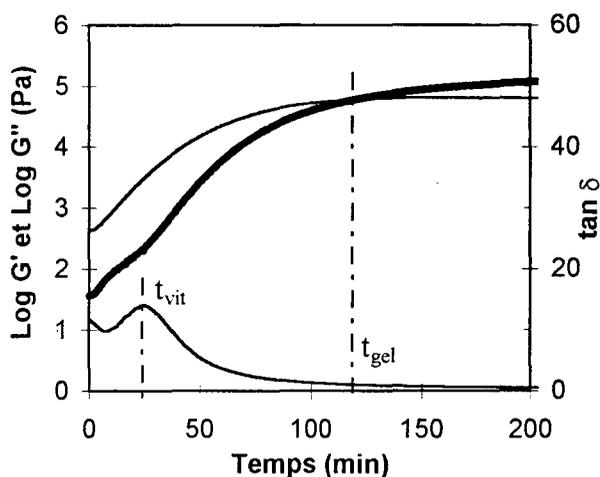


Figure n° III.23 : Courbes rhéologiques (F = 1 Hz) du 1/3 1000 ns 40 °C avec catalyseur

Le choix de telles conditions opératoires (réunissant à la fois la non stoechiométrie du système, une T_c de 40 °C et l'utilisation de 0,2 % de SnDBDL) semblait prédisposé pour observer séparément les phénomènes de vitrification et gélification. Nous avons cependant rencontré certains problèmes dont nous avons déjà parlé, principalement liés à la grande réactivité du système en présence du catalyseur. Elle est non négligeable à température ambiante et guère contrôlable avant le lancement de l'essai. La conséquence immédiate fut une non reproductibilité des résultats.

Nous avons donc renoncé à l'utilisation du SnDBDL et notre première tâche a consisté à trouver une température d'étude adéquate, l'objectif ultime étant de discerner distinctement la vitrification et la gélification. Il a fallu finalement trouver un compromis entre une T_c suffisante pour ne pas ralentir de façon excessive la cinétique du système et une T_c inférieure à $T_{g(end)}$, température au delà de laquelle la vitrification de la phase rigide finale n'est plus observable et la gélification trop vite atteinte pour être identifiée. Rappelons que nous partons d'un prépolymère, c'est à dire

d'un système relativement visqueux à la base dont on pressent une évolution rapide vers l'état de gel, même si ce dernier ne concerne que la phase rigide. Notre choix s'est arrêté sur une T_c de 150 °C pour les mélanges préparés en proportion stoechiométrique.

► **b) En proportion stoechiométrique à 150 °C**

Nous sommes alors supposés nous trouver à une température intermédiaire entre T_g et $T_{g(end)}$. A l'examen des courbes rhéologiques nous sommes cependant surpris de constater une allure rarement comparable à celle attendue [III.23,41].

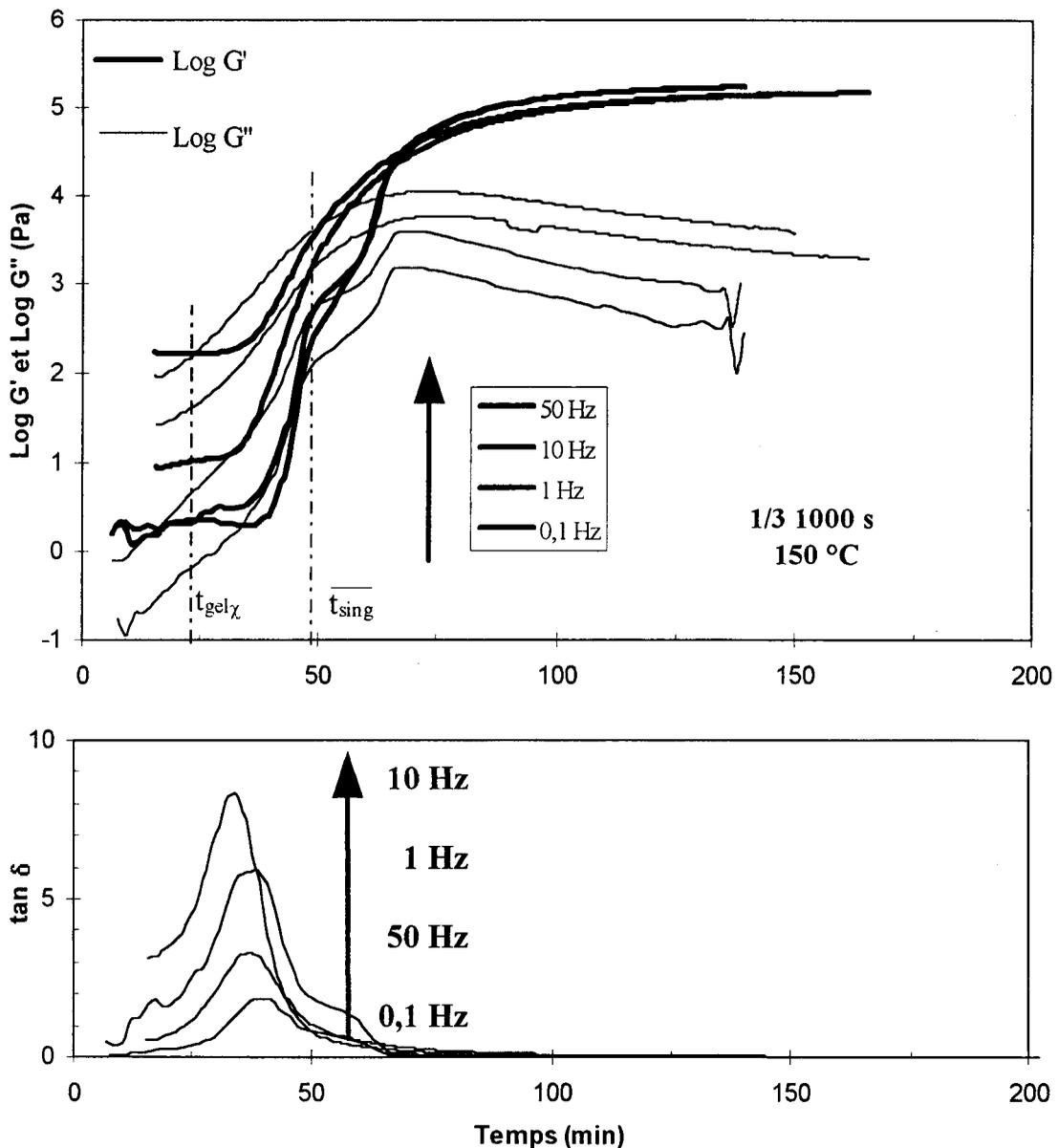


Figure n° III.24 : Suivi rhéologique du système 1/3 1000 s à 150 °C et pour différentes fréquences de sollicitation

L'évolution de G'' devrait comprendre un changement de pente suivi de l'apparition d'un point d'inflexion plus ou moins marqué. Ce cas de figure se manifeste sur le mélange 1/3 2000 s (Figure n° III.26) et de façon moins évidente sur le 1/3 1000 s

(Figure n° III.24) exclusivement pour les basses fréquences (0,1 et 1 Hz). Ces dernières facilitent probablement la visualisation d'une telle évolution, notons néanmoins qu'elles appartiennent à une série d'essais lancés facilement, présentant un faible décalage avec le zéro de conversion. Nous assimilerons le point correspondant au point de gel chimique dont le moment d'apparition est repéré par l'annotation $t_{gel\chi}$. De façon assez étonnante il coïncide pour une fréquence de 100 Hz avec le premier point d'intersection de G' et G'' et ce pour les deux mélanges cités.

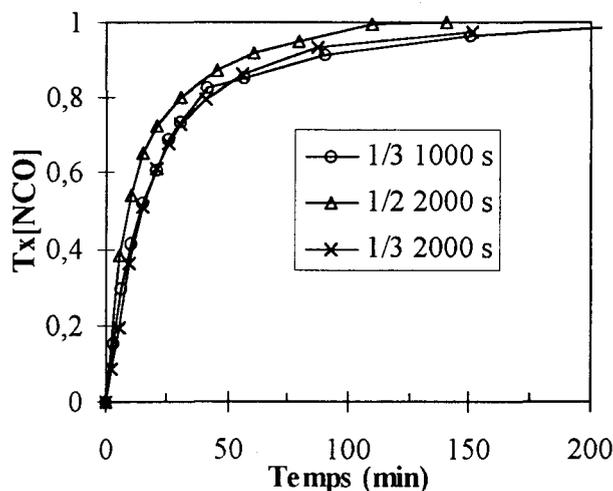


Figure n° III.25 : Evolution du degré d'avancement des réactions effectuées en proportion stoechiométrique à 150 °C

Nous avons tracé l'évolution de G'' en fonction du logarithme de ω pour le système le plus représentatif à savoir le 1/3 2000 s. Nous obtenons par régression linéaire une droite de pente n_χ de 0,46. Elle est proche de la valeur trouvée pour les systèmes PU ne vérifiant pas la théorie de percolation (tels ceux exposés précédemment au § III-5.2) et où $n = 0,5$. Le taux de conversion critique p_c est estimé quant à lui à environ 0,67 et 0,63 pour les mélanges 1/3 1000 et 2000 s pour un temps de gel ($t_{gel\chi}$) comparable d'environ 24 minutes. Ces résultats sont repris dans le Tableau n° III.8 qui regroupe l'ensemble des caractéristiques propres à la

gélification. Soulignons au passage que la nature du POTM semble peu influencer l'apparition du temps de gel chimique contrairement à ce que nous avons pu observer sur le modèle, où le triisocyanate révélait une réactivité moindre vis à vis du POTM 2000. Cela traduit le fait que la réactivité de l'IPDI est indépendante de la longueur de chaîne de l'oligomère auquel la molécule est ou non attachée, hypothèse que nous avons formulée pour élaborer notre modèle cinétique (cf. Partie I). Elle se vérifie aisément à l'examen des courbes relatives au suivi cinétique (Figure n° III.25) qui révèle une superposition quasi parfaite pour les deux mélanges contenant des proportions molaires en IPDI et POTM identiques.

	Gel chimique ($g_{el\chi}$)			Points singuliers		
	$t_{gel\chi}$	p_c	n_χ (R^2)	$\overline{t_{sing}}$	$Tx[NCO]$	n_{sing} (R^2)
1/3 1000 s	$\approx 24'$	$\approx 0,67$	-	$48' \pm 1'$	0,84	0,58 (0,96)
1/2 2000 s	-	-	-	$79' \pm 9'$	0,95	0,32 (0,97)
1/3 2000 s	23'	0,63	0,46 (0,95)	$64' \pm 1'$	0,85	0,46 (0,99)

Tableau n° III.8 : Données relatives à la gélification pour les systèmes prépolymère/triol en proportion stoechiométrique (n_χ et n_{sing} : pentes des droites obtenues par régression linéaire sur $\text{Log } G'' = f(\text{Log } \omega)$ à $t_{gel\chi}$ et $\overline{t_{sing}}$)

Toujours à la lecture des courbes cinétiques, le mélange 1/2 2000 s semble atteindre les 100 % de conversion plus rapidement que les deux autres mélanges. Même si la différence n'est pas flagrante, cela justifierait notre difficulté à mettre en évidence la gélification de type chimique. En outre il ne faut pas perdre de vue qu'il contient un nombre de fonctions isocyanate initial deux fois moins important comparativement aux formulations de type 1/3. Cela traduit implicitement l'obtention d'un réseau chimique de moindre densité. Ainsi le phénomène de gélification s'observe plus difficilement sur les courbes rhéologiques et quand bien même le lancement de l'essai serait immédiat il ne garantirait pas pour autant l'observation du changement de pente de G'' .

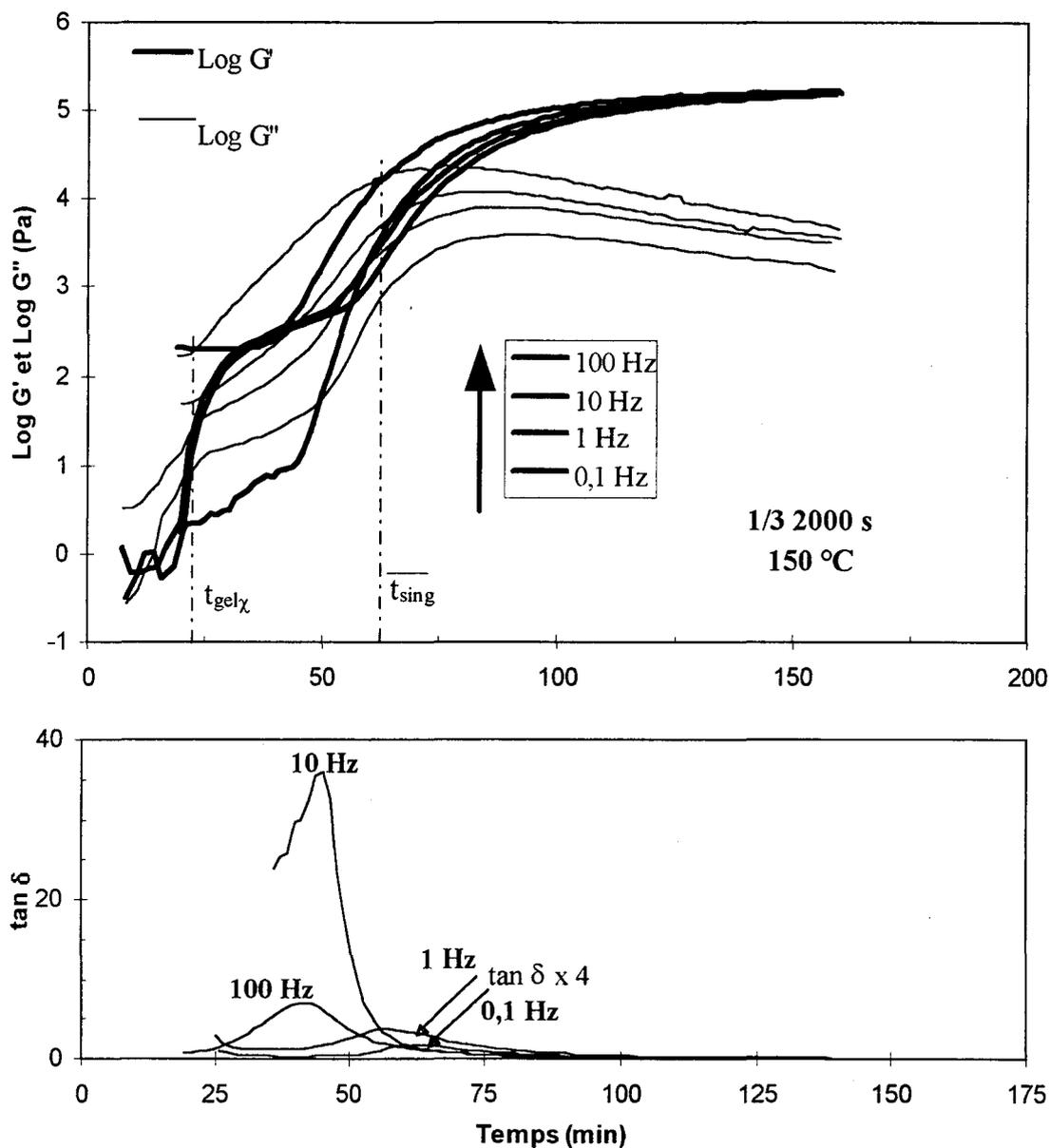


Figure n° III.26 : Suivi rhéologique du système 1/3 2000 s à 150 °C et pour différentes fréquences de sollicitation

Mais revenons plus amplement sur les valeurs p_c qui ont pu être évaluées pour les systèmes 1/3 1000 et 2000 s. Elles sont équivalentes à la valeur attendue et calculée

précédemment sur le modèle à partir de l'équation (III.14) établie par MACOSKO et MILLER [III.6], à savoir $p_c = 0,71$, à la différence près que le rôle joué par chacun des réactifs est inversé. Le triol fait cette fois office d'agent réticulant à la place du triisocyanate. Le prépolymère remplace quant à lui le POTM avec une fonctionnalité de 2 non pas en hydroxyle mais en isocyanate.

Nous pouvons cependant approcher la procédure de calcul d'une toute autre manière : celle-ci revient à considérer les trois réactifs de base à savoir le POTM, l'IPDI et le triol et à tenir compte du fait qu'un tiers des fonctions NCO ou OH a déjà réagi au moment où nous abordons le suivi cinétique du mélange réactif. Nous sommes alors ramenés à calculer la fonctionnalité moyenne en poids de l'alcool $\overline{G_w}$ donnée par la relation suivante :

$$\overline{G_w} = \frac{\sum_i n_i \overline{G_{wi}}^2}{\sum_i n_i \overline{G_{wi}}} \quad (\text{III.20})$$

où n_i et $\overline{G_{wi}}$ désignent le nombre de moles et la fonctionnalité moyenne en poids de chacun des constituants. Dans le cas où le POTM et le triol sont introduits en proportions molaires 1 et 4/3 avec un $\overline{G_{wi}}$ respectif de 2 et 3, nous obtenons un $\overline{G_w}$ global de 8/3 soit un taux d'avancement critique p_c de 0,77. On lui retranche 1/3 pour tenir compte des NCO consommés dans la synthèse du prépolymère. Nous arrivons finalement à une valeur de 0,44. Cette dernière s'éloigne assez largement des p_c de nos deux mélanges voisins de 0,65 ; toutefois nous prenons ainsi conscience qu'ils adoptent un comportement intermédiaire entre celui constaté sur le modèle et celui espéré sur un PU obtenu en une seule étape et étudié à partir de 33 % de conversion.

Il est par ailleurs important de rappeler que la théorie dite "classique", qui donne accès au calcul théorique de p_c , repose en partie sur l'équiréactivité des sites réactifs. Or nous ne sommes pas sans ignorer la différence de réactivité des deux fonctions isocyanate portées par une même molécule d'IPDI. Nous pouvons par conséquent nous interroger sur les conséquences que cela implique ou du moins justifier l'écart de nos systèmes avec la théorie. Nous regrettons toutefois le manque d'essais exploitables. L'équiréactivité des fonctions est envisageable pour les prépolymères de type 1/2. Ils sont idéalement constitués, vue la plus grande réactivité de la fonction NCO secondaire de l'IPDI, de chaînes oligomères terminées par des fonctions NCO primaires, les NCO primaires des 2 molécules d'IPDI étant attachés à la molécule POTM centrale. Pour un prépolymère de type 1/3, il existe des molécules d'IPDI libres.

Si nous nous référons aux travaux d'ELOUNDOU et coll. [III.20], l'homogénéité du système époxy-amine a permis d'aboutir à un modèle cinétique et au taux conversion théorique au point de gel. Cela n'est pas possible sur nos systèmes PU, dont le caractère microhétérophasé, dû à la réaction entre le prépolymère et le durcisseur, nous empêche d'adopter une démarche similaire.

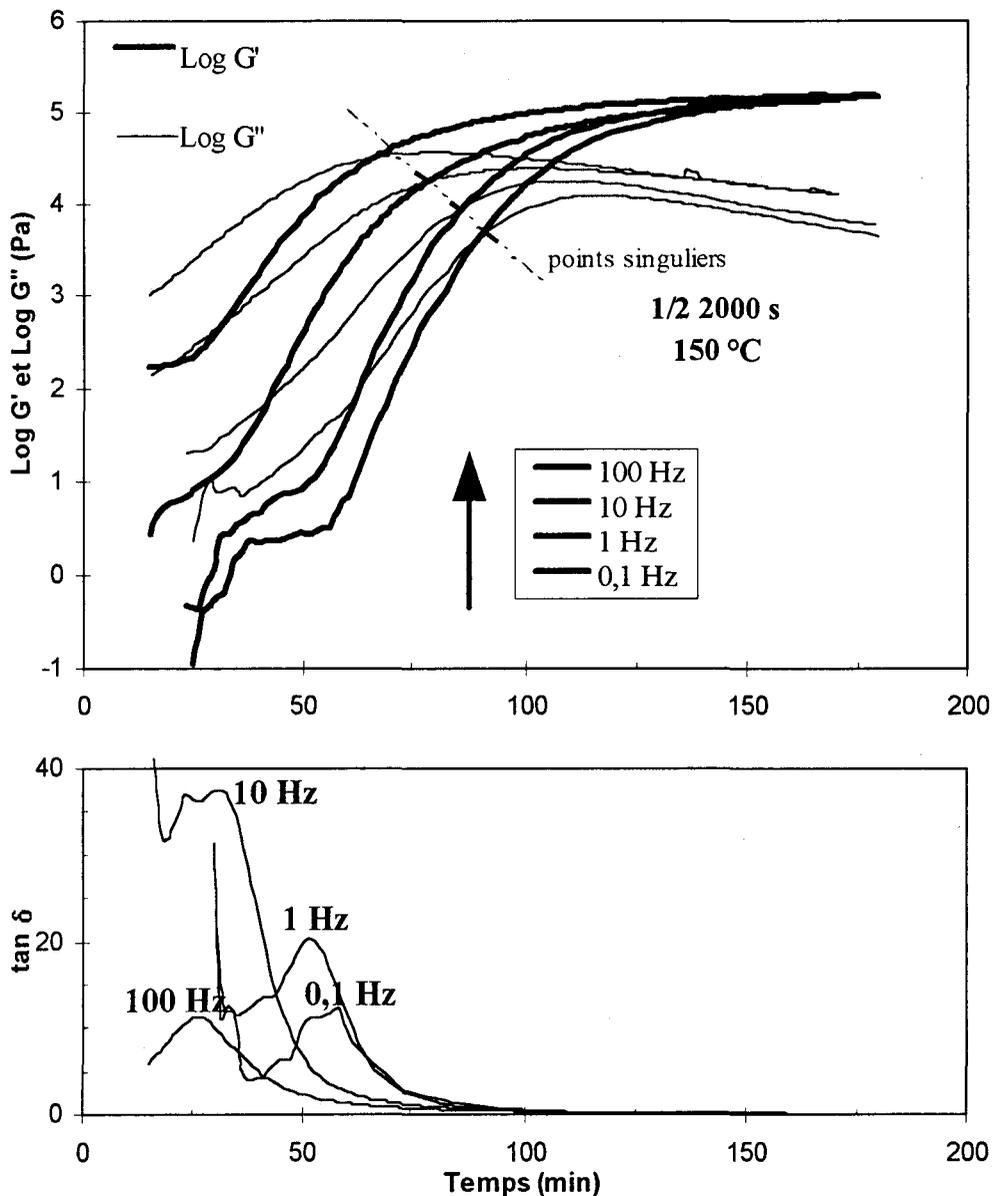


Figure n° III.27 : Suivi rhéologique du système 1/2 2000 s à 150 °C et pour différentes fréquences de sollicitation

Le fait d'attribuer le qualificatif "chimique" à l'apparition du gel n'est pas fortuit. Il laisse entendre qu'à cet instant un nombre de liaisons covalentes suffisant s'est formé pour obtenir au niveau de la phase rigide un réseau tridimensionnel de dimension infinie. Il ne s'agit pas non plus d'un pléonasme puisqu'il existe une autre catégorie de gels, à savoir les gels de type physique. Pour en revenir à l'allure des courbes rhéologiques, nous sommes étonnés d'observer au delà de la vitrification le croisement de G' et G'' . Il se produit pour les trois mélanges et à toutes les fréquences à l'exception des basses fréquences pour les systèmes 1/3 1000 et 2000 s (0,1 et 1 Hz). Plusieurs raisons nous interdisent d'assimiler les points d'intersection à la gélification chimique. D'une part il est pratiquement certain que la température de réaction élevée ($T_c = 150\text{ °C}$) nous situe au delà de $gel-T_g$, la gélification doit logiquement apparaître avant la vitrification. Nous nous sommes efforcés de le démontrer précédemment au point de

changement de pente de G'' . Nous constatons également que l'égalité entre G' et G'' s'étend pour le mélange 1/2 2000 s sur une plage de temps d'une vingtaine de minutes avec la variation de la fréquence. Bien que réduite sur les autres systèmes ($< 2'$), une telle évolution va à l'encontre de la définition du gel chimique survenant théoriquement à un instant unique indépendamment de la fréquence. En outre il se produit à des taux de transformation ($T_x[\text{NCO}]$) trop importants et s'écarte de façon impressionnante du taux de conversion critique p_c annoncé par la théorie classique.

Mais ce point de croisement entre G' et G'' assez remarquable nous amène à envisager l'existence d'un **point singulier**. Il est repéré sur les courbes à l'instant moyen $\overline{t_{\text{sing}}}$. Les valeurs de $\overline{t_{\text{sing}}}$ ainsi que les écarts types et les degrés d'avancement de la réaction correspondants figurent dans le *Tableau n° III.8* pour les différents mélanges. A notre connaissance, un tel comportement n'a pas été décrit dans la littérature, il nous est par conséquent difficile d'en trouver l'explication.

Nous avons tracé l'évolution de $\text{Log } G'' = f(\text{Log } \omega)$, les valeurs de G'' étant relevées à l'intersection des deux modules. Ceci n'a pas été possible aux fréquences 1 et 0,1 Hz pour les mélanges de formulation de type POTM/IPDI 1/3. Nous nous sommes alors placés au changement de pente de G'' pour le système 1/3 1000 s et à $\overline{t_{\text{sing}}}$ pour le 1/3 2000 s. Par régression linéaire nous obtenons des droites de pente n_{sing} avec un coefficient R^2 relativement correct. n_{sing} approche plus ou moins la valeur 0,5 pour les deux mélanges cités ci-dessus ($n_{\text{sing}} = 0,58$ et $0,46$), il s'en éloigne énormément pour le système 1/2 2000 s ($n_{\text{sing}} = 0,32$), la dépendance en fréquence du temps d'apparition du point singulier devenant probablement trop importante. La lecture des $T_x[\text{NCO}]$ à $\overline{t_{\text{sing}}}$ indique des degrés d'avancement de la réaction similaires pour les formulations de type 1/3 ($T_x[\text{NCO}] \approx 0,85$). L'augmentation de la masse moléculaire moyenne en nombre du macrodiol retarde l'apparition du point singulier. L'idée nous est venue de l'attribuer à l'apparition d'un "gel physique", propre à la phase rigide et lié à la création suffisante de liaisons hydrogène entre groupements $-\text{NH}-$ et $\text{C}=\text{O}$. Cela justifierait pourquoi $\overline{t_{\text{sing}}}$ vaut 64' avec le POTM 2000 contre 48' avec le POTM 1000. La longueur de chaîne (plus importante dans le cas du 2000) introduit en effet une certaine flexibilité et une mobilité plus grande des domaines rigides renfermant les noeuds de réticulation physique. N'oublions pas non plus que la proportion en poids de (SS) est plus importante dans le cas du 1/3 2000 s (69 %) alors que le 1/3 1000 n'en contient que 52 %.

Le $T_x[\text{NCO}]$ se chiffre à 0,95 pour le 1/2 2000 s. Son taux pondéral en (SR) s'avère le plus faible de la série (22 %). Il ne serait pas surprenant que le degré de conversion requis soit supérieur pour que le "gel physique" se manifeste. Cela sous-entend une réaction presque totale.

► c) En proportion non stoechiométrique

Nous nous sommes proposés d'observer les conséquences de l'utilisation d'un excès de triol sur l'évolution des courbes rhéologiques.

Nous avons été contraints d'abaisser la température de cuisson, le temps de réaction totale étant globalement diminué. Nous ne sommes toutefois pas parvenus à exploiter les courbes obtenues avec le 1/3 2000 ns et 1/2 2000 ns à 110 et 100 °C. La vitrification apparaît trop rapidement et l'étalement du pic de $\tan \delta$ témoigne son influence sur le phénomène de gélification chimique non identifiable. Le point singulier ($G'=G''$) survient quant à lui tardivement et est fortement dépendant de la fréquence.

Finalement les T_c de 110 et 120 °C appliquées aux mélanges respectifs 1/3 1000 et 2000 ns se sont avérées des choix satisfaisants pour faire apparaître successivement et distinctement le gel χ , la vitrification et le deuxième point de croisement de G' et G'' (Figure n° III.28).

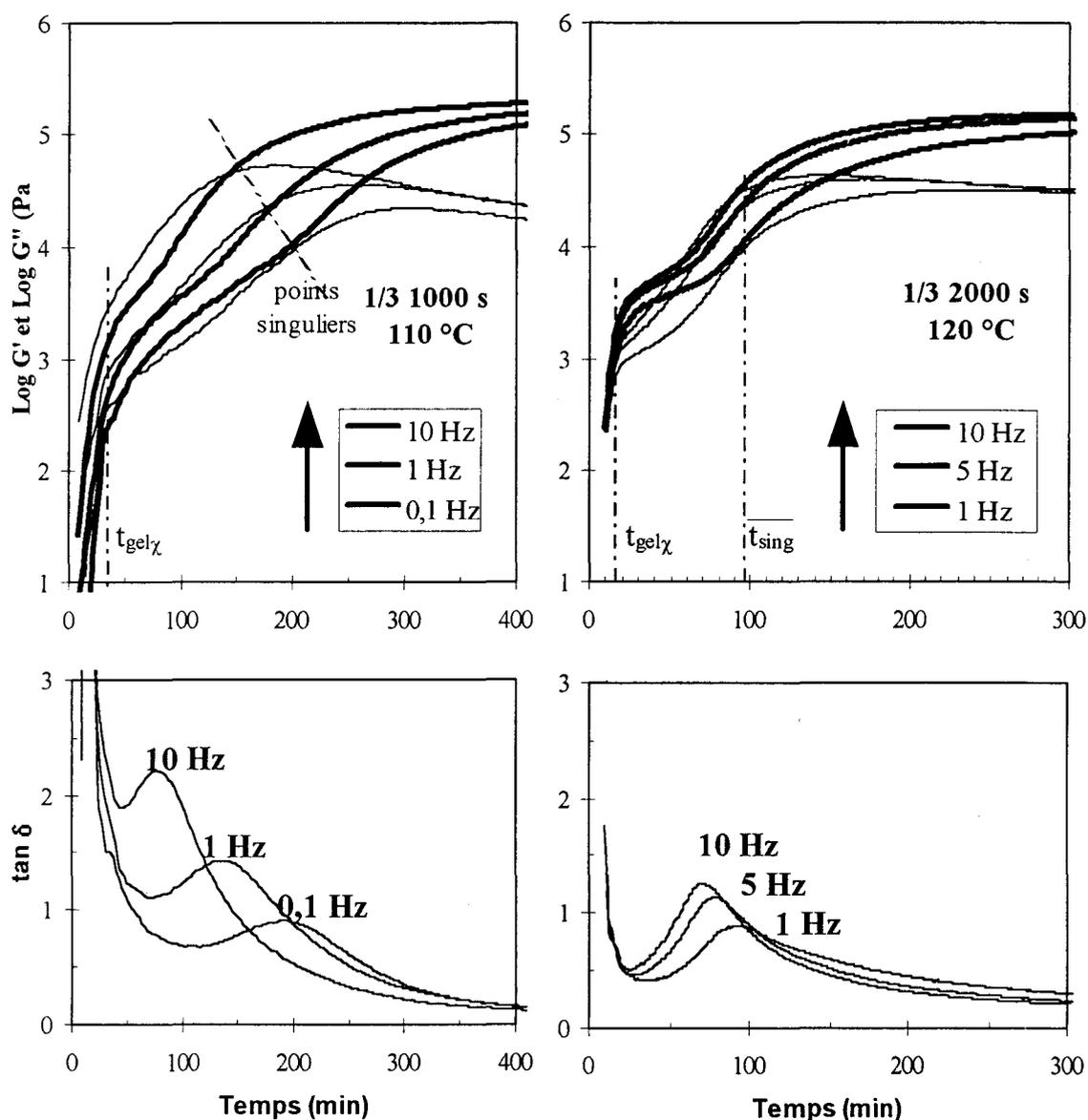


Figure n° III.28 : Juxtaposition des courbes rhéologiques de deux systèmes réactifs en proportion non stoechiométrique (a) 1/3 1000 ns à 110 °C et b) 1/3 2000 ns à 120 °C

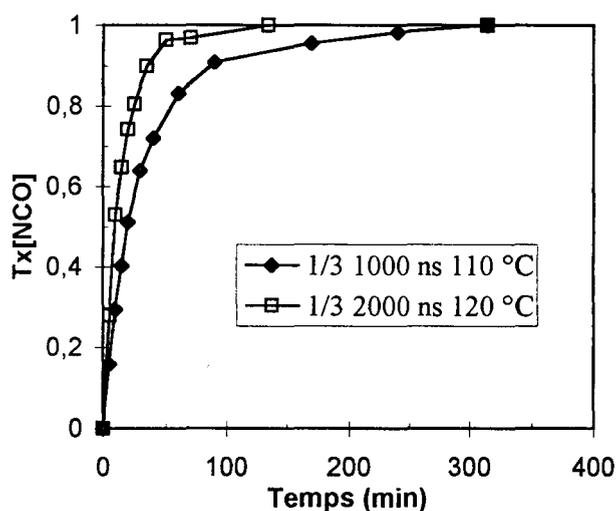


Figure n° III.29 : Suivis cinétiques des deux mélanges contenant un excès de triol

L'évolution des degrés d'avancement des 2 réactions figure ci-contre.

La rupture de pente de G'' au passage de la gélification de type chimique est nettement plus perceptible que celle constatée sur les mélanges réalisés en proportion stoechiométrique. Le calcul théorique du taux de conversion critique conduit à une valeur de 0,87 si on considère qu'on part du mélange prépolymère difonctionnel et triol. Elle est de 0,54 si on se réfère à la deuxième approche qui consiste à partir d'une synthèse en une étape pour laquelle un tiers de fonctions isocyanate a déjà disparu lors de la réaction de polycondensation avec le

POTM. Les rapports stoechiométriques r valent quant à eux $2/3$ dans le premier cas et $3/4$ dans le second.

Les valeurs p_c expérimentales sont fournies dans le *Tableau* récapitulatif n° III.9. Elles se situent à mi-chemin des deux valeurs théoriques, à environ 0,7. La détermination des paramètres n_χ , avec des coefficients de régression linéaire R^2 proche de 1, valide le comportement en loi de puissance de G'' . Le calcul sur G' n'a rien donné mais nous rappelons que la vérification de cette loi comportementale appliquée au module complexe G^* concerne généralement les systèmes réactifs pour lesquels la gélification chimique s'accompagne, du moins en proportion stoechiométrique, du croisement des deux modules. Les auteurs se situent alors au delà de $T_{g(end)}$ [III.22] ou en dessous de $gel-T_g$ [III.7]. Or nous nous trouvons précisément à l'extérieur de ces deux zones d'étude et plus exactement sur l'intervalle compris entre ces deux T_c .

	Gel chimique (gely)			Points singuliers		
	$t_{gel\chi}$	p_c	$n_\chi (R^2)$	$\overline{t_{sing}}$	Tx[NCO]	$n_{sing} (R^2)$
1/3 1000 ns $T_c = 110\text{ °C}$	32'	0,71	0,48 (0,98)	$175' \pm 26'$	0,98	0,35 (0,97)
1/3 2000 ns $T_c = 120\text{ °C}$	16'	0,66	0,22 (1)	$92' \pm 1'$	0,98	0,52 (1)

Tableau n° III.9 : Données relatives à la gélification pour les systèmes prépolymère/triol en proportion non stoechiométrique

Pour le mélange 1/3 1000 ns, n_χ affiche une valeur proche de 0,5 comparable à celle trouvée par MULLER et coll. [III.7] en présence d'un excès d'agent réticulant. Elle est très différente avec le POTM 2000 ($n_\chi = 0,22$), alors qu'en stoechiométrie le mélange se conformait davantage à la valeur attendue. L'excès de triol favorise la formation des chaînes linéaires [III.42] au détriment de la formation des noeuds de réticulation. Ce phénomène est probablement plus marquant avec le mélange contenant

les chaînes souples les plus longues : elles peuvent en effet accroître la mobilité du réseau et perturber son comportement.

A l'inverse l'analyse des points singuliers révèle un coefficient n_{sing} cette fois voisin de 0,5 pour le système 1/3 2000 s ($n_{\text{sing}} = 0,52$), alors que le mélange à base de POTM 1000 se comporte davantage comme le 1/2 2000 s avec un n_{sing} de 0,35. La similitude entre ces deux systèmes vient de la dépendance de $\overline{t_{\text{sing}}}$ en fréquence. Ici on enregistre pour le 1/3 1000 ns un écart type de 26 minutes. Ainsi l'apparition du point particulier, où on observe l'égalité entre G' et G'' , semble davantage dépendre des conditions opératoires (T_c et stoechiométrie) plutôt que de la formulation.

L'assimilation du point singulier à la formation "d'un gel physique" paraît plausible à l'examen des $T_x[\text{NCO}]$. Ces derniers s'élèvent en effet à 98 % et confirmeraient qu'avec un excès de triol, la formation privilégiée de chaînes linéaires impose un taux de conversion des NCO quasi-total, pour aboutir à la création d'un réseau physique. Ce point reste néanmoins à être prouvé.

III-5.3.2 Etude des maxima de $\tan \delta$

De la même façon que pour les autres systèmes PU, nous envisageons d'attribuer les maxima de $\tan \delta$ au phénomène de vitrification. Ils s'accompagnent d'ailleurs, dans le cas des mélanges étudiés en proportion stoechiométrique, d'une montée brusque du module de conservation G' et, lorsque le gel chimique a pu être décelé au changement de pente de G'' , d'un point d'inflexion de G' . Ce dernier s'accroît en non stoechiométrie principalement sur le mélange 1/3 2000 ns. Cela peut s'expliquer par le degré de séparation de phase plus important avec le POTM 2000. On admet qu'il puisse faciliter la visualisation de la vitrification propre aux séquences rigides.

Identité du mélange	Vitrification (à $\tan \delta_{\text{max}}$)		
	$\overline{t_{\text{vit}}}$	$T_x[\text{NCO}]$	a * (R^2)
1/3 1000 s	38' ± 6'	0,80	-6,5 (0,95)
1/2 2000 s	39' ± 13'	0,85	-11 (0,97)
1/3 2000 s	51' ± 8'	0,82	-7 (0,94)
1/3 1000 ns (110 °C)	124' ± 72'	0,92	-71 (0,98)
1/3 2000 ns (120 °C)	80' ± 12'	0,96	-11,5 (0,96)

Tableau n° III.10 : Synthèse des résultats concernant la vitrification

(* a : pente de la droite de régression linéaire sur $t_{\text{vitk}} = f(\text{Log } \omega_k)$)

Nous répertorions dans le tableau ci-dessus, les résultats concernant l'apparition de la vitrification. Ils comprennent pour chaque mélange le temps de vitrification moyen $\overline{t_{\text{vit}}}$, puisque là encore t_{vit} dépend de la fréquence de travail, le degré d'avancement de la réaction correspondant et les pentes a des droites obtenues par régression linéaire sur les points ($t_{\text{vitk}} ; \text{Log } \omega_k$). La *Figure n° III.30* illustre la disposition des points expérimentaux et les droites résultantes. Les pentes sont toutes négatives traduisant le fait que la vitrification apparaît plus rapidement avec l'augmentation de la fréquence. Toutefois nous constatons comme sur le modèle une inversion de cette tendance à

partir d'une certaine fréquence qui se manifeste à partir de 10 Hz sur le 1/3 1000 s. Pour ce mélange nous avons volontairement éliminé les points (t_{vitk} ; $\text{Log } \omega_k$) à 10 et 100 Hz pour obtenir un coefficient R^2 acceptable.

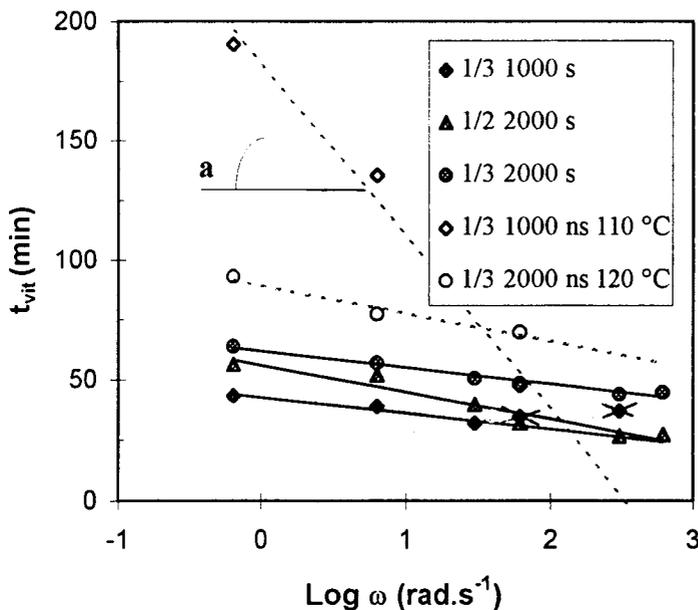


Figure n° III.30 : Tracé de $t_{vitk} = f(\text{Log } \omega_k)$ pour l'ensemble des essais

Nous constatons sur les mélanges 1/3 1000 et 2000 s, de formulation identique et différents uniquement par le choix du POTM, des pentes a similaires. Le macrodiol a donc peu d'influence sur l'évolution du comportement rhéologique en fonction de la fréquence de sollicitation. Par contre le POTM 2000 retarde l'apparition de la vitrification. On relève un $\overline{t_{vit}}$ de 51 minutes contre 38 minutes pour le système 1/3 1000 s. La séparation de phase étant plus importante avec le POTM 2000, on peut supposer que les domaines rigides sont davantage dispersés dans la matrice souple et requièrent un délai supplémentaire pour s'organiser. La T_g évolue donc moins rapidement. Par ailleurs il est probable que la $T_{g(\text{end})}$ d'une telle formulation soit supérieure à celle obtenue avec le POTM 1000 où la miscibilité de phases est facilitée par la longueur des chaînes souples plus courtes. Le $\overline{t_{vit}}$ du mélange 1/2 2000 s voisin de celui du 1/3 1000 s pourrait nous contredire. N'oublions pas cependant qu'il atteint plus vite les 100 % de conversion. D'ailleurs il révèle le taux de conversion le plus élevé des trois mélanges au passage de la vitrification. Sa dépendance en fréquence est également plus prononcée : il affiche une pente a de -11. Nous constatons par ailleurs, toute fréquence confondue, des amplitudes du maximum de $\tan \delta$ nettement supérieures à celle relevées pour les deux autres systèmes. La première raison que l'on peut invoquer est l'écart entre l'apparition de la vitrification et celle de la gélification de type physique. Le gel chimique n'est quant à lui pas observable et se produit probablement dans les vingt premières minutes consécutives au lancement de l'essai. Ainsi les trois phénomènes évoluent indépendamment et n'engendrent aucune perturbation sur l'observation de la vitrification. Un autre motif serait de dire qu'il s'agit de la formulation la plus propice à la qualité de la séparation de phase. Elle contient en effet la plus faible proportion en (SR) et les chaînes souples les plus longues.

Notons que pareillement aux résultats obtenus avec le modèle, la fréquence de 10 Hz est celle pour laquelle la vitrification est la plus apparente. Elle correspond peut-être à une sensibilité maximale de l'appareil.

Les variations de t_{vit} selon la fréquence deviennent plus importantes avec l'effet combiné de la diminution de température et de l'utilisation d'un excès de triol. C'est flagrant sur le mélange 1/3 1000 ns avec un coefficient α de 71. Les degrés d'avancement nécessaires pour parvenir à la vitrification en non stoechiométrie s'élèvent à plus de 0,9, alors qu'en stoechiométrie ils restaient proches de 0,8. Nous confirmons la tendance à former des chaînes linéaires plutôt que de développer la densité du réseau des (SR) en présence d'excès d'agent réticulant. La réaction doit se poursuivre à un taux de conversion plus important pour que la T_g du système en cours d'évolution atteigne la $T_{g(end)}$ de la phase rigide.

III-6 CONCLUSION DE LA TROISIEME PARTIE

Il semblerait que nous soyons les premiers à avoir mis clairement en évidence le phénomène de vitrification dans l'évolution d'un mélange réactif formulé pour l'élaboration de PU. Ce phénomène est différent de celui observé pour les systèmes monophasés tels que époxy-amine. Il s'applique ici à la formation de la phase rigide et sa visualisation sur les courbes rhéologiques est rendue possible par l'existence d'une séparation de phase entre séquences souples et rigides. Nous avons déjà abordé dans la partie II de ce travail la prédisposition particulière de l'IPDI à engendrer un PU au caractère microhétérophasé, notamment par l'observation de 2 T_g distinctes en DSC due à l'existence de 2 phases (souple et rigide). Il n'est donc pas inconcevable que cette ségrégation de phase ait lieu. Elle s'établit davantage par agrégation des groupes uréthane grâce aux liaisons hydrogène et ne doit donc pas être directement reliée au degré d'avancement de la réaction. La réaction entre un triisocyanate appartenant à la famille des thiophosphates et le macrodiol POTM semble également propice au rassemblement des groupements uréthane conduisant ainsi à la formation d'un système ségrégué. Sur les courbes rhéologiques, la vitrification est identifiée au passage de $\tan \delta$ par un maximum : le temps correspondant est assimilé au temps de vitrification. Celui-ci varie logiquement avec la température de cuisson et avec la fréquence de sollicitation.

Une étude détaillée en fonction de la température de réaction devrait permettre de tracer les courbes de vitrification comme celles existant dans les diagrammes transformation-temps-température de GILLHAM et de définir les points correspondant aux valeurs de gel- T_g et $T_{g(\text{end})}$. Dans le cas des PU, ces points sont respectivement assimilés à l'intersection des courbes de gélification et de vitrification, et à la valeur finale de T_g de la phase rigide. L'existence de cette vitrification montre que la séparation de phase s'effectue pendant l'avancement de la réaction : l'évolution du système est commandée non seulement par la cinétique de réaction mais surtout par la séparation de phase matérialisée par la vitrification. A cause de l'influence retardatrice de cette vitrification sur la réaction, il est préférable d'effectuer la réaction à une température où elle sera absente, c'est à dire proche ou au dessus de $T_{g(\text{end})}$.

Dans le cas des mélanges époxy-amine, la vitrification a tendance à bloquer la réaction : l'état vitreux concerne alors la totalité du système et la densité des noeuds de réticulation, souvent élevée, joue un rôle inhibiteur sur la rencontre des groupe réactifs. Il en va tout autrement pour les PU : les fonctions réactives sont portées en grande partie par la phase souple et si réticulation il y a, elle ne concerne que les domaines rigides. Aussi parvient-on aux 100 % de conversion ; on repère simplement sur les courbes expérimentales un ralentissement de la vitesse de réaction après la vitrification. Par contre l'évolution des viscosités observée à travers les courbes $G''=f(t)$ ne semble pas être très affectée.

Dans l'étude de la gélification des systèmes PU, nous avons confirmé la valeur de l'exposant et de la loi en puissance, à savoir $n=1/2$. Cette valeur semble différente selon les systèmes étudiés : dans la gélification des systèmes époxy-amine ou d'autres systèmes PU, elle est proche de $2/3$, et s'accorde avec le résultat prédit par la théorie de percolation. L'explication de la divergence entre ces valeurs reste à trouver.

Dans l'étude des systèmes réticulables, nous avons mis en évidence un autre point particulier où la courbe G' croise celle de G'' . Les valeurs de G' et G'' à ce point obéissent à une loi en puissance, dont l'origine n'est pas connue.

PARTIE IV :

Application des PU à l'enduction et au contre-collage textiles

IV-1 INTRODUCTION

Nous nous intéresserons dans cette dernière partie au contre-collage et à l'enduction textiles. Une telle application exclut l'utilisation de solvant et fait appel à des températures modérées. Pour le moment seuls les systèmes réactifs PU synthétisés en masse répondent aux conditions précitées. On trouve ainsi de nouveaux champs d'application, comme le contre-collage des mousses et des non tissés.

Dans notre cas le support choisi est un tissu polyester d'armure simple, pour ne pas compliquer la structure du composite souple et l'interprétation des résultats. Notre travail a d'abord consisté à caractériser le tissu seul. Nous en avons extrait les fils dans le sens chaîne et trame pour évaluer les conséquences du tissage sur les propriétés mécaniques. Nous nous sommes également interrogés sur la détermination la plus juste du module élastique. A cet effet nous comparerons les résultats obtenus en traction, à la fois en modes statique et dynamique. Nous avons également entrepris des mesures du module sonique par propagation d'ondes acoustiques longitudinales.

Viennent ensuite les essais d'enduction sur tissus à partir des formulations étudiées précédemment. Nous vérifierons la contribution de l'enduction lors des tests mécaniques. Etant donnée la chute des propriétés déjà constatée avec le PU seul, nous serons particulièrement attentifs aux structures incorporant 2 % de PDMS. Des mesures d'angles de contact ont permis de contrôler l'effet imperméabilisant attendu pour ce type de formulation.

Pour finir, nous avons réalisé l'assemblage de 2 tissus PET par l'opération de contre-collage. Nous décrivons le dispositif de pulvérisation bicomposant destiné à obtenir une couche adhésive PU fine et régulière, et notamment les contraintes imposées par ce type de matériel.

Le pouvoir adhésif de la colle a été évalué par des tests de pelage en T. Nous nous sommes efforcés de déterminer les paramètres permettant d'obtenir une force de pelage optimale. Nous verrons que cela nous a contraint à modifier les réactifs de départ.

IV-2 CARACTERISATION DU TISSU PET

IV-2.1 Présentation

IV-2.1.1 Description générale

Le tissu sélectionné pour nos essais d'enduction et de contre-collage provient de la Société TRP CHARVET^a. Il s'agit d'un tissu technique de type PET (polytéréphtalate d'éthanediol), destiné à des enductions PVC (polychlorure de vinyl) pour la réalisation de bâches. Classiquement employé dans le domaine du textile, le PET est plus généralement désigné sous l'appellation PES (polyester). Rappelons cependant que ce terme englobe une plus large famille de matières synthétiques. La formule chimique du PET est la suivante :

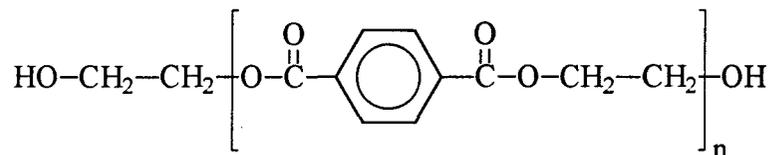


Figure n° IV.1 : Formule chimique du PET

Le tissu est issu de l'entrecroisement de fils de chaîne et de trame. Les premiers sont maintenus parallèles au sens d'avancement du tissu en cours de fabrication. Les fils de trame sont amenés perpendiculairement et passent soit en dessous ou au dessus des fils de chaîne : d'où la notion de pris et de laissés.

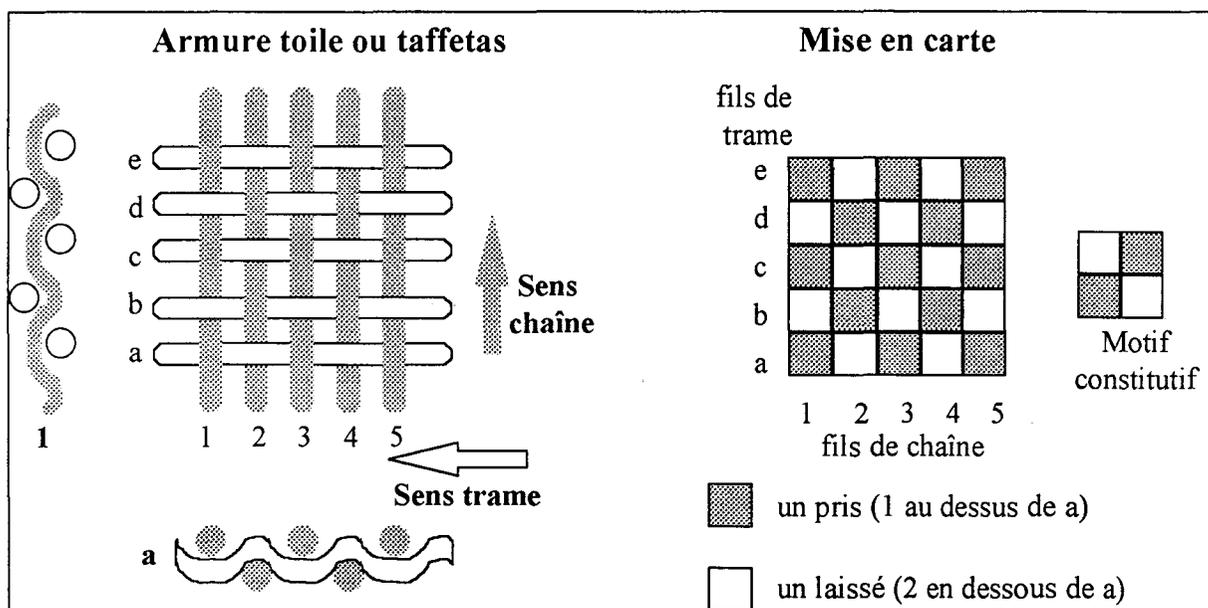


Figure n° IV.2 : Représentation d'une armure toile et de sa mise en carte

^a TRP CHARVET, 27 rue de la Paix BP 109, 59427 ARMENTIERES

L'armure désigne le mode d'entrecroisement des fils : elle est schématisée au moyen d'une mise en carte. Dans notre cas il s'agit de l'armure la plus simple et la plus courante, appelée armure toile [IV.1] ou taffetas dans la région lyonnaise. Elle est constituée de la succession de pris et de laissés, réalisée alternativement sur les fils de chaînes pairs et impairs et inversement au passage du fil de trame suivant. Cette construction confère ainsi au tissu un comportement orthotrope. La *Figure n° IV.2* illustre l'architecture textile de ce type de tissu.

Caractéristiques	Tissu fin "280 dTex"	Tissu épais "1100 dTex"
Tissu		
Poids surfacique (g.m ⁻²) *	98 ± 0,5	245 ± 2
Épaisseur (mm) *	0,14 ± 0,01	0,34 ± 0,01
Fils de chaîne		
Titre (dTex)	280	1100
Réduction (fils.cm ⁻¹)*	18	10,5
Fils de trame		
Titre (dTex)	280	1100
Nombre de fils.cm ⁻¹ *	18	11

Tableau n° IV.1 : Propriétés figurant sur la fiche technique des tissus PET

(* valeurs corrigées après tests effectués au laboratoire)

Nous travaillerons avec 2 tissus, formés à partir de fils de finesse [IV.2] différente.

Celle-ci correspond au titre ou à la masse linéique du fil. Pour satisfaire la norme, on se doit de l'exprimer en Tex, ou en grammes par kilomètre de matière. On trouve également des sous-multiples de cette unité, tel le dTex équivalent à un dixième de Tex. Nous

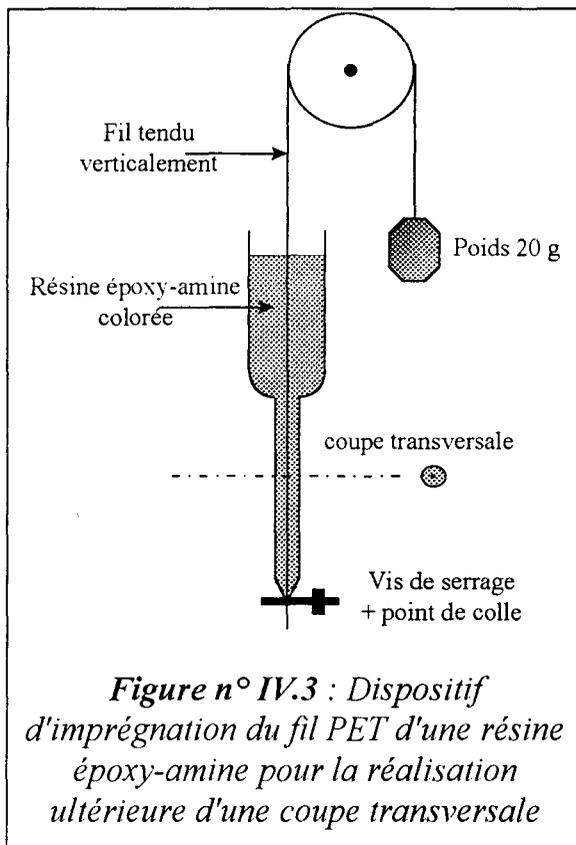
disposons ainsi d'un tissu fin constitué de fils de chaîne et trame de 280 dTex et un plus épais obtenu à partir de fils de 1100 dTex. Les principales caractéristiques de ces 2 tissus figurent dans le *Tableau n° IV.1*. Elles sont indiquées à partir des fiches techniques fournies par le fabricant. Certaines ont néanmoins été contrôlées au laboratoire.

- ⇒ Le **poids surfacique** du tissu est évalué par découpe de carrés de 10 cm de côté au moyen d'un massicot équipé d'une lame tranchante. Le cisaillement est net et sans bavure. La moyenne et l'écart type sont calculés sur 10 échantillons.
- ⇒ L'**épaisseur** moyenne du tissu est quant à elle déterminée par le biais d'un appareil de mesure de marque SODEMAT. Un capteur électromagnétique permet de déterminer la distance entre les deux surfaces planes enserrant le tissu sous l'action d'une masse adéquate fonction de l'épaisseur du tissu. Il est impératif que le textile soit non conducteur. Bien que commode, on peut reprocher à cette méthode sa faible précision. L'erreur commise avoisine les 7 % sur le tissu fin et 3 % sur le tissu épais. La résolution du capteur donne effectivement l'épaisseur au centième de millimètre près.

Par récupération de fils de chaîne et de trame en effilochant le tissu, nous constatons un aspect différent des deux types de fils extraits du tissu fin. Cela peut s'expliquer par un éventuel prétraitement des fils de chaîne destiné à faciliter l'opération d'ourdissage (Celle-ci consiste à préparer la chaîne en disposant les fils parallèlement entre eux). La texturation permet notamment d'améliorer la cohésion des

multifilaments constituant le fil. Elle peut être réalisée par application d'une fausse torsion fixée à haute température sur un court intervalle de temps. Cependant les multifilaments semblent dans notre cas relativement parallèles entre eux. Nous opterons plutôt pour l'existence d'un prétraitement chimique, telle une formulation d'ensimage, conférant au fil une certaine tenue. Précisons néanmoins que ce type d'information est volontairement passé sous silence par le fabricant pour des raisons évidentes de confidentialité. Nous retiendrons la texture particulière des fils de chaîne de 280 dTex, où les multifilaments sont cohésifs, alors que ceux des fils de trame se dissocient très facilement. Le comportement des fils du tissu épais rejoint celui du fil de chaîne de 280 dTex à la fois dans les directions chaîne et trame. Nous remarquons en étirant manuellement ces fils une certaine rigidité alors que le fil de trame de 280 dTex, plus souple, a visiblement une meilleure réponse élastique.

IV-2.1.2 Détermination de la section du fil



La connaissance de la section du fil s'avère une donnée indispensable lors de la réalisation de tests mécaniques en particulier pour la détermination du module élastique. Un moyen élémentaire mais non moins contestable consiste à relier la surface S au titre et à la masse volumique théorique (ρ) du PET par la relation (IV.1). L'idée pour approcher la surface réelle du fil est de comptabiliser le nombre de monofilaments ou dans le jargon textile le nombre de brins constituant le fil. Il suffit ensuite d'évaluer leur surface moyenne par microscopie optique. On exclut ainsi le volume libre contenu dans le fil puisque les monofilaments de section plus ou moins arrondie ne peuvent être jointifs. Une méthode a été développée au laboratoire [IV.3]. Elle consiste à imprégner le fil d'une résine de type époxy-amine réactive à l'ambiante. A cet effet le fil est placé dans un tube souple d'1/2 cm de circonférence.

Celui-ci est rempli de résine en s'assurant de la verticalité du fil par un système de contre-poids attaché au fil passé autour d'une poulie. Le bas du tube plus étroit est obturé mécaniquement et par un point de collage : cela permet aussi de retenir le fil par son extrémité inférieure (Figure n° IV.3).

$$S(\text{mm}^2) = \frac{\text{Titre}(\text{Tex}) \cdot 10^{-3}}{\rho(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})} \quad \text{avec } \rho_{\text{PET}} = 1,38 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \quad (\text{IV.1})$$

Ce qui donne $S_{280 \text{ dTex}} = 2,03 \cdot 10^{-2} \text{ mm}^2$ et $S_{1100 \text{ dTex}} = 7,97 \cdot 10^{-2} \text{ mm}^2$

Les conditions opératoires sont optimisées pour figer la position des monofilaments sans toutefois altérer leur distribution géométrique. On utilise après durcissement complet de la résine une tronçonneuse de marque BUEHLER semi-automatique munie d'un disque diamanté permettant d'effectuer des coupes transversales du fil de l'ordre de $0,3 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Une coupe est ensuite observée au microscope optique avec un grossissement de 10. L'appareil est connecté à un système vidéo-caméra relié au micro-ordinateur. Un étalonnage par l'intermédiaire d'une lamelle graduée donne la correspondance entre le nombre de divisions (correspondant à une distance précise) et le nombre de pixels. On peut ainsi concevoir la réalisation de traitements d'images et effectuer des mesures physiques au travers du logiciel PCScope, telle la mesure du diamètre des fibres.

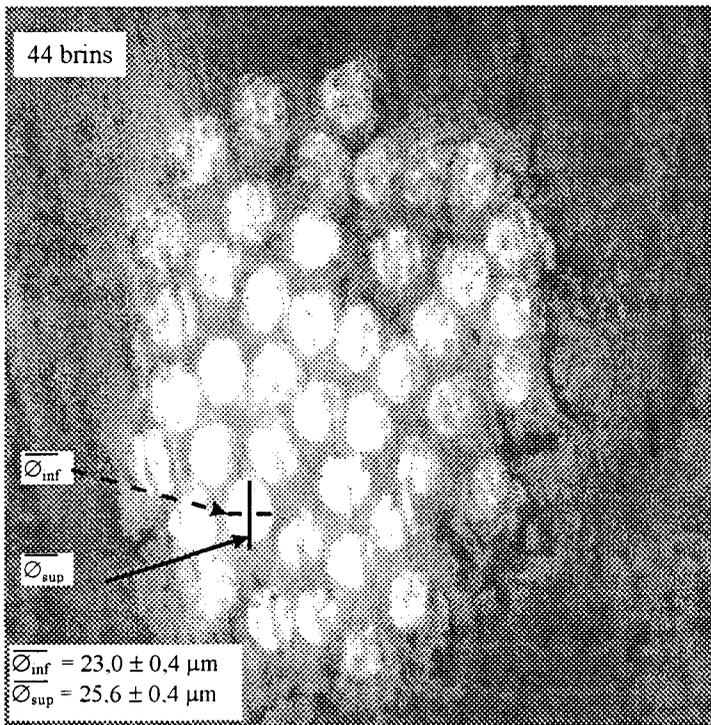


Figure n° IV.4 : Coupe transversale d'un fil de trame 280 dTex observée au microscope optique (x10) immergé dans une résine de type époxy-amine

La difficulté rencontrée est de distinguer de façon nette les contours des fibres. On est parfois obligé de jouer sur le contraste entre la résine et les monofilaments. La solution proposée fut d'introduire un colorant bleu acide à raison de 1 % en poids, de sorte à teindre la résine mais pas le fil. Par ailleurs lorsque la coupe est effectuée hors du plan perpendiculaire à l'orientation des fibres et de façon imparfaite, la section des fibres apparaît dans des plans focaux différents. L'image devient alors floue et inexploitable. Les fils de chaîne présentent une surface irrégulière probablement liée au prétraitement qu'ils ont subi et leurs multifilaments ne sont pas parallèles entre eux. Ils n'ont par conséquent permis d'aboutir à

aucun résultat. Le fil de trame de 1100 dTex possède un nombre trop élevé de multifilaments : le grossissement doit être réduit pour les dénombrer et l'échelle devient insuffisante pour les discerner de manière individuelle. Seule l'image relative au fil de trame de 280 dTex a pu être exploitée : elle est représentée sur la *Figure n° IV.4*. On compte 44 brins de section elliptique avec en moyenne un diamètre supérieur de $25,6 \mu\text{m}$ et un diamètre inférieur de $23 \mu\text{m}$. Ceci donne une section totale du fil de :

$$S_{280 \text{ dTex}(\text{trame})} = 44\pi \cdot (\overline{\text{Ø}_{\text{inf}}/2}) \cdot (\overline{\text{Ø}_{\text{sup}}/2}) = 2,03 \cdot 10^{-2} \text{ mm}^2$$

Elle est identique à la surface calculée à partir de la relation (IV.1) impliquant le titre et la masse volumique théorique du PET. On atteste ainsi la validité de cette approche de calcul empirique mais néanmoins fiable.

IV-2.1.3 Mise en évidence de la T_g du PET par DSC

L'analyse par DSC permet de mettre en évidence le caractère semi-cristallin du PET. Une montée en température à partir de l'ambiante laisse seulement apparaître l'endotherme relative à la fusion des zones cristallines. La détection de la T_g nécessite la réalisation d'une trempe.

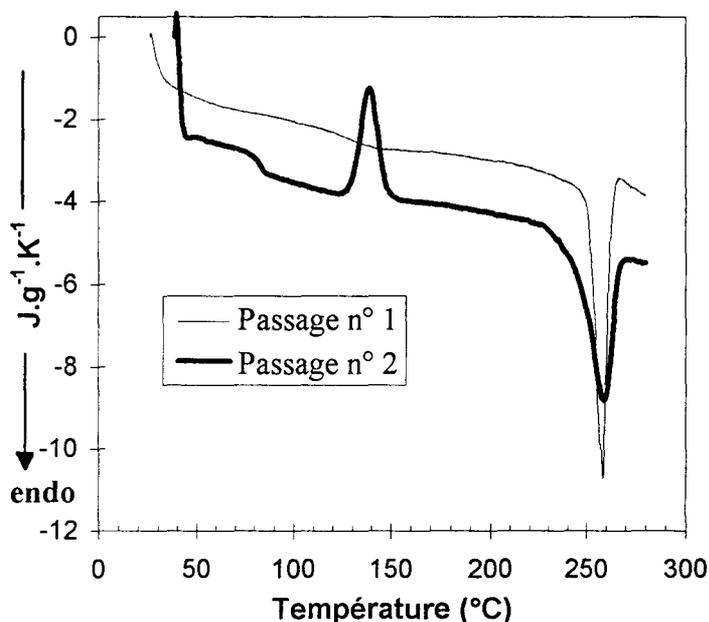


Figure n° IV.5 : Allure des thermogrammes du fil de trame 280 dTex aux 1^{er} et 2nd passages en DSC

A cette fin, l'échantillon encapsulé est amené au dessus de son point de fusion T_f à 300 °C pendant 5 minutes et son état amorphe est rapidement figé dans la glace à 0 °C. Un deuxième passage en DSC est réalisé. La Figure n° IV.5 reproduit à titre d'exemple les 2 passages effectués avec le fil de trame de 280 dTex. Nous remarquons que la trempe n'est pas totale vue la moindre valeur constatée pour l'enthalpie de cristallisation (ΔH_{cr2}) comparativement à celle de fusion (ΔH_{f2}). Les résultats concernant la position de la T_{g2} , celle de T_{f2} et les valeurs de ΔH_{f2} sont indiqués pour les divers fils

extraits du tissu dans le tableau ci-dessous.

Fils (f) fch (chaîne) ftr (trame)	Passage n° 1		Passage n° 2				
	T_{f1} °C	ΔH_{f1} J.g ⁻¹	T_{g2} °C	T_{cr2} °C	ΔH_{cr2} J.g ⁻¹	T_{f2} °C	ΔH_{f2} J.g ⁻¹
280 ftr	258	52	81	139	- 31	259	54
280 fch	258	65	81	140	- 34	258	57
1100 ftr	253	56	78	142	- 33	258	58
1100 fch	253	54	79	143	- 34	258	55

Tableau n° IV.2 : Résultats issus des 1^{ers} et 2^{nds} passages en DSC sur les fils provenant des tissus PET

Le point de fusion évolue peut entre le 1^{er} et 2nd passages des fils de 280 dTex. Par contre une amélioration de l'organisation cristalline est à noter avec les fils de 1100 dTex puisque la T_{f1} de 253 °C atteint au second passage 258 °C. La T_{g2} se situe

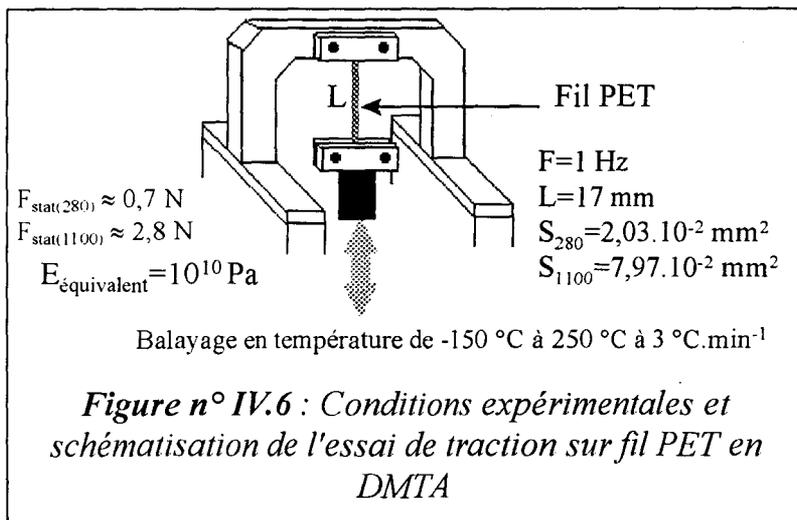
aux alentours des 80 °C et la température de cristallisation (T_{cr2}) vers 140 °C. Soulignons la valeur particulièrement élevée de l'enthalpie de fusion ΔH_f du fil de chaîne de 280 dTex (280 ch) et une diminution notable au second passage. Elle est peu évolutive sur les autres fils (voire plus importante au second passage). Cela traduit une taille supérieure des domaines cristallins inhérente à la trempe et au traitement thermique infligé lors du test de DSC. La vitesse de montée en température est alors programmée à 10 °C.min⁻¹. La forte enthalpie de fusion du fil de chaîne de 280 dTex peut être liée à la tension et à l'orientation des chaînes imposées lors de l'opération d'ourdissage ou de prétraitement subi par le fil. N'ayant aucune indication à ce sujet, nous resterons très succincts quant à l'interprétation de ces analyses.

IV-2.2 Evaluation du module sur fils et tissus PET

Nous aurons recours à trois méthodes d'évaluation du module. La première consistera à étudier le comportement du fil en analyse thermomécanique dynamique. La deuxième évaluera les propriétés mécaniques en statique à la fois du fil et du tissu par des essais classiques de traction en mode uniaxial. Enfin une troisième approche plus originale nous permettra d'accéder à la valeur du module sonique : elle se fera par le calcul de la vitesse de propagation d'ondes acoustiques au travers du fil.

IV-2.2.1 Résultats des analyses thermomécaniques dynamiques

L'appareil utilisé est similaire à celui décrit dans le paragraphe II-3.3. Le mode de sollicitation flexion est toutefois remplacé par celui de traction plus adapté à la nature de nos échantillons. Les conditions d'essai ainsi qu'une schématisation du dispositif expérimental sont indiquées sur la *Figure n° IV.6*.



Le fil est soumis à une force dont la composante statique est imposée en fonction du module E' approximatif de l'échantillon. Sa valeur est corrigée selon les dimensions de l'échantillon. La composante dynamique est donnée par la variation sinusoïdale dans le temps du déplacement entre mors avec une amplitude fixée à 64 μm . Ce dernier est ajusté

en permanence au cours de l'expérience pour assurer la valeur de la composante statique. L'appareil enregistre l'écartement entre mors par rapport au zéro effectué après le positionnement du fil et avant le lancement de l'essai. Logiquement nous

constatons une augmentation de l'allongement du fil à l'approche de la fusion du PET due à sa perte en résistance.

La *Figure n° IV.7* retrace les courbes obtenues relatives à $\text{Log } E'$, $\tan \delta$ et au déplacement entre mors pour le fil de trame de 280 dTex extrait du tissu. Elles sont comparables pour l'ensemble des fils. Nous observons deux transitions : l'une principale, ou transition β se manifeste par un maximum de $\tan \delta$ situé vers 140 °C accompagné d'une chute du module de conservation E' . Elle correspond à la transition vitreuse du PET détectée vers 80 °C. L'écart de 60 °C s'explique là encore par la nature dynamique du test. L'autre transition correspond à relaxation γ : elle se trouve à basse température et est ordinairement désignée comme la transition sous vitreuse du PET. Le passage par le maximum de $\tan \delta$ et la chute de $\text{Log } E'$ sont alors plus étalés sur l'échelle des températures et en conséquence moins marqués. Cette transition γ peut-être décomposée en deux processus élémentaires : NEMOZ [IV.4] explique en effet qu'elle est le résultat combiné de deux relaxations, l'une attribuée à la partie amorphe γ_a et l'autre à la partie cristalline γ_c . Celles-ci présentent en effet des énergies d'activation très proches et des temps de relaxation similaires. La relaxation γ_c est imputée aux vibrations des CH_2 en conformation trans. Il semblerait que la conformation gauche (positive ou négative) de ces mêmes groupes soit à l'origine de γ_a . Celle-ci existe exclusivement dans la phase amorphe.

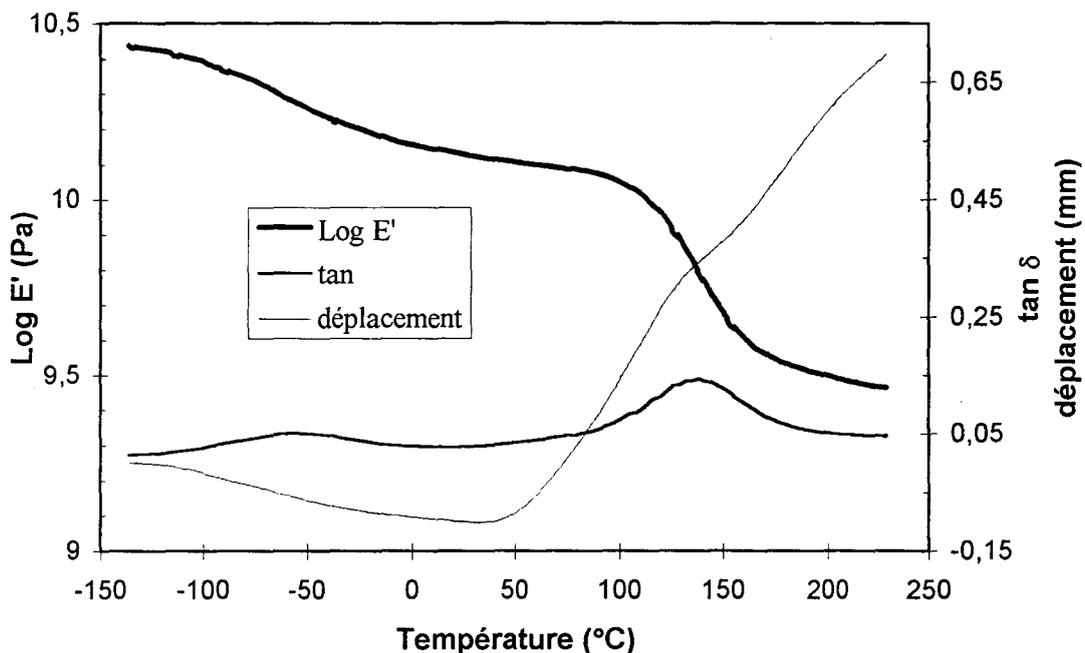


Figure n° IV.7 : Variations de $\text{Log } E'$, $\tan \delta$ et de l'allongement (mm) d'un fil de trame de 280 dTex

Le *Tableau n° IV.3* résume les renseignements utiles tirés des courbes obtenues en DMTA pour les 4 fils. La relaxation γ se situe à plus basse température pour les fils chaîne et trame de 1100 dTex. La même tendance est constatée pour la transition vitreuse ; elle confirme les résultats de l'analyse calorimétrique différentielle sans toutefois respecter fidèlement les écarts entre les diverses T_g .

Nous avons mentionné les valeurs du module E' à l'ambiante dans l'idée de les comparer ultérieurement à celles mesurées en mode statique. Nous pouvons, dans le cas présent remarquer une valeur intermédiaire et analogue pour le fil de 1100 dTex, alors que le fil de chaîne et de trame de 280 dTex présentent respectivement les plus faible et plus fort modules de conservation à l'ambiante ($E'_{ch} = 9$ GPa et $E'_{tr} = 14$ GPa). On observe par ailleurs pour ce fil de trame une chute du module E' au passage de la transition vitreuse de moins grande amplitude ($\Delta \text{Log } E' = 0,6$) par rapport aux autres fils.

Fils	Relaxation γ	Relaxation β (Transition vitreuse)		A l'ambiante
	$\tan \delta_{\max}$ position ($^{\circ}\text{C}$)	$\tan \delta_{\max}$ position ($^{\circ}\text{C}$)	$\Delta \text{Log } E'$	E' GPa
280 ftr	- 53	137	0,6	14
280 fch	- 57	140	0,9	9
1100 ftr	- 60	132	1	11
1100 fch	- 60	133	1,1	11

Tableau n° IV.3 : Récapitulatif des résultats obtenus en DMTA sur les fils extraits des tissus PET fin et épais (1100 et 280 dTex)

La réalisation de tests thermomécaniques dynamiques s'avère sans grand succès sur les tissus non enduits. La difficulté consiste tout d'abord à évaluer une force statique adéquate. L'instabilité dimensionnelle de l'échantillon occasionne des fluctuations importantes des mesures et une évolution irrégulière du module E' , sans compter la non reproductibilité des essais. Ces perturbations sont dues en grande partie aux mouvements entre fils de chaîne et de trame, ces derniers n'étant pas maintenus lorsqu'on choisit une sollicitation sens chaîne. Nous n'avons donc pas jugé intéressant d'exposer ces résultats.

IV-2.2.2 Résultats des tests mécaniques statiques

La machine ZWICK, utilisée pour les essais de traction sur nos éprouvettes PU n'a pas donné satisfaction au niveau des tests de résistance mécanique sur fils et tissus PET. Nous avons effectivement rencontré des problèmes de glissement entre les mâchoires destinées aux essais sur tissus. Nous nous sommes alors rabattus sur une machine de type AUTOTRAC de chez ADAMEL LHOMARGY (modèle 2/M). Les mors sont effectivement mieux adaptés. Leur face interne métallique finement rainurée s'est révélée plus efficace que la face caoutchoutique à vagues des mâchoires Zwick. Elles sont de la même façon dotées d'un système de serrage à pression constante. Néanmoins nous avons dû protéger le tissu avec une étoffe plus résistante à la déchirure au niveau des bords tranchants des deux mâchoires. Les mors conçus pour les essais sur fils sont également en métal dur avec toutefois des faces de serrage plates. Par ailleurs l'effort de traction sur le fil n'est pas appliqué directement entre les mâchoires, mais entre deux poulies intermédiaires. Celles-ci limitent l'effet de

cisaillement aux points d'attache du fil. La distance d'épreuve est prise entre leur centre respectif.

En ce qui concernent les conditions opératoires, nous nous sommes basés sur les normes AFNOR applicables aux essais sur fils texturés [IV.5] et sur tissus [IV.6]. Quelques modifications ont été apportées. Par souci de cohérence avec les essais de traction sur tissus enduits, on a notamment ramené la largeur d'épreuve des bandelettes de tissu à 20 mm. Notons que cette distance est obtenue après effilochage d'une bande de 30 mm de façon à avoir une frange de 5 mm de chaque côté. Les fils sont extraits du tissu en les dégageant soigneusement à l'aide d'une aiguille pour ne pas modifier leurs caractéristiques. Les fils de chaîne sont prélevés au moins à 10 cm du bord pour s'affranchir des sollicitations subies par les fils en lisière du tissu. La *Figure n° IV.8* clarifie le choix des conditions expérimentales.

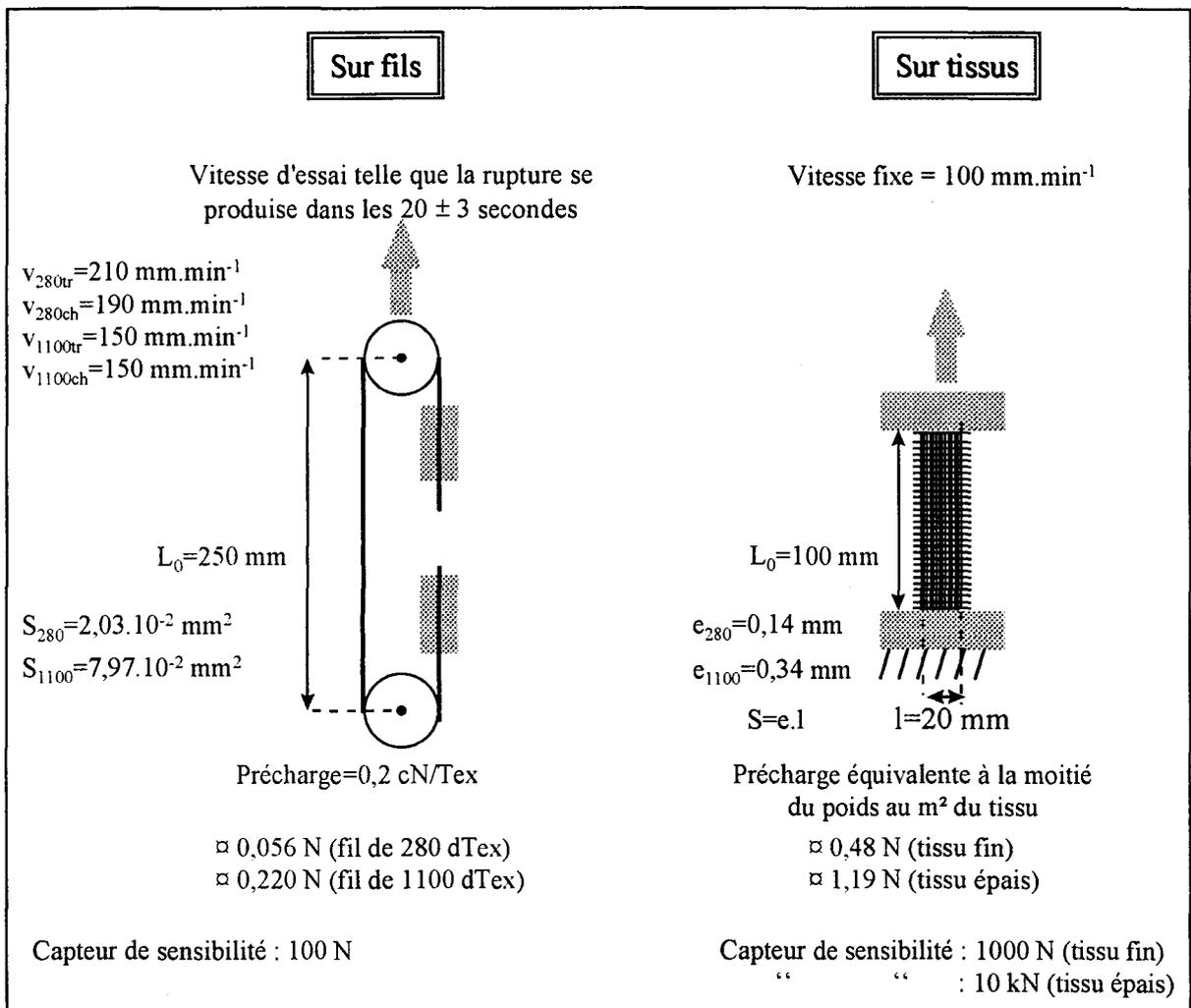


Figure n° IV.8 : Conditions expérimentales des essais de traction en statique sur fils et tissus PET.

Précisons que nous n'imposons aucune précharge automatique et que le positionnement des échantillons est réalisé de sorte à ne lui appliquer aucune tension. On garantit ainsi le zéro de force. On enregistre toutes les données des essais. Par contre les courbes $\sigma=f(\varepsilon)$ seront tracées avec un point d'origine de coordonnées $(0 ; \sigma_{\text{précharge}})$. Cela signifie que la précharge est représentée mais que l'allongement est

alors considéré comme nul. Ainsi le déplacement de la traverse correspondant au placement de l'échantillon n'est pas compté dans l'allongement effectif du fil ou de la bandelette de tissu.

Sur les fils PET, nous avons réduit la précharge d'un facteur 10 par rapport à celle préconisée par la norme et applicable aux fils texturés. Elle fut effectivement jugée trop importante, pour un prétraitement subi par les fils demeurant par ailleurs incertain.

Remarques :

↳ Nous donnerons les résultats sur une moyenne de 5 essais. En réalité un plus grand nombre de tests a été effectué. Nous avons sélectionné les plus représentatifs, à savoir ceux pour lesquels la rupture fut constatée à plusieurs centimètres des points d'attache.

↳ Les fils du tissu sont considérés jointifs ; la section des éprouvettes soumises à l'effort de traction est par conséquent identifiée au produit de la largeur effective (l) par l'épaisseur (e) des bandelettes. La largeur est mesurée entre le premier et le dernier fil de chaîne. Pour obtenir 2 cm, on tient compte de la réduction R dans le sens chaîne, R étant le nombre de fils sur 1 cm de tissu. Il suffit dans la pratique d'effiloche les bandes découpées de façon à comptabiliser $2R$ fils de chaîne.

↳ Les essais de traction sur tissus ont été réalisés uniquement dans le sens chaîne.

↳ Les tests sont considérés comme terminés lorsque la contrainte atteint sa valeur maximale. On assimile en fait σ_R à σ_{max} et ϵ_R est obtenu par prolongement de la courbe sur l'axe des abscisses. On élimine ainsi la partie retraçant la chute irrégulière de σ en fonction de ϵ . Celle-ci est propre aux essais sur tissus et est liée aux points d'accrochage entre la chaîne et la trame : ces derniers retardent la casse définitive des bandelettes de tissu.

Fils (f) Tissus (t)	E_0 (GPa)	E_1 (GPa)	E_2 (GPa)	σ_R (MPa)	ϵ_R (%)
280 ftr	$3,95 \pm 0,13$	$1,96 \pm 0,04$	$4,50 \pm 0,11$	709 ± 30	$27,0 \pm 0,8$
280 fch	$7,71 \pm 0,24$	$2,01 \pm 0,06$	$3,94 \pm 0,06$	768 ± 34	$24,9 \pm 1,4$
1100 ftr	$6,95 \pm 0,13$	$2,11 \pm 0,03$	$4,28 \pm 0,09$	649 ± 23	$19,8 \pm 0,5$
1100 fch	$6,84 \pm 0,27$	$2,14 \pm 0,08$	$4,36 \pm 0,07$	625 ± 29	$19,2 \pm 0,6$
280 tch	$1,63 \pm 0,02$	$0,63 \pm 0,00$	$1,10 \pm 0,01$	206 ± 5	$23,6 \pm 0,7$
1100 tch	$1,40 \pm 0,01$	$0,59 \pm 0,01$	$1,28 \pm 0,03$	233 ± 2	$25,5 \pm 0,2$

Tableau n° IV.4 : Résultats obtenus en traction uniaxiale sur les 2 tissus dans le sens chaîne et sur leurs fils de chaîne et trame respectifs

L'ensemble des résultats apparaît dans le tableau ci-dessus. Le profil des courbes "Contrainte-Allongement" est représenté sur la *Figure n° IV.9*.

Les portions précédant la partie élastique s'expliquent par les notions d'embuage et de retrait [IV.7]. Ces deux termes désignent respectivement la perte en longueur des fils de chaîne et de trame sous l'effet de leurs entrelacements et de leurs ondulations suite au tissage. Leurs valeurs peuvent être obtenues par simple lecture de

l'allongement à l'intersection de l'axe des abscisses et de la droite issue de la zone élastique linéaire. Il conviendrait de les vérifier par une méthode de détermination usuelle, telle celle incluant l'utilisation d'un maillemètre. Cela n'entre plus réellement dans le cadre de notre étude. Notons toutefois que l'embuvage est très faible sur le fil de chaîne de 280 dTex : il se chiffre à 0,25 %. Il est plus élevé pour le fil de 1100 dTex, dont la valeur (0,9 %) rejoint celle du retrait relatif à la perte en longueur du fil de trame (0,7 %). Le retrait du fil de trame de 280 dTex se distingue des autres par sa valeur très importante de 2,2 %. On confirme la texture différente des fils de chaîne et trame du tissu fin, alors que les fils de 1100 dTex se comportent de façon similaire et comparable au fil de chaîne de 280 dTex.

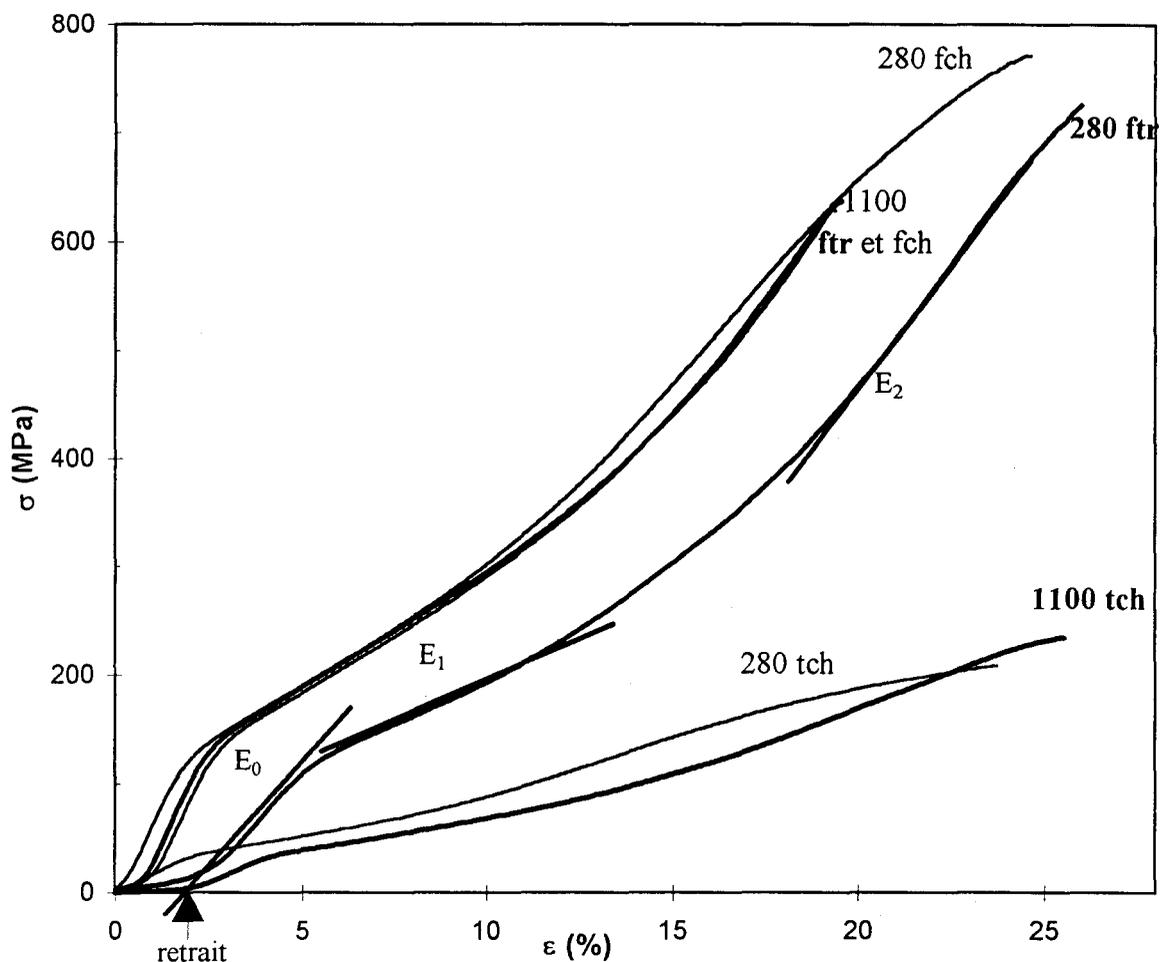


Figure n° IV.9 : Courbes obtenues en traction uniaxiale sur fils extraits des tissus en chaîne et trame et sur tissus PET dans le sens chaîne

Les modules obtenus en mode statique (E_0) et en mode dynamique (E' à 20 °C) ne sont absolument pas comparables. L'ordre relatif est inversé pour les fils de 280 dTex. Le fil de trame présente cette fois une moindre rigidité par rapport au fil de chaîne. La valeur de E_0 double quasiment entre les deux. Nous conservons une valeur intermédiaire pour les fils de 1100 dTex. Par contre les ordres de grandeur ne sont absolument pas respectés : nous enregistrons ici des modules inférieurs à 8 GPa, alors qu'en DMTA ils atteignaient jusqu'à 14 GPa. Nous avons envisagé l'éventualité de nous trouver sur le pied des courbes liés à l'embuvage et au retrait lors des tests en

DMTA. Nous vérifions au contraire que la force statique alors appliquée permettait de travailler dans le domaine élastique des fils. L'écart entre les résultats se justifie davantage par la nature différente des tests plutôt que par le choix des conditions opératoires.

Nous prouvons en outre, par ces essais de traction en mode statique, la plus grande élasticité du fil de trame de 280 dTex. Cela nous conforte dans l'idée que les autres fils ont subi un traitement leur conférant une plus grande rigidité. Ils sont ainsi moins sensibles aux phénomènes de retrait et d'embuvage. Le pied des courbes obtenues avec les tissus est nettement plus étalé qu'avec les fils. Le module E_0 est quant à lui déquintuplé du fil au tissu. Cela s'explique en partie par une surestimation de la section réelle de sollicitation du tissu : il est difficile de la déterminer avec exactitude. Nous l'avons choisie égale au produit de e par l pour faciliter la comparaison avec les tissus enduits.

Le tissu "1100 dTex" est légèrement plus élastique (E_0 plus faible) que le tissu "280 dTex" ; ce résultat s'accorde avec les valeurs E_0 obtenues sur les fils de chaîne correspondant au sens de sollicitation. Par contre nous sommes surpris de constater un ϵ_R supérieur dans le cas du tissu épais, car le fil chaîne de 280 dTex s'allonge davantage à la rupture par rapport à celui de 1100 dTex. Le tissage joue donc un rôle non négligeable sur le comportement des tissus en traction, et il n'y a pas toujours de corrélation entre le comportement mécanique du fil et celui du tissu.

Le module E_1 calculé sur la zone de stabilisation de σ en fonction de ϵ , est 3 à 4 fois plus élevé pour les fils. Il est incontestable que l'entrelacement entre la chaîne et la trame du tissu induit un comportement différent, même si l'allure des courbes est conservée. Nous pouvons émettre l'hypothèse que l'effort requis pour aligner les chaînes macromoléculaires est réduit dans le cas du tissu : il n'est pas exclu que celles-ci soient partiellement bloquées par les fils de trame disposés perpendiculairement au sens d'étirage.

L'importance de la cristallisation induite sous contrainte est proportionnelle à la valeur du module E_2 . Or nous constatons un module E_2 environ 4 fois plus élevé pour le fil de chaîne par rapport au tissu. Cette tendance conforte notre opinion sur les conséquences du tissage au niveau de l'orientation des chaînes soumises à l'effort de traction. N'insistons donc pas davantage sur ce point. Par contre il est à noter la valeur sensiblement plus faible pour le fil de chaîne de 280 dTex. Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu en DSC, à savoir sa plus grande enthalpie de fusion comparativement aux autres fils. Cela suppose aussi pour ce fil une moins grande aptitude à cristalliser.

En terme d'allongement à la rupture, les valeurs sont comprises entre 19 et 27 %. Le fil de faible titrage extrait du tissu s'avère plus élastique que le fil de titrage élevé. Le fil de trame de 280 dTex casse logiquement à plus fort étirage : nous avons évoqué la perte en élasticité des autres fils due à un éventuel traitement chimique (ensimage). L'allongement à la rupture des tissus tirés dans le sens chaîne est moins important que celui examiné sur les fils. Une explication possible émane de cette évolution : cela consisterait à dire que l'entrecroisement des fils de chaîne et de trame agit comme des noeuds de concentration de contrainte qui tendent à fragiliser la structure à fort allongement ; la casse surviendrait alors plus rapidement.

IV-2.2.3 Mesures du module sonique par propagation d'ondes acoustiques longitudinales

Nous ne décrivons que très sommairement la méthode d'évaluation du module dynamique par mesures de propagation d'ondes acoustiques au travers des fils extraits des tissus. Nous verrons en effet que les résultats n'apportent aucune information supplémentaire et sont même plus restrictifs que les essais effectués en traction uniaxiale ; nous les citons à titre indicatif.

Cette approche se base sur la propagation d'une onde acoustique longitudinale produite par un transducteur piézo-électrique (ou émetteur) en contact avec le fil et reçue au niveau du transducteur récepteur analogue au premier. La valeur du module dynamique plus communément appelé "module sonique" est donnée par la relation suivante :

$$E_{\text{sonique}} = \rho \cdot V^2 \quad (\text{IV.2})$$

- E : module dynamique ou sonique en N/m^2
- ρ : densité du PET en kg.m^{-3}
- V : vitesse de propagation de l'impulsion en m.s^{-1}

V est calculée à partir du temps de propagation entre l'émetteur et le récepteur. Il suffit de placer les deux transducteurs à différentes distances et de tracer la droite de régression linéaire $d=f(t)$ (Figure n° IV.10). On obtient V par lecture de la pente. Les coefficients de régression linéaire sont sur nos 4 fils supérieurs à 0,999 ; ils attestent la fiabilité du dispositif. Le choix du matériel et des paramètres de mesure ont été fixés à partir de la publication de NORTHOLT [IV.8]. Nous les avons améliorés au sein du laboratoire [IV.9]. On a notamment choisit d'envoyer un signal carré de période supérieure à 100 ms plutôt qu'un pulse de courte durée. On évite ainsi la superposition des déformations du signal récupéré en sortie dues dans un premier temps au front montant puis ascendant du signal envoyé à l'entrée. La charge appliquée pour tendre le fil est comprise entre 5 à 10 % de la force à la rupture.

Les signaux sont analysés par l'intermédiaire d'un oscilloscope numérique à

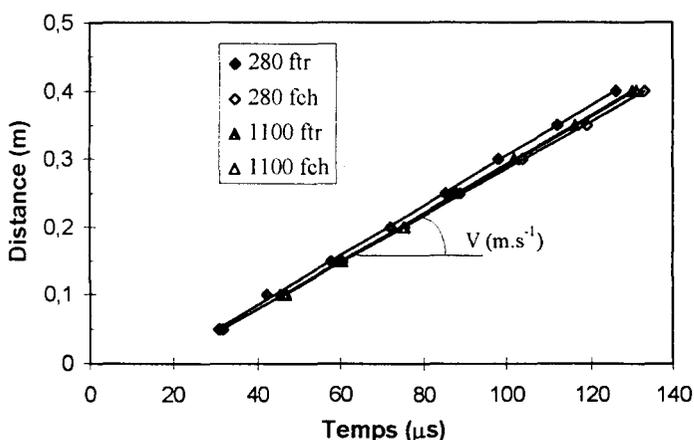


Figure n° IV.10 : Détermination de la vitesse de propagation d'ondes acoustiques longitudinales sur nos fils PET

mémoire TEKTRONIX TDS 210 relié à un PC. Le logiciel d'exploitation WAVESTAR proposé par TEKTRONIX permet d'analyser avec précision le décalage entre l'envoi et la réception du signal après propagation des ondes dans le fil PET.

Le fait que les droites ne passent pas par l'origine révèle que nous ne localisons pas la toute première déformation du signal. Cela nous importe peu puisque nous nous intéressons uniquement à la pente. Les perturbations occasionnées se

traduisent par la succession de crêtes dont l'amplitude augmente progressivement puis diminue avec l'atténuation du signal. L'essentiel est de toujours se baser sur la même crête. Précisons à ce sujet que l'allure de la déformation du signal n'est pas modifiée par la distance entre capteurs.

La vitesse mesurée varie peu selon la nature du fil. Nous enregistrons une vitesse moyenne de 3541 m.s^{-1} avec un écart type de $\pm 17 \text{ m.s}^{-1}$. Le calcul du logarithme du module sonique moyen conduit à une valeur de 10,2 et la différence est insignifiante selon le type de fil étudié. Cette valeur est cohérente par rapport à celles mesurées pour $\text{Log } E'$ en DMTA ($9 < \text{Log } E'_{(T=20 \text{ } ^\circ\text{C})} < 14$). Cependant elle est indépendante du titrage et de l'éventuel traitement chimique infligé au fil PET pour faciliter l'opération du tissage. Nous en déduisons que la mesure du module sonique n'amène ici aucun élément nouveau. Une telle approche est plus convaincante lorsque les matériaux ont subi des traitements d'origine mécanique. Elle peut notamment être utilisée comme méthode de contrôle non destructive sur des câbles Technora (polyaramide) : on les soumet alors à des tests de fatigue avec un nombre de cycles variables [IV.10].

IV-3 RESULTATS SUR L'ENDUCTION

IV-3.1 Aspect expérimental

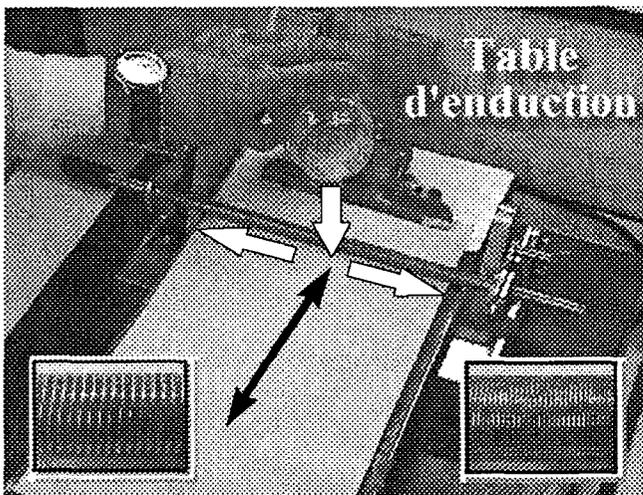


Figure n° IV.11 : Table d'enduction
K CONTROL COATER

Faute d'avoir pu disposer de la ligne d'enduction semi-industrielle de type WERNER MATHIS dans les temps impartis, nous avons utilisé une table d'enduction K CONTROL COATER de chez ERICHSEN (Figure n° IV.11). Il s'agit d'une version proche de l'enduction dite "à la racle", excepté que le support à enduire est fixe : c'est la tige fileté qui se déplace. Nous dressons une liste des principales techniques d'enduction et de contre-collage en Annexe n° 8. Selon le filetage, il est possible de faire varier le dépôt du mélange sur le tissu. Nous avons opté pour la tige

n° 4 ; 7 autres tiges sont disponibles. Elle correspond à un filetage intermédiaire et, pour un produit de type film humide, à un dépôt d'environ $36 \mu\text{m}$ d'épaisseur. L'épaisseur théorique peut varier de 4 à $100 \mu\text{m}$ selon le type de tige. En règle générale, plus le filetage est de gros calibre, plus la masse surfacique déposée augmente. La quantité de PU enduite dépend aussi de la pression exercée sur la tige. Elle est ajustée par 2 poids latéraux de façon à obtenir une pression homogène sur la largeur totale du tissu. On peut également régler la vitesse de déplacement de la tige.

La graduation numérotée de 0 à 10 permet d'atteindre des vitesses "à vide" comprises entre 0 et 10 m.min⁻¹. Il est évident qu'une viscosité élevée du produit d'enduction peut ralentir le déplacement de la tige. Par ailleurs plus la vitesse est importante, plus la régularité du dépôt laisse à désirer. Nous avons choisi une vitesse voisine de 3 m.min⁻¹. On démontre que l'élévation de la vitesse entraîne une augmentation de la quantité de produit enduit [IV.11].

Cette table d'enduction permet de recouvrir le tissu sur 19 x 23 cm². On découpe des pièces de dimensions 19 x 30 cm² dans le sens chaîne.

Les enductions sont réalisées à partir des prépolymères étudiés dans la partie II. Nous reprendrons par conséquent les mêmes annotations. Nous avons prévu des quantités de prépolymère suffisantes pour réaliser des enductions sur 2 à 3 tissus fins et épais. Le BD est ajouté en proportion stoechiométrique puis le mélange est amené à environ 40 °C pour abaisser sa viscosité. Il reste quelques minutes à température ambiante avant l'introduction des 0,2 % de catalyseur. Celui-ci permet de diminuer le temps de prise du mélange réactif. Par contre il faut procéder à l'enduction des tissus dans un court délai car la viscosité de la pâte évolue rapidement. Nous évacuons le surplus de produit emmené par la tige. Les échantillons enduits sont ensuite suspendus dans une étuve maintenue à 60 °C pendant 24 heures.

La viscosité du mélange est dépendante du type de formulation et des conditions expérimentales. Aussi peut elle varier dans de plus ou moins larges mesures. A vitesse, pression et filetage de tige constants, plus la viscosité est importante, plus la masse surfacique du PU enduit sur le tissu PET sera conséquente. Le dépôt est calculé sur les éprouvettes de traction, c'est à dire sur des bandelettes enduites de 20 mm de large et 200 mm de longueur. On réserve 50 mm de chaque côté pour fixer le tissu dans les mors. La longueur effective reste la même que dans IV-2.2.2 ($L_0=100$ mm). En moyenne nous déposons :

➤ $62 \pm 5 \text{ g.m}^{-2}$ sur le tissu "280 dtex"

➤ $82 \pm 13 \text{ g.m}^{-2}$ sur le tissu "1100 dtex"

La quantité de PU enduite sur le tissu épais est plus élevée. Cette constatation est à relier au titre plus important du fil le constituant : le tissage est moins serré et la pénétration du mélange plus importante du fait du plus grand nombre d'interstices du tissu.

IV-3.2 Tests réalisés

IV-3.2.1 Essais de résistance en traction uniaxiale

Les conditions opératoires sont identiques à celles mentionnées au paragraphe IV-2.2.2. Seule l'épaisseur (e) change du fait de la présence de l'enduction. On gagne 0,01 mm en épaisseur pour les deux types de tissu. L'imprécision de cette valeur est à souligner (cf. IV-2.1.1). A noter que la précharge, équivalente à la moitié de la masse surfacique du tissu, est ajustée selon son gain en poids.

Chaque pièce de tissu enduite est découpée en bandelettes de 20 mm de large en prenant soin de rester dans le droit fil. Nous soumettons au minimum 5 bandelettes au test de traction. Les essais à caractère douteux sont d'office éliminés.

Nous jugeons inutile de présenter le calcul des diverses caractéristiques issues des courbes $\sigma=f(\varepsilon)$: pour chaque type de tissu et de formulation et sur les 5 essais les plus représentatifs, nous n'avons en effet relevé aucune différence significative. Nous nous contentons d'effectuer la moyenne sur l'ensemble de ces résultats et de les comparer à ceux obtenus avec les tissus non enduits (*Tableau n° IV.5* et *Figure n° IV.12*).

Tissus enduits ou non	E_0 (GPa)	E_1 (GPa)	E_2 (GPa)	σ_R (MPa)	ε_R (%)
280 tch	$1,63 \pm 0,02$	$0,63 \pm 0,00$	$1,10 \pm 0,01$	206 ± 5	$23,6 \pm 0,7$
280 _{end} tch	$1,59 \pm 0,06$	$0,59 \pm 0,02$	$1,10 \pm 0,05$	173 ± 11	$19,5 \pm 1,8$
1100 tch	$1,40 \pm 0,01$	$0,59 \pm 0,01$	$1,28 \pm 0,03$	233 ± 2	$25,5 \pm 0,2$
1100 _{end} tch	$0,93 \pm 0,16$	$0,49 \pm 0,01$	$1,16 \pm 0,15$	199 ± 15	$25,1 \pm 3,2$

Tableau n° IV.5 : Résultats des essais de traction sur tissus enduits et non enduits

A l'examen des courbes nous constatons peu d'écart entre les essais sur tissus enduits et non enduits plus particulièrement pour le tissu fin. La lecture du *Tableau n° IV.5* nous confirme, vues les marges d'erreur indiquées, que l'enduction modifie peu les propriétés intrinsèques du tissu "280 dTex". On observe seulement un allongement et une résistance à la rupture plus faibles.

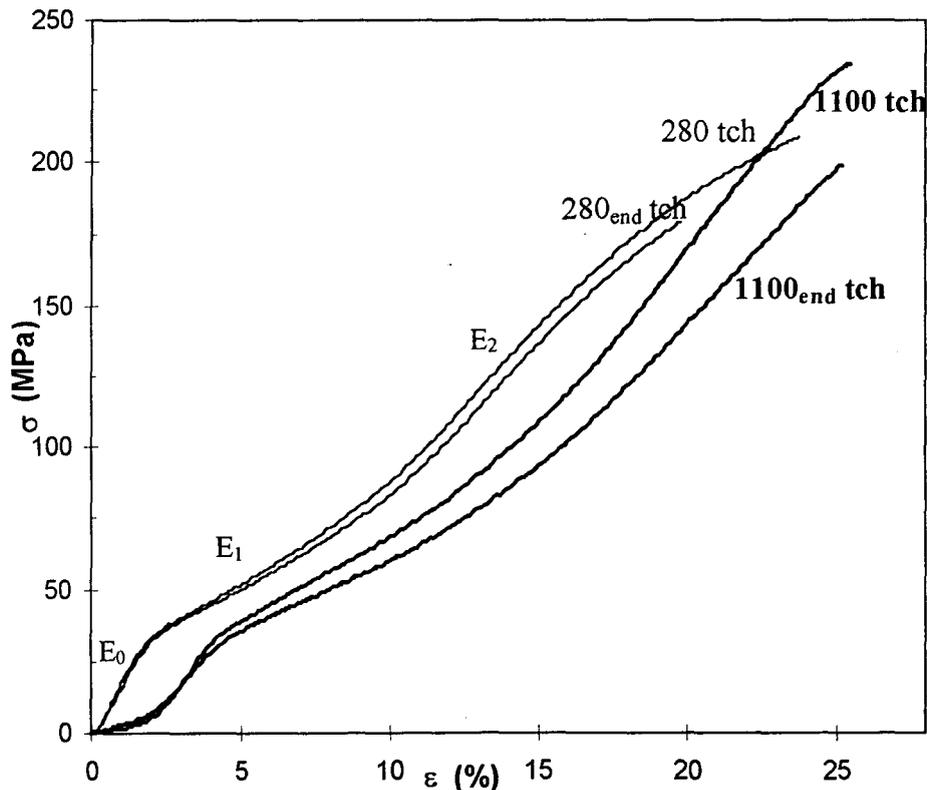


Figure n° IV.12 : Comparaison des essais de résistance en traction uniaxiale entre tissus enduits et non enduits (Courbes $\sigma=f(\varepsilon)$ les plus représentatives)

A noter que dans le cas des tissus enduits, la rupture est nette et brutale, alors que sans enduction la courbe $\sigma=f(\epsilon)$ s'incurve vers les concavités négatives : la casse est plus progressive. Cela prouve une bonne compatibilité entre le tissu PET et le mélange PU. Il est probable qu'il existe un ancrage d'origine chimique. Les NCO libres du prépolymère ont effectivement la possibilité de réagir avec l'hydrogène mobile des groupements OH en bout de chaîne des macromolécules de PET.

En ce qui concerne le tissu épais, les différences entre tissu vierge et tissu enduit sont plus visibles. Le module à l'origine chute de façon significative (d'au moins 0,2 GPa). En parallèle l'allongement à la rupture ϵ_R peut dans certains cas augmenter. Ceci ne se vérifie pas avec l'exemple repris sur la *Figure n° IV.12* ; il suffit pour s'en convaincre de se rapporter à la valeur élevée de l'écart type de $\pm 3,2$ %. La dispersion des valeurs est indépendante de la formulation et ne traduit absolument pas la non reproductibilité. L'enduction semble donc conférer une certaine élasticité au tissu "1100 dTex". Cela s'explique par un dépôt de PU supérieur et surtout par ses interstices de plus grande taille dues au tissage plus "lâche" comparativement au tissu "280 dTex" : cela induit alors une pénétration plus importante de l'enduction. On retrouve les bonnes propriétés des PU, à savoir leur très grande souplesse. La synergie du système n'est toutefois pas flagrante à l'issue de ces tests de traction.

IV-3.2.2 Mesures thermomécaniques dynamiques (DMTA)

Par manque de temps, nous avons restreint cette étude aux tissus "280 dtex". Les conditions opératoires sont analogues à celles exposées au paragraphe IV-2.2.1. On prélève dans le sens chaîne des éprouvettes d'une largeur de 2,222 mm équivalente à 4 fils (Réduction=18 fils.cm⁻¹). On s'efforce de les découper dans le droit fil. Il convient également d'ajuster la force statique, la section d'épreuve étant le produit de e par l , soit $0,15 \times 2,222 \text{ mm}^2$: on a $F_{\text{stat}} \approx 1,8 \text{ N}$ avec $E_{\text{équivalent}} = 10^{9,2} \text{ Pa}$.

Les résultats sont présentés dans le *Tableau n° IV.6*. Ils s'appuient sur les courbes reproduites sur les *Figures n° IV.13 et IV.14* : la première fait référence aux tissus enduits avec PU seul, la deuxième figure se rapporte aux enductions réalisées avec PU comprenant 2 % de O- ou C-PDMS. A noter que le C-PDMS n'a jusqu'à maintenant fait l'objet d'aucune étude dans ce rapport. Il nous a été fourni plus tardivement par Goldschmidt France S.A., nous garantissant son excellente application en enduction textile.

Nous assimilons la transition 1, c'est à dire celle située à basse température au passage de la transition vitreuse de la phase souple du PU. La transition 2 correspond quant à elle à la T_g du PET. Toutes deux peuvent être influencées par la structure du composite souple formé du tissu PET et de l'enduction PU. Le comportement de l'un des constituants peut interférer sur le comportement de l'autre.

La relaxation γ propre au PET et située autour des -60 °C est perceptible uniquement sur les tissus enduits à partir du POTM 1000. Pour les formulations d'enduction préparées à partir du POTM 2000, elle est assurément dissimulée par le maximum de $\tan \delta_1$ caractéristique de la $T_g(\varphi_s)$ du PU. Avec le POTM 1000, celui-ci

apparaît à plus haute température du fait du meilleur mélange de phases entre (SS) et (SR). Nous confirmons l'obtention d'une plus grande ségrégation de phase par l'emploi d'un macrodiol à chaîne longue.

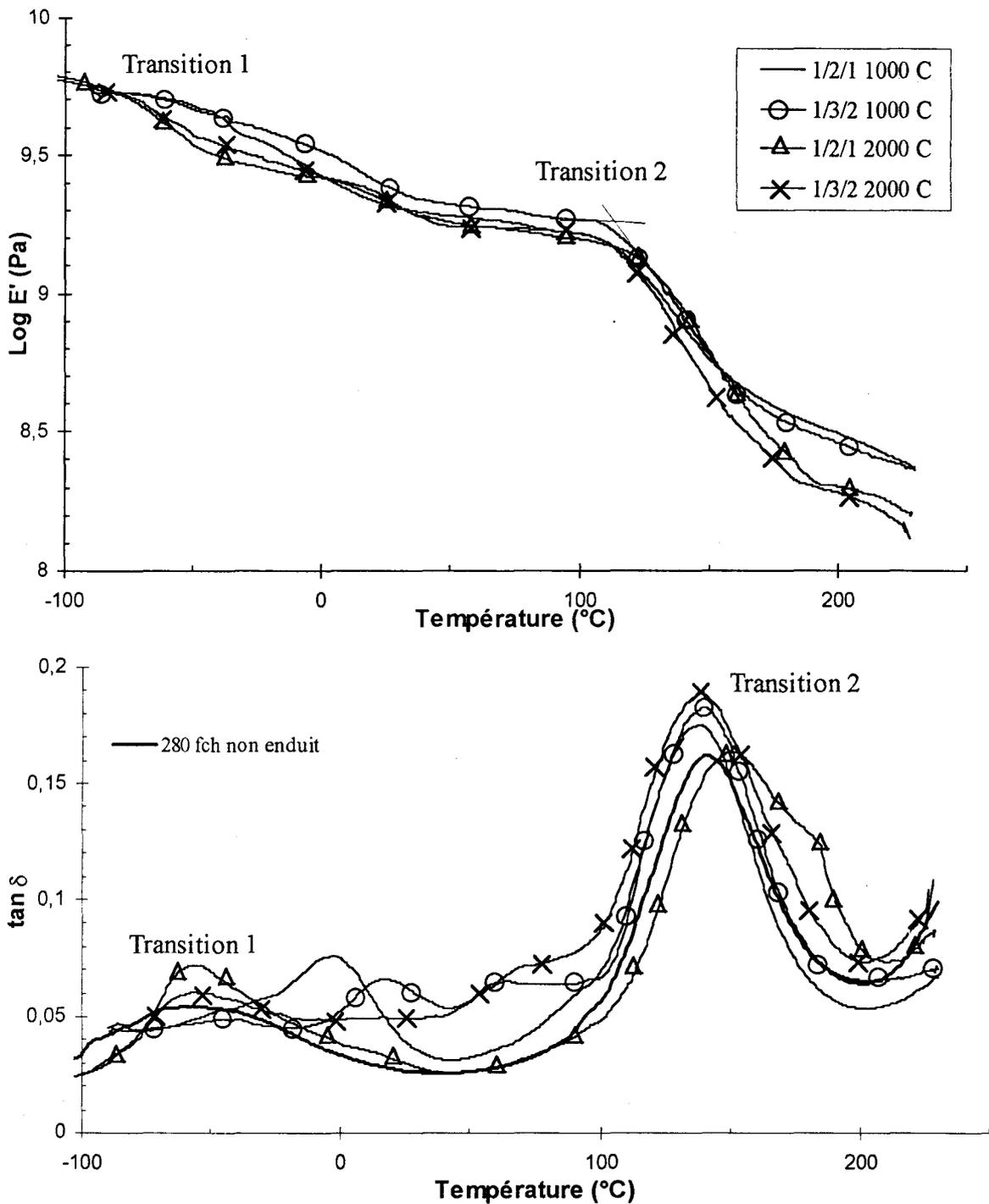


Figure n° IV.13 : Courbes obtenues en DMTA (mode traction) sur bandelettes de tissus constituées de 4 fils et enduites avec différentes formulations PU

Type d'enduction	Transition 1 ~ $T_g(\varphi_S)$ du PU			Transition 2 ~ T_g (PET)		
	$\tan \delta_{\max 1}$	Rappel $T_g(\varphi_S)$ PU seul		$\text{Log } E'_1$	$\tan \delta_{\max 2}$	$\text{Log } E'_2$
	Position (°C)	DMTA ($\tan \delta$) _{max} (°C)	DSC (°C)	Chute Position (°C)	Position (°C)	Chute Position (°C)
1/2/1 1000 C	-1,7	3	-58,5	-62	137	116
1/3/2 1000 C	18	35	-54	-56	139	113
1/2/1 2000 C	-56	-34	-74	-77	139	125
1/3/2 2000 C	-56	non observable	-74,5	-75	151	113
O-PDMS ① C	≈ 2	-	-	-48	140	inexploitable
O-PDMS ② C	≈ 2	-	-	-48	inexploitable	116
C-PDMS ② C *	-9 & 29	-	-	-64	132	116

Tableau n° IV.6 : Récapitulatif des résultats obtenus en DMTA sur tissus "280 dTex" après enduction avec différentes formulations PU (cf. Tableau n° II.5 p 106)

(* C-PDMS : $\overline{M}_n = 6600 \text{ g.mol}^{-1}$ formule (II-2.1.1) et caractérisation en Annexe n° 2)

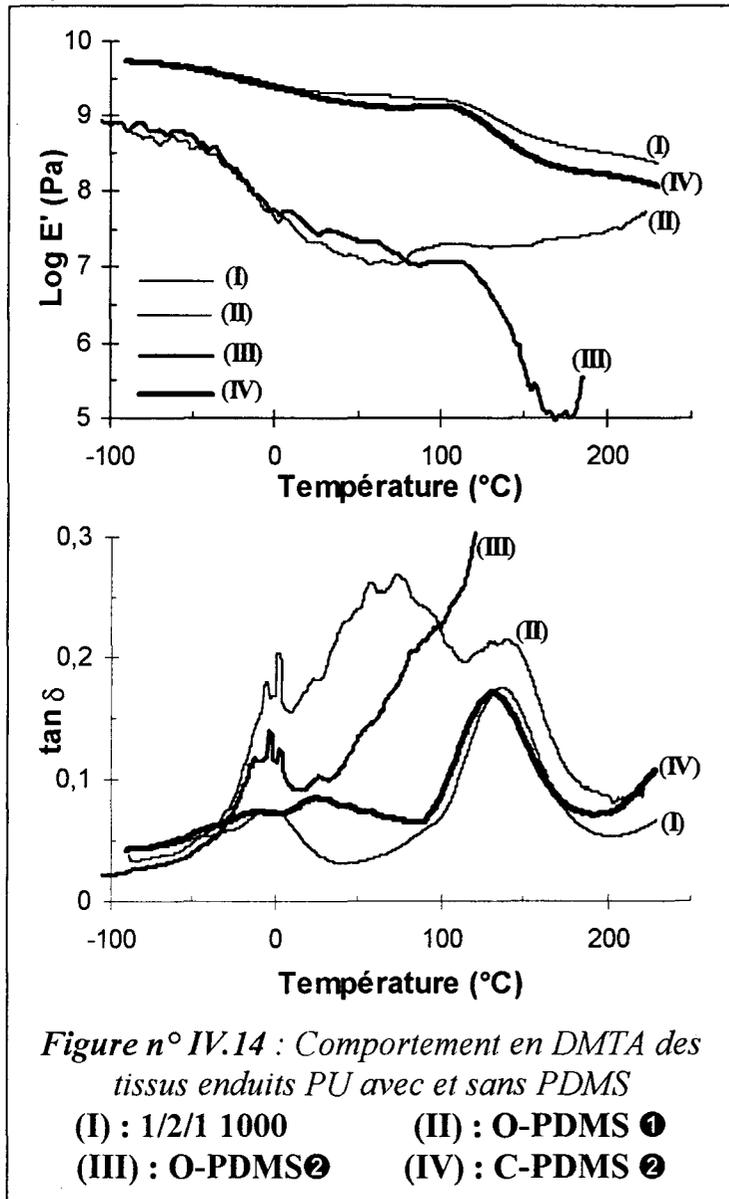
Pour mémoire nous indiquons dans le **Tableau n° IV.6**, les $T_g(\varphi_S)$ évaluées dans la partie II sur les PU seuls formulés avec 0,2 % de catalyseur par DSC et par DMTA en mode flexion. Nous constatons des valeurs différentes sur les maxima de $\tan \delta$. Toutefois l'ordre relatif est conservé. Les valeurs de $\tan \delta_{\max 1}$ sont identiques pour les tissus enduits avec les PU formulés à partir du POTM 2000. L'augmentation de la proportion en (SR) n'a pas d'influence sur la séparation de phase lors de l'utilisation du polyol à haut poids moléculaire. Ce n'est plus vrai avec le POTM 1000, où on remarque à l'inverse une augmentation de la $T_g(\varphi_S)$ par passage d'une enduction de type 1/2/1 1000 C à une enduction de type 1/3/2 1000 C. Ces résultats s'accordent avec ceux mentionnés dans la littérature. Nos propos étaient plus nuancés lors de l'interprétation des résultats obtenus sur les PU seuls en DMTA : les PU élaborés à base de POTM 2000 semblaient également sensibles à la variation du pourcentage en poids de (SR). A noter que la chute de $\text{Log } E'$ repérée par $\text{Log } E'_1$ coïncide quasiment avec le passage de la transition vitreuse observé par DSC.

L'amplitude du pic de $\tan \delta_1$ renseigne sur le pouvoir amortissant du PU donné par sa phase souple. Nous avons vu que plus les (SS) sont longues plus le pouvoir amortissant est élevé. Toutefois cette tendance est contrecarrée par la plus grande aptitude des (SS) à cristalliser avec l'augmentation de la \overline{M}_n du POTM. Ainsi nous constatons un pouvoir amortissant équivalent pour les enductions 1/2/1 2000 C et 1/2/1 1000 C. Il est légèrement moins important pour celles de type 1/3/2, la mobilité des chaînes souples étant réduite par la longueur plus importante des (SR) et l'amélioration du mélange de phases (cas du POTM 1000 essentiellement).

Nous observons vers 25 °C pour le tissu enduit avec le PU de type 1/2/1 2000 un faible épaulement de la courbe $\tan \delta_{\max 1}$ accompagné d'un léger dôme sur la courbe $\text{Log } E'$; cette observation est probablement à relier aux phases successives de cristallisation et de fusion de la phase souple comme nous l'avions déjà remarqué sur

les PU seuls. Cette tendance est facilitée par les longues chaînes du POTM 2000 et la forte proportion de (SS) de cette formulation (78 %).

Avant d'aborder la deuxième transition relative à la T_g du PET, prêtons attention à l'épaule du pic de $\tan \delta_{\max 2}$ situé vers 67 °C pour les enductions de type 1/3/2 1000 et 2000 C. Nous pouvons l'attribuer à la transition vitreuse de la phase rigide du PU. Les séquences sont suffisamment longues pour permettent l'observation du phénomène.



PDMS (Figure n° IV.14) : celles à base de 0-PDMS donnent des résultats catastrophiques en terme de module. Nous avons été contraints de réduire considérablement la force statique appliquée sur les échantillons lors du test de DMTA. L'allure des courbes et les conditions d'essais sont comparables à celles rencontrées avec les tissus non enduits. Nous ne les avons pas présentées du fait de la non reproductibilité des résultats et de l'irrégularité des courbes. Les pertes en résistance des matériaux PU dues à l'introduction du O-PDMS constatées lors des essais de traction dans la partie II (cf. II-5.4.3) se confirment. L'incorporation de motifs caprolactone de part et d'autre de la chaîne du polydiméthyl siloxane (cas du C-PDMS)

Les maxima $\tan \delta_{\max 2}$ se trouvent tous autour de 140 °C. La T_g du PET semble donc peu perturbée par la présence de l'enduction. Une exception est toutefois à souligner : il s'agit du tissu enduit avec le 1/2/1 2000 C pour lequel le maximum de $\tan \delta$ est détecté à 151 °C. Il est suivi d'un épaulement se manifestant vers 180 °C. L'origine de celui-ci est difficilement explicable. Cela peut toutefois traduire une bonne compatibilité entre l'enduction et le PET. En ce qui concerne la chute du module ($\text{Log } E'_2$), là encore l'enduction 1/2/1 2000 C se démarque logiquement des autres, elle se produit à une dizaine de degrés supérieurs.

Les modules E' sont plus stables en température avec les formulations à base de POTM 1000. La cohésion de l'enduction est favorisée par le bon mélange de phases.

Quelques mots sur les courbes obtenues avec les enductions contenant 2 % de

conduit à un comportement du composite souple nettement meilleur. Les groupements ester facilitent certainement sa compatibilité avec les groupements uréthane. N'ayant pas étudié le PU formulé avec ces 2 % de C-PDMS séparément, nous éviterons toute conclusion hâtive à son sujet. Aussi nous est-il délicat de donner une explication pour la décomposition à basse température de $\tan \delta$ en deux maxima l'un à -9°C de faible amplitude et un autre à 29°C . Le premier concerne vraisemblablement la T_g de la phase souple, la deuxième s'expliquerait plutôt par la fusion des (SS).

IV-3.2.3 Mesures d'angles de contact

Nous avons procédé à quelques mesures d'angles de contact sur tissus enduits à l'aide de l'appareil DIGIDROP (GBX). Une caméra est connectée à un PC pour permettre un traitement rapide et efficace de l'image. La technique utilisée est celle de la goutte posée (*Figure n° IV.15*). Le mode de dépose de la goutte de liquide est semi-automatique : le déplacement vertical du plateau sur lequel repose le tissu est commandé depuis l'ordinateur.



*Figure n° IV.15 : Goutte d'eau sur tissu enduit
1/2/1 1000 C*

Le but est d'évaluer les propriétés hydrophobes des formulations incorporant 2 % de PDMS. Pour cela, nous nous référons à la formulation "témoin" 1/2/1 1000 C, qui ne contient pas de PDMS mais des proportions similaires en POTM IPDI et BD. Nous nous limitons là encore au cas des tissus fins. L'imperméabilité à l'eau est mesurée par l'angle de contact entre le tissu enduit et une goutte d'eau distillée à 20°C ($\gamma_L \approx 72,4 \text{ mN.m}^{-1}$). La moyenne est effectuée sur 5

essais. La non mouillabilité du solide par le liquide suppose un angle au moins égal à 90° .

L'utilisation d'un deuxième liquide de type apolaire, l' α -bromonaphtalène permet de déterminer l'énergie de surface du solide (γ_s) ainsi que ses composantes dispersive (γ_s^d) et polaire (γ_s^p) [IV.12].

A la lecture du *Tableau n° IV.7*, nous confirmons l'amélioration du pouvoir hydrophobe des enductions incorporant du PDMS. Le meilleur résultat est obtenu pour la formulation O-PDMS ② C : l'angle avec l'eau gagne 17° par rapport à la formulation de base, où θ atteint tout juste 90° . Par contre l'ajout de silicone fait chuter de façon significative la valeur de l'énergie de surface. Nous rappelons que celle-ci est directement proportionnelle à la cohésion du matériau. Cela explique les propriétés thermomécaniques désastreuses avec l'enduction O-PDMS ② C (module E' extrêmement faible).

Tissus "280" enduits	θ avec H ₂ O	θ avec α -bromo...	γ_s^p mN.m ⁻¹	γ_s^d mN.m ⁻¹	γ_s mN.m ⁻¹
1/2/1 1000 C	89,0 ± 2,0 °	40,6 ± 1,0 °	1,8	34,3	36,1
O-PDMS ① C	96,8 ± 2,5 °	56,1 ± 2,1°	1,2	26,8	28,0
O-PDMS ② C	106,9 ± 1,3 °	60,5 ± 1,1 °	0,1	24,7	24,8
C-PDMS ② C	100,8 ± 1,7 °	50,6 ± 0,5 °	0,3	29,6	29,9

Tableau n° IV.7 : Résultats sur les angles de contact et calculs d'énergie de surface (γ_s) des tissus enduits avec ou sans PDMS

Le tissu enduit O-PDMS ① a une énergie de surface plus élevée et donc un meilleur comportement en DMTA ; en revanche l'hydrophobie de l'enduction est moins bonne. Nous avons évoqué, dans la partie II, la possibilité de trouver les molécules de PDMS mieux incorporées au sein des chaînes PU en l'introduisant à la première étape de synthèse. Le PDMS serait dans ce cas davantage "prisonnier" et moins présent en surface du matériau, d'où un angle avec l'eau inférieur. L'enduction C-PDMS ② C offre le meilleur compromis entre un angle θ avec l'eau convenable et une diminution de l'énergie cohésive limitée. La courbe obtenue en DMTA reste d'ailleurs relativement proche de celle obtenue pour le composite souple élaboré à partir de l'enduction de base (1/2/1 1000 C). L'incorporation de groupements ester sur les chaînes PDMS tend probablement à améliorer sa compatibilité chimique avec le PU mais également avec le tissu PET par la création de liaisons hydrogène.

IV-4 UTILISATION DES PU EN CONTRE-COLLAGE

Le contre-collage [IV.13] désigne l'opération d'assemblage de deux supports textiles, le but ultime étant de créer un tissu technique plus performant. Les applications d'un tel procédé ont rapidement séduit les entreprises, si bien qu'il connaît actuellement un véritable essor. L'un des atouts majeurs du contre-collage est le faible poids déposé au mètre carré. Parmi ses utilisations possibles, citons le remplacement de coutures ; celles-ci fragilisent les vêtements notamment par l'usure due au frottement des fils. Une colle élaborée à partir d'un matériau adapté, à la fois résistant et suffisamment souple pourrait pallier à ce genre de problèmes. Les PU réunissent toutes les qualités pour parvenir à un tel résultat.

Ce dernier chapitre a pour objectif de déterminer les paramètres essentiels pour une mise en œuvre aisée des adhésifs PU. Plusieurs colles PU seront testées, aussi nous éloignerons nous des formulations exposées jusqu'à maintenant. Leur efficacité sera évaluée par des essais de pelage.

IV-4.1 Généralités

IV-4.1.1 Définitions et principes sur l'adhésion

Les adhésifs se caractérisent par deux éléments essentiels, l'adhérence et la cohésion [IV.14-15]. La première détermine l'aptitude de la colle à s'accrocher au substrat à assembler par divers phénomènes physico-chimiques. La seconde est propre aux forces intermoléculaires de l'adhésif. Il y a dualité entre l'adhésion et la cohésion : celle-ci oppose la chimie de surface à la mécanique de rupture de l'élastomère [IV.16]. La résistance globale dépendra de la nature du substrat de l'adhésif et de la qualité de l'interface. Elle sera déterminée par la valeur la plus faible de ces 3 facteurs. On rencontre ainsi deux types de rupture :

- ⇒ **rupture adhésive** : elle a lieu à l'interface adhésif/substrat
- ⇒ **rupture cohésive** : elle laisse une couche d'adhésif sur les deux surfaces de substrat

Lorsqu'elles interviennent successivement, on parle de rupture combinée ou oscillante [IV.17]. Un adhésif fortement réticulé conduira dans la majorité des cas à une rupture adhésive.

Les adhésifs peuvent être classés en 2 catégories [IV.18] :

- ⇒ **AMOP** ou adhésifs à mise en œuvre physique

Ils correspondent aux adhésifs pour lesquels le polymère préexiste et doit être amené sous une forme fluide. Ils sont soit solubles dans divers solvants ou susceptibles de fondre à des températures plus ou moins élevées. On parle alors d'adhésifs thermofusibles ou "Hot Melts". Ce sont des polymères linéaires ; ils donnent rarement des matériaux fortement adhésifs. Attention à ne pas les confondre avec les "Hot Melts" irréversibles [IV.19]. Ces derniers possèdent des groupes fonctionnels réactifs capables de réagir avec l'humidité de l'air ambiant. Ils appartiennent à la deuxième catégorie d'adhésifs.

- ⇒ **AMOC** ou adhésifs à mise en œuvre chimique

Ce sont des adhésifs pour lesquels le polymère est formé à l'issue d'un processus réactionnel simultané à l'opération de collage. Ceux-ci autorisent la réalisation de réseaux tridimensionnels qui sont généralement fortement cohésifs et capables de supporter de fortes contraintes mécaniques.

L'adhésion repose sur des mécanismes chimiques et mécaniques. Elle fait notamment intervenir des notions de mouillabilité : une bonne adhésion sous-entend un contact parfait et continu entre l'adhésif et le substrat équivalent dans notre cas à une mouillabilité suffisante du tissu par l'enduction. Concrètement cela se traduit par un étalement optimum de la colle, c'est à dire par un faible angle de contact ($\theta < 90^\circ$).

En termes d'énergies de surface DYCKERHOFF [IV.20] prétend à plus ou moins juste titre que :

⇒ la force de joint optimale est obtenue pour un système dans lequel les énergies de surface du substrat et de l'adhésif sont égales.

⇒ l'égalité étant rarement satisfaite, il est alors préférable que l'énergie de surface du solide soit supérieure à celle du liquide.

Cette dernière condition est nécessaire mais non suffisante. Dans le cas des tissus, le matériau est fibreux et renferme de nombreuses aspérités. La rugosité a pour effet d'augmenter la surface de contact et donc l'adhésion entre l'enduction et le tissu, dans la mesure où le mouillage est bon. Toutefois il ne faut pas que la rugosité soit trop importante, sinon l'adhésif ne pénètre plus dans les interstices de la surface du solide (*Figure n° IV.16*).



Figure n° IV.16 : Effet des aspérités du substrat sur l'imprégnation de l'enduction

Nous sommes amenés à décrire différents **types d'adhésion** :

□ Adhésion mécanique

Elle correspond à une bonne imprégnation du polymère dans l'espace inter-fils et inter-fibres. Cela s'effectue par capillarité. Au cours du durcissement, l'adhésif engendre un phénomène de fixation mécanique dans les pores et les irrégularités de la surface du substrat. Cependant pour que cette théorie soit valable, l'adhésif doit déplacer l'air présent dans les microcavités de la surface [IV.17,21]. L'adhésion mécanique dépend essentiellement de la texture du tissu (titrage des fils) et du type d'armure.

□ Adhésion chimique

Elle concerne principalement les adhésifs de type AMOC : elle est le résultat de la formation de liaisons covalentes entre l'adhésif et le tissu. Dans le cas de nos PU et de l'utilisation d'une colle bicomposante, on peut envisager la réaction de condensation entre des NCO libres du prépolymère et les groupements hydroxyle en fin de chaînes des macromolécules de PET [IV.22] ou ceux des principaux constituants des formulations d'ensimage (essentiellement à base de glycols). Certains auteurs [IV.21] suggèrent d'incorporer dans des enductions de type PVC des fonctions NCO pour améliorer leur adhésion avec les tissus polyester. Les NCO jouent le rôle d'agents de liaison.

□ Adhésion thermodynamique

Elle résulte de l'établissement de liaisons physiques (liaisons hydrogène) ou des liaisons de plus faible énergie de type Van Der Waals. Les groupements uréthane sont capables de développer des liaisons hydrogène avec les fonctions ester du PET, d'où la bonne affinité de l'enduction PU pour ce type de tissu.

□ Adhésion rhéologique

La viscosité de l'adhésif au moment de l'assemblage influe également sur sa pénétration à l'intérieur des pores du tissu. Plus elle est élevée, plus la colle s'oppose au

mouillage et à son imprégnation dans le tissu. On diminue la viscosité par action de la chaleur ou bien en utilisant un adhésif de faible poids moléculaire pour faciliter son écoulement. Toutefois un adhésif de haut poids moléculaire [IV.23] équivaut à une meilleure cohésion. Il convient donc de trouver un compromis entre les courtes chaînes de faible viscosité favorables à l'assemblage des 2 substrats et les chaînes longues nécessaires à la cohésion de l'adhésif.

IV-4.1.2 Le test de pelage

Le test de pelage est une méthode destructive très souvent utilisée pour l'étude de l'adhésion. Il consistera pour nous à mesurer la force de séparation de deux tissus PET liés par un joint PU. Il s'effectue à l'aide d'un dynamomètre à vitesse d'allongement constant.

Pour les composites souples on recommande un angle de pelage de 180° . Ce test est alors désigné comme le test de pelage en T. On rencontre aussi des tests réalisés à angle θ variable.

La force de pelage moyenne ($\overline{F_p}$) est dépendante de cet angle θ ; elle est également proportionnelle à l'épaisseur du joint mais aussi à la largeur de l'éprouvette [IV.24]. Le plus souvent les forces de pelage s'expriment en N par unité de longueur pour éviter toute confusion. Le calcul repose parfois sur des critères énergétiques. On donne dans ce cas le taux de restitution de l'énergie mécanique ou l'énergie de séparation de l'assemblage G ($N.m^{-1}$) [IV.24]. Après simplification, on aboutit pour une partie pelée flexible et inextensible à l'égalité suivante :

$$G = \frac{\overline{F_p}}{l} (1 - \cos\theta) \quad \text{ou} \quad G = \frac{2 \cdot \overline{F_p}}{l} \quad \text{avec} \quad \theta = 180^\circ \quad (\text{IV.3})$$

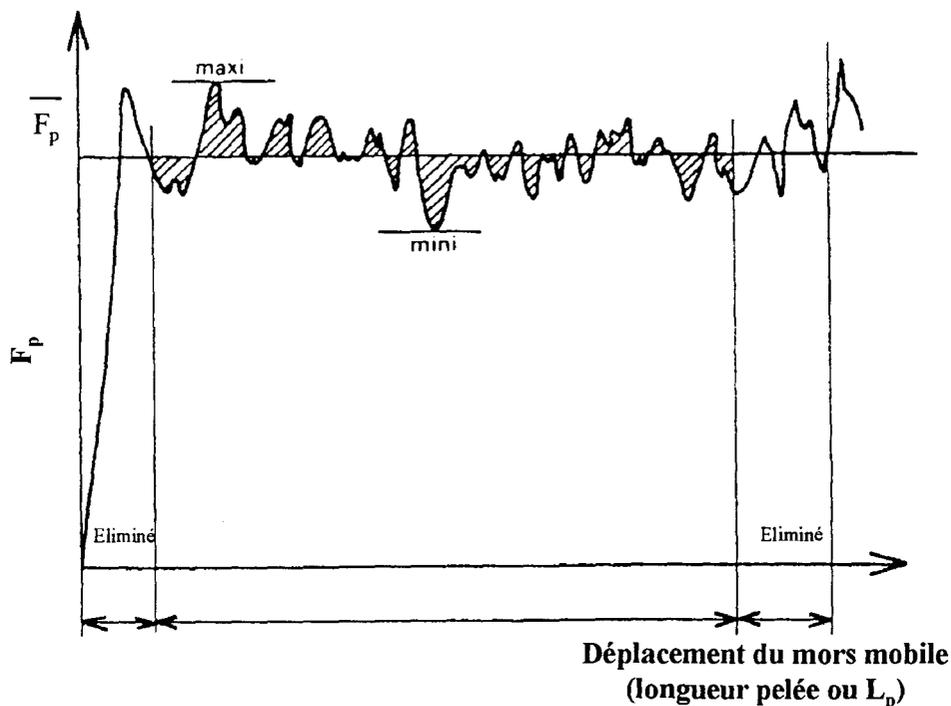


Figure n° IV.17 : Exemple de courbe de pelage

L'énergie est nulle pour un angle de 0° et maximale pour un angle de 180° .

Un exemple de courbe de pelage est représenté sur la *Figure n° IV.17*. On visualise deux phases. La première correspond à un régime transitoire ; la force augmente avant d'atteindre un plateau ou régime établi. C'est lors de cette deuxième phase que l'on mesure $\overline{F_p}$. En théorie la force est constante pour une vitesse d'essai donnée. Cependant on observe des phénomènes de fluctuation [IV.24] qui peuvent être "aléatoire" ou de type "stick-slip" (*Figure n° IV.18*).

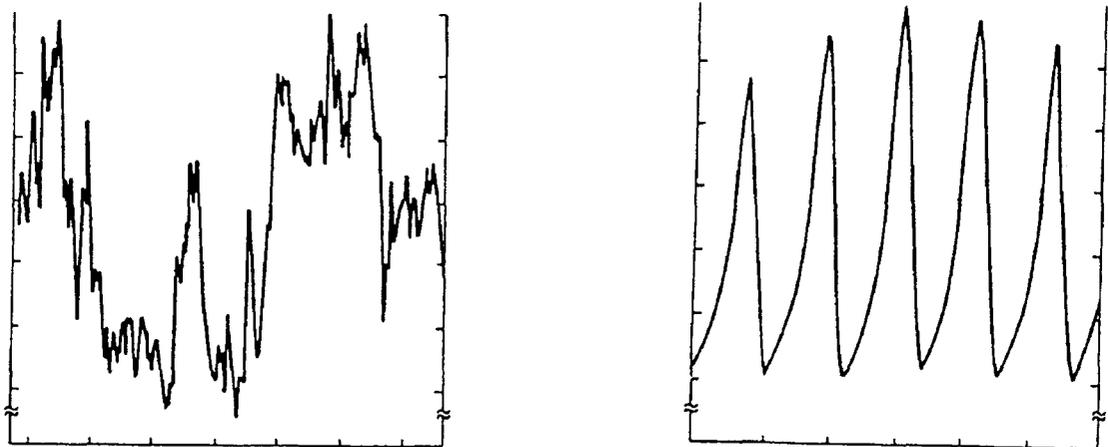


Figure n° IV.18 : a) Fluctuation aléatoire ou b) de type "stick slip" de F_p

Cas a) Fluctuation aléatoire

Les forces de pelage fluctuent conformément à une distribution gaussienne. Les variations sont dues aux imperfections des supports ou du joint. Le défaut initié au début du test se propage à la même vitesse que celle de l'essai.

Cas b) Fluctuation de type stick-slip

Les variations se situent entre des maxima et des minima dépendants de la vitesse de pelage. La rupture est amorcée lorsque la force de pelage atteint le maximum. L'énergie stockée est ensuite libérée : elle se propage à une vitesse supérieure à celle du test et cesse dès que le minimum est atteint ; un autre cycle de rupture commence. Les fronts montants et ascendants se succèdent ; on les qualifie respectivement de "stick" et "slip". L'origine exacte de ce comportement de type stick-slip n'est pas véritablement établie. On peut admettre qu'elle soit liée à la composition de l'adhésif et au caractère rugueux de l'adhésif.

Les méthodes de détermination de $\overline{F_p}$ dépendent des normes auxquelles on se réfère :

⇒ La norme NF T 46-008 [IV.25] concerne la détermination de l'adhérence aux textiles de caoutchouc vulcanisé ou thermoplastique. Elle renvoie pour l'analyse des tracés à la norme NF T 46-055 [IV.26] : celle-ci recommande d'évaluer la valeur médiane par rapport à un classement par ordre croissant des valeurs des sommets des pics.

⇒ On peut également envisager d'équilibrer graphiquement, de part et d'autre d'une parallèle à l'axe des abscisses, les surfaces saillantes et rentrantes (*Figure n° IV.17*). L'intersection de cette parallèle avec l'axe des ordonnées permet d'obtenir la valeur moyenne de $\overline{F_p}$ (NF T 76-112 [IV.27]). Cette méthode est peu précise et fastidieuse.

⇒ Nous utiliserons dans notre cas l'ensemble des valeurs relevées par l'ordinateur (environ 12 valeurs de force par mm). Celles-ci peuvent directement être récupérées sur Excel. Le calcul de la valeur moyenne et de l'écart type devient aisé et fiable.

IV-4.2 Système de pulvérisation bicomposant

IV-4.2.1 Présentation

La pulvérisation est une technique recommandée pour l'application de colles sur des supports fragiles, tels les textiles. Elle doit permettre de faibles dépôts et intervient sur des lignes de production à vitesse limitée.

L'appareil de pulvérisation, dont le laboratoire s'est récemment équipé auprès de la société GETRASUR, est basé sur l'utilisation d'un mélange réactif bicomposant (*Figure n° IV.19*). Un premier réservoir contient le prépolymère et un deuxième l'allongeur de chaîne (ou le durcisseur). L'intérêt est de pouvoir obtenir des flexibilités variables en modifiant simplement l'un des réactifs ou en le combinant avec un autre tout en conservant la stoechiométrie du système. Ce procédé PU bicomposant trouve principalement son application dans le milieu automobile [IV.28-29].

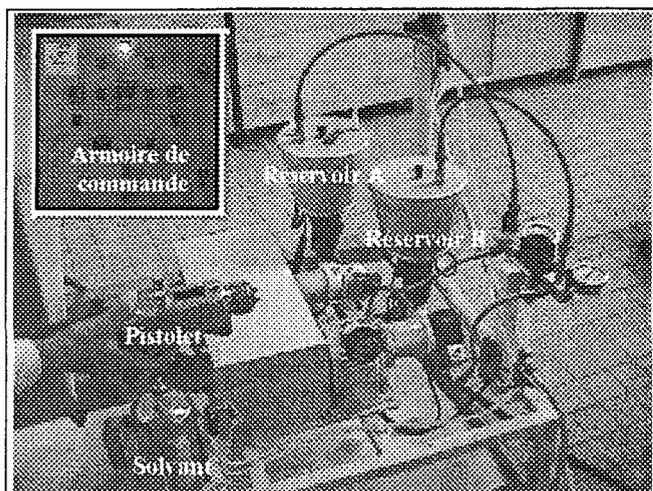


Figure n° IV.19 : Photographie du système de pulvérisation GETRASUR bicomposant

Une description schématique de l'appareil est fournie en Annexe n°9. Les réactifs sont introduits dans leur réservoir respectif. Celui contenant le prépolymère (donc des NCO libres) est balayé par un courant d'azote pour éviter sa pollution au contact de l'air ambiant. Les réservoirs sont entourés d'une enveloppe chauffante ; la température est imposée au niveau de l'armoire de commande. Une circulation en boucle "fermée" permet d'uniformiser la température des réactifs.

Lors de la pulvérisation, les deux composants (allongeur et prépolymère) sont acheminés vers une tête de mélange statique. La pompe primaire reliée au moteur gère le débit total, la pompe secondaire contrôle le rapport des débits des deux réactifs. Un tuyau flexible établit la jonction entre la tête de mélange et le

pistolet de pulvérisation. Celui-ci est muni d'un système pneumatique pour obtenir une atomisation fine. On peut jouer sur le débit selon l'ouverture de la buse et régler la taille des particules ainsi que le champ du nuage de pulvérisation.

Ce dispositif est conçu pour s'adapter sur la ligne d'enduction WERNER MATHIS. Le pistolet sera alors fixé au dessus du tissu placé horizontalement. Une des principales tâches de l'opérateur consistera à ajuster la vitesse de déplacement latéral du pistolet par rapport au défilement du tissu. Le mouvement de va-et-vient du pistolet est piloté depuis l'armoire de commande.

Au stade d'avancement des travaux, nous avons dû procéder à des pulvérisations manuelles. La répartition irrégulière de la colle fut sans surprise. Aussi n'avons nous pas multiplié les essais. Ils nous ont surtout permis de mieux cerner les contraintes et les limites du dispositif actuel.

IV-4.2.2 Procédure expérimentale

Nous avons donc procédé à quelques essais de pulvérisation sur des tissus PET "1100 dTex". Ils présentent l'avantage, contrairement aux tissus "280 dTex", d'être constitués de fils en chaîne et trame identiques. Après pulvérisation du PU sur un 1^{er} tissu PET découpé aux dimensions de la table d'enduction (19x30 cm²), on vient contre-coller un deuxième tissu de format identique. Pour réaliser un assemblage correct de la structure "sandwich", on simule le passage obligé (présent sur toute ligne d'enduction classique) entre 2 rouleaux compresseurs : à cet effet la pression et la pénétration de la colle PU à l'intérieur du tissu sont assurées par passage sur la table d'enduction d'une tige filetée "à vide". La vitesse de défilement de la tige est réduite à 1 m.min⁻¹.

Les essais de pelage sont effectués sur le dynamomètre AUTOTRAC vu précédemment. Le choix des conditions opératoires est fixé comme suit :

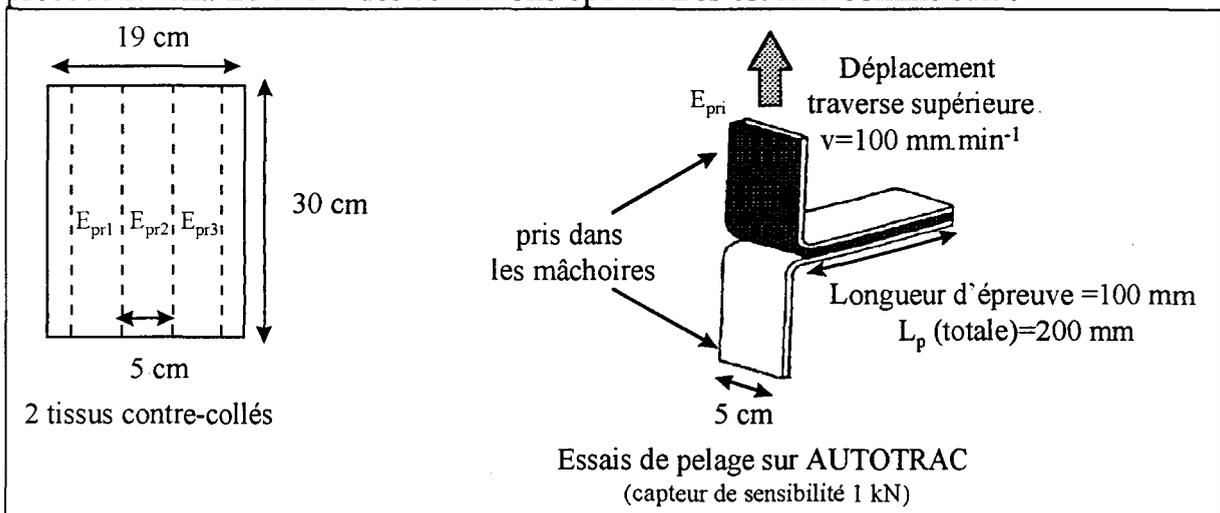


Figure n° IV.20 : Conditions opératoires des essais de pelage en T

Remarque : La partie assemblée des tissus n'est pas maintenue à l'horizontal par son extrémité : nous ne respectons donc pas rigoureusement les conditions expérimentales

du pelage en T. Le tissu retombe sous l'effet de son propre poids ; celui-ci est négligeable par rapport à $\overline{F_p}$.

Suite aux problèmes rencontrés avec l'appareil de pulvérisation, on effectuera la majorité des assemblages par enduction du premier tissu selon la méthode décrite en IV-3.1 et contre-collage d'un deuxième tissu suivant la démarche adoptée ci-dessus.

IV-4.2.3 Limites du dispositif actuel de pulvérisation

➤ a) Problèmes de viscosité

L'inconvénient majeur provient des pertes en température du mélange réactif occasionnées sur son parcours entre les 2 réservoirs chauffés et son arrivée à la tête de pulvérisation. Il faudrait envisager de diminuer la longueur des conduites ou de les maintenir à la température de consigne, moyennant une installation relativement onéreuse.

La conséquence directe se traduit par une augmentation de la viscosité. Le déclenchement des sécurités, dû à l'élévation de pression dans les conduites, est alors inévitable. Il est surtout impossible d'envisager une atomisation fine des particules de PU et on atteint des dépôts supérieurs à 200 g.m^{-2} . L'idéal serait d'obtenir des viscosités inférieures à 10 Poises (=1 Pa.s). Ce n'est absolument pas le cas avec nos prépolymères à base d'IPDI et POTM 1000 ou 2000. Il suffit, pour s'en convaincre, de se rapporter à la *Figure n° III.11*. Nous avons effectué une rampe de température pour les divers mélanges réactifs (prépolymère et BD). Précisons que la cinétique était alors considérée comme peu évolutive sur la durée de l'expérience. Les viscosités dynamiques (η') se chiffraient à plus de 100 poises à température ambiante et dans les meilleurs cas de formulation, à tout juste 10 Poises à 80 °C. Nous n'avons pas évalué la perte en température du mélange jusqu'à la tête du pistolet, cependant il est évident qu'elle s'élève à plusieurs degrés. L'utilisation d'un viscosimètre à rotation (Brookfields) permet de déterminer la viscosité absolue par mesure du couple de résistance entre le mélange et le disque tournant. Sans détailler le principe de cet appareil, retenons simplement que les viscosités directement mesurées dans les réservoirs maintenus à 95 °C sont supérieures à 300 Poises à la fois pour les prépolymères IPDI/POTM 1000 ou 2000. Les proportions molaires sont alors de 3 pour l'IPDI et de 1 pour le POTM. Conformément à la *Figure n° III.11*, les viscosités de ces deux prépolymères sont comparables. Nous avons d'emblée écarté le cas des formulations de type 1/2 et plus particulièrement celle avec le POTM 2000. Rappelons que la masse moléculaire importante du macrodiol favorise la cristallisation des chaînes souples et que les proportions molaires 1/2 en IPDI et POTM entraînent la formation de plus longues chaînes que les formulations de type 1/3. Cette discussion a été abordée lors de la caractérisation des PU (II-5.2) par SEC. L'effet combiné de ces deux paramètres (cristallisation et $\overline{M_w}$) conduit à une viscosité nettement plus importante pour le prépolymère POTM 2000/IPDI en proportions 1/2 (*Figure n° III.11*).

Nous avons alors envisagé de travailler avec d'autres macrodiols. L'un d'entre eux est commercialisé sous le nom d'Arcol 1010A chez Satic Alcan. Il s'agit en fait d'un polyoxypropylène glycol (spectre IR donné en Annexe n° 3). La lettre 'A' indique qu'il est "acidifié", le but étant d'abaisser sa viscosité probablement en inhibant en partie sa cristallisation. Contrairement au POTM, il est ainsi liquide à température ambiante ; le fournisseur mentionne une viscosité de 1,7 Poise à 20 °C.

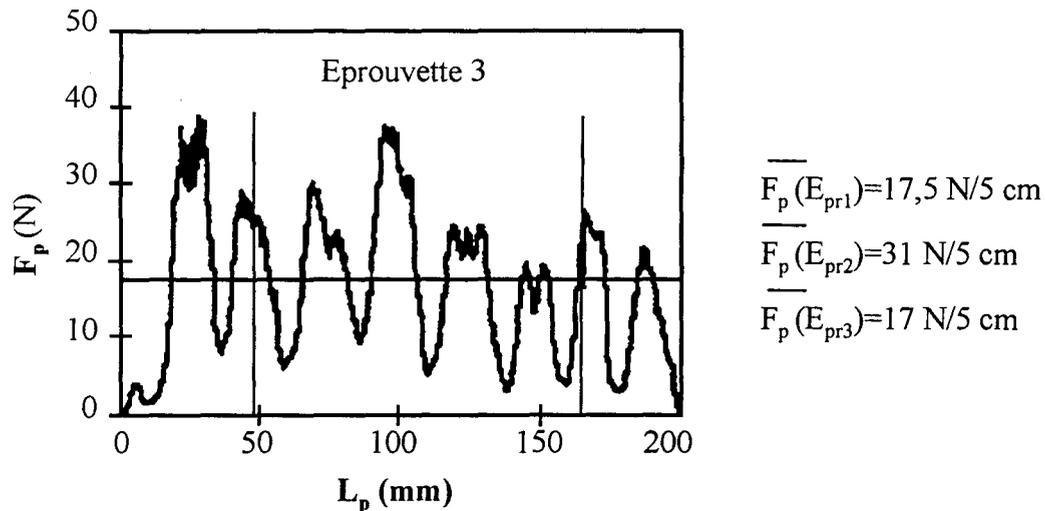


Figure n° IV.21 : Résultats sur le pelage de l'adhésif Arcol 1010A/IPDI/BD 1/3/2

La température des réservoirs réglée à 70 °C ne suffit pas pour obtenir une pulvérisation fine et régulière. La masse surfacique déposée sur la première couche de tissu est supérieure à 200 g.m⁻². La mauvaise répartition de la colle se visualise sur les courbes de pelage, où F_p fluctue aléatoirement (Figure n° IV.21). L'éprouvette située au centre (E_{pr2}) donne une $\overline{F_p}$ plus élevée que celles situées de part et d'autre (E_{pr1} et E_{pr3}). Ce résultat sous entend une plus grande épaisseur du joint au centre du tissu et s'explique par le déplacement imprécis du pistolet lors de la pulvérisation effectuée pour l'instant de façon manuelle.

Remarques :

→ On réalise le même assemblage uniquement par enduction avec la même formulation (Arcol 1010/IPDI/BD 1/3/2). On obtient sur les 3 éprouvettes des $\overline{F_p}$ étonnamment faibles (de l'ordre de 3N/5 cm). Le dépôt est d'environ 100 g.m⁻². La viscosité de l'adhésif est, dans ce cas de mise en oeuvre, insuffisante et induit une épaisseur de joint trop faible : le mélange pénètre presque totalement dans les pores du tissu.

→ Il convient de trouver une juste mesure pour optimiser la viscosité d'application : de faibles viscosités sont requises pour une utilisation correcte de l'adhésif en pulvérisation. On obtient en parallèle un écoulement et un ancrage mécanique convenables. Toutefois cela s'effectue au détriment de l'épaisseur de joint et par conséquent de $\overline{F_p}$.

→ Un prépolymère de faible viscosité peut engendrer un autre inconvénient, à savoir une rigidité importante du PU final.

Cette constatation s'est faite à partir d'essais d'assemblage réalisés avec un prépolymère à base de **POE**. La formulation est toujours de type 1/3/2. Le PEO de faible poids moléculaire ($\overline{M}_w = 200 \text{ g.mol}^{-1}$) abaisse considérablement la viscosité du prépolymère et permet d'obtenir une atomisation intéressante de l'adhésif. Toutefois les tests de pelage après pulvérisation (*Figure n° IV.22*) ne sont pas concluants ($\overline{F}_p = 8,5 \text{ N/5 cm}$).

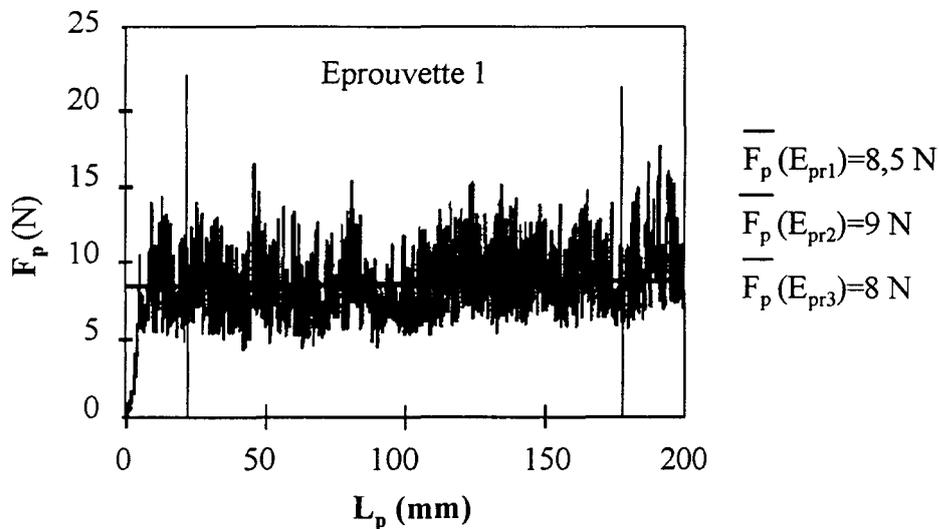


Figure n° IV.22 : Résultats sur le pelage de l'adhésif PEO 200/IPDI/BD 1/3/2

Assemblage réalisé sur la table d'enduction : pour pallier à l'imprégnation de la colle dans le tissu, on ajoute à cette même formulation 0,2 % de catalyseur (SnDBDL). La viscosité du mélange augmente rapidement. L'adhésif pénètre moins dans le tissu et on note une amélioration sensible des résultats en pelage (\overline{F}_p varie entre 60 et 80 N/5 cm sur les 3 éprouvettes issues du même assemblage). Il est difficile d'obtenir des essais de pelage reproductibles sur plusieurs assemblages de tissus lors d'une évolution rapide du degré d'avancement de la réaction. Nous avons effectivement établi l'existence d'un lien étroit entre la valeur de la viscosité et le taux de transformation des fonctions NCO (cf. Partie III-4.3.1). Le facteur temps devient alors essentiel ; de lui dépend l'épaisseur du joint et donc la valeur de \overline{F}_p . L'automatisation du procédé est quasiment indispensable pour parvenir à des études comparatives fiables.

A la fois en pulvérisation et enduction, le composite obtenu présente une certaine rigidité et donc un toucher peu appréciable en terme de souplesse. Un tel résultat se justifie par l'importance en poids des (SR) du PU (environ 81 %) et par l'utilisation d'un diol à chaîne courte favorisant le mélange de phases entre (SS) et (SR). L'adhésif "s'effrite".

➤ **b) Utilisation risquée de l'IPDI + catalyseur**

A l'état d'avancement des travaux, nous ne maîtrisons pas suffisamment le dispositif de pulvérisation pour envisager l'incorporation du catalyseur dans l'un des réservoirs. Le risque d'obstruction des conduites et du pistolet était à craindre. Par

ailleurs l'élaboration des composites souples sans catalyseur à base d'IPDI nécessite un post-traitement thermique pour achever la réaction dans des délais acceptables. Une telle démarche n'est absolument pas applicable dans l'industrie.

Aussi avons nous envisagé d'utiliser un diisocyanate plus réactif, le MDI. Le MDI modifié a l'inconvénient de contenir une proportion de trimères et dimères non négligeable. En contre partie il présente l'avantage de posséder une fonctionnalité proche de 2 et surtout d'être liquide à température ambiante. Nous disposons de 2 sortes de MDI modifié (spectres IR et chromatogrammes SEC en Annexe n° 2) :

- MDI (Suprasec) fourni par ICI : MDI ①
- MDI fourni par ALLRIM : MDI ②

☞ Le contrôle du degré d'avancement de la réaction s'effectue à l'aide d'une éprouvette témoin. On observe la disparition du pic NCO sur le spectre infra rouge obtenu par ATR (Réflectance Totale Atténuée). La face enduite est plaquée contre le cristal.

> c) Différence de débit entre le prépolymère et l'allongeur de chaîne

Dans le cas des mélanges PU de type 1/3/2, le rapport en poids entre l'allongeur de chaîne et le prépolymère élaboré avec le MDI varie entre 10 et 15 selon la \overline{M}_w du macrodiol. Le débit du butanediol est nettement moindre par rapport à celui du prépolymère. Dans ces conditions, l'obtention d'un mélange homogène au niveau de la tête de mélange statique n'est donc pas garantie. Une tête de mélange pneumatique serait mieux adaptée mais plus coûteuse.

Cela expliquerait pourquoi la \overline{F}_p obtenue avec un adhésif de type Arcol 1010A/MDI ②/BD en proportion 1/3/2 est meilleure pour l'assemblage réalisé sur la table d'enduction : on enregistre une \overline{F}_p de 20 N/5 cm contre 22 N/5 cm en pulvérisation. On s'attendait à une \overline{F}_p plus importante : la masse surfacique pulvérisée excède en effet largement celle obtenue en enduction.

Un recours possible pour remédier à ce genre de problème serait d'envisager la technique de synthèse du quasi-prépolymère (cf. II-2.1.1). Celle-ci consiste à réserver une partie du macrodiol et à l'ajouter en même temps que l'allongeur de chaîne. Outre le fait de diminuer la viscosité du prépolymère, cela permettrait également de mieux équilibrer le rapport des débits entre les deux composants.

IV-4.3 Optimisation de la force de pelage

Ce dernier paragraphe porte sur l'optimisation de \overline{F}_p . Les adhésifs sont tous formulés à partir de MDI et les essais de contre-collage sont effectués sur la table d'enduction afin d'assurer un dépôt régulier du mélange réactif. Nous ne nous soucions plus de la viscosité trop importante du prépolymère. De plus la comparaison des résultats sera établie à partir d'éprouvettes possédant une masse surfacique d'adhésif équivalente. Les tissus contre-collés sont séchés à l'étuve à 45 °C jusqu'à réaction complète des fonctions NCO libres.

IV-4.3.1 Augmentation de la cohésion de l'adhésif

L'augmentation de la force de pelage peut être obtenue par introduction du TMP (triol) à la place du BD. La création de noeuds de réticulation est supposée améliorer la cohésion finale de l'adhésif. Les premiers tests de contre-collage sont réalisés à partir des formulations suivantes :

* Arcol 1010A/MDI ①/BD 1/2/1

* Arcol 1010A/MDI ①/TMP 1/2/(2/3)

Les résultats sont répertoriés dans le tableau suivant et illustrés par la *Figure n° IV.23*.

Allongeur de chaîne		Eprouvette 1 (E_{pr1})	Eprouvette 2 (E_{pr2})	Eprouvette 3 (E_{pr3})
BD	Dépôt (g.m^{-2})	331	334	330
	$\overline{F_p}$ (N/5 cm)	43 ± 4	43 ± 7	47 ± 4
TMP	Dépôt (g.m^{-2})	376	337	337
	$\overline{F_p}$ (N/5 cm)	84 ± 9	92 ± 8	84 ± 7

Tableau n° IV.8 : Influence du TMP par rapport au BD sur les $\overline{F_p}$ d'adhésifs formulés à partir de prépolymères de type : Arcol 1010A et MDI ① (1/2)

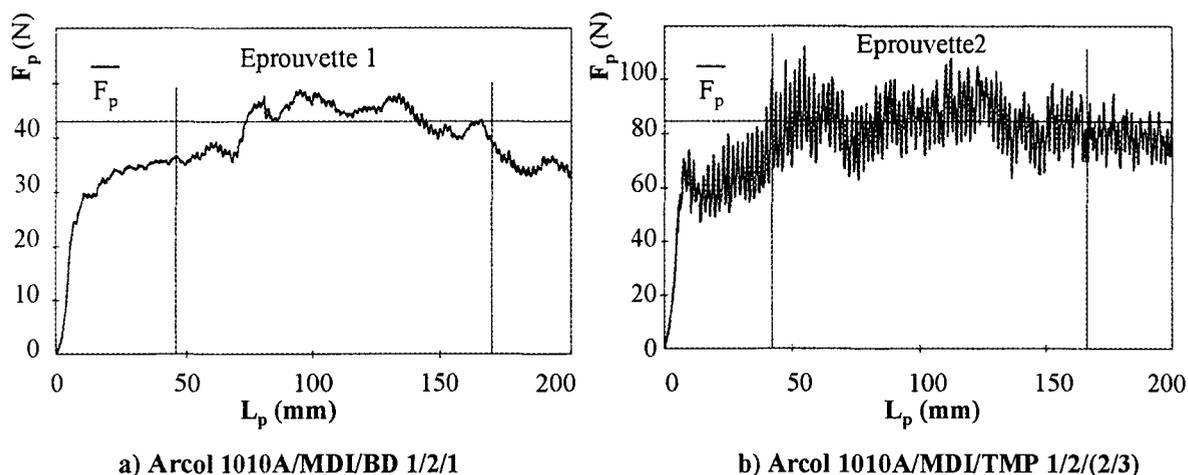


Figure n° IV.23 : Influence de la nature de l'allongeur de chaîne sur les courbes de pelage (a) avec BD et b) avec TMP

Le choix du butanediol comme allongeur entraîne une rupture cohésive. On observe par ailleurs les propriétés tackifiantes de l'adhésif qui rendent l'assemblage quasi-réversible : les éprouvettes collent de nouveau après avoir été soumises au test de pelage. Ce n'est pas le cas avec le triol, où on constate une rupture adhésive.

La fluctuation aléatoire de F_p avec le BD peut s'expliquer par les propriétés élastiques de l'adhésif. La séparation des deux tissus est continue et sans interruption. Avec le triol, la plus grande rigidité de l'adhésif entraîne une rupture immédiate au point de détachement des 2 tissus et une fluctuation de F_p de type "stick-slip". En contre partie la force moyenne de pelage double. On vérifie ainsi la plus grande

cohésion de l'adhésif. A titre comparatif, nous pouvons citer l'aboutissement d'une étude visant à trouver le meilleur compromis entre résistance au pelage et souplesse [IV.30]. La $\overline{F_p}$ maximale est obtenue avec une colle EVA thermofusible (Ethylène Vinyl Acétate) sur un assemblage de type coton/polyester. La $\overline{F_p}$ se chiffre, pour un dépôt de 293 g.m⁻² à 75 N/5 cm. Nos formulations avec TMP rivalisent tout à fait avec un tel résultat. Reste à comparer la souplesse des deux composites.

☞ *Effet modéré de l'allongeur suivant la viscosité du prépolymère*

Nous résumons dans le tableau suivant les résultats obtenus pour deux types d'adhésif : l'un à base de POTM 2000, l'autre à base de POTM 1000 avec des prépolymères respectifs de "faible" et "forte" viscosité". La viscosité est liée au choix de la formulation et plus précisément aux proportions molaires de chacun des réactifs.

Adhésif	Formulation (moles)	$\eta_{(20\text{ }^\circ\text{C})}$ ^{a)} Poises	Dépôt g.m ⁻²	$\overline{F_p}$ (N/5 cm)	Rupture
POTM 1000/MDI ②/BD	1/2/1	> 800	340	99 ± 2	combinée ^{b)}
/TMP	1/2/(2/3)	"	301	103 ± 11	adhésive
POTM 2000/MDI ②/BD	1/3/2	< 400	186	38 ± 2	cohésive
/TMP	1/2/(4/3)	"	183	99 ± 2	adhésive

Tableau n° IV.9 : Résultats en pelage selon la viscosité du prépolymère

a) $\eta_{(20\text{ }^\circ\text{C})}$ du prépolymère

b) plutôt adhésive que cohésive

Nous remarquons qu'avec le POTM 1000, les forces de pelage sont très importantes, mais la quantité de colle au m² est elle aussi très élevée car le prépolymère est particulièrement visqueux. L'épaisseur du joint implique une rupture combinée à tendance plutôt adhésive que cohésive. Dans ce cas, l'utilisation du triol comme allongeur ne contribue pas à améliorer la force de pelage de façon significative.

La quantité de colle déposée avec le POTM 2000 est nettement plus faible. Le rôle du durcisseur ne fait cette fois aucun doute : le TMP donne de meilleurs résultats.

IV-4.3.2 Variations des proportions molaires en BD et TMP

Nous avons vu dans la partie III que le TMP a l'inconvénient d'être solide à température ambiante. De plus il recristallise très rapidement en dessous de son point de fusion ($T_f=56\text{ }^\circ\text{C}$). Il faut donc chauffer le prépolymère avant l'ajout du triol à l'état liquide. Pour une utilisation ultérieure en pulvérisation, ceci introduit une contrainte supplémentaire non négligeable, compte tenu du dispositif actuel et des problèmes liés au maintien de la température.

On décide donc de combiner les deux allongeurs (BD et TMP) selon des rapports molaires différents. La notation BD/TMP 40/60 indique que 40 % en moles de OH provient du BD et les 60 % restants du TMP. Les proportions sont calculées de façon à conserver la stoechiométrie entre les fonctions NCO et OH, sachant que le prépolymère est élaboré à partir d'Arcol 1010A et MDI ② avec un rapport molaire de 1/3.

Nous nous apercevons que les deux allongeurs sont miscibles et que dès l'homogénéisation du mélange la cristallisation du TMP a lieu plusieurs heures après. Pour comparer les résultats de façon correcte, il est impératif de sélectionner les éprouvettes pour lesquelles la masse surfacique de colle déposée est équivalente.

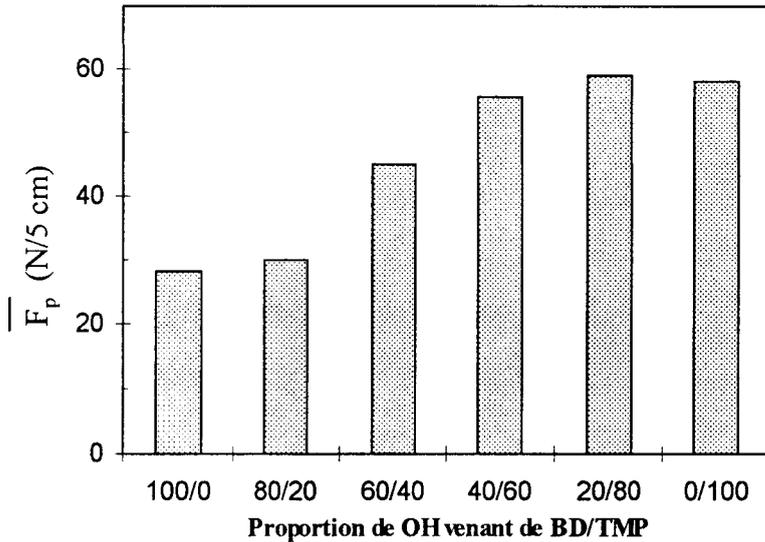


Figure n° IV.24 : Influence du mélange de BD/TMP sur la $\overline{F_p}$ d'adhésifs à base de prépolymère Arcol 1010A/MDI @ 1/3

L'histogramme de la Figure n° IV.24 expose de façon claire les résultats pour un dépôt d'environ 125 g.m^{-2} . A partir d'un allongeur BD/TMP 40/60, la $\overline{F_p}$ semble tendre vers un maximum. Ce type de formulation constitue un compromis intéressant du point de vue de la souplesse de l'assemblage et de la cohésion de l'adhésif apportée par la réticulation entre NCO et l'allongeur de chaîne trifonctionnel (TMP).

On constate une fluctuation de la force de pelage de type "stick-slip" à partir du mélange formé de 40 % en OH du TMP

(Figure n° IV.25). Parallèlement la rupture devient, à partir de cette proportion en triol, adhésive. A plus forte concentration en BD, elle est systématiquement cohésive.

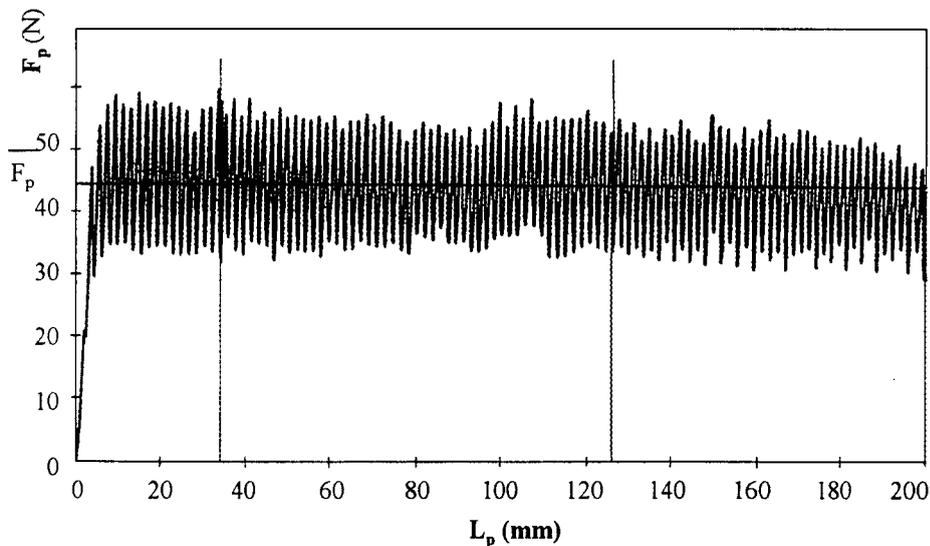


Figure n° IV.25 : Courbe de pelage (E_{pr3}) relative à l'adhésif dont l'allongeur de chaîne contient 60 % de OH venant du BD et 40 % du triol

IV-4.3.3 Influence de la nature du MDI

Nous avons reproduit sur la *Figure n° IV.26* l'influence du choix du type de MDI sur la force de pelage moyenne (toujours avec un poids d'adhésif au m² identique).

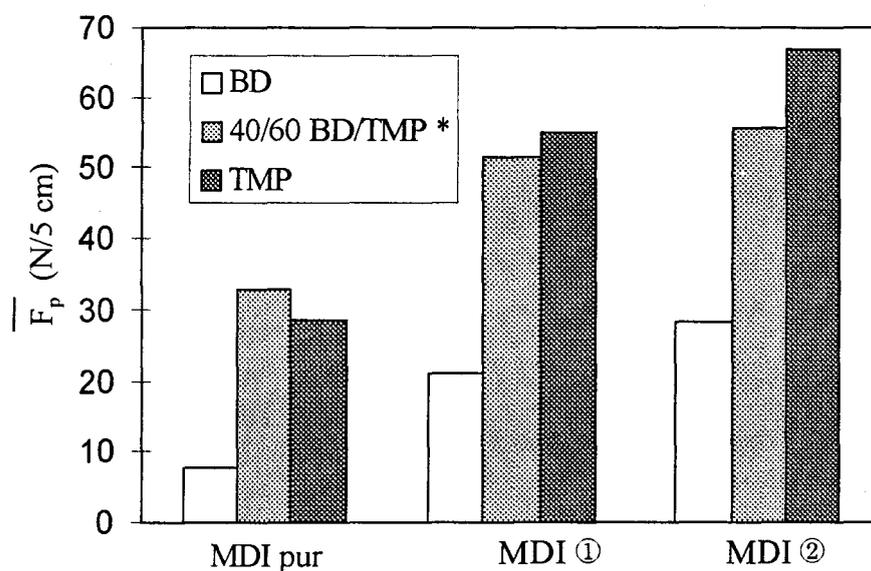


Figure n° IV.26 : Influence de la nature du MDI sur la $\overline{F_p}$ avec des formulations adhésives de type prépolymère Arcol 1010A/MDI 1/3 et divers allongeurs : BD, TMP ou mélange des deux (en proportion molaire de OH)*

Les meilleurs résultats sont obtenus avec les MDI modifiés. Cela peut s'expliquer par la présence de dimères et trimères : ces derniers augmentent notamment la fonctionnalité de l'isocyanate et introduisent avec le triol une réticulation supplémentaire par rapport au MDI pur difonctionnel. Il n'est pas surprenant d'enregistrer des $\overline{F_p}$ supérieures avec le MDI ② : son chromatogramme en SEC (*Annexe n° 2*) révèle, de part l'importance des pics à des temps de rétention inférieurs à celui du pic principal (MDI pur), une forte proportion de molécules de fonctionnalité supérieure à 2. Notons enfin l'efficacité du mélange BD/TMP 40/60 avec le MDI pur.

IV-5 CONCLUSION DE LA QUATRIEME PARTIE

Le dernier volet de cette thèse fut consacré à l'élaboration de composites souples obtenus par enduction ou contre-collage PU de tissus PET. Nous nous sommes fixés comme principal objectif l'élargissement des connaissances de base susceptibles de conforter l'utilisation en masse des systèmes réactifs PU.

Après une étude approfondie des PU seuls, la caractérisation du tissu PET, s'est logiquement imposée. Il n'existe pas toujours une corrélation immédiate entre le comportement mécanique du tissu et celui des fils. A lui seul, le tissu constitue une structure complexe. Les mesures dynamiques effectuées à l'aide du DMTA ou du banc d'essai sonore ne sont pas applicables aux tissus. L'entrelacement des fils de chaîne et trame confère au tissu une instabilité dimensionnelle, qui vue la très haute sensibilité de tels appareils induit inévitablement une non reproductibilité des tests. On ne note aucune différence du module sonore selon la nature des fils. Pourtant les tests en traction uniaxiale ont révélé en terme d'allongement à la rupture et d'élasticité un comportement différent probablement lié à la formulation d'ensimage du fil. De manière générale, les modules dynamiques sont supérieurs aux modules d'élasticité en statique.

Concernant la comparaison entre tissus enduits et non enduits, nous n'avons relevé aucune différence significative au niveau des propriétés mécaniques en statique. Les PU peuvent donc être utilisés en enduction à partir de systèmes réactifs en masse, sans nuire aux propriétés du tissu. Par contre en DMTA, les relaxations à basse température ou à température ambiante varient suivant l'enduction. Les courbes mettent clairement en évidence la T_g de la phase souple du PU, tout en respectant l'influence habituelle des paramètres de formulation sur la séparation de phase. L'observation de la T_g de la phase rigide est plus inattendue : bien qu'elle nécessite des (SR) suffisamment longues, nous n'étions cependant pas parvenus à un résultat aussi net avec les plaques PU (Partie II). La position de la T_g du PET est quant à elle peu influencée par le type d'enduction.

Certaines formulations de PU comportant un faible pourcentage de PDMS (2 %) ont donné des résultats satisfaisants en terme d'hydrophobie. Néanmoins l'obtention de propriétés mécaniques convenables suppose une amélioration de la compatibilité chimique du PDMS avec le PU et le tissu PET. L'introduction de groupes ester au sein de ses chaînes est une solution envisageable.

En contre-collage, nous avons montré que l'utilisation de systèmes réactifs en pulvérisation est possible tant qu'on ne recherche pas une adhésion importante. Pour augmenter la force de pelage, l'utilisation de durcisseur triol permet d'atteindre des valeurs relativement élevées. Néanmoins son ajout doit être modéré, si l'on souhaite conserver une certaine souplesse au niveau de l'assemblage final. La difficulté première rencontrée avec la machine de pulvérisation bicomposante a consisté à obtenir une atomisation fine et régulière de l'adhésif PU. Nous ne sommes pas parvenus à une formulation idéale, mais nous avons pu toutefois proposer quelques exemples de réalisation de composites souples.

Conclusion générale

Les applications des PU dans l'enduction textile sont nombreuses : ils sont utilisés comme protecteurs de surface, membranes imper-respirantes ou encore comme liants pour produits anti-feu... La plupart du temps les PU sont soit dissous dans des solvants soit en émulsion aqueuse. On cherche de plus en plus à éviter les solvants organiques pour d'évidentes raisons d'hygiène et de sécurité. Les émulsions aqueuses sont quant à elles délicates à mettre au point et économiquement onéreuses parce que l'enlèvement de l'eau requiert beaucoup d'énergie. Ainsi avons nous plutôt porté notre attention sur les PU synthétisés en masse. Dans un domaine où l'utilisation en aval devance les études effectuées en amont, nous nous sommes proposés d'élargir les connaissances de base pour conforter leur application à l'enduction et au contre-collage textiles.

↳ Sur la cinétique de formation des PU, alors que jusqu'à présent les auteurs se contentent d'étudier les réactions des petites molécules, nous avons proposé un modèle cinétique faisant intervenir des macromolécules. La résolution des systèmes d'équations différentielles a abouti à des résultats concordants entre les courbes calculées et celles obtenues en RMN, validant ainsi le schéma cinétique et le mode de raisonnement qu'il sous-entend. Nous sommes notamment parvenus à évaluer le rapport de réactivité des 2 NCO portés par la molécule d'IPDI. En milieu non catalysé, l'isocyanate secondaire est au moins 2 fois plus réactif que l'isocyanate primaire. L'augmentation de la température réduit l'écart de réactivité entre les deux fonctions, de même qu'elle diminue l'effet de substitution. Inversement l'autocatalyse par l'uréthane se trouve être renforcée. Nous retiendrons également l'efficacité du catalyseur (SnDBDL), qui abaisse considérablement les temps de réaction. Dans le cas des systèmes réticulés, une masse moléculaire élevée du macrodiol peut ralentir de façon significative la cinétique. Elle semble n'avoir aucune influence sur les systèmes thermoplastiques.

↳ Le comportement morphologique des PU synthétisés avec l'IPDI est peu décrit dans la littérature. Aussi nous sommes nous basés sur les études menées avec le MDI pour l'interprétation de nos résultats. Ce diisocyanate aromatique est présent dans la majorité des formulations industrielles ; il doit son caractère microhétérophasé à l'importante cristallinité de sa phase rigide. Dans le cas de l'IPDI, la phase rigide est 100 % amorphe. Néanmoins nous montrons l'existence du phénomène de séparation de phase avec plusieurs preuves à l'appui : on identifie notamment, sans grande difficulté, les transitions vitreuses séparées des phases souple et rigide. On note également l'organisation cristalline des séquences souples, et ce même avec le polyol à chaînes courtes. Les phénomènes de cristallisation et de fusion des séquences souples se situent proches de la température ambiante ; ils suscitent des échanges de chaleur qui peuvent être exploités en terme de confort thermique. L'emploi de catalyseur semble

encourager le phénomène de miscibilité de phases, il modifie en tout cas les propriétés mécaniques des matériaux. De même, les formulations à base de PDMS, bien qu'incorporés en faible quantité, ont une influence notable sur les résultats en traction uniaxiale ; cela s'explique en partie par l'incompatibilité chimique des réactifs qui se traduit par une chute de la masse moléculaire moyenne du PU. Dans un même ordre d'idée, la synthèse du prépolymère avec un plus large excès de diisocyanate favorise la formation de chaînes courtes. Une telle évolution ne doit pas nuire à la cohésion finale du matériau, mais devrait avoir une influence moindre lors de l'incorporation du PU dans la structure du composite souple.

↳ Grâce à l'étude chimiorhéologique, il semble que nous ayons mis en évidence pour la première fois le phénomène de vitrification de la phase rigide dans la formulation des PU. On mentionne à ce sujet davantage le cas de systèmes homogènes et monophasés, à savoir celui des réseaux époxy amine. Ainsi, bien que nos propos soient contestables, puisqu'ils n'ont été ni observés ni discutés dans la littérature, nous justifions l'existence d'une telle vitrification par le choix de réactifs favorables à la ségrégation de phase et celui d'un appareil de mesure suffisamment sensible pour la déceler. Nous montrons ainsi que la séparation de phase se produit pendant l'évolution de la réaction et est liée au rassemblement des groupements uréthane par formation de liaisons hydrogène. Nous avons étudié la vitrification à la fois pour des PU réticulés et thermoplastiques. Elle peut aider à mieux comprendre la complexité de la structure des PU. Nous avons pu remarquer que contrairement au phénomène de gélification, la vitrification est dépendante de la fréquence de sollicitation. La gélification est d'ailleurs difficilement décelable sur les systèmes réactifs composés de prépolymères PU de haute viscosité. Lorsqu'elle est identifiable, on constate que nos PU, à l'inverse des résines époxy ou d'autres systèmes PU ne répondent pas aux lois prédites par la théorie de percolation. Nos résultats rejoignent néanmoins ceux constatés par certains chercheurs ; nous entretenons donc la controverse à ce sujet.

↳ Enfin nous avons démontré l'utilisation possible des systèmes réactifs PU en masse pour la réalisation de tissus enduits ou contre-collés. Des problèmes d'ordre pratique, liés aux aléas de l'acquisition des équipements et à l'approvisionnement des réactifs en quantité suffisante, ont toutefois limité le nombre d'essais pilotes.

L'analyse thermomécanique dynamique est considérée comme une méthode de caractérisation fine des tissus enduits : nous constatons, contrairement à l'analyse en statique, des résultats différents selon le type d'enduction, avec notamment une variation des comportements en vibration et amortissement. Ce point paraît d'autant plus intéressant que dans le domaine des tissus enduits, confondu avec celui des composites souples, nous sommes actuellement en quête de méthodes de caractérisation adéquates. En outre nous montrons un pouvoir hydrophobe des enductions PU comportant des silicones.

Quelques essais de contre-collage ont été réalisés à l'aide d'une machine de pulvérisation bicomposante. Ils nous ont permis de cerner les paramètres importants pour obtenir une atomisation fine et régulière et un adhésif PU efficace. Des solutions ont été proposées pour optimiser la force de pelage. Néanmoins, l'envie est grande de poursuivre ces travaux pour parvenir à une formulation industrielle idéale et répondre à toutes les attentes escomptées ...

Références bibliographiques

PARTIE I	243
PARTIE II	246
PARTIE III	254
PARTIE IV	258

PARTIE I

- [I. 1] ABATE (K.).
"Polyurethane coatings : chemistry and applications"
Journal of the Oil and Colour Chemists' Association,
74, 136-139 (1991)
- [I. 2] ANZUINO (G.), PIRRO (A.), ROSSI (G.), FRITZ (L.P.).
"Reaction of diisocyanates with alcohols. I. Uncatalysed reactions"
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 13, 1657-1666 (1975)
- [I. 3] THIELE (L.).
"Reactions of isocyanates and catalysis in polyurethanes"
Acta Polym., 30, 323-342 (1979)
- [I. 4] GAMBIROZA-JUKIC (M.), GOMZI (Z.), MENCER (H.J.).
"Kinetic analysis of bulk polymerization of diisocyanate and polyol"
J. Appl. Polym. Sci., 47, 513-519 (1993)
- [I. 5] HEPBURN (C.).
"Polyurethane elastomers"
2nd ed., Elsevier Applied Science, London (1991)
- [I. 6] JOHNSON (T.).
"Reactive oxazolidine moisture control"
European Coatings Journal, N° 7-8, 530-533 (1995)
- [I. 7] THOMPSON (C.M.), TAYLOR (S.G.), MCGEE (W.W.)
"Gel permeation chromatographic analysis of polyurethane prepolymer synthesis kinetics
II. The effects of stoichiometry and type of diisocyanate"
J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem., 32, 113-120 (1994)
- [I. 8] LIN (R.H.), HONG (J.L.), SU (A.C.).
"Kinetics of polycyclotrimerization of 4,4'-thiophenylcyanate"
Polymer, 36, 3349-3354 (1995)
- [I. 9] BAKER (J.W.), HOLDSWORTH.(J.B.).
"The mechanism of aromatic side chain reactions with special references to the polar
effects of substituents. Part XIII. kinetic elimination of the reaction of aryl isocyanates
with methyl alcohols"
J. Chem. Soc., 26, 713-726 (1947)
- [I. 10] BAKER (J.W.) et al.
"The mechanism of the reaction of aryl isocyanates with alcohols and amines"
J. Chem. Soc., Part II à V, 24, 9, 19, 24, 27 (1949)

- [I. 11] KRESTA (J.E.), HSICH (K.H.).
"The co-catalytic effect of carbamate groups in cyclotrimerisation of isocyanates"
Makromol. Chem., **179**, 2279-2782 (1978)
- [I. 12] DABI (S.), ZILKHA (A.)
"Copolymerization between mono-and di-isocyanates by organometallic catalysts"
Europ. Polym. J., **17**, 35-40 (1981)
- [I. 13] KROL (P.)
"Generalization of kinetics in the reaction of isocyanates and polyols for modeling a process-yielding linear polyurethane, 1"
J. Appl. Polym. Sci., **57**, 739-749 (1995)
- [I. 14] REEGEN (S.L.), FRISCH (K.C.)
"Advances in urethane science and technology"
Polymer Institute, University of Detroit (1971)
- [I. 15] LUNDGREN (R.), SANDEN (R.), ALBERTSSON (A.C.).
"A facile method for the study of slow physical and chemical processes in polymeric systems"
J. Appl. Polym. Sci., **37**, 1221-1231 (1989)
- [I. 16] SURIVET (F.), LAM (T.M.), PASCAULT (J.P.).
"Control synthesis of isocyanate and alkoxy-silane terminated macromers"
J. Appl. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem., **29**, 1977-1986 (1991)
- [I. 17] XIAOLIE (L.), JIN (L.), DEZHU (M.).
"Exploration of the difference of reaction rates for polyester and polyether urethane prepolymers with 3,3'-dichloro-4,4'-diaminodiphenylmethane"
J. Appl. Polym. Sci., **57**, 467-472 (1995)
- [I. 18] KOTHANDARAMAN (H.), SULTAN NASAR (A.)
"The kinetics of the polymerization reaction of toluene diisocyanate with HTPB prepolymer"
J. Appl. Polym. Sci., **50**, 1611-1617 (1993)
- [I. 19] KROL (P.).
"Kinetic study of the polycondensation of diisocyanates with polyols"
J. Appl. Polym. Sci., **46**, 2139-2146 (1992)
- [I. 20] JOHN (R.), THACHIL (E.T.), NEELAKANTAN (N.R.), SUBRAMANIAN (N.).
"Determination of the kinetic parameters for the polymerization of a polyurethane using an improved method of differential scanning calorimetry "
J. Appl. Polym. Sci., **46**, 571-580 (1992)
- [I. 21] HERNANDEZ-SANCHEZ (F.), VERA-GRAZIANO (R.).
"A viscometric approach to the study of the kinetics of polyurethane reactions"
Polym.-Plast. Technol. Eng., **30**, 545-557 (1991)
- [I. 22] SATO (M.).
"Studies on 1-alkenyl isocyanates and their derivatives"
J. Org. Chem., **26**, 770-779 (1961)

- [I.23] OKADA (H.), IWAKURA (Y.).
"The Kinetics of the polyurethane forming reaction between organic diisocyanates and glycol"
Makromol. Chem., **66**, 91-101 (1963)
- [I.24] CUNLIFFE (A.V.), DAVIS (A.), FAREY (M.), WRIGHT (J.).
"The kinetics of the reaction of isophorone di-isocyanate with mono-alcohols"
Polymer, **26**, 301-306 (1985)
- [I.25] WISSMAN (H.G.), RAND (L.), FRISCH (K.C.).
"Kinetics of polyether polyols-diisocyanate reactions"
J. Appl. Polym. Sci., **8**, 2971-2980 (1964)
- [I.26] REGO (J.M.), CAMPO (J.J.), KATIME (I.).
"Influence of the macrodiol chain length on the kinetics of linear non-segmented and segmented polyurethanes"
Thermochim. Acta, **142**, 127-133 (1989)
- [I.27] FLORY (P.J.).
"Principles of polymer chemistry"
Cornell University Press, Ithaca, New York (1953)
- [I.28] KROL (P.), GAWDZIK (A.).
"Basic kinetic model for the reaction yielding linear polyurethanes. II"
J. Appl. Polym. Sci., **58**, 729-743 (1995)
- [I.29] KROL (P.)
"Experimental verification of the kinetic model for the reaction yielding linear polyurethanes, claiming dependence of oligomer reactivities on molecular weights. III"
J. Appl. Polym. Sci., **61**, 2207-2219 (1996)
- [I.30] WONG (S.W.), FRISCH (K.C.).
"Studies of catalysed isocyanate reactions by high performance liquid chromatography"
Progress in Rubber and Plastics Technology, **7**, 243-270 (1991)
- [I.31] BIALAS (N.), HÖCKER (H.).
"¹³C NMR studies on the relative reactivity of isocyanate groups of isophorone diisocyanate isomers"
Makromol. Chem., **191**, 1843-1852 (1990)
- [I.32] HATADA (K.), UTE (K.), OKA (K.), PAPPAS (S.P.).
"Unambiguous ¹³C-NMR assignments for isocyanate carbons of isophorone diisocyanate and reactivity of isocyanate groups in Z-and E-stereoisomers"
J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem., **28**, 3019-3027 (1990)
- [I.33] ONO (H.K.), JONES (F.N.), PAPPAS (S.P.).
"Relative reactivity of isocyanate groups of isophorone diisocyanate. unexpected high reactivity of the secondary isocyanate group"
J. Polym. Sci. : Polymer letters Edition., **23**, 509-515 (1985)

- [I.34] GERARD (J.F), LE PERCHEC (P.), PHAM (Q.T.)
 "Polyuréthanes à propriétés émulsifiantes et électrolytiques, 2a) : Cinétique de polycondensation en solution des alkylimino-2,2'diéthanol avec le diisocyanate d'isophorone. Etude par ^1H et ^{13}C NMR"
Makromol. Chem., **189**, 1719-1737 (1988)
- [I.35] HÜLS
 "Isophorone diisocyanate IPDI"
Technical Bulletin, 22-ME 377-7
- [I.36] KNAUB (P.), CAMBERLIN (Y.)
 "Castor oil as a way to fast-cured polyurethane ureas"
Eur. Polym. J., **22**, 633-635 (1986)
- [I.37] SMALL (P.A.).
 "Some factors affecting the solubility of polymers"
J. Appl. Chem., **3**, 71-77 (1953)
- [I.38] VAN KREVELEN.(D.W.), HOFTYSER (P.J.).
 "Properties of polymers"
 2nd ed., Elsevier, Amsterdam (1976)
- [I.39] HOY (K.L).
 "New values of the solubility parameters from vapor pressure data"
J. Paint. Technol., **42**, 76-118 (1970)
- [I.40] SURIVET (F.).
 "Synthèse et caractérisation de matériaux hybrides organiques-inorganiques : les céramères"
Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (1996)

PARTIE II

- [II.1] SAUNDERS (J.H.), FRISCH (K.C.).
 "Polyurethanes"
Part I, Wiley (Interscience), New York (1962)
- [II.2] MACOSKO (C.W.).
 "RIM fundamentals (Reaction Injection Moulding)"
Munich : Hanser Publishers, 246 (1989)
- [II.3] ABOUZHR (S.), WILKES (G.L.).
 "Structure property studies of polyester and polyether -based MDI-BD segmented polyurethanes : effect of one-vs two stage polymerization conditions"
J. Appl. Polym. Sc., **29**, 2695-2714 (1984)
- [II.4] SCHNEIDER (N.S.), MATTON (R.W.).
 "Thermal transition behavior of polybutadiene containing polyurethanes"
Polym. Eng. Sci., **19**, 1122-1128 (1979)

- [II.5] PEEBLES (L.H.).
"Sequence length distribution in segmented block copolymers"
Macromolecules, **7**, 872-882 (1974)
- [II.6] PEEBLES (L. H.).
"Hard block length distribution in segmented block copolymers"
Macromolecules, **9**, 58-61 (1976)
- [II.7] DOBROWSKI (S.A.), GOODMAN (I.), JOHNSON (A.F.).
"Experimental studies of chain-size distributions in hard segments of linear segmented copolyesterurethanes"
Macromol. Chem. Rapid. Commun., **7**, 273-279 (1986)
- [II.8] LOCSEI (V.), FACSKO (O.), PAPE (R.F.).
"The determination of hard segments in polyurethane elastomers by high performance liquid chromatography"
Polym. Bull., **9**, 81-84 (1983)
- [II.9] HARRIS (R.F.), JOSEPH (M.D.), DAVIDSON (C.), DEPORTER (C.D.), DAIS (V.A.).
"Polyurethane elastomers based on molecular weight advanced poly(ethylene ether carbonate) diols. II. Effects of variations in hard segment concentration"
J. Appl. Polym. Sc., **41**, 509-525 (1990)
- [II.10] BORKENT (G.), VAN ARDSTEN (J.J.).
"Advances in urethane science and technology"
Technomic Publishers, Conn., **3**, 1-10 (1974)
- [II.11] ROBINSON (G.N.), JOHNSON (T.L.), HOFFMAN (M.D.).
"High performance polyurethane coating systems utilizing oxazolidine-based reactive diluents"
J. Coat. Technol., **66**, 69-74 (1994)
- [II.12] SCHMELZER (H.G.).
"Polyurethane for "two-dimensionnal" applications"
Journal of Elastomers and Plastics, **20**, 262-279 (1988)
- [II.13] KOZAKIEWICZ (J.), PATSIS (A.V.).
"Polysiloxaneurethanes : new polymers for potentiel coating applications"
Progress in Organic Coatings, **27**, 123-131 (1996)
- [II.14] CHANG (C.S.), SCHEIDINGER (F.).
"Aqueous, self-curing polyurethane laminating adhesives"
Tappi Journal, **7**, 190-193 (1991)
- [II.15] HOURSTON (D.J.), WILLIAMS (G.), SATGURU (R.), PADGET(J.D.), PEARS (D.).
"Structure - property study of polyurethane anionomers based on various polyols and diisocyanates"
J. Appl. Polym. Sc., **66**, 2035-2042 (1997)

- [II.16] PERRY (E.M.).
"Aqueous polyurethanes - The time is right"
The First International Conference on Textile Coating and Laminating : An International Looks Ahead (1991)
- [II.17] ANDO (T.).
"Effect of reaction temperature on polyurethane formation in bulk"
Polym. J., **25**, 1207-1209 (1993)
- [II.18] RICHTER (E.B.), MACOSKO (C.W.).
"Kinetics of fast (RIM) urethane polymerization"
Polym. Eng. Sci., **18**, 1012-1018 (1978)
- [II.19] SUNG (C.S.P.), SCHNEIDER (N.S.).
"Structure - property relationships of polyurethanes, based on toluene diisocyanate"
J. Mater. Sci., **13**, 1689-1699 (1978)
- [II.20] YANG (W.P.), MACOSKO (C.W.), WELLINGHOFF (S.T.).
"Thermal degradation of urethanes based on 4,4'-diphenylmethane diisocyanate and 1,4-butanediol (MDI/BDO)"
Polymer, **18**, 1235-1240 (1986)
- [II.21] CHEN (C.H.Y.), BRIBER (R.M.), THOMAS (E.L.), XU (M.) et MACKNIGHT (W.J.).
"Structure and morphology of segmented polyurethanes : 2. Influence of reactant incompatibility"
Polymer, **24**, 1333-1340 (1983)
- [II.22] FIELDS (S.D.), THOMAS (E.L.), OTTINO (J.M.).
"Visualization of interfacial urethane polymerizations by means of a new microstage reactor"
Polymer, **27**, 1423-1432 (1986)
- [II.23] DARUD (V.).
"Relations synthèse - structure - propriétés de polyuréthanes linéaires susceptibles d'être utilisés comme liant de particules magnétiques"
Thèse de Docteur-Ingénieur, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (1988)
- [II.24] SCHOLLENBERGER (C.S.).
"Polyurethane technology"
P.F. BRUINS (Ed.), Wiley Interscience, New York, 197 (1969)
- [II.25] YOKOYAMA (T.).
"Hydrogen bonding in urethanes"
Urethane Science and Technology, **6**, 1 (1978)
- [II.26] SEYMOUR R.W.), ESTES (G.M.), COOPER (S.L.).
"Infrared studies of segmented polyurethane elastomers. I. Hydrogen bonding"
Macromolecules, **3**, 579-583 (1970)

- [II.27] LEE (H.S.), WANG (Y.K.), HSU (S.L.).
"Spectroscopic analysis of phase separation behavior of model polyurethanes"
Macromolecules, **20**, 2089-2095 (1987)
- [II.28] COLEMAN (M.M.), SKROVANEK (D.J.), HU (J.), PINTER (P.C.).
"Hydrogen bonding in polymer blends"
Macromolecules, **21**, 59-65 (1988)
- [II.29] REDMAN (R.P.).
"Development in polyurethane elastomers"
J.M. BUIST (Ed.), Applied Science Ltd, London 1, 33 (1978)
- [II.30] WANG (F.C.), FEVE (M.), LAM (T.M.), PASCAULT (J.P.).
"FTIR analysis of hydrogen bonding in amorphous linear aromatic polyurethanes.
I. Influence of temperature"
J. Polym. Sci. : Part B : Polym. Phys., **32**, 1305-1313 (1994)
- [II.31] KOBERSTEIN (J.T.), GANCARZ (I.).
"The effects of morphological transitions on hydrogen bonding in polyurethanes :
preliminary results of simultaneous DSC-FTIR experiments"
J. Polym. Sci. : Part B : Polym. Phys., **24**, 487-2498 (1986)
- [II.32] FEDDERLY (J.J.), LEE (G.F.), FERRAGUT (D.J.), HARTMANN (B.).
"Effect of monofunctional and trifunctional modifiers on a phase mixed polyurethane
system"
Polym. Eng. Sci., **36**, 1107-1113 (1996)
- [II.33] ZHANG (L.), DING (H.).
"Study on the properties, morphology, and applications of castor oil polyurethane-
poly(methyl methacrylate) IPNs"
J. Appl. Polym. Sci., **64**, 1393-1401 (1997)
- [II.34] BUIST (J.M.), GUDGEON (H.).
"Advances in polyurethane technology"
Elsevier, New York, 195 (1970)
- [II.35] RIBBE (A.), EISENBACH (C.D.).
"Untersuchung der morphologie segmentierter polyurethanelastomere mittels
elementabbildender transmissionselektronmikroskopie"
(ESI), IRC 91, Essen, (1991)
- [II.36] MARTIN (D.J.), MEIJS (G.F.), RENWICK (G.M.), GUNATILLAKE (P.A.),
McCARTHY (S.J.).
"Effect of soft-segment CH₂/O ratio on morphology and properties of a series of
polyurethane elastomers"
J. Appl. Polym. Sci., **60**, 557-571 (1996)
- [II.37] SONG (Y.M.), CHEN (W.C.), YU (T.L.), TSENG (Y.H.).
"Effect of isocyanates on the crystallinity and thermal stability of polyurethanes"
J. Appl. Polym. Sci., **62**, 827-834 (1996)

- [II.38] SPECKHARD (T.A.), HWANG (K.K.S.), COOPER (S.L.), CHANG (V.S.C), KENNEDY (J.P.).
"Properties of polyisobutylène polyurethane block copolymers : 3. Hard segments based on 4,4'-dicyclohexylmethane diisocyanate (H₁₂MDI) and butanediol"
Polymer, **26**, 70-78 (1985)
- [II.39] ATHEY (R.J.).
"Water resistance of liquid urethane vulcanizates"
Rubber Age, **96**, 705-712 (1965)
- [II.40] DENG (Y.W.), YU (T.L.), HO (C.H.).
"Effect of aging under strain on the physical properties of polyester-urethane elastomer"
Polym. J., **26**, 1368-1376 (1994)
- [II.41] HARTMANN (B.), DUFFY (J.V.), LEE (G.F.), BALIZER (E.).
"Thermal and dynamic mechanical properties of polyurethaneureas"
J. Appl. Polym. Sci., **35**, 1829-1852 (1988)
- [II.42] VAN BOGART (J.W.C.), BLUEMKE (D.A.), COOPER (S.L.).
"Annealing-induced morphological changes in segmented elastomers"
Polymer, **22**, 1428-1438 (1981)
- [II.43] BONART (R.).
"X-Ray investigations concerning the physical structure of cross-linking in segmented urethane elastomers"
J. Macromol. Sci., **B(2)**, 115-138 (1968)
- [II.44] CASCELLA (C.), MALINCONICO (M.), MARTUSCELLI (E.), PIERMATTEI (A.), RAGOSTA (G.), RIZZO (A.).
"Physical, dynamic-mechanical and thermogravimetric analysis of aromatic and cycloaliphatic-based poly(urethaneurea)s"
Angew. Makromol. Chem., **231**, 79-89 (1995)
- [II.45] HANHI (K.), STENBERG (B.).
"Friction and the dynamic mechanical and thermal properties of polyurethane elastomers. 1. Solid polyurethanes"
Cellular Polymers, **12**, 461-492 (1993)
- [II.46] WILKES (G.L.), ABOUZAH (S.).
"SAXS studies of segmented polyether poly(urethaneurea) elastomers"
Macromolecules, **14**, 456-458 (1981)
- [II.47] GALLAND (G.).
"Perméabilité et diffusion des gaz à travers les membranes de polyuréthane. Relations propriétés-structure"
Thèse de Docteur-Ingénieur, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (1985)
- [II.48] VAN BOGART (J.W.C.), GIBSON (P.E.), COOPER (S.L.).
"Structure - property relationships in polycaprolactone-polyurethanes"
J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., **21**, 65-95 (1983)

- [II.49] **AHN (T.O.), JUNG (S.), JEONG (H.M.), LEE (S.W.).**
"The properties of polyurethanes with mixed chain extenders and mixed soft segments"
J. Appl. Polym. Sci., **51**, 43-49 (1994)
- [II.50] **SEEFRIED (C.G.), KOLESKE (J.V.), CRITCHFIELD (F.E.J.).**
"Thermoplastic urethane elastomers. II. Effects of variations in hard-segment concentration"
J. Appl. Polym. Sci., **19**, 2503-2513 (1975)
- [II.51] **PETROVIC (Z.S.), BUDENSKI-SIMENDIC (J.).**
"Study of the effect of soft segment length and concentration on properties of poly(ether urethane)s. I. The effect on physical and morphological properties"
RUBBER CHEM. TECHNOL., **58**, 685-700 (1985)
- [II.52] **NIERZWICKI (W.).**
"A study of toluene diisocyanate-based polyurethanes"
J. Appl. Polym. Sci., **41**, 907-915 (1990)
- [II.53] **GUPTA (D.C.), DEO (S.S.), WAST (D.V.), RAOMORE (S.S.), GHOLAP (D.H.).**
"HTPB-based polyurethanes for inhibition of composite propellants"
J. Appl. Polym. Sci., **55**, 1151-1155 (1995)
- [II.54] **BOUFI (S.), GANDINI (A.), BELGACEM (M.N.).**
"Urethane and polyurethanes bearing furan moities : 5. Thermoplastic elastomers based on sequenced structures"
Polymer, **36**, 1689-1696 (1995)
- [II.55] **SEYMOUR (R.W.), COOPER (S.L.).**
"Thermal analysis of polyurethane block polymers"
Macromolecules, **6**, 48-53 (1973)
- [II.56] **CAMBERLIN (Y.), PASCAULT (J.P.), LETOFFE (J.M.), CLAUDY (P.).**
"Synthesis and DSC study of model hard segments from diphenyl methane diisocyanate and butane diol"
J. Polym. Sci.-Polym. Chem. Ed., **20**, 383-392 (1982)
- [II.57] **CAMBERLIN (Y.), PASCAULT (J.P.), LETOFFE (J.M.), CLAUDY (P.).**
"Model hard segments from diphenyl methane diisocyanate and different chain extenders, and corresponding linear block polyurethanes"
J. Polym. Sci.-Polym. Chem. Ed., **20**, 1445-1456 (1982)
- [II.58] **CUVE (L.), PASCAULT (J.P.), BOITEUX (G.), SEYTRE (G.).**
"Synthesis and properties of polyurethanes based on polyolefine. 1. Rigid polyurethanes and amorphous segmented polyurethanes prepared in polar solvents under homogeneous conditions"
Polymer, **32**, 343-352 (1991)
- [II.59] **MacKNIGHT (W.J.), YANG (M.), KAJIYAMA (T.).**
"Differential scanning calorimetry of polyurethanes"
Polym. Prepr., **9**(1), 99-105 (1968)

- [II.60] BENGSTON (B.), FEGER (C.), MacKNIGHT (W.J.), SCHNEIDER (N.S.).
"Thermal and mechanical properties of solution polymerized segmented polyurethanes with butadiene soft segments"
Polymer, **26**, 895-900 (1985)
- [II.61] SUNG (C.S.P.), HU (C.B.), WU (C.S.).
"Properties of segmented poly(urethaneureas) based on 2,4-toluene diisocyanate.
1. Thermal transitions, X-ray studies, and comparison with segmented poly(urethanes)"
Macromolecules, **13**, 111-116 (1980)
- [II.62] CAMARGO (R.E.), MACOSKO (C.W.), TIRRELL (L.J.), WELLINGHOFF (S.T.).
"Phase separation studies in RIM polyurethanes catalyst and hard segment crystallinity effects"
Polymer, **26**, 1145-1154 (1985)
- [II.63] CAMARGO (R.E.), MACOSKO (C.W.), TIRRELL (L.J.), WELLINGHOFF (S.T.).
"Experimental studies of phase separation in reaction injection molded (RIM) polyurethanes"
Polym. Eng. Sci., **22**, 719-728 (1982)
- [II.64] FOX (T.G.), FLORY (P.J.).
"Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene. I. Influence of molecular weight"
J. Appl. Phys., **21**, 581-591 (1950)
- [II.65] GAINES (G.L.).
"On the surface morphology of block copolymers"
Macromolecules, **14**, 208-210 (1981)
- [II.66] CLARSON (S.J.), DOGSON (K.), SEMLYEN (J.A.).
"Studies of cyclic and linear poly(dimethylsiloxanes): 19. Glass transition temperatures and crystallization behaviour"
Polymer, **26**, 930-934 (1985)
- [II.67] SPECKHARD (T.A.), COOPER (S.L.).
"Ultimate tensile properties of segmented polyurethane elastomers : factors leading to reduce properties for polyurethanes based on non polar soft segments"
RUBBER CHEM. TECHNOL., **59**, 405-431 (1986)
- [II.68] KNAUB (P.), CAMBERLIN (Y.), GERARD J.F.).
"New reactive polymer blends based on poly(urethane-ureas) (PUR) and polydisperse polydimethylsiloxane (PDMS) : control of morphology using a PUR-b-PDMS block copolymer "
Polymer, **29**, 1365-1377 (1988)
- [II.69] PASCAULT (J.P.), CAMBERLIN (Y.).
"Quantitative determination of the phase segregation degree in a poly(dimethyl siloxane)-based polyurethane"
Polym. Commun., **27**, 230-232 (1986)

- [II.70] TYAGI (D.), YILGOR (I.), McGRATH (J.E.), WILKES (G.L.).
"Segmented organosiloxane copolymers: 2. Thermal and mechanical properties of siloxane-urea copolymers "
Polymer, **25**, 1807-1816 (1984)
- [II.71] HILL (D.J.T.), KILLEEN (M.I.), O'DONNELL (J.H.), POMERY (P.J.), JOHN (D. ST.), WHITTAKER (A.K.).
"Development of wear-resistant thermoplastic polyurethanes by blending with poly(dimethyl siloxane). I. Physical properties"
J. Appl. Polym. Sc., **39**, 1757-1766 (1996)
- [II.72] PARK (K.C.), KIM (S.C.).
"Bulk polymerization of polyurethane under high pressure"
J. Appl. Polym. Sc., **39**, 639-647 (1990)
- [II.73] SPERLING (L.H.).
"Interpenetrating polymer networks and related materials"
Plenum Press., New York, 105 (1981)
- [II.74] CAMBERLIN (Y.), PASCAULT (J.P.).
"Quantitative DSC evaluation of phase segregation rate in linear polyurethanes and polyurethaneureas"
J. Polym. Sci. : Polym. Chem. Ed., **21**, 415 (1983)
- [II.75] FOX (T.G.).
"Influence of diluent and of copolymer composition on the glass temperature of a polymer system"
Ibid., **2**, 123 (1957)
- [II.76] CORNIGLION (I.).
"Synthèse et propriétés de revêtements polyuréthane pour film polyester"
Thèse de Docteur-Ingénieur, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (1991)
- [II.77] HANHI (K.), STENBERG (B.).
"Friction and the dynamic mechanical and thermal properties of polyurethane elastomers. 2. Microcellular polyurethanes "
Cellular Polymers, **13**, 33-56 (1993)
- [II.78] LEE (J.H.), KIM (S.C.)
"Hydrophilic-hydrophobic interpenetrating polymer networks (IPN's) synthesized under high pressure ; 1. Morphology, dynamic mechanical properties, and swelling behavior of polyurethane-polystyrene IPN's"
Macromolecules, **16**, 644-648 (1986)
- [II.79] MARK (J.E.)
"The effect of strain-induced crystallization on the ultimate properties of an elastomeric polymer network"
Polym. Eng. Sci., **19**, 409-413 (1979)

- [II.80] CLARSON (S.J.), DODGSON (K.), SEMLYEN (J.A.).
"Studies of cyclic and linear poly(dimethylsiloxanes) : 19. Glass transition temperatures and crystallization behaviour"
Polymer, **26**, 930-934 (1985)

PARTIE III

- [III.1] WISANRAKKIT (G.), GILLHAM (J.K.).
"The glass transition (T(g)) as an index of chemical conversion for a high-T(g) amine/epoxy system : chemical and diffusion controlled reaction kinetics"
J. Coat. Technol., **62**, 35-50 (1990)
- [III.2] ENNS (J.B.), GILLHAM (J.K.).
"Time temperature transformation (T.T.T.) diagram : modeling the cure behavior of thermosets"
J. Appl. Polym. Sci., **28**, 2567-2591 (1983)
- [III.3] DURAND (D.).
"Structure des polymères et méthodes d'études"
Ed. Groupe Français des Polymères, **8**, 121-182 (1990)
- [III.4] STOCKMAYER (W. H.).
"Theory of molecular size distribution and gel formation in branched-chain polymers"
J. Chem. Phys., **12**, 125-131 (1944)
- [III.5] GORDON (M.).
"Good's theory of cascade processes applied to the statistics of polymer distributions"
Proc. Roy. Soc., London, A268, 240-256 (1962)
- [III.6] MACOSKO (C. W.), MILLER (D. R.).
"A new derivation of average molecular weights of non linear polymers"
Macromolecules, **9**, 199-206 (1976)
- [III.7] MULLER (R.), GERARD (E.), DUGAND (P.), REMPP (P.), GNANOU (Y.).
"Rheological characterization of the gel Point : A new interpretation"
Macromolecules, **24**, 1321-1326 (1991)
- [III.8] DE GENNES (P. G.).
"Scaling concepts in polymer physics"
Cornell University Press, Ithaca-London, 372 (1979)
- [III.9] STAUFFER (D.).
"Gelation in concentrated critically branched polymer solutions"
J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, **72**, 1354-1364 (1976)
- [III.10] KAJIWARA (K.), BURCHARD (W.), KOWALSKI (M.), NERGER (D.), DUSEK (K.), MATEJKA (L.), TUZAR (Z.).
"Dynamic and static light scattering from critically branched polymer solutions"
Macromol. Chem., **185**, 2543-2552 (1984)

- [III.11] HALLEY (P. J.), MACKAY (M. E.).
"Chemorheology of thermosets - An overview"
Polym. Eng. Sci., **36**, 593-609 (1996)
- [III.12] ADAM (M.), DELSANTI (M.), DURAND (D.).
"Mechanical measurements in the reaction bath during the polycondensation reaction, near the gelation threshold"
Macromolecules, **18**, 2285-2290 (1985)
- [III.13] FARRIS (R. J.), LEE (C.).
"Determination of time independent component of the complex modulus during cure of thermosetting systems"
Polym. Eng. Sci., **23**, 586-590 (1983)
- [III.14] ASTM
"Gel time and peak exothermic temperature of reacting thermosetting resins"
D.2471-71, (1971)
- [III.15] GILLHAM (J. K.).
"Formation and properties of thermosetting and high T_g polymeric materials"
Polym. Eng. Sci., **26**, 1429-1433 (1986)
- [III.16] WINTER (H. H.), CHAMBON (F.).
"Analysis of linear viscoelasticity of a crosslinking polymer at the gel point"
J. Rheol., **30**, 367-382 (1986)
- [III.17] FERRY (J. D.).
"Viscoelastic properties of polymers"
3rd ed. John Wiley & Sons, New York, 640 (1980)
- [III.18] PILLOT (C.), GUILLET (J.), PASCAULT (J. P.).
"Continuous viscoelastic analysis of the condensation of epoxy resins"
Angew. Makromol. Chem., **81**, 35-54 (1979)
- [III.19] CARPENTER (J. F.).
21^e National SAMPE Symposium and Exhibition, Los Angeles,
G. P. 750944, 783 (1976)
- [III.20] ELOUNDOU (J.P.), FEVE (M.), GERARD (J.F.), HARRAN (D.), PASCAULT (J.P.).
"Temperature dependence of the behavior of an epoxy-amine system near the gel point through viscoelastic study. 1. Low-T_g epoxy-amine system"
Macromolecules, **29**, 6907-6916 (1996)
- [III.21] TUNG (C. Y. M.), DYNES (P. J.).
"Relationship between viscoelastic properties and gelation in thermosetting systems"
J. Appl. Poly. Sci., **27**, 569-574 (1982)
- [III.22] WINTER (H. H.).
"Can the gel Point of a cross-linking polymer be detected by the G'-G" crossover ?"
Polym. Eng. Sci., **27**, 1698-1702 (1987)

- [III.23] HARRAN (D.), LAUDOUARD (A.).
"Rheological study of the isothermal reticulation of an epoxy resin"
J. Appl. Polym. Sci., **32**, 6043-6062 (1986)
- [III.24] CHAMBON (F.), PETROVIC (Z. S.), MACKNIGHT (W.), WINTER (H. H.).
"Rheology of model polyurethanes at the gel point"
Macromolecules, **19**, 2146-2149 (1986)
- [III.25] TRAN (N. B.).
"Huile de ricin, polycondensation tridimensionnelle en masse avec des diisocyanates gélification"
Thèse de Docteur-Ingénieur, Université de Lyon I (1993)
- [III.26] FEVE (M.).
"Network formation in an epoxy system : a kinetics, viscometric and viscoelastic study"
Makromol. Chem., Macromol. Symp., **30**, 95-107 (1989)
- [III.27] ROUSE (P. E.).
"A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers"
J. Chem. Phys., **21**, 1272-1280 (1953)
- [III.28] ZIMM (B. H.).
"Dynamics of polymer molecules in dilute solutions : viscoelasticity, flow birefringence and dielectric loss"
J. Chem. Phys., **24**, 269-278 (1956)
- [III.29] CHAMBON (F.), WINTER (H. H.).
"Linear viscoelasticity at the gel point of a crosslinking PDMS with imbalanced stoichiometry"
J. Rheol., **31**, 683-687 (1987)
- [III.30] WINTER (H. H.), MORGANELLI (P.), CHAMBON (F.).
"Stoichiometry effects on rheology of model polyurethanes at the gel point"
Macromolecules, **21**, 532-535 (1988)
- [III.31] IZUKA (A.), WINTER (H.H.), HASHIMOTO (T.).
"Molecular weight dependence of viscoelasticity of polycaprolactone critical gels"
Macromolecules, **25**, 2422-2428 (1992)
- [III.32] IZUKA (A.), WINTER (H.H.), HASHIMOTO (T.).
"Temperature dependence of viscoelasticity of polycaprolactone critical gels"
Macromolecules, **27**, 6883-6888 (1994)
- [III.33] ALLARD (B.).
"Polybutadiène hydroxytéléchélique. Polycondensation tridimensionnelle en masse avec des polyisocyanates : relation structure-propriétés"
Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 132 (1994)
- [III.34] ADOLF (D.), MARTIN (J. E.), WILCOXON (J. P.).
"Time-cure superposition during cross-linking"
Macromolecules, **23**, 3700-3704 (1990)

- [III.35] MATEJKA (L.).
"Rheology of epoxy networks near the gel point"
Polym. Bull., **26**, 109-116 (1991)
- [III.36] ELOUNDOU (J.P.), FEVE (M.), HARRAN (D.), PASCAULT (J.P.).
"Comparative studies of chemical kinetics of an epoxy-amine system "
Angew. Makromol. Chem., **13**, 220- (1995)
- [III.37] SURIVET (F.), LAM (T.M.), PASCAULT (J.P.), PHAM (Q.T.).
"Organic-inorganic hybrid materials. 1. Hydrolysis and condensation mechanisms involved in alkoxyisiane-terminated macromonomers"
Macromolecules, **25**, 4309-4320 (1992)
- [III.38] PROCHAZKA (F.), NICOLAI (T.), DURAND (D.).
"Dynamic viscoelastic characterization of a polyurethane network formation"
Macromolecules, **29**, 2260-2264 (1996)
- [III.39] RANDRIANANTOANDRO (H.), NICOLAI (T.), DURAND (D.), PROCHAZKA (F.).
"Viscoelastic relaxation of polyurethane at different stages of the gel formation. 1. Glass transition Dynamics"
Macromolecules, **30**, 5897-5904 (1997)
- [III.40] ELOUNDOU (J.P.), GERARD (J.F.), HARRAN (D.), PASCAULT (J.P.).
"Temperature dependence of the behavior of a reactive epoxy-amine system by means of dynamic rheology through viscoelastic study. 2. High- T_g epoxy-amine system "
Macromolecules, **29**, 6917-6927 (1996)
- [III.41] SENHAJI (A. C.).
"Effet Rhéologique de la Gélification sur des systèmes Epoxyde-Amine"
Thèse de Doctorat, Université de Pau et Pays de l'Adour (1988)
- [III.42] FEVE (M.).
Session du CAST, Chapitre I, INSA de Lyon, 1-32 (Janv 88)
- [III.43] HOU (T.H.), HUANG (J.Y.Z.), HINKLEY (J.A.).
"Chemorheology of an Epoxy Resin System under Isothermal Curing"
J. Appl. Polym. Sci., **41**, 819-834 (1990)
- [III.44] HOFFMAN (D.M.).
"Curing behavior of segmented polyurethane adhesives"
Lockheed Missiles & Space Company Inc., ACS Washington,
11, 169-186 (1983)
- [III.45] NICOLAI (T.), RANDRIANANTOANDRO (H.), DURAND (D.), PROCHAZKA (F.).
"Viscoelastic relaxation of polyurethane at different stages of the gel formation. 2. Sol-gel transition Dynamics"
Macromolecules, **30**, 5893-5896 (1997)
- [III.46] RAMIS (X.), SALLA (J.M.).
"Time-Temperature transformation (TTT) cure diagram of an unsaturated polyester resin"
J. Polym. Sc., Part B : Polym. Phys., **35**, 371-388 (1997)

PARTIE IV

- [IV.1] **NF G 01-001**
"Recueil des normes françaises AFNOR - Textiles - Terminologie et méthodes d'essais"
1^{ière} Ed., tome 1, 25 (1975)
- [IV.2] **NF G 00-005**
"Recueil des normes françaises AFNOR - Textiles - Terminologie et méthodes d'essais"
1^{ière} Ed., tome 1, 21 (1975)
- [IV.3] **FAYALA (F.).**
"Contribution à la modélisation géométrique d'une structure multifilamentaire : application au mouillage capillaire "
Thèse de Doctorat, ENSAIT, Université de Lille I (1998)
- [IV.4] **NEMOZ (G.)**
"Influence de la structure et de la morphologie sur diverses transitions de quelques polytéréphtalates de polyméthylèneglycol"
Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard de Lyon 1 (1973)
- [IV.5] **NF G 07-302**
Recueil des normes - Textiles - Terminologie et méthodes d'essais
AFNOR., tome 3, 149-158 (1988)
- [IV.6] **NF G 07-001**
"Essais des tissus - Détermination de la force de rupture et de l'allongement de rupture par traction (essai sur bande effilochée ou découpée) - méthode simplifiée"
AFNOR. (1988)
- [IV.7] **VERMEULEN (B.).**
"Etude des fibres et tissus, enduits ou non de polyéthylène haute performance. Caractérisation - Mise en œuvre - Propriétés"
Thèse de Doctorat, ENSAIT, Université de Lille I (1997)
- [IV.8] **NORTHOLT (M.G.).**
"Tensile deformation of poly(p-phenylene terephtalamide) fibres, an experimental and theoretical analysis"
Polymer, 21, 1199-1204(1980)
- [IV.9] **BELLANGER (A.).**
"Propagation d'ondes acoustiques dans les structures textiles en vue de leur caractérisation mécanique"
Mémoire de fin d'études, ENSAIT de Roubaix (1998)
- [IV.10] **FERREIRA (M.).**
"Etude des fibres "et câbles haute performance en poly(p-phénylène-co-3,4'-oxydiphénylène téréphtalamide) (Technora) : relation structure - comportement mécanique et recherche de critères de dépose des câbles"
Thèse de Doctorat, ENSAIT, Université de Lille I (1996)

- [IV.11] COPPIETERS (X.).
"Etude des paramètres d'un procédé d'assemblage et d'enduction textile"
D.E.A. Instrumentation et Analyses Avancées,
Université Lille I (1998)
- [IV.12] BRIANT (J.).
"Phénomènes d'interface. Agents de surface"
Ed. Technip, Paris (1989)
- [IV.13] JOSEPH (G.).
"Enduction et contrecollage. Un secteur de pointe"
L'industrie textile, n° 1211, 94-101 (1990)
- [IV.14] COUVRAT (P.).
"Le collage structural moderne : théorie et pratique"
Ed. Hermes, (1990)
- [IV.15] FRIES (J.A.).
"Adhesives for fabric lamination"
Journal of Coated Fabrics, **12**, 174-186 (1983)
- [IV.16] JOSEPH (G.).
"Adhésification des textiles - L'écologie stimule l'innovation"
L'Industrie Textile, **1281**, 59-63 (Nov 96)
- [IV.17] SIMON (H.).
"Assemblage par collage"
Techniques de l'Ingénieur, **AM4**, A 3758, 1-16 (1994)
- [IV.18] VILLENAVE (J.J.).
"Constantes et tendances en chimie des adhésifs"
JADH'97 9^{ème} Journées d'Etude sur l'Adhésion,
Saint Lary (Sept 97)
- [IV.19] MULDER (M.).
"Hot melt spray lamination"
Technical Textiles International, 22-26 (Juin 93)
- [IV.20] DYCKERHOFF (G.A.).
"Influence of interfacial tension on adhesion"
Angew. Makromol. Chem., **21**, 169-185 (1972)
- [IV.21] DARTMAN (T.), SISHOO (R.).
"Studies of adhesion mechanisms between PVC coatings and different substrates"
Journal of Coated Fabrics., **22**, 317-335 (1993)
- [IV.22] MEWES (H.).
"Adhesion and tear resistance of coated fabrics from polyester and nylon"
Journal of Coatd Fabrics, **19**, 112-118 (1989)

- [IV.23] RIVAT-LAHOUSSE (A.).
"Les colles industrielles"
Ed. Dunod, (1956)
- [IV.24] WU (S.).
"Polymer interface and adhesion"
Ed. Marcel Dekker Inc., (1982)
- [IV.25] NF T 46-008
"Caoutchouc vulcanisé ou thermoplastique - Détermination de l'adhérence aux textiles"
AFNOR (Déc 1990)
- [IV.26] NF T 46-055
"Analyse des tracés multiples obtenus lors de la détermination de la force d'adhérence et de la résistance au déchirement"
AFNOR (Déc 1990)
- [IV.27] NF T 76-112
"Essais de pelage des adhésifs structuraux"
AFNOR (Mai 1982)
- [IV.28] FOSTER (K.A.), SCHOENFELDER (M.).
"Recent developments in two component urethane coatings for automotive plastics : the relationship between the mechanical properties of coating and substrate"
SAE Transactions, 97, 403-407 (1989)
- [IV.29] SHOEMAKER (S.H.).
"Two-component isopolyester urethane coatings for plastics"
J. Coat. Technol., 62, 49-55 (1990)
- [IV.30] BRAEM (A.), LOURME (J.).
"Assemblage de tissus par collage"
Mémoire de fin d'études, ENSAIT de Roubaix (1997)
- [IV.31] MAILLER (P.).
"Rhéologie des Membranes Composites Souples Orthotropes Sous Chargement Multi-Axial"
Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard de Lyon I (1996)
- [IV.32] PICHON (M.).
"Aptitude des textiles et textiles enduits au collage et à l'injection. Connaissance des textiles utilisés dans la bagagerie, la maroquinerie et la chaussure"
I.T.F. Lyon , novembre (1988)
- [IV.33] WOODRUFF (F.A.).
"Coating & Lamination with Reduced Pollution & Energy Consumption."
The First International Conference on Textile Coating and Laminating : An International Industry Looks Ahead (1991)
- [IV.34] WISEMILLER (J.A.), FRIEDLANDER (R.H.).
"Designing Film Laminating Adhesives for the 21st Century"
Tappi Journal, 7, 141-145 (1989)

Annexes

Annexe n° 1 Détermination de la concentration en IPDI résiduel	263
Annexe n° 2 Caractérisation des réactifs	264
<i>A) POTM 1000 et 2000</i>	264
<i>B) O-PDMS et C-PDMS</i>	265
<i>C) Arcol 1010A (POP)</i>	267
<i>D) IPDI</i>	267
<i>E) MDI</i>	268
<i>F) BD</i>	270
<i>G) TMP</i>	270
Annexe n° 3 Programmation dans 'Systembuild' de X.Math (Matrix)	271
Annexe n° 4 Programmation dans 'Variable' de X.Math (Matrix)	275
Annexe n° 5 Spectres de caractérisation en RMN ¹³C de l'IPDI et du POTM	281
Annexe n° 6 Courbes d'étalonnage de la SEC	282
Annexe n° 7 Exploitation des spectrogrammes en DSC	285
Annexe n° 8 Techniques d'enduction et de contre-collage	287
<i>A) Enduction directe</i>	287
<i>B) Enduction par transfert</i>	289
<i>C) Méthodes d'assemblage</i>	289
Annexe n° 9 Dispositif de pulvérisation bicomposant	292

Annexe n° 1

Détermination de la concentration en IPDI résiduel

Nous nous sommes basés sur les travaux de SURIVET [1.40], en utilisant comme étalon interne le diphényl (DP). La méthode consiste à injecter des solutions de concentration en DP et IPDI connues et à tracer la droite d'équation :

$$\frac{A(\text{IPDI})}{A(\text{DP})} = a \cdot \frac{m(\text{IPDI})}{m(\text{DP})} \quad (1.1)$$

A, m : aires des pics (A) et masses (m) injectées d'IPDI et de DP

c : pente de la droite obtenue par régression linéaire

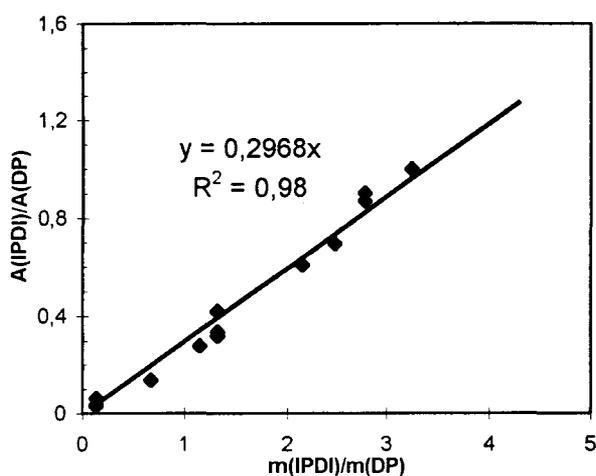


Figure n° 1 : Droite d'étalonnage du dosage résiduel de l'IPDI

Le résultat est reproduit sur la Figure n° 1. Les chromatogrammes sont récupérés sur une table traçante. Le rapport des aires est alors identifié à celui des poids en papier découpé autour des pics, le grammage étant supposé régulier.

Nous avons constaté une influence de la présence du macrodiol sur la réponse réfractométrique de l'IPDI (chevauchement des pics). Aussi nous l'avons incorporé aux solutions en proportion stoechiométrique. On considère que le solvant (THF) inhibe partiellement la réaction de condensation et que le mélange répond

aux conditions initiales, du moins sur l'intervalle de temps nécessaire à la récupération du signal.

Il s'est posé le problème du choix de la ligne de base. Elle peut être prise à partir des signaux extrêmes ou entre chaque pic : on peut alors introduire la notion de ligne de base totale ou intermédiaire. Une troisième méthode consiste à évaluer l'aire de la moitié du pic relatif à l'IPDI, de sorte à s'affranchir de la zone commune avec le POTM où les pics se chevauchent légèrement. Il suffit ensuite de doubler le résultat pour accéder à l'aire totale. Il s'avère que l'ensemble des points se regroupent sur une seule droite sans qu'il soit possible de juger, d'après la valeur du coefficient de régression linéaire (R^2), laquelle des trois méthodes est la plus fiable. On opte par la suite pour la première d'entre elles (ligne de base totale).

Au cours du suivi de la réaction, on ajoute à la solution à analyser une quantité de DP connue. On évalue ensuite les aires respectives des pics de l'IPDI et du DP. Seule la masse d'IPDI est ignorée ; on remonte facilement à sa valeur grâce à la droite d'étalonnage. Le poids du mélange prélevé étant lui même préalablement pesé et les conditions stoechiométriques respectées, le pourcentage d'IPDI résiduel peut alors être déterminé.

Annexe n° 2

Caractérisation des réactifs

A) POTM 1000 et 2000

➤ DSC

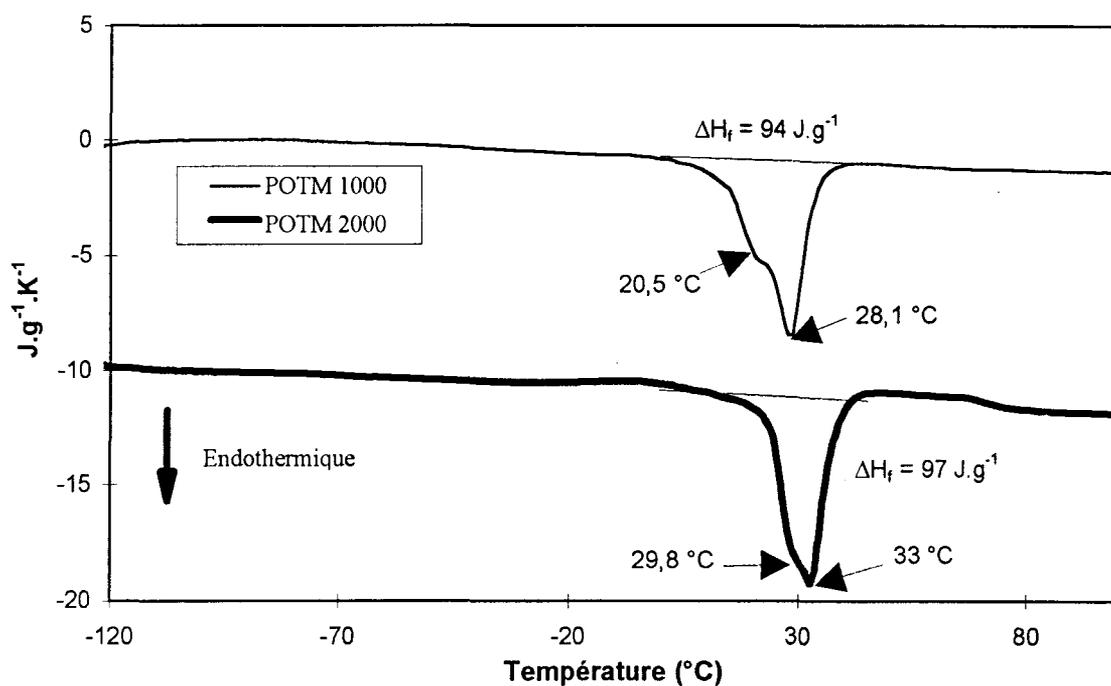


Figure n° 2.a : Thermogrammes DSC des POTM 1000 et 2000

➤ SEC

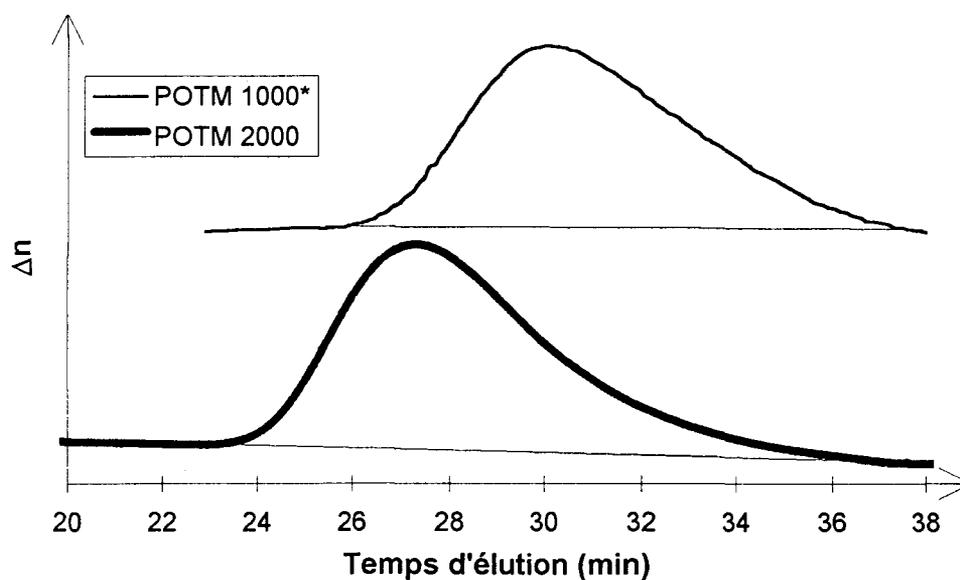


Figure n° 2.b : Chromatogrammes des POTM 1000 et 2000

* R410 manuel (Annexe n° 6)

➤ IR

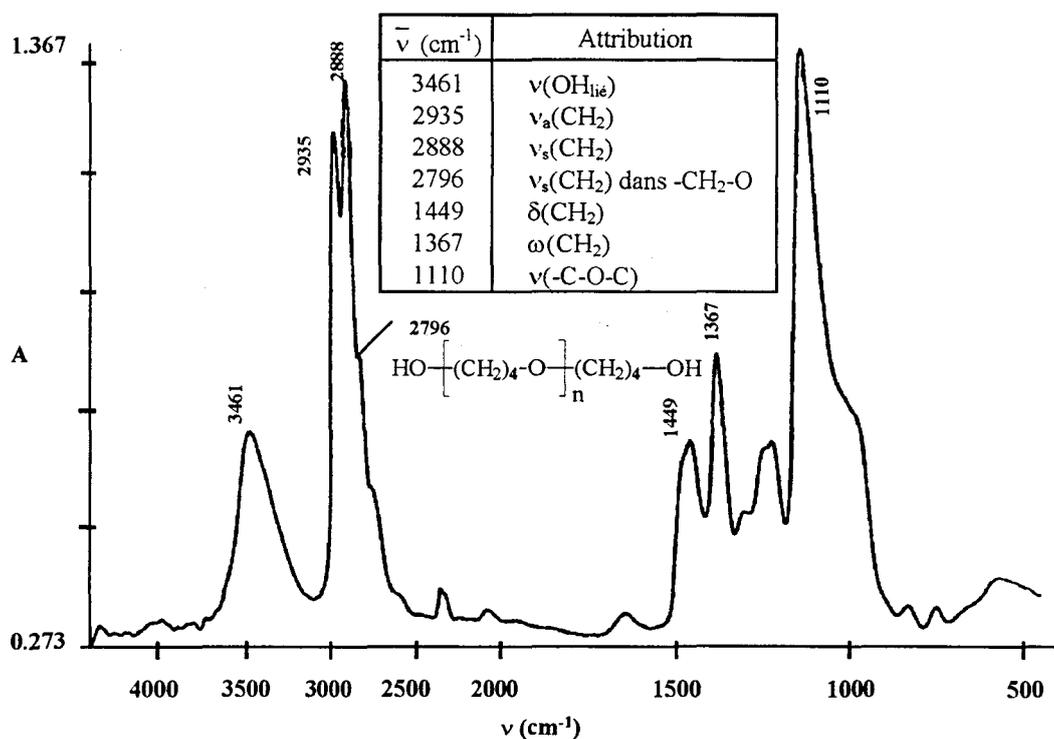


Figure n° 2.c : Spectre IR du POTM 1000 (spectre du POTM 2000 équivalent)

B) O-PDMS et C-PDMS

➤ DSC

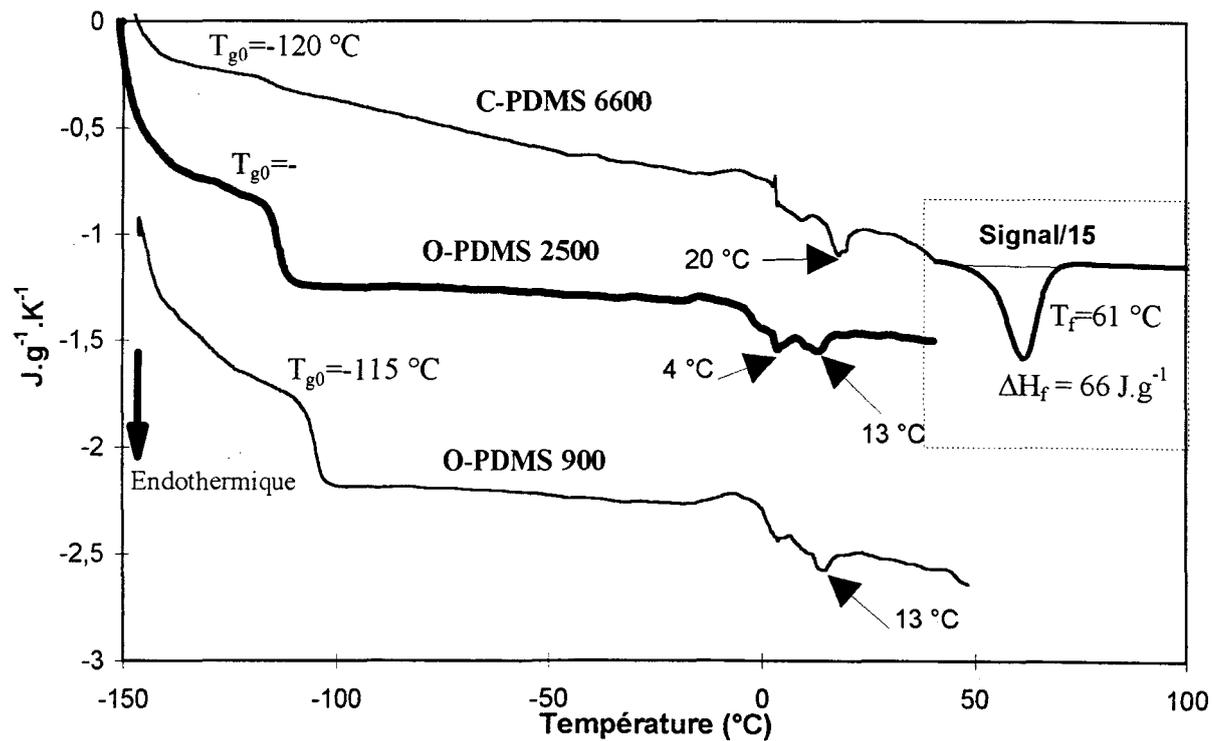


Figure n°2.d : Thermogrammes DSC des O-PDMS 2500 et 900 et C-PDMS 6600

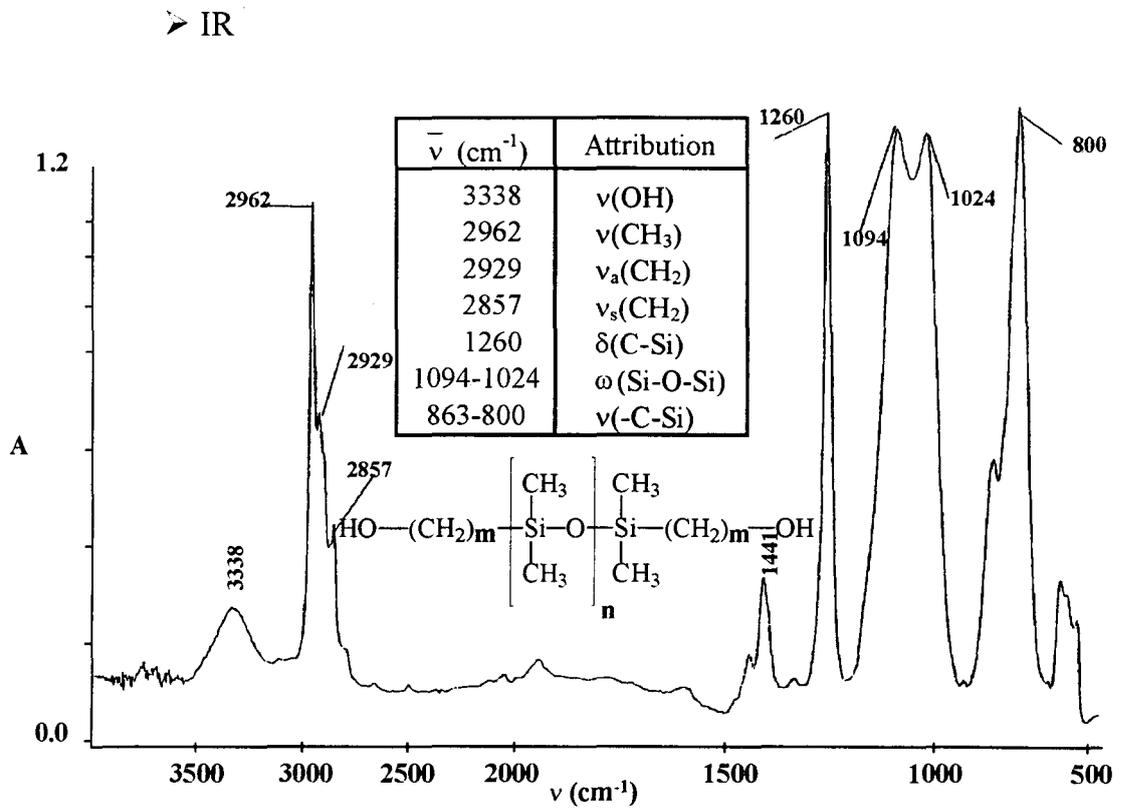


Figure n° 2.e : Spectre IR du O-PDMS 2500 (spectre du POTM 900 équivalent)

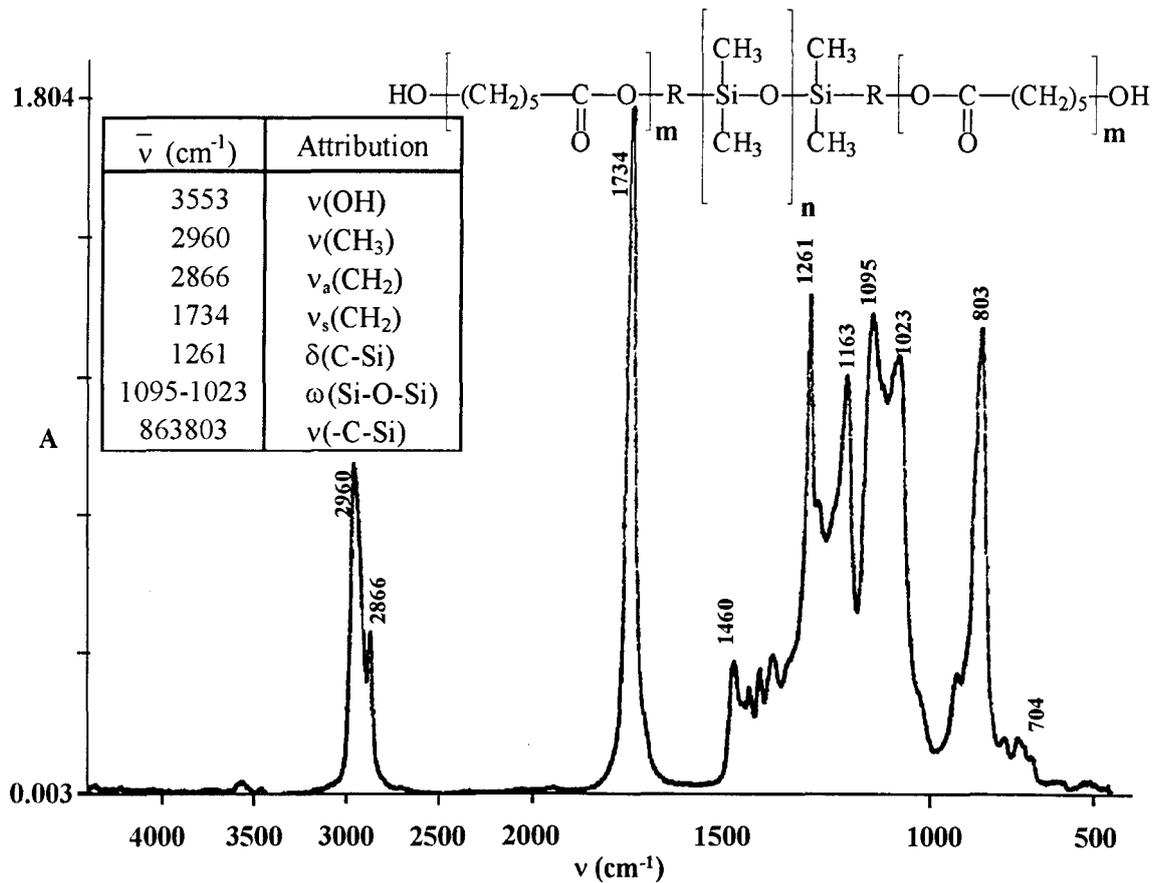


Figure n° 2.f : Spectre IR du C-PDMS 6600

C) Arcol 1010A (POP)

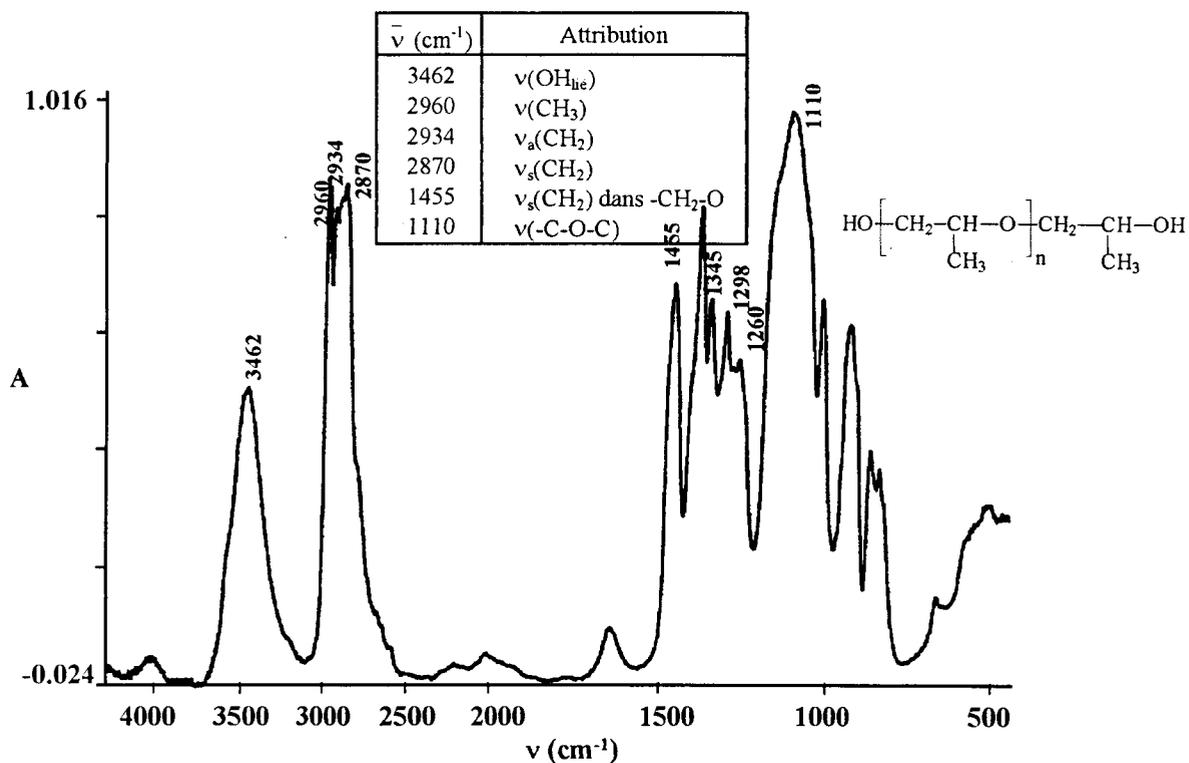


Figure n° 2.g : Spectre IR de l'Arcol 1010A

D) IPDI

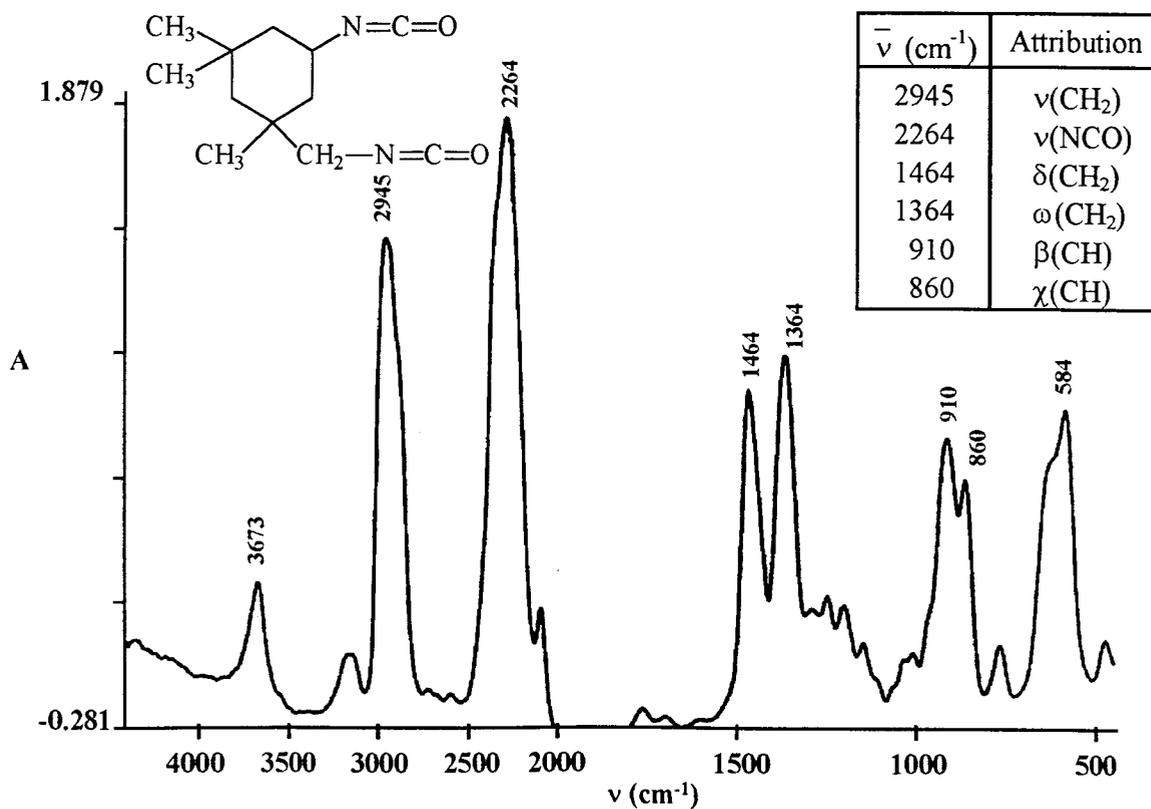


Figure n° 2.h : Spectre IR de l'IPDI

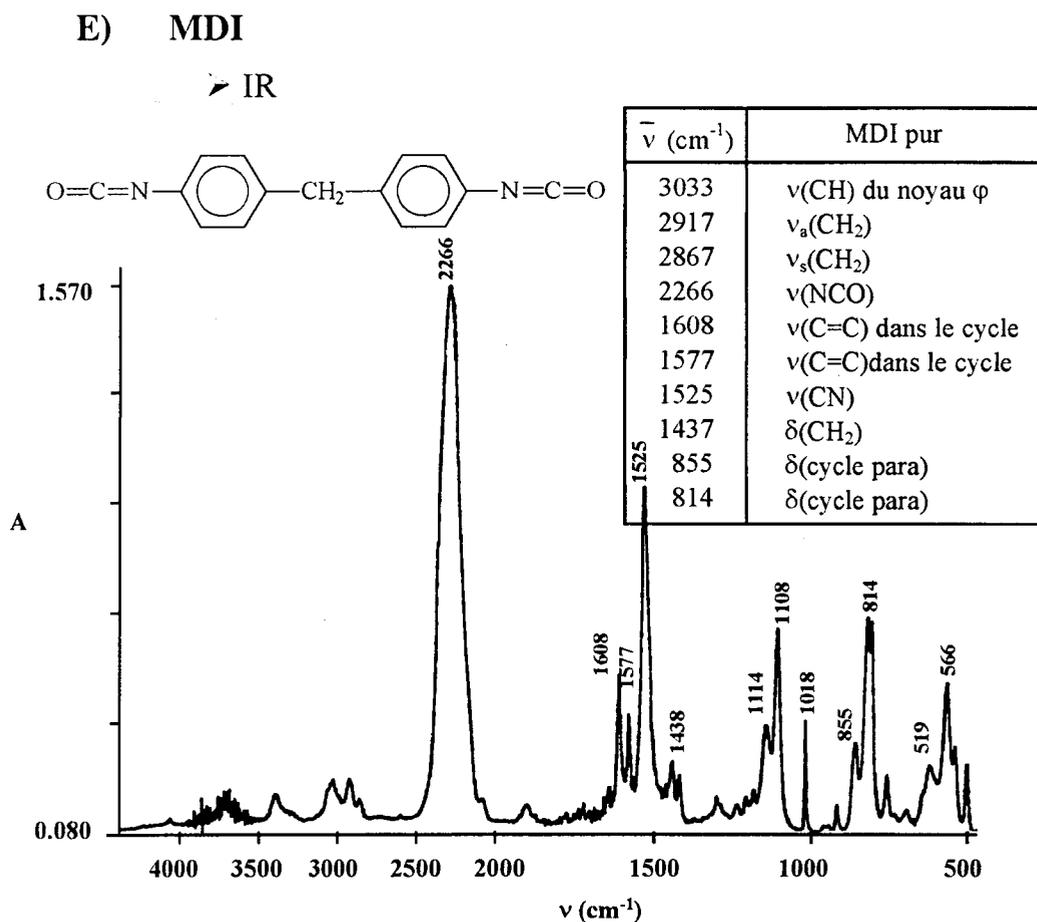


Figure n° 2.i : Spectre IR du MDI pur

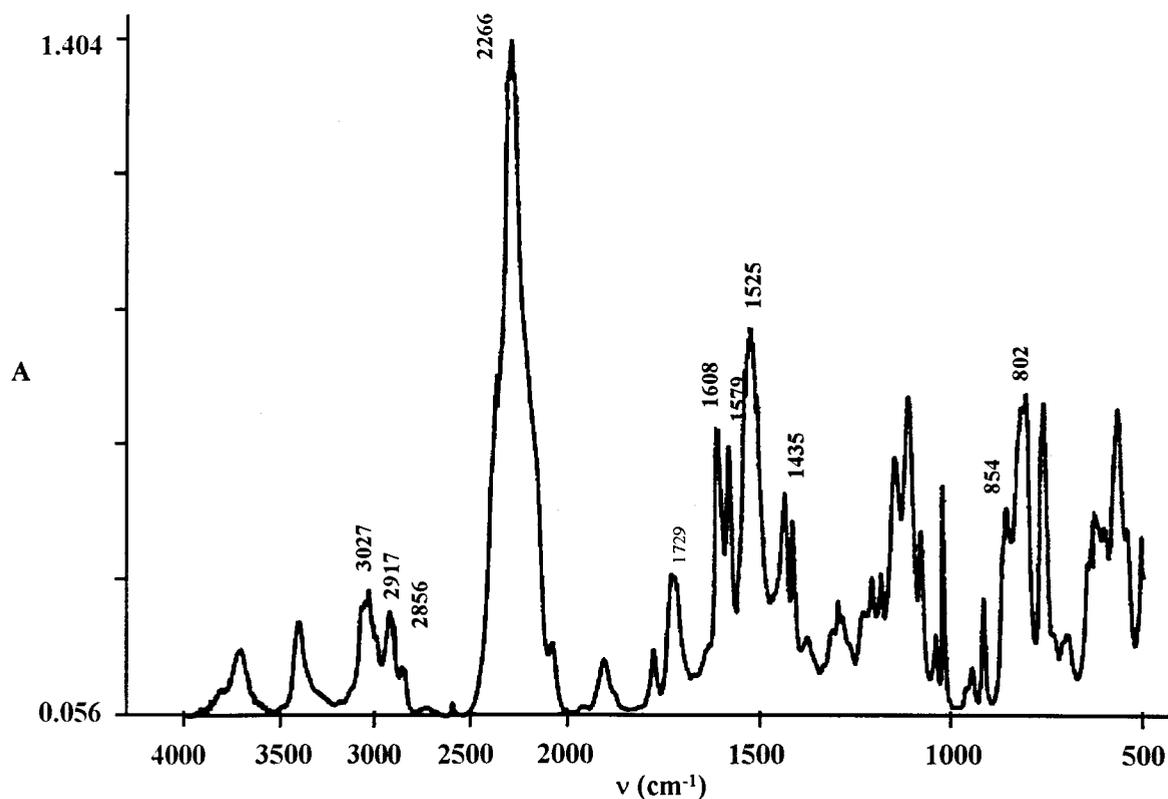


Figure n° 2.j : Spectre IR du MDI ① (c.f. bandes d'attribution du MDI pur)

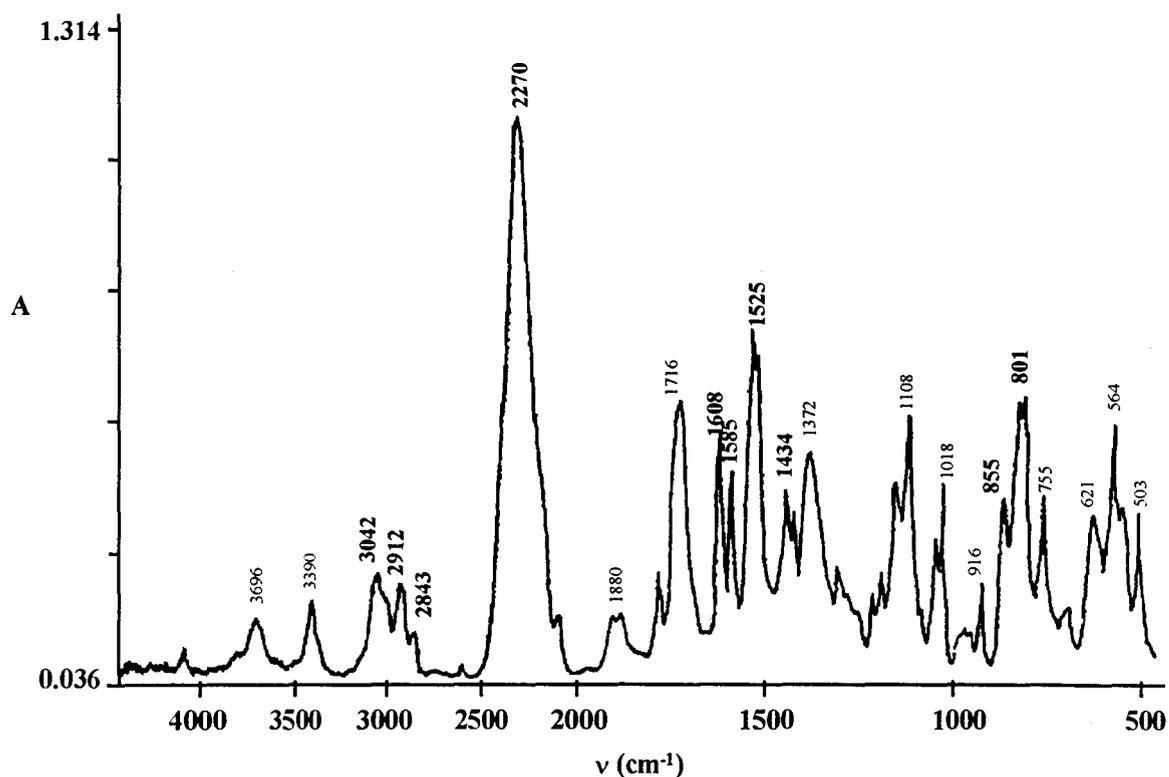


Figure n° 2.k : Spectre IR du MDI ② (c.f. bandes d'attribution du MDI pur)

➤ SEC (MDI ① et MDI ②)

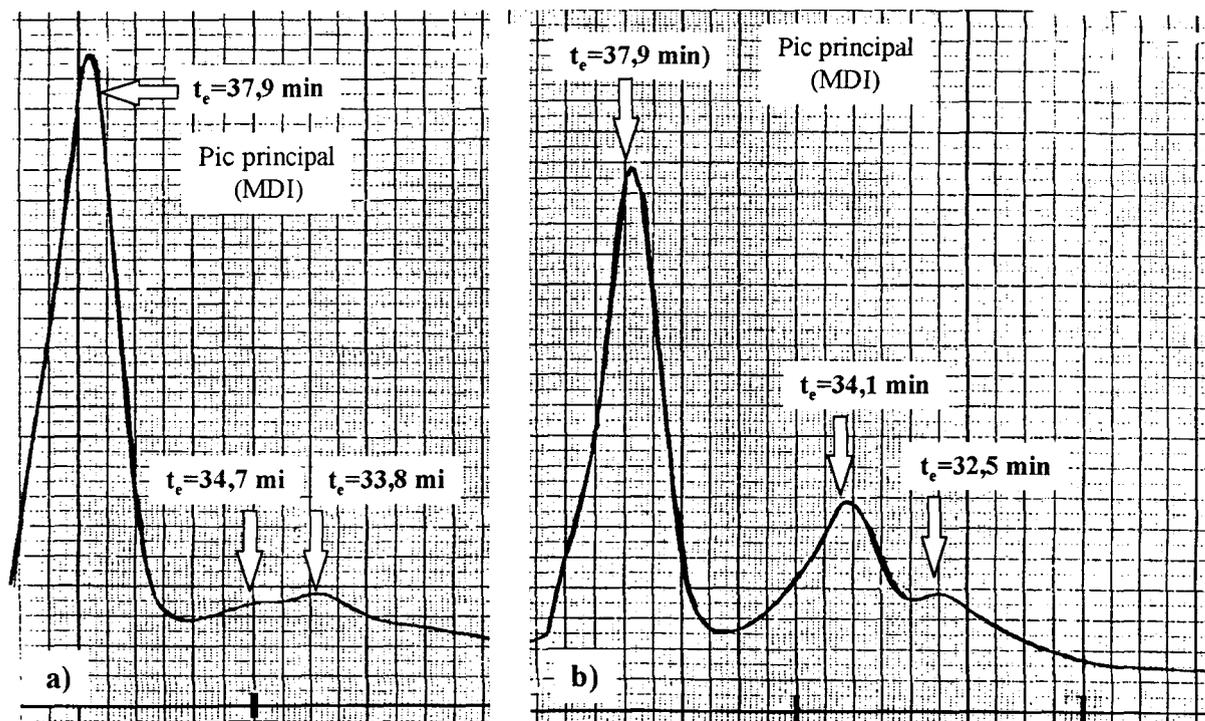


Figure n° 2.l : Chromatogrammes des MDI ① : a) et ② : b)
(Réfractomètre R401 : voir Annexe n° 6)

F) BD

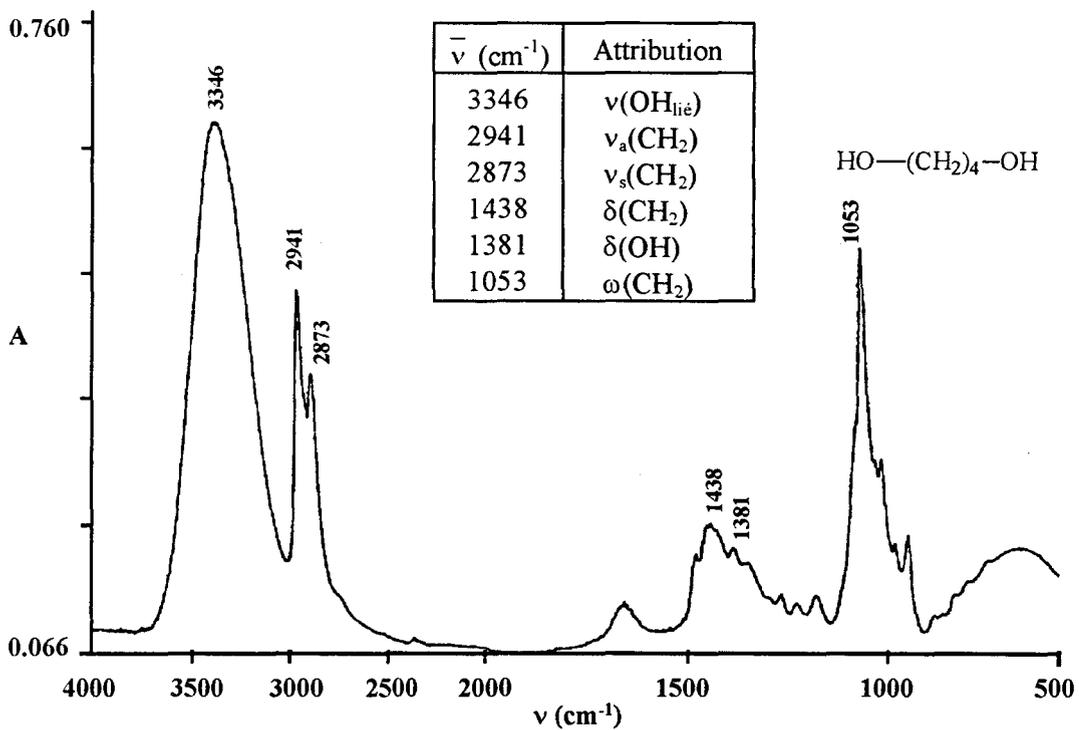


Figure n° 2.m : Spectre IR du BD

G) TMP

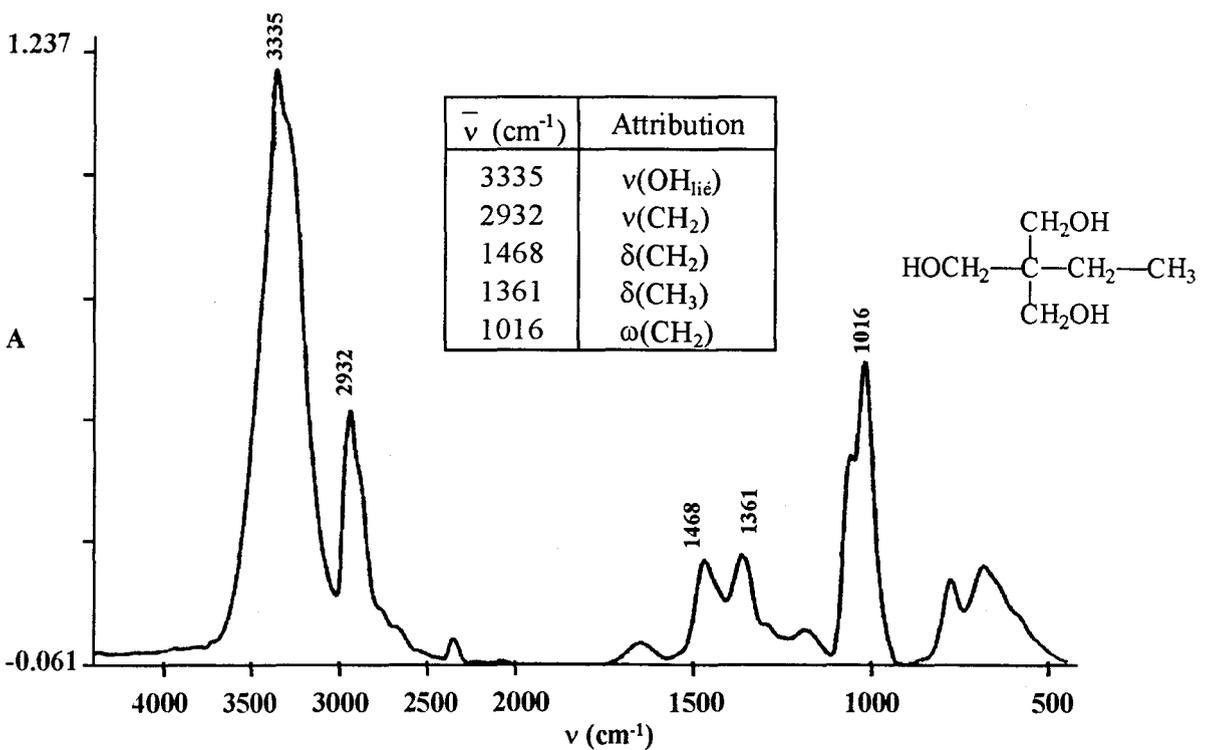


Figure n° 2.n : Spectre IR du TMP

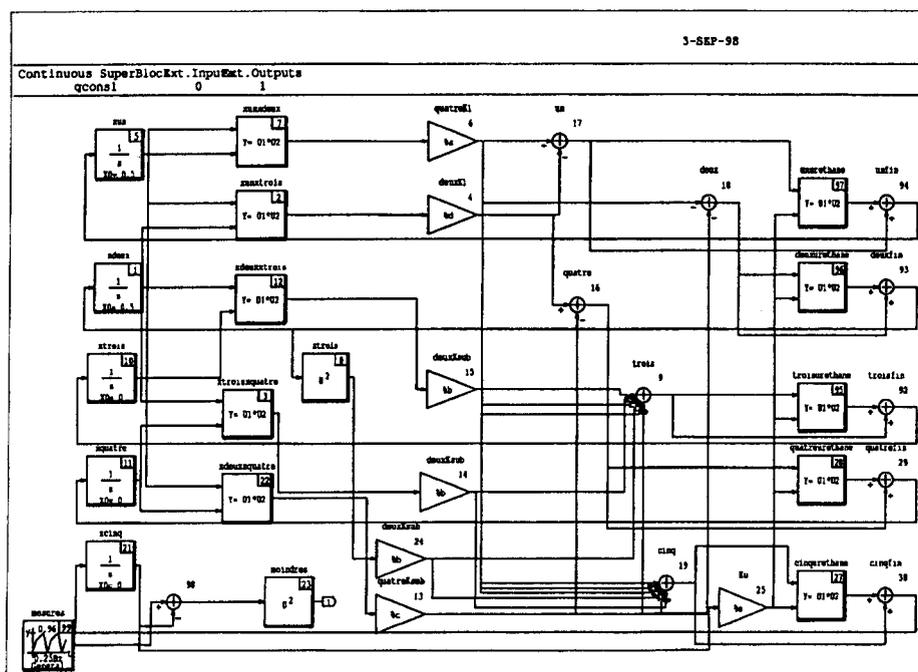
Annexe n° 3

Programmation dans 'Systembuild' de X.Math (Matrix)

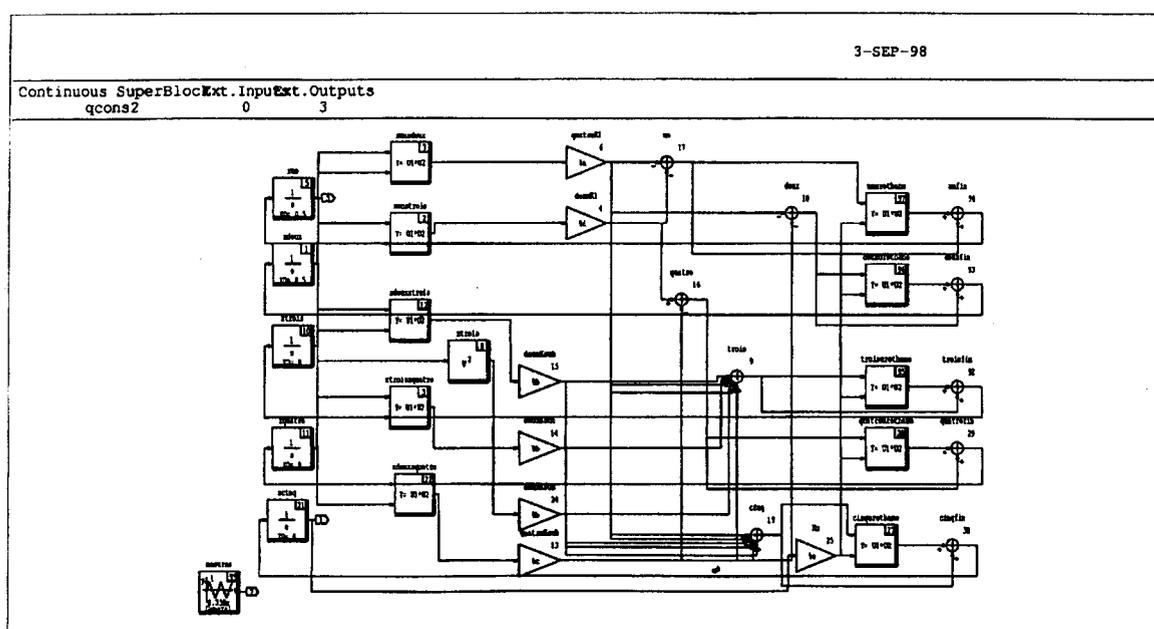
- ♦ pour la recherche des constantes de réaction optimales (n° 3.a, n° 3.b, n° 3.c)
- ♦ pour la comparaison des courbes calculées et mesurées (n° 3.a', n° 3.b', n° 3.c')

Suivi cinétique par IR

➤ Annexe n° 3.a

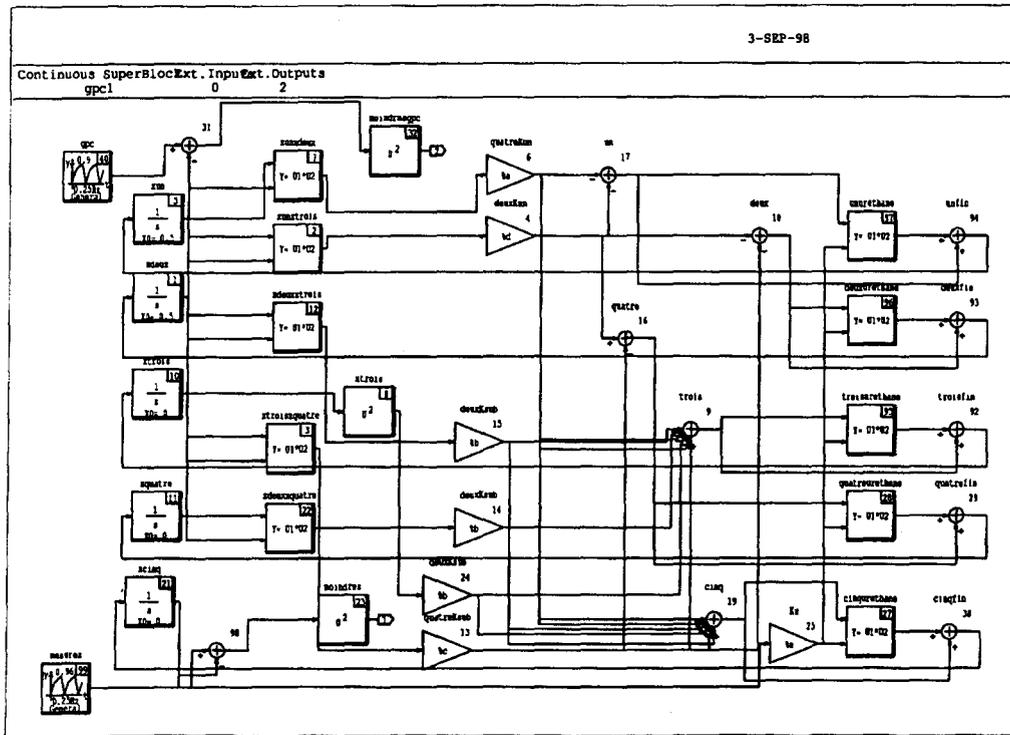


➤ Annexe n° 3.a'

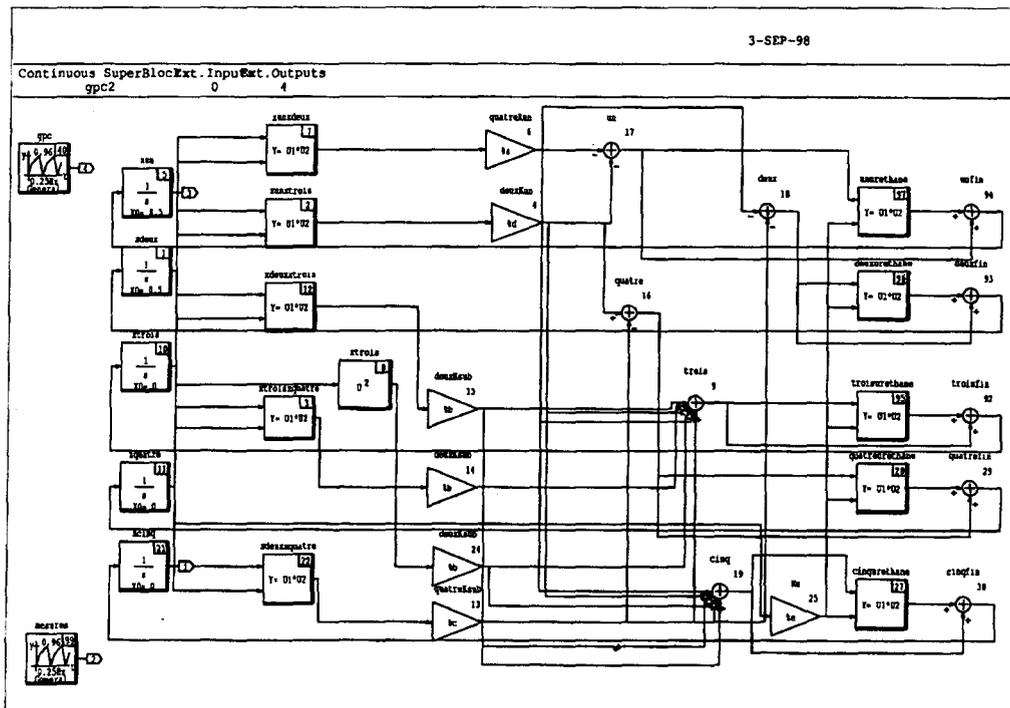


Suivi cinétique par IR et GPC

➤ Annexe n° 3.b



➤ Annexe n° 3.b'



Annexe n° 4

Programmation dans 'Variable' de X.Math (Matrix)

- ◆ pour la recherche des constantes de réaction optimales (n° 4.a, n° 4.b, n° 4.c)
- ◆ pour la comparaison des courbes calculées et mesurées (n° 4.a', n° 4.b', n° 4.c')

Suivi cinétique par IR

➤ Annexe n° 4.a

```

K1=getline("entrer K1 initial")
K1=makematrix(K1)
pas1=getline("entrer le pas pour pour K1")
pas1=makematrix(pas1)
Ksubi=getline("entrer Ksub initial")
Ksubi=makematrix(Ksubi)
passub=getline("entrer le pas pour pour Ksub")
passub=makematrix(passub)
Kui=getline("entrer Ku initial")
Kui=makematrix(Kui)
pasu=getline("entrer le pas pour pour Ku")
pasu=makematrix(pasu)
tsim=getline("entrer le temps de simulation")
tsim=makematrix(tsim)
inc=getline("entrer l'incrément de temps")
inc=makematrix(inc)
m=getline("entrer la méthode de résolution")
m=makematrix(m)
min=1010
t=[0:inc:tsim]'

delete main.KK1;
delete main.KKsub;
delete main.KKu;
jj=0;

for i=1:10
K1=K1+pas1
KK1(i)=K1
Ksub=Ksubi

    for l=1:10
Ksub=Ksub+passub
KKsub(l)=Ksub
Ku=Kui

        for s=1:10
Ku=Ku+pasu
KKu(s)=Ku

            a=4*K1;
            b=2*Ksub;
            c=4*Ksub;
            d=2*K1;
            e=Ku;

[t,res]=sim("qcons1",{time=t,ialg=m})
mres=makematrix(res)

somme=0
fin=int(tsim/inc+1);

for q=1:l
for j=1:fin
somme=somme+mres(j,q);
endfor
endfor

jj=jj+1;
xx1(jj)=KK1(i);
yy1(jj)=KKsub(l);
zz1(jj)=KKu(s);
ww1(jj)=somme;

xx1(jj);
yy1(jj);
zz1(jj);
ww1(jj);

// Recherche de l'erreur minimale
If ww1(jj)<min
min=ww1(jj);
xmin=xx1(jj);
ymin=yy1(jj);
zmin=zz1(jj);
endif

somme ?
jj?

// pour s
endfor

// pour l
endfor

// pour i
endfor

// matrice avec les résultats
me1=[xx1,yy1,zz1,ww1]

```

> Annexe n° 4.a'

```

K1=getline("entrer K1 initial")
K1=makematrix(K1)
Ksubi=getline("entrer Ksub initial")
Ksubi=makematrix(Ksubi)
Kui=getline("entrer Ku initial")
Kui=makematrix(Kui)
tsim=getline("entrer le temps de simulation")
tsim=makematrix(tsim)
inc=getline("entrer l'incrément de temps")
inc=makematrix(inc)
m=getline("entrer la méthode de résolution")
m=makematrix(m)

t=[0:inc:tsim]

delete main.z;
delete main.somme;

a=4*K1;
b=2*Ksub;
c=4*Ksub;
d=2*K1;
e=Ku;

[t,res]=sim("qcons1",{time=t,ialg=m})
mres=makematrix(res)

somme=0
fin=int(tsim/inc+1);

for q=1:1
    for j=1:fin
        somme=somme+mres(j,q);
    endfor
endfor

[t,z]=sim("qcons2",{time=t,ialg=m})

plot(t,z,{legend=["Tx[NCO]cal", "Tx[NCO]mes", "[IPDI]"]})?

```

Suivi cinétique par IR et GPC

➤ Annexe n° 4.b

```

K1=getline("entrer K1 initial")
K1=makematrix(K1)
pas1=getline("entrer le pas pour pour K1 ")
pas1=makematrix(pas1)
Ksub1=getline("entrer Ksub initial")
Ksub1=makematrix(Ksub1)
passub=getline("entrer le pas pour pour Ksub ")
passub=makematrix(passub)
Ku1=getline("entrer Ku initial")
Ku1=makematrix(Ku1)
pasu=getline("entrer le pas pour pour Ku ")
pasu=makematrix(pasu)
tsim=getline("entrer le temps de simulation")
tsim=makematrix(tsim)
inc=getline("entrer l'incrément de temps")
inc=makematrix(inc)
m=getline("entrer la méthode de résolution")
m=makematrix(m)
min=1010
t=[0:inc:tsim]'

delete main.KK1;
delete main.KKsub;
delete main.KKu;
jj=0;

for i=1:10
K1=K1+pas1
KK1(i)=K1
Ksub=Ksub1

    for l=1:10
Ksub=Ksub+passub
KKsub(l)=Ksub
Ku=Ku1

        for s=1:10
Ku=Ku+pasu
KKu(s)=Ku

            a=4*K1;
            b=2*Ksub;
            c=4*Ksub;
            d=2*K1;
            e=Ku;

[t,res]=sim("gpc1",{time=t,ialg=m})
mres=makematrix(res)

            somme=0
            fin=int(tsim/inc+1);

                for q=1:2
                    for j=1:fin
                        somme=somme+mres(j,q);
                    endfor
                endfor

                jj=jj+1;
                xx1(jj)=KK1(i);
                yy1(jj)=KKsub(l);
                zz1(jj)=KKu(s);
                ww1(jj)=somme;

                xx1(jj);
                yy1(jj);
                zz1(jj);
                ww1(jj);

// Recherche de l'erreur minimale
If ww1(jj)<min
min=ww1(jj);
xmin=xx1(jj);
ymin=yy1(jj);
zmin=zz1(jj);
endif

            somme ?
            jj?

                // pour s
                endfor

                // pour l
                endfor

                // pour i
                endfor

// matrice avec les résultats
me1=[xx1,yy1,zz1,ww1]

```

➤ Annexe n° 4.b'

```

K1=getline("entrer K1 initial")
K1=makematrix(K1)
Ksub1=getline("entrer Ksub initial")
Ksub1=makematrix(Ksub1)
Ku1=getline("entrer Ku initial")
Ku1=makematrix(Ku1)
tsim=getline("entrer le temps de simulation")
tsim=makematrix(tsim)
inc=getline("entrer l'incrément de temps")
inc=makematrix(inc)
m=getline("entrer la méthode de résolution")
m=makematrix(m)

t=[0:inc:tsim]

delete main.z;
delete main.somme;

a=4*K1;
b=2*Ksub;
c=4*Ksub;
d=2*K1;
e=Ku;

[t,res]=sim("qcons1",{time=t,ialg=m})
mres=makematrix(res)

somme=0
fin=int(tsim/inc+1);

for q=1:1
    for j=1:fin
        somme=somme+mres(j,q);
    endfor
endfor

[t,z]=sim("qcons2",{time=t,ialg=m})

plot(t,z,{legend=["Tx[NCO]cal","Tx[NCO]mes","[IPDI]cal","[IPDI]mes"]})?

```

Suivi cinétique par RMN ¹³C

➤ Annexe n° 4.c

```

K_sec=getline("entrer K_sec initial")
K_sec=makematrix(K_sec)
pas_sec=getline("entrer le pas pour pour K_sec ")
pas_sec=makematrix(pas_sec)
K_prim=getline("entrer K_prim initial")
K_prim=makematrix(K_prim)
pas_prim=getline("entrer le pas pour pour K_prim ")
pas_prim=makematrix(pas_prim)
K_subi=getline("entrer K_sub initial")
K_subi=makematrix(K_subi)
pas_sub=getline("entrer le pas pour pour K_sub ")
pas_sub=makematrix(pas_sub)
K_ui=getline("entrer K_u initial")
K_ui=makematrix(K_ui)
pas_u=getline("entrer le pas pour pour K_u ")
pas_u=makematrix(pas_u)
tsim=getline("entrer le temps de simulation")
tsim=makematrix(tsim)
inc=getline("entrer l'incrément de temps")
inc=makematrix(inc)
m=getline("entrer la méthode de résolution")
m=makematrix(m)
min=1010
t=[0:inc:tsim]

delete main.KK_sec;
delete main.KK_prim;
delete main.KK_sub;
delete main.KK_u;
jj=0;

for i=1:10
K_sec=K_sec+pas_sec
KK1(i)=K1
K_prim=K_prim

  for l=1:10
K_prim=K_prim+pas_prim
KKprim(l)=Kprim
K_sub=K_subi

    for s=1:10
K_sub=K_sub+pas_sub
KKsub(s)=Ksub
K_u=K_ui

      for n=1:10
K_u=K_u+pas_u
KKu(n)=Ku

        a=K_sec+K_prim;
        b=2*K_sec+2*K_prim;
        c=4*K_sub;
        d=2*K_sub;
        e=2*K_prim;

        f=K_sub;
        g=2*K_sec;
        h=K_sec;
        r=K_prim;
        v=K_u;

        [t,res]=sim("rmnc",{time=t,ialg=m})
        mres=makematrix(res)

        somme=0
        fin=int(tsim/inc+1);

        for q=1:2
          for j=1:fin
            somme=somme+mres(j,q);
          endfor
        endfor

        jj=jj+1;
        xx1(jj)=KKsec(i);
        yy1(jj)=KKprim(l);
        zz1(jj)=KKsub(s);
        uu1(jj)=KKu(n);
        ww1(jj)=somme;

        xx1(jj);
        yy1(jj);
        zz1(jj);
        uu1(jj);
        ww1(jj);

// Recherche de l'erreur minimale
If ww1(jj)<min
min=ww1(jj);
xmin=xx1(jj);
ymin=yy1(jj);
zmin=zz1(jj);
umin=uu1(jj);
endif

somme ?
jj?

// pour n
endfor

// pour s
endfor

// pour l
endfor

// pour i
endfor

// matrice avec les résultats
me1=[xx1,yy1,zz1,ww1]

```

> Annexe n° 4.c'

```

K_sec=getline("entrer K_sec initial")
K_sec=makematrix(K_sec)
K_prim=getline("entrer K_prim initial")
K_prim=makematrix(K_prim)
K_subi=getline("entrer K_subi initial")
K_subi=makematrix(K_subi)
K_ui=getline("entrer K_u initial")
K_ui=makematrix(K_ui)
tsim=getline("entrer le temps de simulation")
tsim=makematrix(tsim)
inc=getline("entrer l'incrément de temps")
inc=makematrix(inc)
m=getline("entrer la méthode de résolution")
m=makematrix(m)

t=[0:inc:tsim]'

delete main.z;
delete main.somme;

a=K_sec+K_prim;
b=2*K_sec+2*K_prim;
c=4*K_subi;
d=2*K_subi;
e=2*K_prim;
f=K_subi;
g=2*K_sec;
h=K_sec;
r=K_prim;
v=K_u;

[t.res]=sim("rmnc",{time=t,ialg=m})
mres=makematrix(res)

somme=0
fin=int((tsim/inc)+1);

for q=1:2
    for j=1:fin
        somme=somme+mres(j,q);
    endfor
endfor

[t.z]=sim("rmnd",{time=t,ialg=m})

plot(t,z,{legend=["NCO_sec(cal) ","NCO_sec(mes) ","NCO_prim(cal) ","NCO_prim(mes) ",
    "Tx[NCO]_cal","Tx[NCO]_mes ","IPDI_cal","IPDI_mes"]})?

```

Annexe n° 5

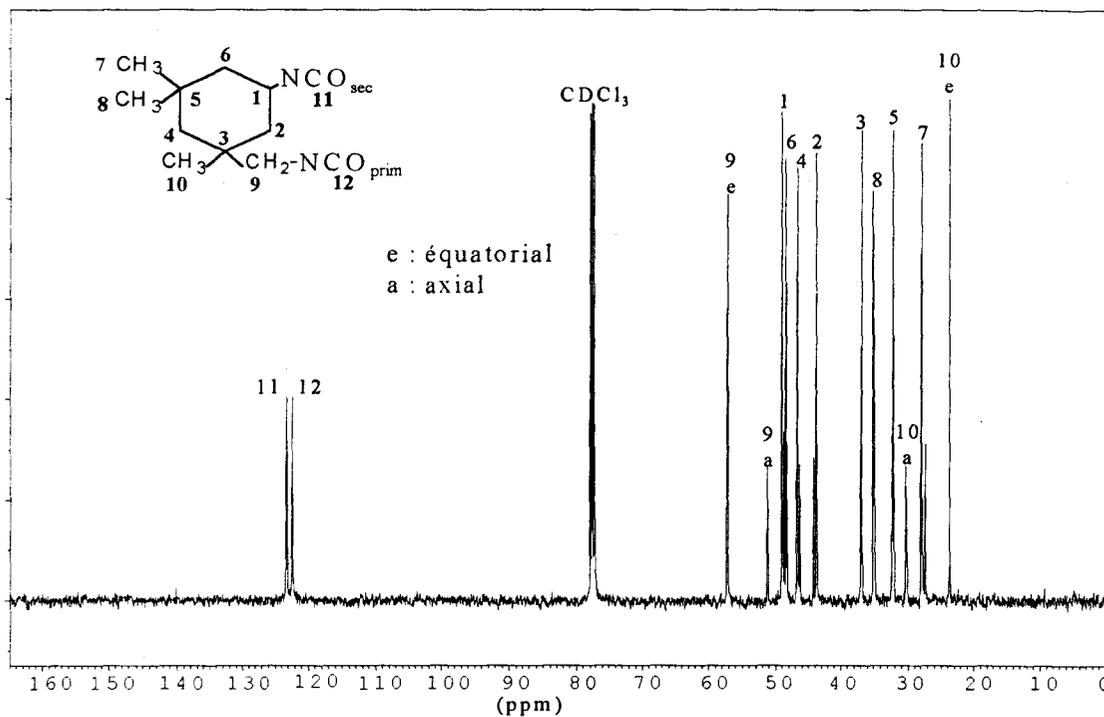
Spectres de caractérisation en RMN ^{13}C de l'IPDI et du POTM

Figure n° 5.a : Spectre RMN ^{13}C (400 MHz) et raies d'attribution de l'IPDI [I.34] (Solvant CDCl_3 ; Température d'analyse : 20 °C ; Nombre de simulations=160)

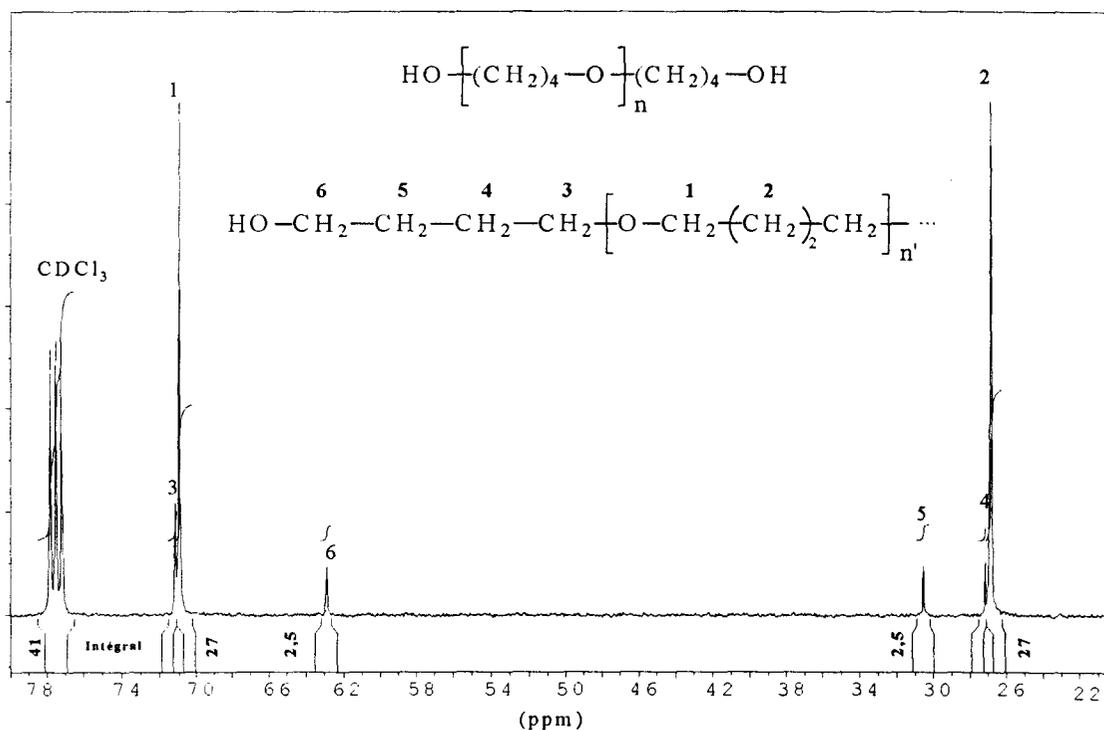


Figure n° 5.b : Spectre RMN ^{13}C (400 MHz) et raies d'attribution du POTM 1000 (Solvant CDCl_3 ; Température d'analyse : 20 °C ; Nombre de simulations=160)
Spectre identique du POTM 2000 avec des valeurs d'intégrales différentes

Annexe n° 6

Courbes d'étalonnage de la SEC

Le changement de détecteur réfractométrique occasionnent deux courbes d'étalonnage.

➤ Réfractomètre Waters R401

L'atténuation du signal correspond à une sensibilité de 4, soit un facteur multiplicatif égal à 4 entre la transformation du signal optique en signal électrique.

La récupération des données se fait par l'intermédiaire d'une table traçante enregistreuse Servotrace de Sefram, dont l'amplitude du signal est réglé à 10 mV et le défilement du papier à 10 mm.min⁻¹. Cela induit évidemment un calcul manuel des masses molaires des produits et une imprécision dont il faudra tenir compte pour l'interprétation des résultats. Par commodité l'étalonnage se fait suivant une droite obtenue par régression linéaire.

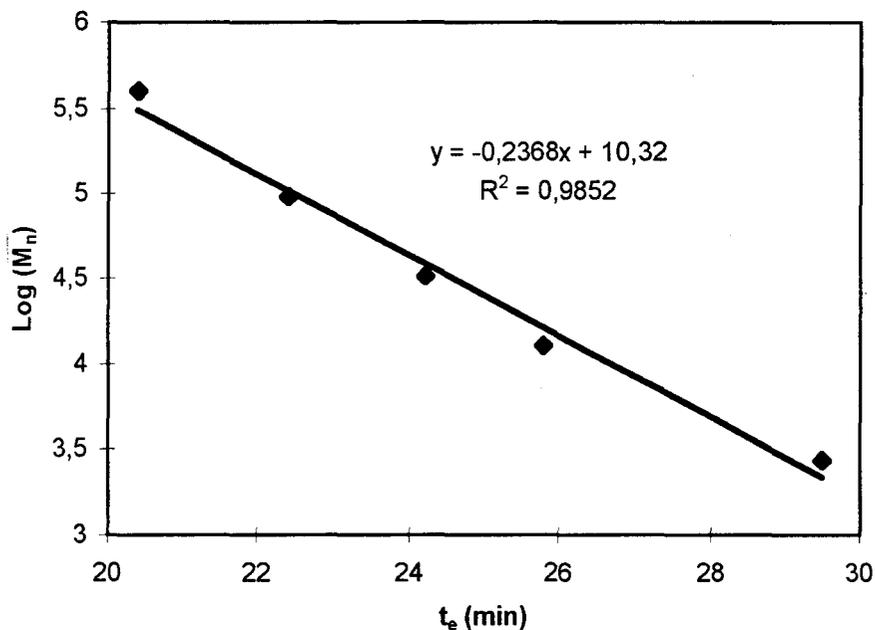


Figure n° 6.a : Droite d'étalonnage relative à l'utilisation du réfractomètre Waters R401

Quant à l'exploitation des chromatogrammes obtenus, elle est réalisée par le calcul des hauteurs h_i. Celles-ci sont en effet directement proportionnelles à la différence d'indice réfractométrique Δn entre la cellule de mesure et de référence, elle même proportionnelle à la concentration C_i des macromolécules de masse M_i traversant le détecteur à l'instant t_{e,i}. On a alors la relation suivante :

$$h_i = AC_i = AN_i M_i$$

(A étant une constante et N_i le nombre de macromolécules de masse M_i)

Mi est donnée par la droite d'étalonnage et hi est lue sur le chromatogramme. L'incrément i correspond à 1 mm sur le papier soit à la mesure d'un point de coordonnées (Mi,hi) tous les 1/10^{ième} de minute ($t_e(i+1)-t_{ei}=0,1$ min)

$$\text{D'où } \overline{M}_n = \frac{\sum N_i \cdot M_i}{\sum N_i} = \frac{\sum h_i}{\sum h_i / M_i}$$

$$\text{et } \overline{M}_w = \frac{\sum N_i \cdot M_i^2}{\sum N_i \cdot M_i} = \frac{\sum h_i \cdot M_i}{\sum h_i}$$

➤ Réfractomètre Waters R410

Outre le fait qu'il possède moins de réglages manuels, ce nouveau réfractomètre est équipé en plus d'un système de régulation en température. Cela a l'avantage de pouvoir réaliser les essais dans des conditions opératoires reproductibles et surtout d'éliminer le facteur de dérive lié aux différences de température sur l'ensemble du circuit. Le jeu de colonnes est dorénavant lui même thermostaté à 36 ° C. On s'assure ainsi que la température de consigne est supérieure à la température minimale imposée par le système. La pièce n'étant pas conditionnée, il convient de tenir compte des fluctuations de température de l'air ambiant et d'ajouter celles liées au fonctionnement de l'appareil.

Ce détecteur réfractométrique a été livré avec le logiciel Millénium version 32 pour faciliter l'exploitation des chromatogrammes. L'utilisation du logiciel a d'ailleurs été provisoirement retardée du fait des conflits survenus au moment de son installation sur PC. Les réglages sont les mêmes que précédemment. Ainsi les échantillons dont les masses seront déterminées manuellement comporteront l'annotation "R410 manuel".

Toutefois pour des solutions de même concentration, une sensibilité correspondant à une atténuation 128 est conseillée pour l'exploitation du chromatogramme sur papier. Avec le logiciel, ce paramètre est de moindre importance puisqu'on peut zoomer à souhait sur la zone d'étude, l'essentiel étant de ne pas atteindre la limite de saturation du détecteur réfractométrique.

Le chromatogramme de la solution étalon est représenté sur la *Figure n° 6.b*. On obtient alors une courbe d'étalonnage du troisième ordre, qui répond à la théorie relative à la perméation sur gel (*Figure n° 6.c*).

Remarquons au passage que le volume interstitiel ou volume mort V_m de la colonne a été contrôlé en injectant un échantillon PS de \overline{M}_n telle, qu'il soit exclu des pores de la colonne utilisée pour les plus grandes masses molaires. Il s'agit de la colonne Ultrastyrigel de granulométrie de 10^4 Å pour laquelle la perméation n'est plus sélective au delà d'une \overline{M}_n de $600000 \text{ g.mol}^{-1}$. Le PS de \overline{M}_n égale à $641340 \text{ g.mol}^{-1}$ a un temps d'éluion de 20,11 minutes qui sera identifié au volume mort V_m . Il ne correspond absolument pas à celui qui est attendu. En effet chaque colonne ayant un V_m de 6 ml et le débit de la pompe réglé à 1 ml.min^{-1} et ayant été par ailleurs vérifié, on devrait avoir un V_m total correspondant à un temps d'éluion de 24 minutes. L'une

des colonnes est probablement défectueuse et devra être remplacée. Cela ne retire en rien la fiabilité des interprétations, puisqu'on s'attarde davantage sur l'aspect qualitatif en vue d'établir des comparaisons suivant le type de formulation envisagée.

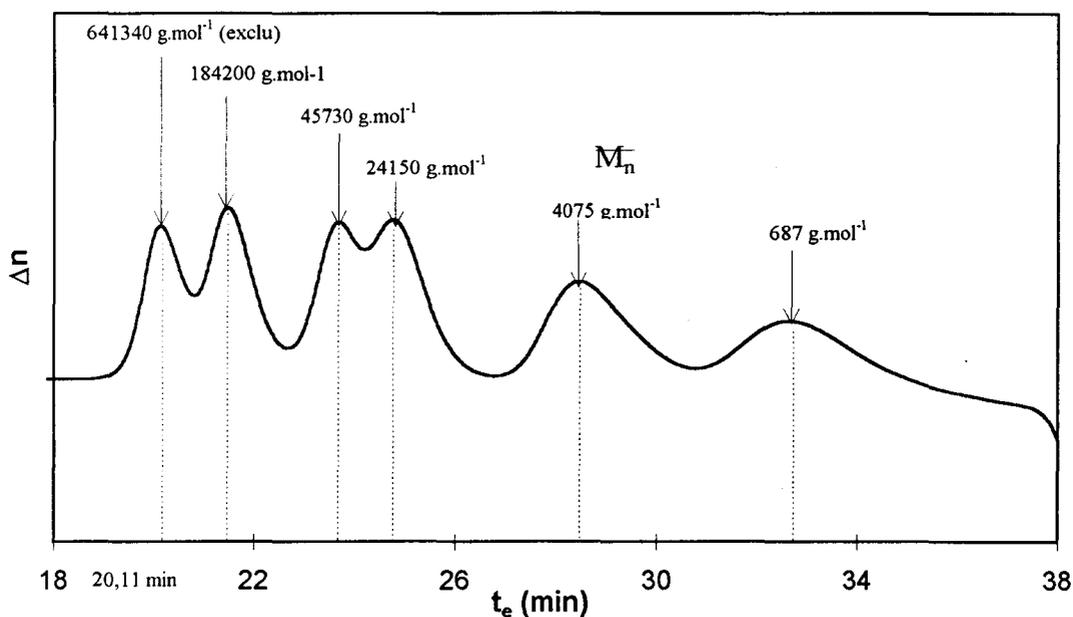


Figure n° 6.b : Chromatogramme de la solution étalon contenant des PS standards

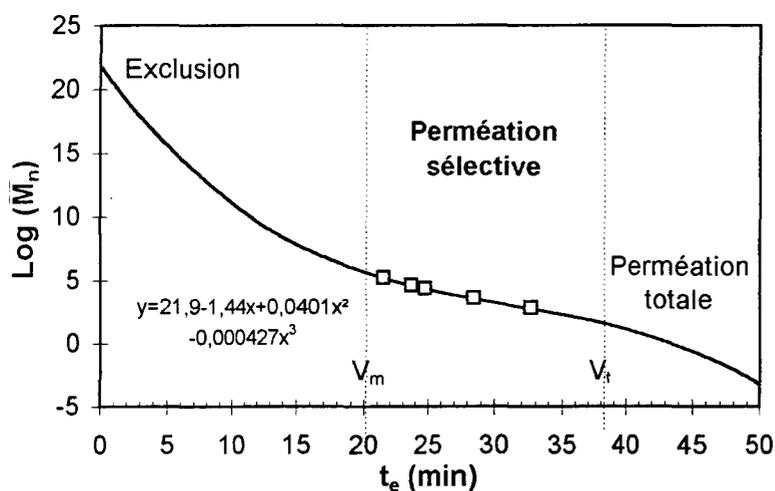


Figure n° 6.c : Courbe d'étalonnage relative à l'utilisation du réfractomètre Waters R410

la solution et celui de la cellule de référence.

Le volume de perméation total V_t n'a pas été mesuré. Il aurait fallu pour cela injecter un produit de faible masse (inférieure à 100 g.mol^{-1}) de telle sorte que tous les pores de la phase fixe lui soient accessibles. Il est estimé environ à 38 ml, soit un temps d'élution de 38 minutes ; il correspond à la fin d'injection laissant apparaître un pic de polarité négative. Celui-ci est lié à la différence d'indice de réfraction entre le THF utilisé pour la préparation de

Annexe n° 7

Exploitation des spectrogrammes en DSC

La courbe suivante donne l'allure classique d'un thermogramme, faisant apparaître une transition du premier ordre. Ici il s'agit d'une fusion.

➤ Détermination de T_f , T_g et valeurs associées (ΔT_f , ΔC_p)

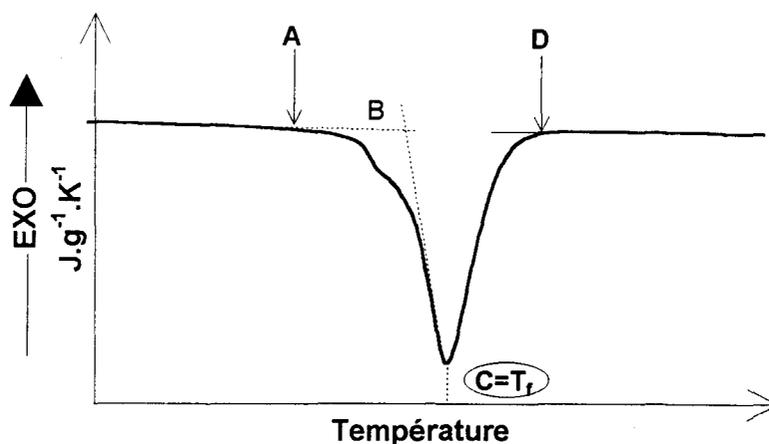


Figure n° 7.a : Schématisation d'une endotherme de fusion

Le problème qui se pose est de savoir à quel endroit il faut relever la température de transition. Les trois solutions (A,B,C) sont admises :

- le point A étant le premier point de déviation du spectre par rapport à la ligne de base précédant la fusion.
- le point B étant le point d'intersection entre cette même ligne de base et la tangente de pente négative maximale calculée sur la première moitié du pic de fusion
- le point C étant placé au sommet du pic, qui sera identifié à la température de fusion T_f de nos polymères

L'enthalpie de fusion sera quant à elle calculée par le logiciel couplé à l'appareil de mesure PL-DSC, désigné sous le nom de "Thermal Analysis Software System". Sa valeur est donnée par intégration de l'aire comprise entre la courbe et la droite délimitée par les points A et D marquant respectivement le début et la fin de la transformation.

De la même façon la température de transition vitreuse (T_g) d'un polymère mise en évidence en DSC peut être définie de trois façons différentes conformément au schéma représenté en *Figure n° 7.b*.

- T_1 : début de la transformation.

- ↳ T2 : intersection de la droite de régression de départ et de celle issue de la tangente au point d'inflexion du palier. Nous avons opté pour cette définition de la T_g tout au long de notre étude.
- ↳ T3 : température pour laquelle 50 % de la transformation solide amorphe à l'état caoutchoutique sont réalisés.

Certains auteurs, comme CLARSON et coll. [II.80] attribuent préférentiellement la T_g au point M, correspondant à la température T3. Cela suppose l'obtention d'une transition du second ordre très nette. Or, nos formulations à base de POTM 1000 présentent au contraire des thermogrammes, où le passage de la transition vitreuse de la phase souple est considérablement étalé sur l'échelle des températures. Il est donc moins aisé d'évaluer le point d'inflexion avec précision. Le choix de T2 comme T_g diminuera l'erreur liée à la lecture.

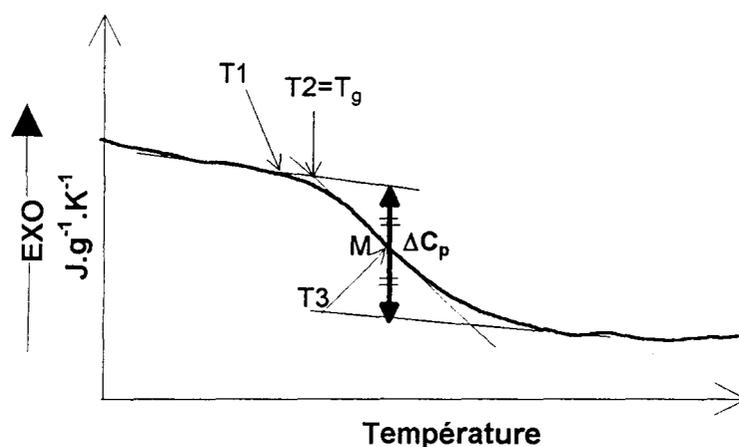


Figure n° 7.b : Détermination de la température T_g et de la variation de capacité calorifique ΔC_p au passage de la transition vitreuse

La même figure indique la méthode adoptée pour la mesure des variations de capacité calorifique (ΔC_p) au passage de la T_g . Elle consiste à tracer une droite sécante au point d'inflexion M, de telle sorte que celui-ci se trouve à égale distance des deux droites de régression de départ et d'arrivée délimitant le passage de la transition vitreuse. La ΔC_p correspond alors à la distance qui sépare ces deux droites.

➤ Procédure de calibration

La calibration s'effectue en deux étapes : la première permet de stabiliser la ligne de base et s'effectue avec une pastille de saphire. L'idéal étant qu'elle couvre la gamme de températures d'étude, le résultat optimal préconisé n'a pu être obtenu qu'entre -20°C et 350°C . La deuxième étape établit la calibration des valeurs de température à partir d'étalons possédant des points de fusion connus. Il s'agit de standards, à savoir l'indium ($T_f=156,66^\circ\text{C}$), l'étain ($T_f=231,88^\circ\text{C}$), le plomb ($T_f=327,42^\circ\text{C}$) et le zinc ($T_f=419,50^\circ\text{C}$). La phase cristalline du POTM fondant vers 30°C , nous avons envisagé d'introduire un cinquième point approchant au mieux la fusion de l'oligomère. Nous avons choisi pour cela la benzophénone son point de fusion se situant à $48,5^\circ\text{C}$.

Annexe n° 8

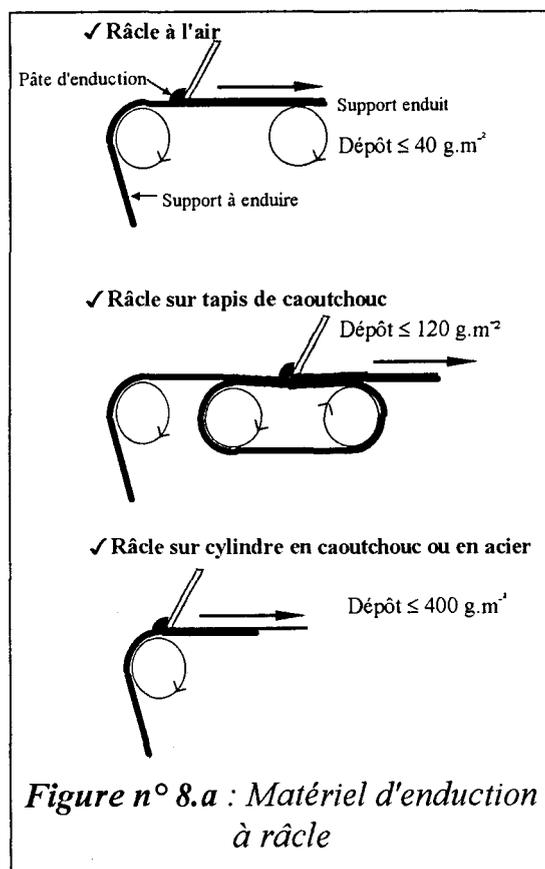
Techniques d'enduction et de contre-collage

On distingue deux techniques principales d'enduction : l'une dite directe et l'autre par transfert. Nous détaillerons également quelques méthodes d'assemblage à relier au contre-collage à façon.

A) Enduction directe

L'enduction directe s'effectue suivant différents procédés en fonction du support, de la pâte d'enduction mais aussi du résultat souhaité notamment en terme de dépôt. Ce dernier s'exprime généralement en g.m^{-2} .

A-a) Enduction à la râcle [IV.13]



Techniquement il s'agit de la méthode la plus simple. Elle est aussi la plus employée notamment pour l'enduction des bâches. Il existe toutefois différentes adaptations suivant la nature du support et la rhéologie de la pâte d'enduction. Les trois variantes principales sont présentées sur la *Figure n° 8.a* à savoir :

- ✓ Râcle à l'air
- ✓ Râcle sur tapis de caoutchouc
- ✓ Râcle sur cylindre caoutchouté ou en acier

Les racles sont constituées de petites lames métalliques. Elles sont, la plupart du temps, fixées au dessus du support à enduire et pratiquement en contact avec ce dernier de façon à permettre l'étalement de la pâte fluide. Le support est quant à lui transporté horizontalement du cylindre dérouleur au cylindre enrouleur avec une certaine vitesse. Il peut éventuellement une fois

enduit traversé une enceinte chauffée dans le cas d'une résine réactive à la température.

A-b) Enduction au rouleau lisse

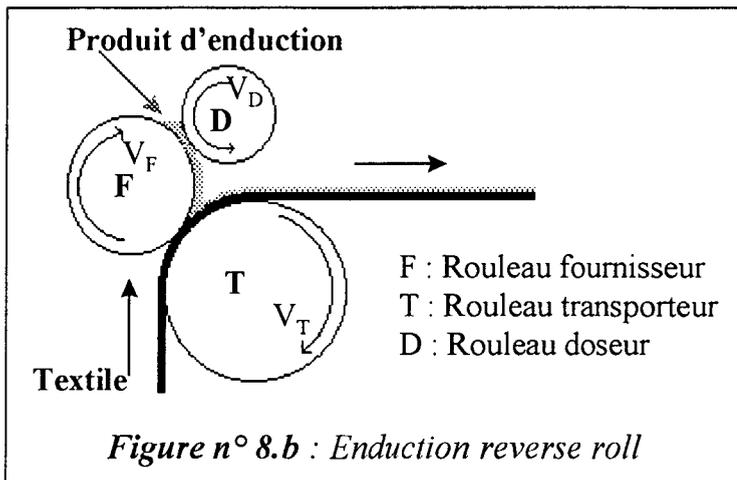
➤ Enduction "reverse roll" (Figure n° 8.b) [IV.31]

L'entraînement de la résine s'effectue au moyen d'une racle cylindrique. Le dispositif est en fait constitué de deux rouleaux, le premier étant le rouleau fournisseur (F) et le deuxième le rouleau doseur (D). Tous deux tournent en sens inverse et sont distants de e mm. L'enduit est déposé entre les deux et est ainsi entraîné sur le support qui arrive à la même vitesse que le rouleau de transport (T).

(F) et (T) sont en contact avec une légère pression. L'épaisseur (e) d'enduit qui vient lécher le support est donnée par la distance entre les deux cylindres (F) et (T). La couche d'enduction (E) correspond alors à cette épaisseur (e) à un facteur multiplicatif près, égal au rapport des vitesses entre les cylindres fournisseur (F) et transporteur (T). On a alors la relation suivante :

$$E = k.e \text{ avec } k = V_F/V_T \quad (8.2)$$

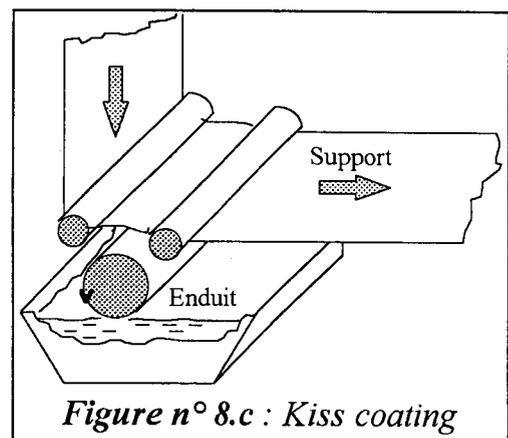
(F) tourne k fois plus vite que (T). Le rouleau doseur (D) est assimilé quant à lui à une simple racle tournant à très faible vitesse.



Cette technique est réservée aux supports fragiles et lisses (cas de tissus préenduits). Elle nécessite l'emploi de produits liquides. De faibles poids sont alors déposés. A titre d'exemple, pour des PVC à grains très fins en micro suspension, (e) est de l'ordre de quelques dizaines de microns

➤ "Kiss coating" (Figure n° 8.c) [IV.13]

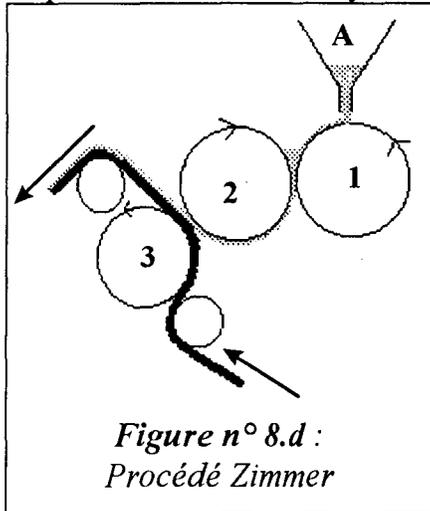
Cette méthode d'enduction fait appel à un rouleau lécheur, qui entraîne l'enduit liquide sur le revers de la matière.



A-c) Procédé par fusion entre cylindres ou procédé Zimmer

Un dispositif de dosage (A) alimente deux cylindres (1) et (2) en matière synthétique thermoplastique (Figure n° 8.d). L'enduit utilisé se présente initialement sous forme de granulés et fond au contact des deux cylindres chauffés. La pellicule qui en est extraite par emprise entre les deux rouleaux, adhère au cylindre (2). Celui-ci

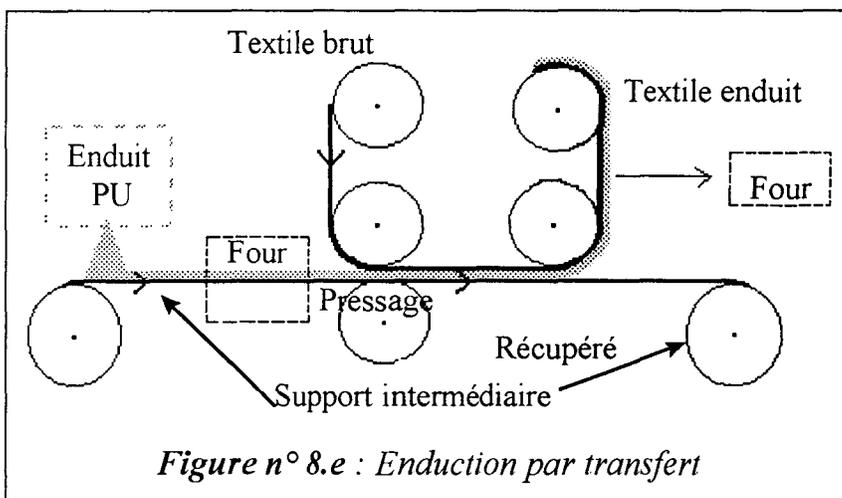
l'entraîne alors et l'amène au contact du support à enduire au niveau du cylindre de transfert (3). On s'assure que la formation des feuilles a effectivement lieu sur le cylindre (2) en lui imposant une vitesse tangentielle et une température de chauffe supérieures à celles du cylindre (1).



Du dérouleur, et avant d'atteindre le rouleau de transfert (3), le support à enduire franchit un ou plusieurs cylindres de chauffe. Il est soumis également aux rayons infrarouges pour augmenter sa réactivité vis à vis du produit d'enduction. La combinaison des deux se fait sous pression entre les cylindres (2) et (3) et sous forte chaleur, c'est à dire dans un état de plastification élevé. En sortie la surface encore plastique est lissée, grainée ou matie par des cylindres de lissage ou des rouleaux graineurs. La matière enduite passe ensuite sur des cylindres de refroidissement et est acheminée vers l'enrouleur.

Ce procédé est parfaitement adapté à l'application de PVC, inutilisables en tant que plastisols.

B) Enduction par transfert [IV.32]



Cette méthode d'enduction concerne les textiles légers. On enduit un support intermédiaire de type papier siliconé grainé ou bande métallique en acier. L'enduit n'adhère pas sur le support ; ce dernier est récupéré et réutilisé par la suite.

C) Méthodes d'assemblage

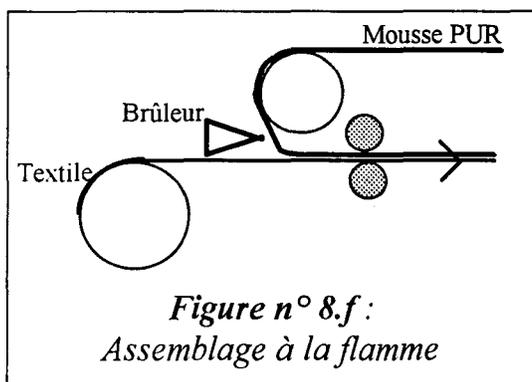
Pour situer le sujet de ce manuscrit par rapport au contre-collage, il nous est paru intéressant de présenter différentes méthodes d'assemblage et plus particulièrement celles utilisées par **Maillard Industrie**¹ du groupe **SONATEX**²,

¹ Maillard Industrie, 48 rue Jean Baptiste LEBAS, 59214 QUIEVY

² SONATEX France, Z.I. Bd des bretonnières, 49181 St BARTHELEMY D'ANJOU

spécialisé dans le contre-collage à façon. Elles englobent les techniques les plus usuelles sommairement décrites dans la littérature [IV.33].

C-a) Assemblage à la flamme (*Figure n° 8.f*)

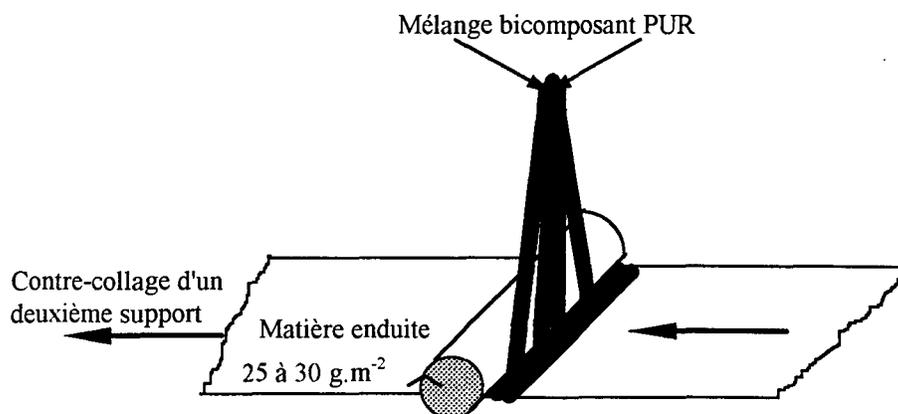


Il s'agit de la machine la plus économique en terme d'assemblage. Par contre elle suppose une réglementation stricte du fait des dégagements toxiques qu'elle peut occasionner. Une application possible concerne les bâches isothermes pour véhicules lourds. La méthode consiste à utiliser un brûleur qui fond ou plutôt ramollit en superficie une mousse de type polyuréthane par exemple. On vient immédiatement calandrer le textile à assembler.

La présence d'un deuxième brûleur permet d'appliquer une doublure par contre laminage.

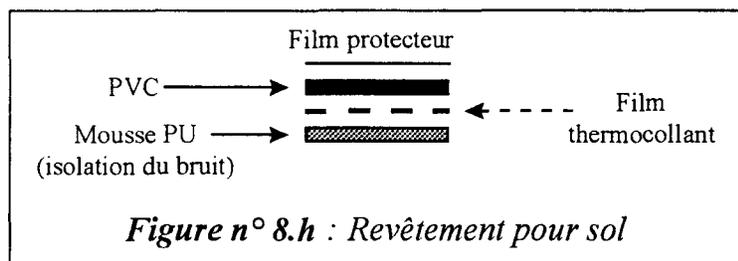
C-b) Technique du collage

Cette méthode combine les deux techniques d'enduction décrites ci-dessus, à savoir l'enduction à la racle et le "kiss coating". On part cette fois non pas d'une racle mais d'un cylindre ; celui-ci vient lécher (*Figure n° 8.g*) une colle bicomposante PU réactive à froid, dont le temps de réticulation avoisine les 48 heures. Le marché particulièrement désigné est celui des protèges matelas et des nappes de maison.



C-c) Thermocollage

Le collage se fait par l'intermédiaire de poudres réactivantes aux ultraviolets ou infrarouges. Elles sont directement déposées sur la matière à contre-coller. L'assemblage avec le deuxième support se fait par emprise entre une presse chauffante. Le collage est définitif pour les poudres à base de polyuréthanes et réversible lorsqu'il s'agit de polyesters. Cette technique trouve une application directe dans l'équipement automobile, telles les tablettes arrières dont la partie apparente aiguilletée est assemblée à un contre-plaqué. On reproche aux poudres la difficulté à établir une dispersion homogène qui entraîne des problèmes de régularité.

C-d) Assemblage par films [IV.34]

On réalise l'assemblage des supports par des films thermocollants. Il nécessite l'utilisation combinée d'une presse et d'un four. On résout l'incompatibilité chimique qui peut exister

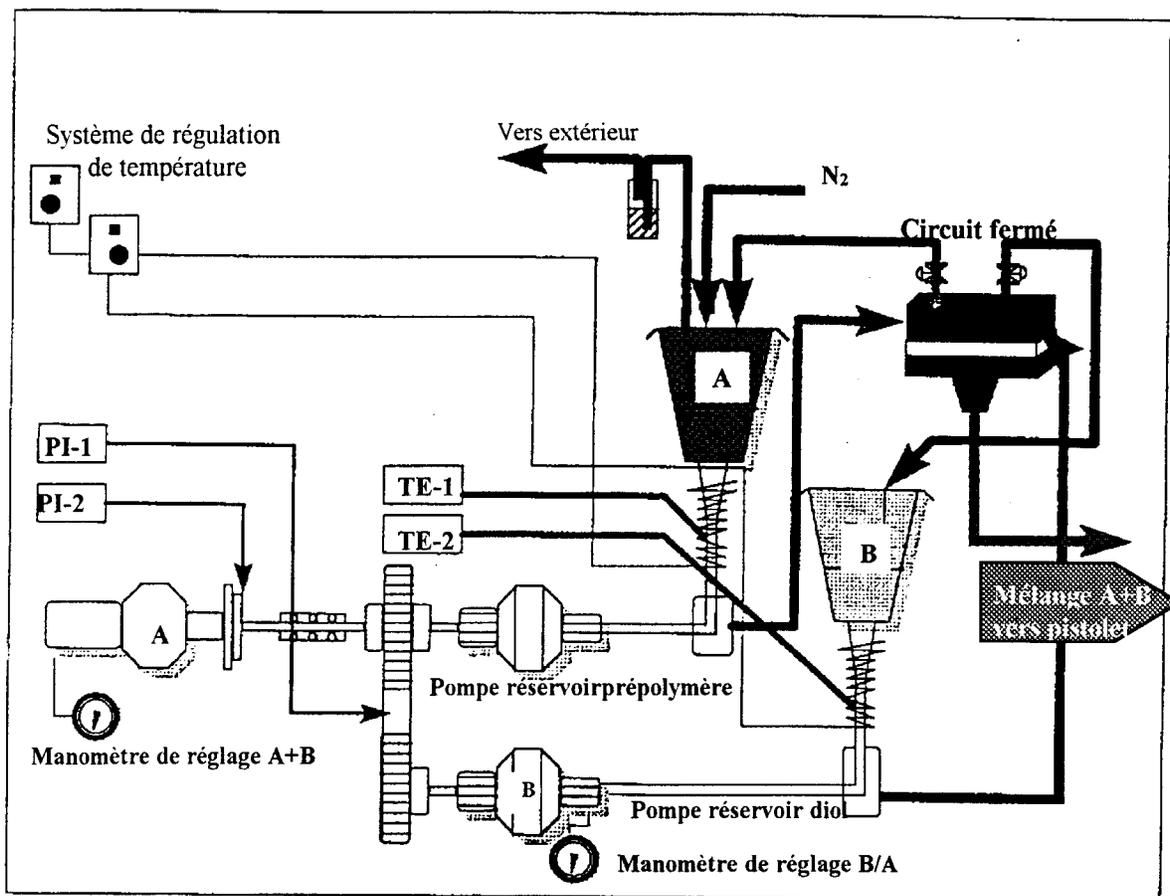
entre deux supports (ex : PVC et PU) par l'emploi d'un film à multicouches. Ils sont généralement entre 50 et 100 μm d'épaisseur et entraînent un dépôt d'environ 10 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$. Les revêtements pour sol sont parfois appelés à cette technique d'assemblage (*Figure n° 8.h*).

C-e) Autoadhésivage

Cette méthode fait appel à l'emploi de produits PU dits "Hot melt". Il s'agit en fait de prépolymères contenant un excès d'isocyanates. Ils présentent initialement les caractéristiques de polymères thermoplastiques et sont stockés dans des conditions strictes afin d'éviter toute contamination avec l'air ambiant. Ils sont utilisés à chaud pour augmenter leur réactivité avec l'humidité atmosphérique mais également pour abaisser leur viscosité et faciliter ainsi leur application. La colle s'imprègne dans les pores d'un cylindre gravé et par léchage se dépose sur le support. Une couche microporeuse est obtenue sur le textile et peut être assimilée à l'obtention d'articles de type GORETEX.

Annexe n° 9

Dispositif de pulvérisation bicomposant



TE-1 : Régulation de la température interne
 TE-2 : Régulation de la température interne

PI-1 : Courroie de distribution
 PI-2 : Embrayage

