N° :

THÈSE DE DOCTORAT

présentée et soutenue publiquement à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Chimie Organique et Macromoléculaire

par

Stéphane GIRAUD

Ingénieur ENSAIT

Microencapsulation d'un diisocyanate et d'un phosphate d'ammonium Application : élaboration d'un système polyuréthane monocomposant à propriété retardatrice de flamme pour l'enduction textile

Soutenue le 20 décembre 2002, devant la Commission d'Examen

Prof. R. DELOBEL	Président du jury
Prof. G. CAMINO	Rapporteur
Dr. F. HENRY	Rapporteur
Prof. S. BOURBIGOT	Directeur de thèse
Prof. L. TIGHZERT	Co-Directeur de thèse
Dr. M. Le BRAS	Examinateur
Dr. M. ROCHERY	Examinateur
Dr. I. VROMAN	Examinateur

A mes parents et à mon frère

REMERCIEMENTS

Les travaux qui ont fait l'objet de ce mémoire ont été réalisés à l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Industries Textiles (ENSAIT) dirigée par le Professeur J.M. Castelain, au sein du Laboratoire Génie et Matériaux Textiles (GEMTEX) dirigé successivement par les Professeurs C. Cazé et S. Bourbigot. Je leur exprime ma très vive gratitude pour m'avoir accueilli dans leur établissement.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance envers les Professeurs S. Bourbigot et L. Tighzert pour avoir supervisé cette thèse et pour l'intérêt qu'ils y ont porté. Leurs conseils ont été très enrichissants et je les remercie pour leur disponibilité et leur écoute.

J'adresse mes remerciements au Professeur G. Camino et au Docteur F. Henry pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette étude et pour l'honneur qu'ils me font de participer au jury. Mes remerciements vont également au Professeur R. Delobel et au Docteur M. Le Bras qui ont accepté de faire partie du jury.

Je remercie tout particulièrement le Docteur M. Rochery pour son soutien, sa disponibilité et ses précieux conseils. Je tiens aussi à remercier pour son aide et son attention constante le Docteur I. Vroman.

Pour leur contribution à cette étude, j'associe à ces remerciements d'une part le personnel du centre commun de mesures de l'Université des Sciences et Technologies de Lille en particulier Monsieur B. Revel et d'autre part celui du Centre de Recherche et d'Etude sur les Procédés d'Ignifugation des Matériaux notamment Monsieur N. Dubusse.

Je ne saurais oublier tous les membres du laboratoire GEMTEX qui m'ont apporté à un moment ou un autre leur compétence. J'exprime tous mes remerciements aux membres techniciens, agents et surtout à Sabine et François pour leur professionnalisme.

Je remercie l'ensemble des stagiaires que j'ai été amené à encadrer au cours de ma thèse, ainsi que mes camarades de laboratoire pour leur bonne humeur. J'adresse un merci tout particulier à Cyril pour son amitié.

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

SOMMAIRE

SOMMAIRE	4
	0

GLUSSAIRE	

INTRODUCTION GENERALE......13

I - Généralités sur la microencapsulation	28
I. 1 - Structures, fonctions et modes d'action des microparticules	28
I. 2 - Les différents procédés de microencapsulation	29
I. 2. 1 - Procédés physico-chimiques	
I. 2. 2 - Procédés chimiques	

II. 1 - Microencapsulation de polyisocyanate	
II. 1. 1 - Etat de l'art	
II. 1. 2 - Objectifs	
II. 1. 3 - Procédé de microencapsulation envisagé	41
II. 2 - Microencapsulation de phosphate d'ammonium	41
II. 2. 1 - Etat de l'art	41
II. 2. 2 - Objectifs	
II. 2. 3 - Procédé de microencapsulation envisagé	42

III - Contrôle des propriétés physicochimiques des microparticules issues de la

polymérisation interfaciale	43
III. 1 - Généralités sur la formation de la paroi	43
III. 2 - Contrôle de la taille et de la distribution en taille des microparticules	45
III. 2. 1 - Les caractéristiques de l'agitation pour la microencapsulation par polymérisation	
interfaciale	46
III. 2. 2 - La formation des émulsions	47
III. 2. 3 - Les paramètres physiques de l'émulsion	47
III. 2. 4 - Les paramètres physico-chimiques de l'émulsion	50
III. 3 - Contrôle des propriétés physicochimiques de la membrane des microcapsules.	<u>53</u>
III. 3. 1 - La perméabilité	53
III. 3. 2 - Les propriétés mécaniques	55
IV - Conclusion	56

|--|

CHAPITRE 2 : SYNTHESE ET CARACTERISATION DE MICROCAPSULES DE DIISOCYANATE	60
I - Matériaux et techniques expérimentales	61

I. 1 - Formulation et synthèse	61
I. 1. 1 - Les produits de synthèse	61
I. 1. 2 - Matériel de synthèse	66
I. 1. 3 - Mode opératoire	67
I. 2 - Techniques de caractérisation	6 <u>9</u>
I. 2. 1 - Caractérisations physiques des microcapsules	69
I. 2. 2 - Caractérisations de la structure chimique des microcapsules	71
I. 2. 3 - Perméabilité à l'eau de la membranes des microcapsules	74
I. 2. 4 - Caractérisation des propriétés thermiques des microcapsules	75

II. 1 - Contrôle de la taille et de la distribution en taille des microcapsules	76
II. 1. 1 - Présentation des paramètres de synthèses étudiés	76
II. 1. 2 - Influence des paramètres chimiques	77
II. 1. 3 - Influence des paramètres physiques	84
II. 2 - Contrôle des caractéristiques physicochimiques des microcapsules	89
II. 2. 1 - Présentation des paramètres de synthèse étudiés	89
II. 2. 2 - Caractérisation physique des microcapsules	90
II. 2. 3 - Caractérisation chimique des microcapsules	91
II. 3 - Conclusion	95

III - Influence de la structure chimique de la membrane sur les propriétés des

microcapsules	<u>96</u>
III. 1 - Présentation des paramètres de synthèses	9 <u>6</u>
III. 2 - Caractérisation physicochimique des microcapsules synthétisées	<u>97</u>
III. 2. 1 - Caractérisation physique des microcapsules III. 2. 2 - Caractérisation chimique des microcapsules	<u>97</u> 98
III. 3 - Etudes du taux de fonctions isocyanates encapsulées et de la perméabilité des membranes	102
III. 4 - Etude des caractéristiques thermiques des microcapsules	105
III. 5 - Conclusion	<u> 107</u>
IV - Conclusion	<u>.108</u>
Bibliographie	.110

CHAPITRE 3 : SYNTHESE ET CARACTERISATION DE MICROCAPSULES DE	
PHOSPHATE D'AMMONIUM	112

I - Matériaux et techniques expérimentales	113
I. 1 - Formulation et synthèse	
I 1 1 - L'agent retardateur de flamme	113
I. 1. 2 - Technique par polymérisation interfaciale	
I. 1. 3 - Technique par évaporation de solvant	
I. 2 - Techniques de caractérisation	123
I. 2. 1 - Caractérisations physiques des microcapsules	
I. 2. 2 - Rendement de synthèse de microcapsules	
I. 2. 3 - Caractérisations de la structure chimique des microcapsules	
I. 2. 4 - Perméabilité de la membrane PU des microcapsules	
I. 2. 5 - Caractérisation des propriétés thermiques des microcapsules	126
II - Caractérisation physicochimique des microcapsules de DAHP – comparaison des techniques de microencapsulation par polymérisation interfaciale et par évaporation de solvant	127
II. 1 - Caractérisation physique et rendement de synthèse	<u> 127</u>
II. 2 - Caractérisation de la structure chimique	<u>130</u>
II. 2. 1 - Spectroscopies infrarouge et CP/DD MAS RMN ¹³ C des microcapsules type	
polymérisation interfaciale	130
II. 2. 2 - Spectroscopies infrarouge et CP/DD MAS RMN ¹³ C des microcapsules type	
évaporation de solvant	<u>133</u>
II. 2. 3 - Rendement d'encapsulation des deux types de microcapsules	<u>136</u>
II. 3 - Etude de la perméabilité des membranes PU	<u>138</u>
II. 4 - Analyse enthalpique différentielle (DSC) des microcapsules	<u>138</u>
II. 4. 1 - Analyse enthalpique des microcapsules type polymérisation interfaciale	1 <u>38</u>
II. 4. 2 - Analyse enthalpique des microcapsules type évaporation de solvant	139
III - Etude de la dégradation thermique des microcapsules	<u>140</u>
III. 1 - Analyse thermogravimétrique du DAHP	<u>140</u>
III. 2 - Analyse thermogravimétrique des microcapsules type polymérisation interf	aciale142
III. 3 - Analyse thermogravimétrique des microcapsules type évaporation de solva	nt 147
III. 4 - Comparaison du comportement thermique des deux types de microcapsule	s 151
	<u> - </u>
IV - Conclusion	<u>153</u>
Bibliographie	155

CHAPITRE 4 : APPLICATION DES MICROCAPSULES POUR LES ENDUITS	
TEXTILES POLYURETHANES	159

I - Réactivité du mélange microcapsules d'IPDI – polyol	.160
I. 1 - Matériaux et techniques expérimentales	.160
I. 1. 1 - Formulations et mise en oeuvre	.160
I. 1. 2 - Techniques de caractérisation	.160
I. 2 - Etude de la réactivité du mélange microcapsules d'IPDI – PEG400	.162
I. 2. 1 - Analyse en DSC	.162
I. 2. 2 - Analyse par spectroscopie infrarouge	.163
I. 3 - Conclusion	. 165
II - Stabilité thermique d'enduits polyuréthanes chargés en microcapsules de DAHP et comportement au feu de ces enduits sur tissus coton	.166
II. 1 - Matériaux et techniques expérimentales	<u>. 166</u>
II. 1. 1 - Formulations et mise en œuvre des enductions	<u>. 166</u>
II. 1. 2 - Techniques de caractérisation	<u>. 169</u>
II. 2 - Analyse thermogravimétrique de PU chargé en DAHP ou en microcapsules de	
DAHP	<u>. 172</u>
II. 2. 1 - Analyse thermogravimétrique de polyuréthane (formulation PUa) chargé en DAHP ou en microcapsules de DAHP	<u>ı</u> .172
II. 2. 2 - Analyse thermogravimétrique de polyurée (formulation PUe) chargé en DAHP ou en	475
III 2 3 - Comparaison des résultats entre les formulations polyuréthanes (PLIa) et polyurées	. 175
(PUe) chargées en DAHP ou en microcapsules de DAHP	.178
II. 3 - Analyse thermogravimétrique de tissus coton enduit de PU chargé en DAHP ou e	<u>n</u>
microcapsules de DAHP	<u>.179</u>
II. 3. 1 - Analyse thermogravimétrique de tissus coton enduits de polyuréthane (formulation PUa) chargé en DAHP ou en microcapsules de DAHP	<u>. 179</u>
chargé en DAHP ou en microcansules de DAHP	183
II. 3. 3 - Comparaison des résultats entre les tissus de coton enduits de formulations	. 100
polyuréthanes (PUa) et polyurées (PUe) chargées en DAHP ou en microcapsules de DAHP	.186
II. 4 - Comportement au feu de tissus coton enduits de PU chargé en DAHP ou en	
microcapsules de DAHP	<u>. 188</u>
II. 4. 1 - Comportement au feu de tissus coton enduits de polyuréthane (formulation PUa)	
chargé en DAHP ou en microcapsules de DAHP	<u>. 188</u>
II. 4. 2 - Comportement au teu de tissus coton enduit de polyurée (formulation PUe) chargé e	<u>n</u> 105
	. 195
II. 5 - CONCIUSION	.201
Bibliographie	.202

CONCLUSION	GENERALE204
ANNEXE 1	209
ANNEXE 2	
ANNEXE 3	
ANNEXE 4	
ANNEXE 5	219
ANNEXE 6	
ANNEXE 7	
ANNEXE 8	
ANNEXE 9	
ANNEXE 10	
PUBLICATION	S ET COMMUNICATIONS232

GLOSSAIRE

Abréviations utilisées pour les noms des produits et des réactifs

µcaps	:	microcapsule	
μES	:	microcapsules de DAHP obtenues selon la technique par évaporation	
		de solvant	
μPI	:	microcapsules de DAHP obtenues selon la technique par	
		polymérisation interfaciale	
APP	:	polyphosphate d'ammonium	
BD	:	butan-1,4-diol	
Со	:	coton	
com : molécule de comonomère qui réagit avec un polyiso		molécule de comonomère qui réagit avec un polyisocyanate pour	
		former du polyuréthane	
DAHP	:	diammonium hydrogénophosphate	
DBDL	:	dibutyle dilaurate d'étain	
DOPOE	:	dioléate de poly(oxyéthylène)	
EDA	:	éthylène diamine	
GA	:	gomme arabique	
HD	:	hexan-1,6-diol	
HDI	:	hexaméthylène diisocyanate	
IP	:	groupement chimique isophorone	
IPDI	:	isophorone diisocyanate	
iso	:	molécule de diisocyanate	
MD	:	groupement chimique méthylène diphényle	
MDI	:	méthylène diphényl diisocyanate	
PEG	:	poly(oxyéthylène) glycol	
PHMA	:	poly(hexaméthylène adipate) glycol	
POE	:	poly(oxyéthylène)	
PU	:	polyuréthane	
PUa	:	enduit polyuréthane commercial (Allrim)	
PUe	:	enduit polyurée commercial (Allrim)	
PVA	:	polyalcool de vinyle	
SDS	:	dodécyle sulfate de sodium	
TDI	:	toluène diisocyanate	
TMP	:	triméthylol propane	

Abréviations et symboles relatifs aux grandeurs physicochimiques, aux propriétés des produits et aux techniques expérimentales

% _x	:	pourcentage massique du composé ou de la fonction chimique x		
% _{x (mol)}	:	pourcentage molaire du composé ou de la fonction chimique x		
δ	:	vibration de déformation en IR ou déplacement chimique en RMN		
$\Delta(M(T))$:	différence de masse résiduelle calculée entre $M_{exp}(T)$ et $M_{théo}(T)$ po		
		un mélange (en ATG)		
γ	:	vibration de déformation en dehors du plan en IR		
$\eta_{\text{ synthèse}}$:	rendement de production en microcapsules pour une synthèse		
$\eta_{\text{encapsulation}}$:	rendement d'encapsulation en principe actif pour une synthèse		
ν	:	vibration de valence en IR		
ω	:	vibration de rotation plane en IR		
A ^x	:	absorbance intégrée de la fonction chimique <i>x</i> en IR		
ATG	:	analyse thermogravimétrique		
C _x (ou [<i>x</i>])	:	concentration molaire du composé ou de la fonction chimique <i>x</i>		
СР	:	cross polarisation (en RMN)		
DD	:	dipolar decoupling (en RMN)		
DSC	:	microcalorimétrie différentielle à balayage		
DTG	:	dérivée par rapport à la température de l'ATG		
E	:	eau (abréviation utilisée pour définir la phase aqueuse dans une		
		émulsion ; exemple : E/H = émulsion eau dans huile)		
f _x	:	fonctionnalité (nombre de sites réactifs par molécule) du composé		
		chimique <i>x</i>		
FID	:	free induction decay (en RMN)		
FIGRA	:	fire growth rate (paramètre de mesure du calorimètre à cône)		
FR	:	retard au feu (propriété d'un additif, d'un polymère…)		
G	:	conductance		
н	:	huile (abréviation utilisée pour définir la phase organique dans une		
		émulsion ; exemple : H/E = émulsion huile dans eau)		
IRTF (ou IR)	:	spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier		
n _x	:	nombre de moles du composé chimique <i>x</i>		
m <i>x</i>	:	masse du composé chimique <i>x</i>		
M _x	:	masse molaire du composé chimique <i>x</i>		
MAS	:	magic angle spinning (en RMN)		

M _{exp} (T)	:	masse résiduelle en fonction de la température d'un composé ou d'un	
		mélange, mesurée expérimentalement par ATG	
M _{théo} (T)	:	masse résiduelle d'un mélange en fonction de la température, calculée	
		par combinaison linéaire des masses résiduelles des composés du	
		mélange, mesurée expérimentalement par ATG	
р <i>_x</i>	:	pureté du composé chimique <i>x</i>	
RHR	:	rate of heat release (paramètre de mesure du calorimètre à cône)	
RMN	:	résonance magnétique nucléaire	
r²	:	coefficient de régression linéaire	
R _p	:	rapport massique des deux phases de l'émulsion dans le cas de la	
		microencapsulation de l'IPDI	
R _r	:	rapport molaire des réactifs dans le cas de la microencapsulation de	
		l'IPDI	
t	:	temps	
t _e	:	temps de mise en émulsion	
Т	:	température	
Тсо	:	quantité totale dégagée de CO (paramètre de mesure du calorimètre à	
		cône)	
TCO ₂	:	quantité totale dégagée de CO ₂ (paramètre de mesure du calorimètre	
		à cône)	
T _f	:	température de fusion	
TG	:	thermogravimétrique	
THE	:	total heat evolved (paramètre de mesure du calorimètre à cône)	
Tx[NCO]	:	taux de transformation de la fonction NCO	
Va	:	vitesse de rotation appliquée à l'ancre (mobile d'agitation pour former	
		une émulsion dans le cadre de la microencapsulation de l'IPDI)	
Ve	:	volume équivalent lors d'un dosage par pHmétrie	
V_{eau}	:	volume d'eau	
Vg	:	vitesse de rotation appliquée à la grille (mobile d'agitation pour former	
		une émulsion dans le cadre de la microencapsulation de l'IPDI)	
VSP	:	volume of smoke production (paramètre de mesure du calorimètre à	
		cône)	

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Parmi les grandes familles de polymères, les polyuréthanes (en abrégé PU) connaissent toujours, depuis leur apparition industrielle au début des années 1960, un fort développement¹⁻³ aussi bien dans la recherche (nombre croissant des publications et des brevets) que dans l'industrie (augmentation de la production annuelle). Les PU représentent un groupe de matières synthétiques produites à partir de polyisocyanates et de polyols. Ils sont reconnaissables à leur groupe chimique particulier présent au sein des chaînes macromoléculaires appelé uréthane (ou carbamate), souvent accompagné d'un autre groupe chimique assez proche appelé urée. Ces groupes résultent de la réaction de condensation entre une fonction isocyanate (-N=C=O) et l'hydrogène mobile d'un alcool pour l'uréthane et d'une amine pour l'urée (Figure 1). Les PU se retrouvent sous des formes très variées (mousse, pièce moulée, enduit, cuir synthétique, adhésif, liant de peinture, élastomère...)⁴. Ils sont reconnus pour la multiplicité de leurs applications dans de nombreux domaines d'activités (bâtiment, canalisation, transport, ameublement, moquette, pneumatique, emballage, textile...). Cette multiplicité est inhérente à la versatilité de leur formulation (existence d'une grande variété de polyisocyanates et de polyols)⁵, permettant de régler quasiment à volonté leurs caractéristiques physico-chimiques et mécaniques⁶ : dureté, élasticité, perméabilité, propriétés de surface, résistance à l'usure, résistance au frottement... L'une ou l'autre des caractéristiques dépendent de l'utilisation du produit fini.



Figure 1 : Réaction chimique des isocyanates vis à vis des alcools, des amines et de l'eau

Dans le domaine des textiles techniques, les tissus enduits en polyuréthane sont généralement des tissus polyester, coton ou en mélange sur lequel une fine couche de PU a été appliquée. Ce type de composite souple de plus en plus utilisé⁷ possède ainsi les

qualités intrinsèques du PU et se retrouve dans l'industrie du transport, l'ameublement (cuir synthétique, siège automobile, canapé)^{8,9}, l'habillement (vêtements de protection, blouson imperméable respirant)¹⁰... Cependant les enductions PU possèdent deux inconvénients majeurs liés à l'utilisation du PU. Le premier inconvénient se situe au niveau de la synthèse de l'enduit PU où des fonctions isocyanates sont plus ou moins présentes. La toxicité et la forte réactivité de ces fonctions peuvent engendrer des problèmes de stockage, de sécurité et de mise en œuvre. Le second inconvénient concerne le mauvais comportement au feu des enduits PU. Ce mémoire traitera de ces deux problèmes et essaiera pour y remédier de proposer des solutions innovantes faisant appel plus ou moins directement à la technique de la microencapsulation.

Quelle que soit la technique employée, le principal problème dans la synthèse d'une enduction PU provient de la présence de fonctions isocyanates qui sont fortement toxiques ^{11,12,13}. Les composants chimiques possédant des fonctions isocyanates peuvent occasionner lors de contact cutané même court un eczéma et des dermatites. Pour tous les polyisocyanates utilisés dans l'industrie, il a été établi que l'inhalation même à des taux d'exposition très faibles provoque de graves troubles respiratoires (asthme...). De plus la forte réactivité des fonctions isocyanates (Annexe 1 : Réactions chimiques possibles des isocyanates), en particulier vis à vis de l'eau même en faible quantité (réaction exothermique et dégagement de CO₂) (Figure 1) rend d'une part le stockage des polyisocyanates difficile et dangereux, et d'autre part, la durée de vie en pot ("pot life") des systèmes réactifs très courte avec des risques de prise en masse lors du mélange avec le polyol.

Les PU ont longtemps été appliqués en milieu solvant¹⁴. Aux problèmes suscités par la présence de polyisocyanate, s'ajoutaient ceux du dosage des réactifs (rapport stœchiométrique) et de la récupération (recyclage) des solvants. Aussi différentes solutions ont été proposées pour limiter ces inconvénients, la première que nous citerons est la technique dite "hot melt". Elle consiste à enduire les supports avec des PU pré synthétisés et se déroule à chaud (au minimum à 80 °C). Le procédé de mise en œuvre est réversible s'il s'agit de PU thermofusibles¹⁵. Ces derniers peuvent se présenter sous forme de films, pour lesquels le réseau formé est d'origine physique (enchevêtrement des chaînes macromoléculaires et/ou liaison du type hydrogène entre les chaînes) et peut être détruit avec l'élévation de la température. Le procédé de mise en œuvre est irréversible s'il fait appel à des adhésifs PU réactifs contenant des fonctions isocyanates libres. Celles-ci réagissent avec l'humidité atmosphérique ou grâce à l'hygrométrie du substrat à enduire¹⁶ et conduisent à des PU fortement réticulés. L'adhésif est généralement appliqué par un

procédé de pulvérisation¹⁷ et requiert des températures de chauffe et donc des besoins énergétiques élevés pour obtenir une atomisation fine et régulière des particules PU. La technique "hot melt" trouve son application dans l'opération de contrecollage qui consiste à réaliser des structures "sandwich" en assemblant une ou plusieurs couches textiles. Les colles "hot melt" font parties des formulations dites PU monocomposant car elles se présentent sous la forme d'un produit unique qui permet de synthétiser directement l'enduit PU, sans qu'il soit nécessaire d'effectuer auparavant un mélange avec un autre produit. Mais ces colles "hot melt" présentent quelques inconvénients. Par exemple, elles offrent une gamme de flexibilité assez restreinte. Elles exigent aussi un procédé de mise en oeuvre parfaitement maîtrisé. Par ailleurs, les "hot melt" réactifs ont toujours l'inconvénient de présenter des "pot life" de courte durée et nécessitent des précautions particulières au niveau du stockage.

Une autre solution s'inscrivant dans un contexte écologique concerne l'utilisation de PU d'enduction dispersés en milieu aqueux¹⁸⁻²⁰. La plupart des dispersions PU actuellement sur le marché sont anioniques et thermoplastiques, bien qu'il existe des polymères cationiques ainsi que des produits anioniques à réticulation. Elles sont constituées comme les produits du type monocomposant, i.e. de PU obtenus après réaction entre un polyisocyanate et un polyol, suivi de l'addition d'un groupe fonctionnel ionique introduit dans la molécule. Ces polymères sont auto-dispersants et auto-stabilisants. Ils ont l'avantage de contenir de faibles teneurs en composés organiques volatiles, et excluent l'utilisation des monomères toxiques. Par contre les dispersions ou émulsions aqueuses selon le taux d'hydrophilie du PU sont délicates à mettre au point. De plus l'évaporation de l'eau requiert beaucoup d'énergie et se traduit en terme de coût par des dépenses non négligeables.

La pression écologique pousse les fabricants de matières premières vers la voie de synthèse en masse, et outre les systèmes PU monocomposant "hot melt", on trouve également les systèmes PU bicomposant. Ces derniers offrent l'avantage de pouvoir faire varier à souhait la nature et la proportion des réactifs afin d'obtenir les propriétés physico--chimiques escomptées. Le procédé consiste à faire réagir un prépolymère ²¹⁻²³, issu de la réaction de condensation entre un macrodiol (polymère possédant deux fonctions alcools en bout de chaîne) et un diisocyanate en excès, et un allongeur de chaîne (polyol ou polyamine de faible masse molaire) qui assure le pontage entre les chaînes polymères. L'inconvénient est de devoir contrôler et maîtriser la viscosité de la pâte d'enduction. Elle est souvent élevée en raison de la haute masse moléculaire du macrodiol qui est néanmoins indispensable pour garantir une bonne élasticité du matériau final. L'une des solutions proposées est d'utiliser la technique "quasi-prépolymère". Celle-ci consiste à ne pas utiliser toute la quantité prévue de macrodiol pour la synthèse du prépolymère qui devient alors moins visqueux. Le PU est finalement obtenu après mélange du prépolymère (moins visqueux) avec d'une part

l'allongeur de chaîne et d'autre part le reste de macrodiol. Par contre lors de la mise en œuvre de la pâte d'enduction, on utilise un prépolymère qui possède un excès plus important de molécules de diisocyanate avec les risques déjà cités précédemment (toxicité, "pot-life" court, réaction avec l'humidité qui entraîne un dégagement de dioxyde de carbone favorable à la formation de mousse non désirable si on souhaite un enduit lisse...).

Plus récemment, on trouve dans l'industrie, des PU monocomposant contenant un(des) polyol(s) et/ou une(des) polyamine(s) et un polyisocyanate bloqué chimiquement²⁴. La synthèse de l'enduit PU est alors réalisée par décomposition thermique de la liaison entre l'agent bloquant et l'isocyanate. Cependant la réaction de déblocage nécessite des températures élevées (entre 120 et 180 °C selon l'agent bloquant), de nombreuses réactions secondaires peuvent la perturber. De plus si l'agent bloquant se libère dans l'atmosphère, des bulles se forment dans le polymère, s'il reste dans la masse, il provoque la plastification du polymère. L'agent bloquant qui reste dans l'enduit, migre parfois. Il provoque alors le ternissement des tissus et peut engendrer des problèmes toxicologiques.

Comme la majorité des polymères, les PU de par leur nature organique sont facilement inflammables. D'une manière générale, le feu survient lorsqu'une source d'ignition (à titre d'exemple une cigarette) est mise en présence d'un produit inflammable tel un tissu d'ameublement. La chaleur fournie par la source est alors susceptible de briser des liaisons chimiques dans le matériau, générant (via un processus généralement endothermique) de petits fragments qui se vaporisent. Si la température est suffisamment élevée, ces fragments réagissent avec l'oxygène de l'air pour produire plus de chaleur. Une partie de cette chaleur est rétrocédée par des processus radiatifs ou convectifs à la source de combustible, entraînant l'entretien du phénomène : c'est le triangle du feu (Figure 2).



Figure 2 : Triangle du feu

Plusieurs démarches peuvent être suivies par l'homme de l'art pour donner à un polymère des propriétés « retard au feu » (FR) :

➢ emploi d'un revêtement FR^{25,26} qui permet la concentration des propriétés retard au feu en surface, lieu de l'ignition. Cette approche évite la modification en masse du polymère,

➢ greffages de groupements FR sur la chaîne macromoléculaire (ou à sa surface) ou fonctionnalisation des monomères²⁷ (éventuellement copolymérisation avec des monomères fonctionnalisés). Cette méthode présente un coût élevé et des difficultés de mise en oeuvre,

➢ ajout d'additifs FR lors de la synthèse ou lors de la mise en œuvre du polymère²⁸.
 Cette démarche, alliant facilité de mise en œuvre et coût limité est la plus couramment employée industriellement parlant (seconde famille d'additifs pour les matières plastiques²⁹).

Le marché des retardateurs de flamme est international et est principalement constitué par les dérivés halogénés, l'hydroxyde d'aluminium, l'hydroxyde de magnésium, les composés phosphorés, l'oxyde d'antimoine et les composés azotés.

La première grande famille d'adjuvants regroupe les substances bromées²⁹ (18 % des Brevets en 1996-1997) ou contenant un (des) halogène(s) (16 % des Brevets 1996-1997) éventuellement en association avec des composés de l'antimoine (12 % des Brevets en 1996-1997). Le mécanisme de protection est un mécanisme en phase gaz mettant en jeu un processus radicalaire. L'incorporation de dérivé halogéné présente l'inconvénient d'entraîner, durant la combustion, le dégagement de fumées opaques et corrosives³⁰ et de composés toxiques et carcinogènes (dioxines, benzofuranes...)³¹⁻³³. Cela est problématique lors d'un feu domestique, mais aussi lors du recyclage par combustion des polymères contenant des halogènes. Les nations industrialisées conseillent d'ailleurs la recherche d'adjuvants FR se substituant aux additifs contenant du brome³⁴ et en particulier, aux composés de la famille des diphényles polybromés³⁵. Des directives récentes des organismes internationaux conduisent à rechercher des formulations nouvelles de polymères exemptes de produits halogénés.

Une grande classe d'additifs FR est les charges inorganiques hydratées²⁹ constituée principalement de l'hydroxyde d'aluminium (6 % en masse de croissance annuelle au US, 5 % des Brevets d'Invention mondiaux des FR en 1996-1997) et de l'hydroxyde de magnésium (4 % des Brevets en 1996-1997). Ces additifs présentent, dans les conditions d'un feu, une dégradation endothermique avec dégagement d'eau. Cette dégradation conduit à un retard à l'inflammation et à la dilution des gaz constituants de la flamme. La propriété FR est généralement obtenue pour des taux de charges élevés, compris entre 50 et 70 % en masse, ce qui entraîne une diminution importante des propriétés mécaniques du matériau.

Enfin, les additifs dérivés du bore (principalement pour le polychlorure de vinyle) et dérivés du phosphore (employés notamment dans les peintures et le textile) demeurent en

majorité au stade de la recherche et du développement (17 % des Brevets mondiaux en 1996-1997). Lors d'un feu, le mode d'action des dérivés du phosphore se déroule en phase gaz (inhibition radicalaire) et/ou en phase condensée (concept d'intumescence).

Les solutions actuellement utilisées à l'échelle industrielle avec les additifs à base d'halogène présentent un certain nombre d'inconvénients. Le concept d'intumescence fait partie des nouvelles solutions qui sont en cours de développement. Le processus d'intumescence, que nous avons choisi de suivre dans cette étude, se fait via un mécanisme en phase condensée. Lorsqu'un matériau intumescent^{36,37} est soumis à un flux de chaleur, il développe en surface un bouclier carboné (Figure 3) communément appelé "char". Cette structure joue le rôle de barrière qui limite d'une part les transferts de chaleur entre la flamme et le polymère et d'autre part les transferts de matière (diffusion d'oxygène vers le polymère, alimentation de la flamme par les gaz de dégradation)³⁸. Pour développer cette protection, il faut associer³⁹ :

- une source acide : des sels d'acide phosphorique qui libèrent de l'acide à des températures de l'ordre de 150°C (tels les phosphates d'ammonium et le polyphosphate d'ammonium),
- une source de carbone (généralement un composé polyhydrique apte à la carbonisation). Il a été établi que le polyuréthane peut jouer le rôle de source de carbone,
- un agent gonflant : des composés telles la guanidine et la mélamine qui, sous l'effet de la température, libèrent en grande quantité des produits non combustibles tels que l'ammoniac (NH₃) ou le dioxyde de carbone (CO₂).

Le phosphate d'ammonium ou le polyphosphate d'ammonium peuvent jouer le rôle à la fois de source acide et d'agent gonflant (dégagement d'ammoniac).



Figure 3 : Schéma de la protection au feu d'un polymère par processus d'intumescence Le char est le résultat d'une succession de réactions⁴⁰, intervenant entre les trois composants de la formulation intumescente. Dans un premier temps, une déshydratation de

la source de carbone par catalyse acide conduit à la formation d'un matériau riche en carbone, qui va s'expanser dans un deuxième temps grâce aux gaz libérés par l'agent gonflant. Il est important que ces étapes de dégradation se déroulent dans cet ordre⁴¹. En effet, si l'agent gonflant se décompose trop tôt ou si la source acide libère son acidité trop tard, le processus d'intumescence ne pourra avoir lieu.

Très tôt de nombreuses recherches, référencées par Papa AJ⁴², ont été réalisées pour donner des propriétés FR aux PU, plus particulièrement aux mousses (rigides⁴³ et flexibles⁴⁴) qui étaient et sont encore l'application majoritaire des PU et dont l'usage notable dans l'ameublement et le transport présente un risque d'incendie important. Les diverses solutions qui existent pour ignifuger les différentes formes de PU (mousse, élastomère, enduit...) peuvent être regroupées en différentes classes. Comme d'autres polymères, l'addition de composés inorganiques, de dérivés halogénés ou de produits phosphorés a fait ses preuves pour les PU.

L'utilisation de composés inorganiques tels que le trihydroxyde d'aluminium⁴⁵ donne des performances feu intéressantes dans les PU, avec l'avantage de ne pas dégager d'effluents toxiques lors de leur combustion. Mais comme pour les autres polymères, le taux de charge nécessaire est très élevé (souvent supérieur à 60 % en masse) ce qui pose évidemment des problèmes en terme de mise en œuvre (distribution non homogène de l'additif dans le polymère, problèmes d'expansion des mousses).

Les composés halogénés couramment utilisés peuvent être classés en deux catégories : les additifs non fonctionnels⁴⁶⁻⁴⁸ incorporés au polymère par simple mélange et les ignifugeants réactifs^{49,50} qui possèdent des fonctions leur permettant de réagir avec les polyisocyanates ou les polyols lors de la réaction de synthèse des PU. A titre d'exemple, la mélamine^{51,52} (très souvent utilisée dans les mousses) et l'oxyde d'antimoine⁵³ peuvent également être combinés à un composé halogéné. Cependant, l'utilisation des systèmes halogénés pose évidemment des problèmes en terme de toxicité⁵⁴. D'une part une exposition répétée à ce type de composés peut présenter un danger pour les utilisateurs et/ou les fabricants. D'autre part, les quantités de fumées⁵⁵ et de CO dégagées lors d'un incendie augmentent de façon considérable.

Les composés phosphorés constituent une classe à part entière d'additifs FR pour les PU. Ils sont, comme dans le cas des dérivés halogénés, classés en deux catégories : les additifs non fonctionnels et les ignifugeants réactifs. Dans ce dernier cas, on peut trouver les phosphates diols⁵⁶, des aminoalkyl phosphates diols^{43,57}, des phosphonates diols^{58,59} ou encore des diphosphonates diols. Le polyphosphate d'ammonium (APP) et certains composés organophosphorés⁶⁰ comme le diméthylméthylphosphonate⁵⁵ font partie des additifs non fonctionnels.

Des travaux récents⁶¹⁻⁶⁶ ont montré que les PU sont une source de carbone, développant un système intumescent FR en présence d'un phosphate d'ammonium ou d'un dérivé (APP). L'incorporation d'une source acide au sein d'un matériau PU permet, lorsque le matériau est soumis à la flamme, de former en surface une structure carbonée expansée qui possède les caractéristiques d'un bouclier thermique et d'une barrière limitant les transferts de matière. Par ailleurs, le PU peut être uniquement la source de carbone du système intumescent pour un matériau constitué majoritairement d'un autre type de polymère. En effet, il a été prouvé⁶¹⁻ ⁶⁴ que, la combinaison PU/phosphate d'ammonium, dispersée dans du polypropylène (un polymère qui ne présente pas de carbonisation naturelle et qui ne peut donc pas jouer le rôle de source de carbone dans un système intumescent) assurait le développement du processus d'intumescence et permettait de donner des propriétés FR au polypropylène. Cependant il est connu que l'incorporation en masse d'additif FR pose souvent des problèmes de migration des additifs à travers les matrices polymères. Celle-ci peut avoir lieu durant la mise en œuvre, le conditionnement et le vieillissement du matériau. Il faut noter que la solubilité importante des phosphates d'ammonium (l'APP est moins soluble mais présente un coût plus élevé) et leur faible affinité vis à vis des matrices polymères peuvent

Nous avons choisi dans ce mémoire d'utiliser le concept de microencapsulation pour résoudre les problèmes liés à l'utilisation d'isocyanate dans la synthèse d'enduit PU et pour améliorer les propriétés FR des enductions PU. La microencapsulation⁶⁷ est l'enrobage de particules solides ou de gouttelettes de liquide ou de bulles de gaz par une enveloppe solide. Elle correspond à l'établissement d'une barrière entre la substance encapsulée et le milieu extérieur.

conduire à la perte des propriétés FR.

Dans le premier cas, la microencapsulation de l'isocyanate devrait permettre d'aboutir à la constitution d'une formulation monocomposant en mélangeant les microcapsules avec un polyol. Le choix du polyol permet encore de donner au PU une gamme étendue de propriétés. De plus, cette formulation monocomposant permet de résoudre les problèmes liés à la durée de vie en pot et à la sécurité puisque les isocyanates sont libérés à l'étape ultime de leur utilisation. La libération de l'isocyanate pourrait s'effectuer soit par passage au four à température modérée (la température dépend de celle de la fusion de la membrane) soit par une sollicitation mécanique. Dans la technique d'enduction dite à la "racle" (cf. Annexe 2 : les techniques d'enduction textile), la pression exercée par la racle pourrait casser les microcapsules et ainsi être à l'origine de la libération de l'isocyanate. La mise au point de systèmes PU monocomposant avec microcapsules d'isocyanate, réactifs mais stables à température ambiante, avec la possibilité de régler les propriétés de l'enduction sans les inconvénients liés à la mise en oeuvre des isocyanates constituerait un progrès sensible pour l'industrie.

Dans le second cas, la microencapsulation d'une source acide telle un phosphate d'ammonium par une membrane PU devrait conduire à la synthèse d'un système intumescent performant présentant les avantages d'être compatible dans les matrices polymères thermoplastiques ou thermodurs usuelles, de ne pas présenter de phénomènes d'exsudation (migration de l'additif), et d'être insoluble à l'eau.

Ce mémoire comporte quatre parties.

Après un état de l'art sur la microencapsulation, la première partie expose nos objectifs et nos stratégies, sur lesquels s'appuie notre choix concernant la technique de microencapsulation. Nous présentons ensuite les paramètres physico-chimiques de la technique de microencapsulation choisie, en développant leurs influences sur la structure et les propriétés des microcapsules.

La deuxième est partie consacrée à la microencapsulation d'un diisocyanate avec la mise au point de la synthèse et aux caractérisations physico-chimiques des microcapsules (microscopie, granulométrie, spectroscopie infrarouge, résonance magnétique nucléaire et calorimétrie différentielle, étude la perméabilité des membranes). Ces différentes caractérisations permettront à la fois d'étudier les liens entre les paramètres de synthèse et les propriétés des microcapsules et de valider les formulations qui répondent aux objectifs que nous avons définis.

De la même manière, la troisième partie concerne la synthèse et la caractérisation de microcapsules de phosphate d'ammonium. Les techniques de caractérisation physicochimique utilisées pour les microcapsules de phosphate d'ammonium seront semblables à celles pour les microcapsules d'isocyanate. Nous nous intéresserons en plus à la stabilité thermique des microcapsules de phosphate d'ammonium par analyse thermogravimétrique.

Enfin, la dernière partie est consacrée à l'application des deux types de microcapsules pour les enduits PU. Dans un premier temps, nous présenterons les essais d'élaboration de PU à partir de mélanges de polyol et de microcapsules d'isocyanate. La réactivité de ces mélanges sera analysée par calorimétrie différentielle et par spectroscopie infrarouge. Dans un second temps, nous évaluerons l'apport des microcapsules de phosphate d'ammonium sur la stabilité thermique d'enduits PU commerciaux comparativement au phosphate d'ammonium non encapsulé. A l'aide d'un appareil d'essai simulant un incendie (le calorimètre à cône⁶⁸), on évaluera sur des tissus en coton enduits de PU l'efficacité du système intumescent avec le phosphate d'ammonium encapsulé.

BIBLIOGRAPHIE

- ^{1.} www.polyurethaneweb.com, *mise à jour quotidienne des derniers brevets et applications pour les PU.*
- ^{2.} www.polyurethane.org, Alliance for the Polyurethanes Industry, USA, 2001.
- ^{3.} www.polyurethane.org/about_api/api_issue_groups/industry_growth_issues/poly_prod_su bcommittee/1996end-use.PPT, s*ituation en 1996 du marché des PU en Amérique du Nord*.
- ^{4.} Kirk RE, Othmer DF, "Urethane Polymer", *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol.24, Wiley Interscience Pub., New York, USA, 1997;695.
- ^{5.} Hatat D, "Monographies : Polyuréthannes", *Techniques de l'ingénieur*, Vol. AM2, Paris, 1995;A 3 425, 1.
- ^{6.} *The ICI Polyurethanes Book-2nd ed.*, Woods G Ed., Wiley Pub., New York, USA, 1990;1.
- ^{7.} Godinich C, *European Coatings Journal*, 2000;(10):64.
- ^{8.} Tanaka N, Tanaka J, *Melliand International*, 2000;6(2):137.
- ^{9.} Morley D, Journal of Coated Fabrics, 1984;**14**:46.
- ^{10.} Detailleur JP, *Textiles à Usage Technique*, 1999;**(31)**:26.
- ^{11.} Nakashima K, Takeshita T, Morimoto K, *Environmental Health and Preventive Medicine*, 2002;**7(1)**:1.
- ^{12.} Haegy JM, Italiano C, Venchiarruti D, Hennia F, Gete E, *Journal Européen des Urgences*, 2001;**14(3)**:192.
- ^{13.} http://www.epa.gov/dfe/pubs/auto/profile/appa.pdf, Environmental Protection Agency, USA, *Appendix A : isocyanate chemical category*, 1997.
- ^{14.} Robinson GN, Johnson TL, Hoffman MD, *Journal of Coatings Technology*, 1994;**66(839)**:69.
- ^{15.} Johnson L, Samms J, *Journal of Coated Fabrics*, 1997;**27**:48.
- ^{16.} Orchon S, Orchon ES, *Journal of Coated Fabrics*, 1987;**17**:50.
- ^{17.} Meckel Jonas C, Fett Schudnagis J, *Melliand International*, 2001;7(4):317.
- ^{18.} Tsirovasiles JC, Tyskwicz AS, *Journal of Coated Fabrics*, 1986;**16**:114.
- ^{19.} Schwob JM, Jeannette T, Wustmann U, *European Coatings Journal*, 1999;(7-8).
- ^{20.} Chwang CP, Wang CL, Kuo YM, Lee SN, Chao A, Chao DY, *Polymers for Advanced Technologies*, 2002;**13(3-4)**:285.
- ^{21.} Holker JR, Lomax GR, Jeffries R, brevet européen : EP 0 052 915 (Shirley Institute), 1982.
- ^{22.} Lin CH, Journal of the China Textile Institute, 1998;8(4):385.
- ^{23.} Schutze DI, *Melliand Textilberichte*, 2000;**81(7-8)**:640.
- ^{24.} Wicks DA, Wicks ZW, Progress in organic coatings, 2001;43(1-3):131.

- ^{25.} Bourbigot S, Jama C, Le Bras M, Delobel R, Dessaux O, Goudmand P, *Polymer Degradation and Stability*, 1999;**66**:153.
- ^{26.} Jama C, Quédé A, Le Bras M, Delobel M, Goudmand P, Dessaux O, Bourbigot S, Guilman JW, Kashiwagi T, ACS Symposium Series, Chap. 16, N°797, Wilkie CA et Nelson GL Eds., American Chemical Society Pub., 2001.
- ^{27.} Coquillaud X, "Ignifugation du polyméthacrylate de méthyle par des dérivés phosphorés. Synthèse et propriétés des polymères modifiés.", Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, 1995.
- ^{28.} Camino G, Costa L, Martinasso G, *Polymer Degradation and Stability*, 1989;**23**:359.
- ^{29.} www.specialchem.com, site Internet de SpecialChem avec libre accès à une base de donnée sur les additifs polymères (informations économiques et techniques).
- ^{30.} Camino G, Luda MP, Costa L, *Chemical Industry and Environment*, Vol. 1, Casal J Ed., 1993;221.
- ^{31.} Weil ED, *Proceedings of the 12th Flame Retardant of Polymeric Materials*, Levin M Ed., B.C.C. Pub., Stamford, USA, 2001.
- ^{32.} Mennear JH, Lee CC, *Environmental Health Perspectives*, 1994;**102(1)**:265.
- ^{33.} Weber LWD, Greim H, *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 1997;**50(3)**:195.
- ^{34.} 5th Draft Status Report, "O.C.D.E. Workshop on the Risk Reduction of Brominated Flame Retardant", Neufchâtel (Suisse) (26 mai 1992, 22-25 février 1993), O.C.D.E. – Direction de l'Environnement (avril 1993).
- ^{35.} *Preliminary* 1st *Draft Report* "International Programme on Chemical Safety Environmental Health Criteria for Brominated Diphenylethers" (janvier 1993).

1st Draft Report "International Programme on Chemical Safety - Environmental Health Criteria for Tris(2,3-dibromopropyl) phosphate and Bis(2,3-dibromopropyl) phosphate" (janvier 1993), United nations Environmental Programme, PCS/EHC/92.45, Rapports non édités.

- ^{36.} Camino G, Actes du 1^{er} colloque Francophone sur l'Ignifugation des Polymères, Saint Denis (France), 17-18 septembre 1985.
- ^{37.} Delobel R, Ouassou N, Le Bras M, Leroy JM, *Polymer degradation and stability*, 1989;**23**:349.
- ^{38.} Bourbigot S, Le Bras M, Delobel R, Bréant P, Trémillon JM, *Polymer degradation and stability*, 1996;**54**:275.
- ^{39.} Le Bras M, Bourbigot S, "Fire retarded intumescent thermoplastics formulations, synergy and synergistic agents - a review.", *Fire retardancy of Polymers - The Use of Intumescence*, Le Bras M, Camino G, Bourbigot S, Delobel R, Ed., The Royal Society of Chemistry Pub., Cambridge, UK, 1998;64.

- ^{40.} Lewin M, "Physical and chemical mechanisms of flame retarding of polymers.", *Fire retardancy of Polymers The Use of Intumescence*, Le Bras M, Camino G, Bourbigot S, Delobel R, Ed., The Royal Society of Chemistry Pub., Cambridge, UK, 1998;3.
- ^{41.} Delobel R, "l'ignifugation : les différentes strategies.", *Proceedings of the 6th European Meeting on Fire Retardancy of Polymeric Materials*, Lille, France, 1997;147.
- ^{42.} Papa AJ, "Flame Retarding Polyurethanes", *Flame Retardancy of Polymeric Materials*,
 Vol. 3, Kuryla WC and Papa AJ Ed., Marcel Dekker Inc. Pub., New York, USA, 1975;1.
- ^{43.} Piechota HJ, *Journal of Cellular Plastics*, 1965;**1**:186.
- ^{44.} Szabat JF, Parrish DB, Zirk WE, *Journal of Cellular Plastics*, 1989;**25**:186.
- ^{45.} Pinto UA, Visconte LLY, Gallo J, Nunes RCR, *Polymer Degradation and Stability*, 2000;**69(3)**:257.
- ^{46.} Price D, Liu Y, Hull TR, Milnes GJ, Kandola BK, Horrocks AR, *Polymer International*, 2000;**49(10)**:1153.
- ^{47.} Ravey M, Keidar I, Weil ED, Pearce EM, *Journal of applied polymer science*, 1998;**68(2)**:217.
- ^{48.} Ravey M, Weil ED, Keidar I, Pearce EM, *Journal of applied polymer science*, 1998;**68(2)**:231.
- ^{49.} Park HS, Ha KJ, Keun JH, Kim TO, *Journal of applied polymer science*, 1998;**70(5)**:913.
- ^{50.} Park CH, Wu JP, Park HS, Kim SK, Journal of coatings technology, 1997;69(875):41.
- ^{51.} Weil ED, Ravey M, Gertner D, 7th Annual BCC Conference, Stamford, CT, May 20-2, 1996.
- ^{52.} Rose RS, "Advances in Flame Retarding Flexible Polyurethane foam", *60 years of Polyurethanes*, Kresta JE, Eldred EW Ed., Technomic Pub., Lancaster, 1998;255.
- ^{53.} Hilado CJ, Kuryla WC, MacLaughlin RW, Proops WR, *Journal of Cellular Plastics*, 1970;**6(5)**:215.
- ^{54.} Freundenthal RI, Henrich RT, International journal of toxicology, 2000;**19(2)**:119.
- ^{55.} Checchin M, Cecchini C, Cellarosi B, Sam FO, *Polymer degradation and stability*, 1999;**64(3)**:573.
- ^{56.} Borisov G, Troev K, *European Polymer Journal*, 1973;**9**:1077.
- ^{57.} Tashiev E, Shenkov S, Troev K, Borissov G, Zabski L, Eldinski Z, *European Polymer Journal*, 1988;**24**:1101.
- ^{58.} Grassie N, MacKerron D, *European Polymer Journal*, 1980;**16**:113.
- ^{59.} Schapman F, Youssef B, About-Jaudet E, Bunel C, *European Polymer Journal*, 2000;**36**:1865.
- ^{60.} Staendeke H, brevet européen : EP 0 665 251 (Hoechst AG), 1994.
- ^{61.} Bugajny M, Le Bras M, Bourbigot S, Poutch F, Lefebvre JM, *Journal of Fire Sciences*, 1999;**17**:494.

- ^{62.} Bugajny M, Le Bras M, Bourbigot S, *Journal of Fire Sciences*, 2000;**18**:7.
- ^{63.} Bugajny M, Le Bras M, Noël A, Bourbigot S, *Journal of Fire Sciences*, 2000;**18(1)**:1.
- ^{64.} Le Bras M, Bugajny M, Lefebvre JM, Bourbigot S, *Polymer International*, 2000;**49**:1115.
- ^{65.} Duquesne S, Delobel R, Le Bras M, Camino G, *Polymer degradation and stability*, 2002;**77(2)**:333.
- ^{66.} Duquesne S, "Etude des Procédés d'Ignifugation de Substrats Polymères par Revêtements Intumescents – Application aux Polyuréthanes", Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille I, 2001.
- ^{67.} Thies C, "Microencapsulation", *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering 2nd Ed.*, Wiley J and Sons Pub., New York, USA, 1987.
- ^{68.} Babraukas V, *Fire and Materials*, 1984;**8(2)**:81.

CHAPITRE I

MICROENCAPSULATION : ETAT DE L'ART ET STRATEGIES

MICROENCAPSULATION : ETAT DE L'ART ET STRATEGIES

La microencapsulation regroupe l'ensemble des procédés conduisant à l'obtention de microcapsules. Les microcapsules sont généralement sphériques, creuses (réservoir) ou solides (matrice) et servent à contenir de nombreux types de produits solides ou liquides. Historiquement, l'une des premières et plus importantes applications a été la fabrication de microcapsules colorantes pour le papier carbone sans carbone dans les années 1950. Depuis, la microencapsulation a intéressé de nombreuses industries parmi lesquelles on peut citer la pharmacie, les cosmétiques, l'agroalimentaire, l'agrochimie, le textile,... Le masquage du goût et de l'odeur des médicaments administrés par voie orale et la libération contrôlée des principes actifs au cours de la digestion sont quelques exemples en pharmacologie. Les microcapsules ont trouvé quelques applications récemment dans le secteur textile avec la diffusion progressive de parfum pour des articles de lingerie, de principe hydratant pour des collants ou encore d'agents antibactériens pour la literie.

Dans ce chapitre, nous présenterons dans une première partie les généralités sur la microencapsulation. Nous verrons les formes, les fonctions et les modes d'action des microparticules ainsi que la variété des techniques d'encapsulation existantes et les spécificités de chacune. La deuxième partie discutera du choix des procédés afin d'obtenir d'une part des microcapsules de polyisocyanate pour l'élaboration de formulation polyuréthane monocomposant sans les risques liés à la toxicité des isocyanates et d'autre part des microcapsules de phosphate d'ammonium pour l'élaboration d'un système retardateur de flamme permanent. Nous montrerons les limites et avantages des différents procédés décrits dans la littérature concernant la microencapsulation de polyisocyanate et de phosphate d'ammonium. Nous développerons aussi les caractéristiques souhaitées pour les deux types de microcapsules dans le contexte des enduits textiles PU. Enfin, nous nous intéresserons plus particulièrement à la technique qui nous a semblé la plus appropriée à nos objectifs, à savoir la microencapsulation par polymérisation interfaciale. Nous exposerons l'influence des paramètres de synthèse sur les propriétés physicochimiques des microcapsules.

I - <u>Généralités sur la microencapsulation¹⁻⁵</u>

I. 1 - Structures, fonctions et modes d'action des microparticules

La microencapsulation regroupe l'ensemble des techniques permettant l'obtention de particules dont la taille s'échelonne entre un micron et un millimètre contenant une substance active solide, liquide ou gazeuse.

Les microparticules ainsi obtenues peuvent être classées en deux catégories selon leur microstructure (Figure 1) :

 les microcapsules, particules sphériques du type cœur-couronne ; le cœur étant constitué de la substance active à encapsuler, et la couronne, enveloppe solide formée par l'agent encapsulant. Chaque microcapsule constitue un système réservoir proprement dit.

 les microsphères, sont constituées d'un réseau polymère dans lequel est dispersée la substance active à l'état moléculaire ou particulaire. Cette structure est dite système matriciel.



Figure I. 1 : Deux types de morphologie de particules obtenues par les procédés d'encapsulation

La plupart du temps les microparticules ont une forme sphérique ou ovoïde, mais il en existe de forme non régulière. La membrane protectrice des microparticules peut être formée d'une monocouche ou d'une multicouche quelle que soit leur microstructure.

La nature des produits encapsulés peut être hydrophile ou lipophile et avoir des propriétés diverses. On peut citer rapidement des propriétés antioxydantes, odorantes, colorantes, pharmacologiques... Les microparticules peuvent avoir différents rôles selon l'application pour laquelle elles sont conçues :

 préserver un principe actif ou une substance du milieu extérieur lors de la fabrication d'un produit. La substance encapsulée peut alors sans dégradation subir divers procédés de fabrication comme des cuissons, des extrusions, des stérilisations..., "transformer" un liquide en solide. En effet, lors de l'encapsulation d'un produit liquide, celui-ci est transformé en poudre de granulométrie plus ou moins fine ; on obtient alors un pseudo-solide,

• faire varier la masse volumique d'un liquide en l'encapsulant. Ce faisant, on peut obtenir qu'un produit dense flotte ou bien qu'un produit léger coule,

 diminuer la volatilité d'un produit possédant une forte tension de vapeur. Ceci est valable par exemple pour les arômes dans les préparations culinaires,

 obtenir une diffusion contrôlée d'un produit actif. Ceci est surtout valable dans les formes pharmaceutiques, afin d'obtenir des médicaments à effet retard,

 séparer deux produits incompatibles devant se trouver dans un même mélange. De cette façon, on peut faire coexister deux produits réactifs.

La libération du produit encapsulé peut être obtenue de plusieurs façons, on distingue trois grands types de systèmes :

 les systèmes à libération provoquée : le contenu de la capsule est obtenu après la rupture de la paroi sous l'effet d'une contrainte mécanique ou thermique,

 les systèmes à libération contrôlée et prolongée, la libération du produit actif peut être contrôlée soit par diffusion à travers la paroi (l'épaisseur et la porosité de la membrane influencent le temps de relargage), soit par la dégradation enzymatique ou chimique de la couche polymère qui devient poreuse et permet la diffusion à travers la paroi,

Ies systèmes piégés dits micro-réacteurs sont constitués par des microcapsules qui ne relarguent pas leur contenu. La microencapsulation des enzymes ou des catalyseurs sont des exemples classiques de ce type de capsule. Celle-ci se présente sous la forme d'un noyau d'adsorbat à l'intérieur duquel se trouve piégé l'enzyme ou le catalyseur. Le noyau est enrobé par une membrane polymère semi-perméable permettant les échanges avec les réactifs intervenant dans la réaction. On peut facilement, par filtration par exemple, séparer ces microréacteurs du reste du milieu dans lequel ils se trouvent.

I. 2 - Les différents procédés de microencapsulation

Les microparticules peuvent être obtenues de plusieurs façons, suivant la taille désirée et les propriétés physico-chimiques du principe actif encapsulé. On distinguera trois grandes familles de procédés d'obtention (Tableau I. 1) :

- procédés physico-chimiques,
- procédés chimiques,
- procédés mécaniques.

Les procédés mécaniques, plutôt répandus dans l'industrie agro-alimentaire, s'apparentent souvent aux techniques d'enrobage. Les deux principales techniques sont celle par lit d'air fluidisé et celle par nébulisation ("spray-drying"). Dans la première, des particules solides sont dispersées dans une solution organique contenant un polymère solubilisé. Sous l'action d'un fort courant d'air ascendant, ces particules sont mises en suspension dans l'air ce qui a pour effet d'évaporer le solvant et d'enrober les particules de polymère. La seconde technique, celle par nébulisation, utilise une solution aqueuse de polymère contenant un principe actif. Cette phase est injectée par une buse dans un courant d'air chaud. Les fines gouttelettes ainsi formées s'évaporent très rapidement dans l'air chaud, donnant une particule solide.

Nous allons développer plus particulièrement les procédés des deux premières grandes familles, qui présentent l'avantage de ne pas nécessiter d'équipements importants et particuliers dont nous ne disposons pas à l'échelle du laboratoire.

Procédés	Techniques d'encapsulation	Quelques exemples de polymères :
senbi	Coacervation simple	Gélatine ; méthylcellulose ; pectine ; alcool polyvinylique ; acétophtalate de sodium.
	Coacervation complexe	Gélatine/gomme arabique ; gélatine/acide polyacrylique ; gélatine/alginate de sodium…
sico-chim	Hot-melt ou fusion du matériau support	Cire de carnauba
Phys	Evaporation de solvant	Poly(acide lactique) ; poly(acide glycolique) ; polystyrène ; poly(méthacrylate de méthyle) ; éthylcellulose ; copolymère (acide lactique/acide glycolique)
sənt	Polymérisation interfaciale	Polyamides ; polyesters ; polyuréthanes ; polyurée
Chimic	Polymérisation in situ	Dérivés acryliques ; poly(méthacrylate de méthyle) ; dérivés du polystyrène
aniques	Lit d'air fluidisé	Alginates ; dérivés cellulosiques ; dérivés méthacryliques ; sucres (application dans l'industrie alimentaire).
Méc	Nébulisation (spray-drying)	Colloïdes hydrophiles : gomme arabique ; dérivés cellulosiques ; gélatine…

Tableau I. 1 : Classification des procédés de microencapsulation⁶

I. 2. 1 - Procédés physico-chimiques

I.2.1.1 - Techniques de coacervation^{7,8}

Les techniques de coacervation s'appliquent à des solutions colloïdales de substances macromoléculaires ; le terme coacervation décrivant un changement de solubilité des solutions de colloïdes. Le procédé d'encapsulation par coacervation est décrit dans la Figure I. 2. La première étape consiste à disperser le produit à encapsuler dans une solution colloïdale (étape 1). Puis, on modifie la solubilité du colloïde (étape 2). Il existe différentes façons de modifier la solubilité des substances macromoléculaires comme :

- la variation de pH,
- la variation de concentration,
- la variation de la force ionique (activité),
- la variation de température,
- l'addition d'un non-solvant,
- l'addition d'un polymère incompatible.

Les substances macromoléculaires devenant moins solubles se regroupent pour former des gouttelettes appelées coacervats. Ces gouttelettes riches en polymère se regroupent autour de la substance à encapsuler pour former un enrobage continu (étape 3). Elles coalescent pour former un film solide continu. Puis, il y a un renforcement de la membrane par réticulation du polymère (étape 4).









1 – dispersion du principe actif dans la solution de polymère

2 – formation du coacervat ou séparation de phase

3 – dépôt du coacervat et formation d'un enrobage

4 – renforcement de l'enveloppe

Figure I. 2 : Principe de l'encapsulation par coacervation

Il est possible de mettre en oeuvre la coacervation avec un seul colloïde, coacervation simple, ou bien avec deux colloïdes, on parle alors de coacervation complexe. Cette technique permet d'encapsuler des produits lipophiles ou hydrophiles. Selon la nature du produit à encapsuler, on peut définir un procédé en choisissant judicieusement le polymère, le solvant et l'agent de coacervation. Sont mentionnés dans le tableau I. 2 quelques exemples de procédés.

Polymère	Solvant	Agent de coacervation
Gélatine	Eau	Ethanol, sels ioniques de Na ⁺ , K ⁺ , NH₄ ⁺
Méthylcellulose	Eau	Acétone, électrolytes
Pectine	Eau	Isopropanol
Alcool PolyVinylique(PVA)	Eau	Propanol
Acétophtalate de cellulose	Eau	Di-sodium hydrogénophosphate
Ethylcellulose	Dichlorométhane	Addition d'un non-solvant (n-hexane)
Carboxyméthylcellulose et poly(d, 1-acide lactique)	Acétate d'éthyle	Addition d'un non-solvant, éther éthylique
Nitrate de cellulose	Ether	Coacervation interfaciale induite par la nature aqueuse du produit encapsulé
Polyéthylène-co-acétate de vinyle)	Toluène chaud	Addition d'un polymère incompatible (polybutadiène, polyméthylsiloxane) et abaissement de la température

*Tableau I. 2 : Polymères, solvants et agents de coacervation couramment employés dans les méthodes d'encapsulation par coacervation*⁹

I.2.1.2 - Technique par fusion à chaud du matériau support

La substance à encapsuler est dissoute ou dispersée dans le matériau support fondu. L'ensemble est émulsifié dans une phase dispersante pour laquelle le principe actif n'a pas d'affinité : eau distillée lorsque la substance à encapsuler est lipophile, huile de silicone par exemple lorsqu'elle est hydrophile. La solidification des globules dispersés est obtenue par refroidissement brutal du milieu réactionnel. Les matériaux supports généralement utilisés dans cette technique de microencapsulation sont des solides de bas point de fusion telle que la cire de carnauba. L'agrégation des microparticules pendant la phase de récupération est un problème souvent rencontré dans ce type de procédé.

I.2.1.3 - Technique par évaporation de solvant⁹⁻¹¹

Cette technique permet d'encapsuler une grande variété de principes actifs solides ou liquides, hydrophiles ou lipophiles. Suivant la nature du principe actif, on obtient des systèmes réservoirs ou matriciels. Le principe général de la technique d'évaporation de solvant est le suivant : il y a toujours un solvant X du polymère constituant la phase à disperser et un solvant Y servant de phase continue. On choisit toujours un couple de solvants X et Y possédant une faible miscibilité réciproque (quelques %). Dans un premier temps, le solvant X de la phase dispersée diffuse vers la phase continue (solvant Y). Dans un deuxième temps, il y a évaporation du solvant X à l'interface entre le milieu en suspension et le milieu atmosphérique. Il faut donc choisir le solvant X en fonction de sa miscibilité avec le solvant Y et de sa volatilité. Il est préférable qu'il ait un point d'ébullition assez bas et une tension de vapeur élevée. On peut accélérer l'évaporation du solvant X en maintenant une pression réduite à l'interface (milieu en suspension / milieu atmosphérique) ou en renouvelant la partie gaz de cette interface. Le dichlorométhane est de loin le solvant X le plus utilisé. Il est très volatil, ce qui favorise son évaporation et de plus il solubilise un nombre important de polymères. Son plus grand inconvénient est sa toxicité, d'autant que des quantités notables de dichlorométhane peuvent rester dans la microcapsule après séchage.

Les schémas de principe des deux cas de procédés les plus fréquemment rencontrés sont détaillés sur les Figures I. 3 et I. 4.



Figure I. 3 : Schéma du procédé de microencapsulation par évaporation de solvant pour principe actif solide ou soluble dans la solution de polymère

Le premier cas concerne les principes actifs solides ou les principes actifs solubles dans la solution de polymère. Ainsi on a dans la solution de polymère soit la formation d'une dispersion du principe actif solide, soit la solubilisation du principe actif. La dispersion (principe actif solide / solution de polymère) ou la solution (principe actif + polymère) est ensuite dispersée dans un solvant non miscible qui constitue la phase continue d'une émulsion (Figure I. 3). Une fois le solvant X du polymère évaporé (après sa diffusion à travers la phase continue), on obtient un système matriciel, le principe actif étant inclus dans une matrice dense. Généralement, il reste des traces de solvant du polymère dans les parois des microcapsules.



Figure I. 4 : Schéma du procédé de microencapsulation par évaporation de solvant pour principe actif non soluble dans la solution de polymère

Le second cas concerne les principes actifs liquides non miscibles dans le solvant du polymère. Le schéma de principe est présenté dans la Figure I. 4. Il y a, dans un premier temps, formation d'une émulsion primaire, le principe actif est dispersé dans la solution du polymère. Ensuite l'ensemble de cette émulsion primaire constitue la phase à disperser de l'émulsion secondaire. On prépare l'émulsion secondaire en se servant d'une phase continue

de même nature que celle du produit actif. Cette émulsion est dite complexe, par exemple eau dans huile dans eau (E/H/E) si le principe actif est hydrophile. Après diffusion et évaporation du solvant du polymère, on obtient dans ce cas un système réservoir. Lors de la formation de l'émulsion secondaire, si la membrane liquide de solution de polymère n'est pas continue et étanche, il y a une fuite du principe actif qui est soluble dans la phase continue. D'autre part, la membrane formée étant poreuse, il ne faut pas que l'opération dure trop longtemps car le rendement d'encapsulation peut diminuer si la cinétique de relargage du produit est suffisamment rapide.

I. 2. 2 - Procédés chimiques

I.2.2.1 - Encapsulation par polymérisation interfaciale¹²

Cette technique, qui est la plus récente, combine une émulsion eau dans huile (E/H) ou huile dans eau (H/E) et une réaction chimique entre deux réactifs à l'interface de la phase continue et de la phase dispersée. La phase à disperser contient un solvant, un principe actif et le monomère A. Elle peut être soit aqueuse, soit organique. La phase continue est constituée d'un solvant et d'un monomère B. Le déroulement d'une polymérisation interfaciale appliquée à la formation de microparticules est schématisé à la Figure I. 5. Au départ l'émulsion se fait en l'absence du monomère B. Ce dernier n'est introduit qu'à partir du moment où l'émulsion est stabilisée. La réaction de polymérisation peut ensuite débuter.



Figure I. 5 : Schéma de principe de la microencapsulation par polymérisation interfaciale

Dans les conditions idéales où chacun des monomères est présent dans une seule des deux phases (coefficients de partages égaux à 0 ou 1) la réaction de polymérisation démarre nécessairement à l'interface et forme la première pellicule protectrice des microparticules appelée membrane primaire. Ensuite par diffusion des monomères à travers la première pellicule, la réaction de polymérisation continue. En pratique, il peut exister un coefficient de partage des monomères dans chacune des deux phases, des oligomères peuvent donc se former à l'intérieur des gouttelettes. Deux situations extrêmes peuvent se produire, ce qui explique l'obtention possible de microsphères ou microcapsules (cf. Figure I. 6) :

 les premiers oligomères formés sont très solubles dans les gouttelettes ; par conséquent, ils croissent dans les gouttes jusqu'à former une matrice polymère solide formant ainsi des microsphères

 les oligomères initialement formés sont insolubles dans les gouttelettes de substance à encapsuler ; lorsqu'ils grandissent, ils précipitent à l'interface de la particule dispersée et forment la membrane protectrice autour des gouttelettes conduisant ainsi à des microcapsules.



Figure I. 6 : Mécanisme de formation des microparticules par polymérisation interfaciale
Les principaux polymères formés sont donnés dans le tableau I. 3. Les monomères cités sont difonctionnels car ce sont les plus courants, mais ils peuvent être polyfonctionnels l'un ou l'autre ou les deux. Il y a principalement deux types de réactions chimiques, la polyaddition et la polycondensation. Il existe un cas particulier de la polymérisation interfaciale lorsqu'on réalise l'émulsion d'un mélange constitué d'une substance à encapsuler et d'un polyisocyanate dans une simple phase aqueuse. Par chauffage, les isocyanates sont partiellement hydrolysés à l'interface des phases organique/eau, donnant naissance à des amines primaires et un dégagement de gaz carbonique. Ces amines réagissent à leur tour avec les isocyanates non hydrolysés pour former la couronne polyurée de la microcapsule.

Monomère	Monomère	Polymère formé à	Type de réaction
phase aqueuse	Phase organique	l'interface	
Diamine	Dichlorure d'acyle	Polyamide	Polycondensation
Diphénol	Dichlorure d'acyle	Polyester	Polycondensation
Diamine	Dichloroformiate	Polyuréthane	Polycondensation
Diol	Diisocyanate	Polyuréthane	Polyaddition
Diamine	Diisocyanate	Polyurée	Polyaddition
Monomère formé in situ (amine primaire)	Diisocyanate	Polyurée	Polycondensation + Polyaddition

Tableau I. 3 : Principaux polymères formés par polymérisation interfaciale

I.2.2.2 - Microencapsulation par polymérisation in situ¹³

Un monomère, le plus souvent vinylique ou acrylique tel le styrène ou le méthacrylate de méthyle, est solubilisé dans la substance à encapsuler en présence d'un amorceur organosoluble. Cette solution est émulsifiée dans l'eau à l'aide d'un tensioactif approprié. La polymérisation étant amorcée, le polymère résultant, qui doit être incompatible avec l'eau et plus hydrophile que la substance à encapsuler, peut alors se déposer à l'interface phase organique-eau pour former la couronne de la particule. Pour la consolider, un réticulant tel le divinylbenzène peut être utilisé avec le styrène comme co-monomère. Il faut noter que par cette technique, on obtient très souvent la formation de microsphères.

Des systèmes particuliers, le plus souvent classés parmi les procédés d'encapsulation in situ, sont les méthodes d'encapsulation basées sur l'utilisation de prépolymères solubles dans l'eau. Ces systèmes font intervenir des précondensats de formaldéhyde et d'urée ou de formaldéhyde et de mélamine. La précipitation de ces précondensats solubles dans l'eau est induite par chauffage en milieu acide.

II - Procédés de microencapsulation : objectifs et stratégies

II. 1 - Microencapsulation de polyisocyanate

II. 1. 1 - Etat de l'art¹⁴

Classiquement, les polyisocyanates en solution dans un solvant organique sont utilisés pour encapsuler des principes actifs avec une membrane polyurée/uréthane issue de la polymérisation interfaciale. Par cette même technique, il serait possible d'encapsuler un excès de polyisocyanate. Mais la présence du solvant dans les microcapsules est un inconvénient majeur (problème écologique), aussi devons nous nous orienter vers des procédés d'encapsulation de polyisocyanate pur. L'ensemble des études menées jusqu'à présent ne concerne que des polyisocyanates solides. En effet les techniques qui ont été utilisées, la pulvérisation séchante et la désactivation de la surface de particules de polyisocyanate solide, ne peuvent pas s'adapter aux polyisocyanates liquides

La technique par pulvérisation séchante ("spray-drying") a été développée par la société KALLE¹⁵. Un diisocyanate solide, le naphtalène-1,5-diisocyanate, est finement dispersé dans une solution composée d'un solvant organique volatil et d'un polymère solubilisé (1,25 % de polystyrène dans CCl₄). Cette suspension est atomisée sous pression à travers des buses et le solvant s'évapore sous l'action de la chaleur. Les particules peuvent être isolées avec une taille de 5 à 40 µm. Cette technique comporte plusieurs limites. Il faut noter la présence de diisocyanate résiduel non encapsulé. L'enveloppe des particules peut représenter une part importante du poids total de l'isocyanate encapsulé, 50 % en moyenne. D'une manière générale, la technique de pulvérisation séchante est difficile à maîtriser surtout que les polyisocyanates sont des composés réactifs (nécessité par exemple de pulvériser dans un milieu sec...). Il existe peu de polymères qui possèdent les propriétés nécessaires pour cette technique d'encapsulation, à savoir chimiquement inertes vis-à-vis des polyisocyanates et solubles dans un solvant dans lequel le polyisocyanate solide n'est pas soluble. De plus, Il est très difficile d'encapsuler des composés volatils comme le sont la plupart des polyisocyanates liquides.

La désactivation de la surface de particules de polyisocyanate solide se réalise par réaction des fonctions NCO en surface avec principalement des amines primaires ou secondaires. La réaction de polyaddition conduit à des structures urée ou polyurée qui ont l'avantage d'être insolubles dans la plupart des polyols et solvants organiques. A haute température, le contenu des microcapsules est libéré par dissolution ou fusion, et les fonctions isocyanates peuvent réagir avec le milieu de dispersion. Des brevets BASF¹⁶⁻²¹ et

BAYER²²⁻²⁴ décrivent ces procédés de désactivation de la surface de particules de polyisocyanate solide.

L'exemple le plus représentatif des travaux sur la désactivation de la surface de particules de polyisocyanate solide est l'encapsulation de particules de dimère de toluène diisocyanate dispersées dans un polyéther polyol, par ajout d'une amine de type polyamide α,ω -amine. L'amine plus réactive que les fonctions alcool du polyéther polyol est consommée par la réaction avec les groupes NCO en surface. La dispersion présente une bonne stabilité et le contenu en isocyanate libre est constant. Par rapport au procédé de pulvérisation séchante, l'épaisseur de la couronne n'est pas une limite, la réaction de polycondensation consomme peu de fonctions NCO (environ 10 %) et cette couronne de polyurée peut s'intégrer aux chaînes polyuréthane.

Cependant le principal inconvénient de ce procédé d'encapsulation est qu'il est conçu uniquement pour les polyisocyanates solides qui ont une température de fusion pas trop basse. Si le polyisocyanate a une température de fusion inférieure à 50°C, le procédé de désactivation en surface est effectué à basse température (inférieure à 20°C) sinon le polyisocyanate se solubilise dans les polyols ou polyamines. Ce procédé ne peut donc pas s'adapter directement aux polyisocyanates qui sont liquides à température ambiante et qui sont pourtant largement plus utilisés en industrie (Annexe 3 : Les principaux polyisocyanates). En effet les polyisocyanates liquides sont totalement miscibles avec tous les polyols ou polyamines. Par ailleurs, la température de réactivation du système monocomposant comportant des polyisocyanates solides désactivés en surface est souvent élevée, car elle dépend aussi de la température de fusion du polyisocyanate souvent supérieure à 120°C (par exemple pour le dimère de TDI cf. Annexe 3). Aussi les polyisocyanates solides sont moins intéressants que les liquides car ils sont plus coûteux en terme de besoins énergétiques lors de la synthèse du PU.

II. 1. 2 - Objectifs

Notre objectif est de synthétiser des microparticules de polyisocyanate qui entreront dans la composition d'une formulation PU monocomposant. Cette formulation monocomposant sera ensuite utilisée pour réaliser un enduit PU textile selon la technique de la racle (technique d'enduction la plus répandue, cf. Annexe 2). La formulation PU monocomposant qui comporte principalement un polyol et les microparticules de polyisocyanate doit être stable dans le temps, posséder une température d'activation pas trop élevée (< 100°C), et engendrer un enduit PU avec des propriétés mécaniques équivalentes (élasticité et résistance aux frottements) aux systèmes bicomposants classiques.

Ces conditions imposent certaines caractéristiques aux microparticules de polyisocyanate. D'abord il faut microencapsuler un polyisocyanate liquide pour avoir une température de réaction inférieure à 100°C. L'enveloppe des microparticules doit être totalement imperméable à l'eau, non poreuse (aucune diffusion d'isocyanate dans le temps), insoluble dans les polyols, et suffisamment résistante pour ne pas se casser lors du mélange des microparticules avec le polyol. Par ailleurs, pour libérer le polyisocyanate encapsulé, l'enveloppe doit pouvoir fondre à une température pas trop élevée, au mieux inférieure à 100°C (besoins énergétiques modérés) et/ou être brisée lors du passage sous la racle d'enduction. Afin de faciliter l'éclatement des microparticules, ces dernières à priori doivent avoir une structure plutôt cœur-couronne (microcapsule) que matricielle (microsphère) et posséder un diamètre moyen supérieur à 50 µm voir 100 µm avec une distribution en taille homogène. Enfin, une fois le polyisocyanate libéré, les résidus de la membrane (fondue ou non) doivent avoir une bonne compatibilité avec l'enduit PU final afin de ne pas ou peu perturber ces propriétés mécaniques.

Le principe de l'enduction d'un tissu par une formulation PU monocomposant avec des microcapsules de polyisocyanate est schématisé par la Figure I. 7.







Figure I. 7 : Schéma de principe de l'enduction d'un tissu par une formulation PU monocomposant polyol + microcapsules d'isocyanate

II. 1. 3 - Procédé de microencapsulation envisagé

Par rapport aux caractéristiques que l'on souhaite donner aux microcapsules d'isocyanate, l'encapsulation par une membrane polyurée/uréthane (technique par polymérisation interfaciale) semble être la technique la plus appropriée parmi celles présentées précédemment. D'abord, quelle que soit la technique d'encapsulation utilisée (chimique ou physico-chimique), il est difficile de trouver des produits encapsulant inertes vis à vis des isocyanates et il est pratiquement impossible d'éviter la présence d'eau (nécessité d'avoir deux phases non miscibles dont l'une est aqueuse). Or, les polyisocyanates réagissent avec l'eau pour donner des polyamines qui elles-mêmes réagissent sur les polyisocyanates pour former des chaînes de polyurée. Ensuite, il est relativement aisé de régler les caractéristiques physico-chimiques et mécaniques de la membrane polyuréthane issue de la polyaddition entre un polyol ou une polyamine et une partie du polyisocyanate encapsulé. En effet quel que soit le polyisocyanate à encapsuler, le large éventail de polyols (ou de polyamines) permet de sélectionner celui qui donnera les propriétés souhaitées à la membrane polyuréthane (imperméabilité, résistance mécanique...). Enfin, les résidus de la membrane polyuréthane fondue et/ou broyée pourront s'intégrer plus facilement dans les chaînes polyuréthane de l'enduit textile final que ceux d'une membrane issue d'un autre type de polymère. Ainsi la présence de ces résidus de membrane PU ne devrait pas ou peu affecter les propriétés mécaniques de l'enduit final par rapport à un enduit de formulation chimique équivalente (même polyol et même polyisocyanate) obtenu à partir d'un système bicomposant.

Comme il a été vu précédemment, il n'est pas possible d'adapter directement le procédé de désactivation des polyisocyanates solides aux polyisocyanates liquides à cause de la miscibilité des polyisocyanates liquides avec les polyols et les polyamines. La microencapsulation d'un polyisocyanate liquide par polymérisation interfaciale avec un polyol ou polyamine nécessite la maîtrise de plusieurs paramètres de synthèse en particulier ceux concernant l'émulsion du polyisocyanate. Les liens entre la morphologie des microcapsules et les paramètres de synthèse par polymérisation interfaciale seront présentés dans la prochaine partie de ce chapitre.

II. 2 - Microencapsulation de phosphate d'ammonium

II. 2. 1 - Etat de l'art

Jusqu'à présent la microencapsulation de phosphate d'ammonium n'a pas été réalisée et n'a fait l'objet d'aucune étude.

II. 2. 2 - Objectifs

Le but de l'encapsulation du phosphate d'ammonium est, tout en conservant ses propriétés (source acide et agent gonflant du système intumescent), de le rendre insoluble dans l'eau (enveloppe totalement imperméable) et d'augmenter son affinité vis à vis des PU utilisés sous la forme d'enduit textile. La structure microsphère ou microcapsule n'est pas à priori déterminante. En revanche, dans le cas où l'enduit est élaboré selon la technique à la racle, les microparticules doivent avoir une taille inférieure à 50 µm voir 10 µm pour ne pas être écrasées (conservation de l'enveloppe imperméable) lorsque la pâte d'enduction passe sous la racle. De plus, les propriétés mécaniques (élasticité et résistance au frottement) de l'enduit seront d'autant moins perturbées que la taille des microcapsules sera petite et que l'enveloppe des microcapsules sera compatible avec les matrices PU. Par ailleurs, l'enveloppe des microcapsules ne doit pas perturber le système intumescent formé par la combinaison enduit PU / phosphate d'ammonium. Les microparticules doivent aussi supporter le passage dans le four de cuisson de l'enduit PU textile (températures pouvant atteindre 150 °C) sans modification physique ni dégradation chimique (conservation de l'ensemble des propriétés de l'enveloppe). Ainsi l'enveloppe des microparticules doit résister sans dégradation jusqu'à 150°C, être soit infusible soit avoir une température de fusion supérieure à la température de polymérisation du PU d'enduction.

II. 2. 3 - Procédé de microencapsulation envisagé

Plusieurs raisons nous incitent à encapsuler un phosphate d'ammonium avec une membrane PU. Quelle que soit la matrice polymère, un phosphate d'ammonium lorsqu'il est introduit en masse, à une faible affinité vis à vis de cette matrice. Cependant la présence d'un phosphate d'ammonium au moment même où les monomères réagissent pour former l'enveloppe PU permet à priori de mieux intégrer ce phosphate d'ammonium parmi les chaînes de l'enveloppe polyuréthane. Par ailleurs, l'utilisation du polyuréthane comme polymère encapsulant comporte plusieurs avantages. D'abord le vaste choix des monomères pour la synthèse des PU assure le moyen de trouver une formulation aboutissant à une enveloppe totalement imperméable, thermodurcissable ou avec une température de fusion supérieure à celle de polymérisation des PU d'enductions commerciales. D'autre part, la combinaison enveloppe PU / phosphate d'ammonium encapsulé aboutit intrinsèquement à la réalisation d'un système intumescent complet où l'enveloppe PU joue le rôle de source de carbone et le phosphate d'ammonium ceux de source acide et d'agent gonflant. Il faut noter que l'utilisation comme additif FR de microcapsules de phosphate d'ammonium à enveloppe PU est un concept nouveau qui peut être utilisé pour améliorer non seulement le comportement au feu d'enduit PU, mais aussi celui de polymères comme le polypropylène qui ne présente pas de carbonisation naturelle (cf. introduction générale).

La technique classique de la polymérisation interfaciale doit permettre la microencapsulation d'un phosphate par une enveloppe PU. Pour autant, nous utiliserons aussi une technique originale, hybride entre la polymérisation interfaciale et l'évaporation de solvant.

III - <u>Contrôle des propriétés physicochimiques des microparticules</u> issues de la polymérisation interfaciale

Pour la microencapsulation d'un polyisocyanate comme pour celle d'un phosphate d'ammonium, les propriétés de nos microcapsules sont déterminantes au niveau de leur taille (distribution en taille), de la perméabilité et des caractéristiques thermomécaniques de leur membrane. Nous verrons d'abord les généralités sur la formation de l'enveloppe des microcapsules issues de la polymérisation interfaciale. Nous listerons ensuite, d'après la littérature, les paramètres de cette technique de microencapsulation, principalement dans le cas d'une membrane PU, qui permettent de contrôler les caractéristiques physicochimiques des microcapsules. Nous verrons ainsi dans un premier temps les paramètres qui influencent la taille. Puis, dans un second temps, nous verrons les paramètres qui modifient la perméabilité et les caractéristiques thermiques de la membrane des microcapsules. Il faut noter que les caractéristiques thermiques de la membrane (température de fusion) ne sont pas spécifiquement liées aux paramètres de la microencapsulation. Le choix des monomères, la température de polymérisation et la présence de réactions secondaires sont les principaux paramètres qui déterminent le caractère amorphe (voir réticulé, thermodur) ou cristallin (thermofusible) du PU de la membrane.

III. 1 - Généralités sur la formation de la paroi²⁵

Comme il a été vu précédemment, selon la solubilité dans la phase dispersée des oligomères issus de la polymérisation interfaciale, on obtient de manière plus ou moins marquée un système cœur-couronne ou un système matriciel. Dans un système purement matriciel, les monomères réagissent à l'interface des gouttelettes, et les oligomères qui en découlent s'accumulent dans la phase dispersée jusqu'à la formation d'une matrice polymère solide. La formation de microcapsules est plus complexe que celle de microsphères¹².

La vitesse de réaction chimique de polymérisation est souvent très grande et la formation de la membrane primaire est généralement quasi-instantanée. En revanche,

l'obtention d'une membrane épaisse et rigide est beaucoup plus lente. Le temps de réaction nécessaire peut être de plusieurs heures. La vitesse de la réaction est souvent limitée par la diffusion des monomères à travers la membrane primaire (Figures I. 8 et I. 9). Certains auteurs^{12,25} parlent donc de la formation de deux parois, l'une primaire très fine et de formation très rapide, l'autre secondaire plus épaisse et de formation plus lente.



Figure I. 8 : Schématisation de la constitution de la paroi d'une microcapsule²⁵.



*Figure I. 9 : Evolution de la concentration des monomères A et B à travers et au contact de la membrane en formation*²⁵.

D'autre part, il est préférable d'orienter la progression de la réaction chimique de telle manière à ce que la paroi s'accroisse par l'intérieur de la capsule. Cela peut éviter d'éventuels problèmes de dépression à l'intérieur de la capsule ce qui peut provoquer la déformation de la capsule ou même l'entrée de la phase continue dans la capsule. Pour que la paroi épaississe vers l'intérieur, il est possible de jouer sur la nature des deux monomères et sur celle des phases non miscibles. La phase continue doit être moins visqueuse que la phase à disperser, de manière à pénétrer préférentiellement dans la membrane en formation. De plus, le monomère B, en solution dans la phase continue, doit être le plus petit possible pour accroître sa mobilité dans la phase continue, ceci afin d'améliorer le gradient de concentration à la paroi de la capsule en formation. Pour autant, des expériences de microencapsulation par membrane PU avec une croissance de la membrane vers l'extérieur ont été réalisées avec succès²⁶.

Il a été montré aussi que la paroi primaire est dense alors que la paroi secondaire est de plus en plus poreuse au fur et à mesure que l'on pénètre à l'intérieur de la capsule. Observée dans le cas des membranes polyamides^{25,27}, cette structure s'est aussi vérifiée pour les membranes polyuréthanes²⁶. Cette structure s'explique par le fait que la phase continue pénètre la paroi dense et forme à la surface interne des gouttelettes de phase continue dans la phase à disperser, comme le montre la Figure I. 10-a. Ensuite une paroi se forme à la nouvelle interface créant un réseau de petits pores (Figure I. 10-b) de la dimension des gouttelettes. Puis, il se forme de nouvelles gouttelettes de phase continue plus grosses que les précédentes (Figure I. 10-c) qui se polymérisent en formant un réseau de pores de plus en plus gros (Figure I. 10-d).



*Figure I. 10 : Formation de la structure de la paroi des microcapsules*²⁵.

Ce phénomène se poursuit vers l'intérieur de la capsule et forme un réseau de polymère de plus en plus poreux. Cette structure, avec des alvéoles de plus en plus grandes, contribue à la solidité de la première paroi mince et peu poreuse. La paroi secondaire de structure plus ouverte et beaucoup plus poreuse rigidifie la capsule.

III. 2 - Contrôle de la taille et de la distribution en taille des microparticules

Il est important de rappeler que d'un côté, nous souhaitons des microcapsules de polyisocyanate avec plutôt un diamètre important (>100µm) pour être susceptibles d'être cassées lors du passage sous la racle d'enduction et de l'autre côté, nous désirons avoir des

petites microcapsules de phosphate d'ammonium (<10 µm) principalement pour éviter d'être cassées lors du passage sous la racle d'enduction. En ce qui concerne la distribution en taille des microcapsules, on comprendra par rapport à ce qui a été dit ci-dessus, qu'il est préférable pour les deux types de microcapsules d'avoir une distribution en taille la plus étroite possible centrée sur le diamètre souhaité. Nous présentons les différentes études qui nous ont permis d'établir les conditions expérimentales de nos synthèses de microcapsules.

Quelle que soit la technique de microencapsulation, l'étape de l'émulsion est l'étape déterminante dans le contrôle de la taille et de la distribution en taille des microparticules. Dans le cas de la polymérisation interfaciale, la granulométrie des microcapsules est complètement corrélée à celle des gouttelettes issues de l'étape d'émulsion^{4,5}.

III. 2. 1 - <u>Les caractéristiques de l'agitation pour la microencapsulation</u> par polymérisation interfaciale

Les procédés de microencapsulation par polymérisation interfaciale décrits dans la littérature² sont souvent sur une technologie tout en un ; c'est-à-dire que l'émulsion et la réaction de polymérisation de la paroi se passent dans le même réacteur avec le même mobile d'agitation. Pour autant ces étapes d'émulsification et de polymérisation requièrent des conditions hydrodynamiques différentes.

L'étape d'émulsion nécessite une turbine qui génère un flux radial pour que la différence entre deux couches de liquides provoque le fractionnement d'une gouttelette mère en gouttelettes filles. Cette turbine, associée à une vitesse d'agitation élevée, provoque cisaillement et turbulence qui permettent la formation de l'émulsion. L'étape de la formation de la coque nécessite une hélice provoquant un flux axial dans le réacteur, pour obtenir une mise en suspension homogène. Cette agitation doit être la plus douce possible car les mêmes forces qui créent l'émulsion peuvent être destructrices vis-à-vis des capsules. Les capsules en formation doivent être mises en suspension dans la phase continue afin, d'une part d'empêcher leur agglomération au fond du réacteur et d'autre part de renouveler le film de liquide au contact de la membrane en formation pour assurer une bonne croissance de celle-ci par l'apport continuel de réactifs. En toute rigueur pour réussir la microencapsulation, il faut deux types d'agitation différente, une turbine à flux radial avec vitesse de rotation faible pour la réaction. Par conséquent, lorsque les deux opérations sont faites dans le même réacteur, il est préférable de choisir un mobile intermédiaire et surtout de faire varier la vitesse.

III. 2. 2 - La formation des émulsions

D'une manière générale, les caractéristiques d'une émulsion (taille et distribution des gouttelettes) réalisée par agitation mécanique résultent d'un équilibre entre deux types de forces. D'un côté, les forces motrices (gradient de vitesse ou de pression, forces de cisaillement) liées au type d'écoulement (principalement laminaire et/ou turbulent) tendent à fractionner la phase dispersée en gouttelettes et sont responsables de la rupture des gouttelettes. De l'autre côté, les forces résistantes (résistances de tension interfaciale entre les deux phases, viscosité interne des phases) tendent à maintenir les gouttelettes de phase dispersée ensemble et sont responsables en partie du phénomène de coalescence. Les forces à l'origine de la rupture des gouttelettes dépendent directement de l'énergie introduite par unité de masse de phase à disperser. L'augmentation de la vitesse de rotation ou de la taille du système d'agitation induit une augmentation de l'énergie (plus de cisaillement et/ou de fluctuation de pression) et par conséquent réduit la taille des gouttelettes de l'émulsion. L'augmentation de la fraction volumique de la phase dispersée diminue l'énergie dissipée par unité de masse et les gouttelettes de l'émulsion sont alors plus grosses. La résistance due à la tension interfaciale entre les deux phases peut être réduite par la présence d'un tensioactif. L'augmentation de la concentration du tensioactif diminue la tension interfaciale et donc la taille des gouttelettes. La distribution en taille des gouttelettes dépend de la distribution des forces motrices à travers le mélange en suspension ; plus la distribution des forces de l'agitation est uniforme, plus la distribution en taille des gouttelettes (et ensuite celle des microparticules) sera étroite. Nous allons illustrer en détail par différentes études sur la microencapsulation par polymérisation interfaciale les éléments qui agissent sur la taille et la distribution en taille des microparticules via les caractéristiques de l'émulsion. L'émulsion est influencée par d'une part les paramètres physiques comme la configuration du matériel d'agitation, la vitesse de l'agitation et le rapport volumique des deux phases, et d'autre part les paramètres physicochimiques telles que la présence de tensioactif ou de colloïde protecteur, la viscosité, et la composition chimique des deux phases.

III. 2. 3 - Les paramètres physiques de l'émulsion

L'étape d'émulsification peut être obtenue à partir d'appareil reposant sur des principes très variés. On peut citer⁹ les mélangeurs du type cuve agitée, les moulins colloïdaux, les homogénéisateurs, les mélangeurs statiques, les dispositifs basés sur l'emploi des ultrasons ou des ondes de choc. Les systèmes les plus répandus dans la littérature (à l'échelle laboratoire) sont les mélangeurs simples à mouvement axial qui utilisent un mobile (ou pale) d'agitation avec des vitesses inférieures à 3000 tours/min et les mélangeurs type homogénéisateur rotor stator dentelé (exemple Ultra-Turrax IKA, cf. Figure

I. 11) possédant des vitesses supérieures à 5000 tours/min. Par rapport aux mélangeurs simples à mouvement axial avec n'importe quelle forme de mobile d'agitation²⁸, les homogénéisateurs rotor-stator grâce à leur configuration et leur vitesse de rotation beaucoup plus élevée permettent d'obtenir des microparticules avec un diamètre moyen plus faible (inférieur à 50 μm) et une distribution en taille plus étroite²⁹.



Figure I. 11 : Schéma de l'outil de dispersion d'un homogénéisateur rotor stator dentelé modèle pour Ultra-Turax (IKA).

Dans le cas des mélangeurs simples à mouvement axial, Poncelet de Smet et al.²⁸ ont montré que la forme du mobile d'agitation influence la taille et la distribution en taille des microcapsules. Leurs expériences concernent l'encapsulation d'un produit hydrophile avec une membrane polyamide issue de la polycondensation interfaciale. La phase aqueuse est émulsifiée dans la phase organique. Plusieurs mobiles avec principalement deux types de géométrie (hélice et grille) ont été utilisés (cf. Figure I. 12).



Figure I. 12 : Géométrie des mobiles d'agitation dans les travaux de Poncelet de Smet et al.²⁸
Pour une même vitesse d'agitation, le diamètre moyen des microcapsules sera plus
élevée et la distribution du diamètre beaucoup plus large avec les mobiles type hélice

qu'avec les mobiles type grille. Les auteurs expliquent que la distribution de l'énergie d'agitation avec la grille est beaucoup plus homogène qu'avec l'hélice.

Plusieurs expériences sont présentées avec la grille. Les auteurs confirment comme de nombreuses autres études^{30,32} que l'augmentation de la vitesse d'agitation diminue le diamètre moyen des microcapsules et affine leur distribution en taille. Lorsque la vitesse d'agitation augmente de 150 à 600 tours/min, la distribution du diamètre en volume devient progressivement plus étroite (90 % des microcapsules ont un diamètre compris entre 110 et 500 μ m à 150 tours/min, et entre 40 et 140 μ m à 600 tours/min), plus symétrique autour du diamètre moyen qui diminue de 296 à 91 μ m avec un écart type qui passe de 176 à 50 μ m. Les auteurs indiquent qu'avec une vitesse inférieure à 150 tours/min l'énergie mécanique est insuffisante pour disperser la phase aqueuse et qu'au dessus de 600 tours/min il se produit un vortex. Par ailleurs, la variation du temps de mise en émulsion (de 1 à 4 min) et du rapport volumique des deux phases (20 et 40 %, quelle que soit la vitesse d'agitation) ne provoque de changement ni sur le diamètre moyen ni sur la distribution des microcapsules.

Tan et al.²⁹ et Maa et al.³³ ont étudié la réalisation d'émulsion avec les homogénéisateurs stator rotor. Pour l'étude de Tan et al., il s'agit d'une émulsion H/E (Huile dans Eau) réalisée avec un homogénéisateur dont la tête comporte plusieurs systèmes rotor stator concentriques. Ils encapsulent un pigment avec une membrane polyurée par polycondensation interfaciale. Ils calculent le diamètre moyen des microcapsules en volume et un indice apparenté à l'écart type qui donne une représentation de la distribution en taille. Maa et al. ont travaillé sur une émulsion E/H réalisée par un homogénéisateur avec un seul système rotor stator. Il s'agit d'une émulsion primaire modèle qui pourrait faire partie du système d'émulsion complexe E/H/E pour l'encapsulation de produit hydrophile par évaporation de solvant. Cette étude nous a intéressé en particulier pour la mise en place de notre technique de microencapsulation hybride polymérisation interfaciale / évaporation de solvant concernant la microencapsulation d'un phosphate d'ammonium. Ils ont étudié cette émulsion pour comprendre l'influence de l'émulsion primaire sur la structure des microsphères issues de l'évaporation de solvant.

Les deux études indiquent que la taille de l'outil de dispersion (diamètre extérieur du stator) et la vitesse de rotation de ce dernier jouent un rôle dans la formation de l'émulsion. Dans l'étude de Tan et al., l'augmentation du diamètre de la tête de dispersion (de 35 à 50 mm) fait diminuer le diamètre moyen des microcapsules et rend la distribution en taille légèrement plus étroite. Pour un même diamètre de tête de dispersion, lorsqu'on augmente la vitesse de rotation, le diamètre moyen des microcapsules diminue, mais la distribution en taille est un peu moins étroite. Maa et al. utilisent deux têtes de dispersion de diamètre

différent (1 et 2 cm). Les auteurs montrent que quelles que soient les conditions de l'émulsion, l'évolution au cours du temps de la taille des gouttelettes a le même profil ; la taille des gouttelettes diminue durant une période de transition plus ou moins longue (entre 1 et 5 min) puis se stabilise, c'est l'équilibre de l'émulsion. La taille des gouttelettes à l'équilibre de l'émulsion décroît avec l'augmentation de l'intensité de l'homogénéisation jusqu'à atteindre une taille minimale critique où tout apport d'énergie mécanique supplémentaire est perdue sous forme de chaleur. Pour une vitesse de rotation faible (5000 tours/min), la taille des gouttelettes à l'équilibre de l'émulsion diminue avec l'augmentation du diamètre de la tête de dispersion. A partir d'une certaine vitesse de rotation (> 10000 tours/min), la taille des gouttelettes à l'équilibre de l'émulsion (1 μ m) est identique quelque soit le diamètre de la tête de dispersion. Des vitesses encore plus élevées permettent seulement d'atteindre plus rapidement la même taille des gouttelettes à l'équilibre de l'émulsion.

Tan et al. ont fait varier le rapport volumique de la phase organique dispersée sur la phase aqueuse. L'augmentation de ce rapport volumique de 0,05 à 0,28 provoque l'augmentation du diamètre moyen des microcapsules et le rétrécissement de la distribution en taille. En revanche, dans l'étude de Maa et al., l'augmentation de 0,1 à 0,5 du rapport volumique de la phase aqueuse dispersée sur la phase organique n'entraîne pas de variation sur la taille des gouttelettes à l'équilibre de l'émulsion. L'augmentation de ce rapport volumique provoque cependant l'augmentation de la période de transition au bout de laquelle la taille à l'équilibre de l'émulsion est atteinte. Par ailleurs, tout en gardant le même rapport volumique, Maa et al. ont augmenté le volume de la phase aqueuse dispersée. Ils n'observent aucune variation de la taille des gouttelettes à l'équilibre de l'émulsion, seule la période de transition dure plus longtemps puisque plus de temps est nécessaire pour émulsifier un volume plus grand.

III. 2. 4 - Les paramètres physico-chimiques de l'émulsion

Le principal paramètre physico-chimique de l'émulsion est la présence d'un agent chimique qui facilite et stabilise l'émulsion. Il existe deux types d'agent émulsifiant : les tensioactifs et les colloïdes protecteurs. Les tensioactifs sont des molécules comportant une partie hydrophobe (chaîne aliphatique) compatible avec les huiles et une partie hydrophile (tête polaire, ionique ou non ionique) ayant une certaine affinité pour l'eau. Du fait de leur caractère à la fois hydrophile et hydrophobe, les tensioactifs se localisent aux interfaces entre la phase aqueuse et la phase organique selon l'affinité de chaque partie de la molécule, la tête polaire du côté de la phase aqueuse et la chaîne aliphatique du côté de la phase organique. Au niveau de l'interface, le remplacement de molécules des deux phases par les molécules du tensioactif est énergétiquement favorable : l'énergie de surface donc la tension interfaciale entre les deux phases est alors considérablement diminuée. Pour une émulsion H/E, il est préférable de choisir un tensioactif plus soluble dans l'eau que dans huile et inversement pour une émulsion E/H. Le deuxième type d'agent émulsifiant sont des polymères appelés couramment dans le cadre de l'encapsulation "colloïdes protecteurs" qui sont utilisés uniquement pour les émulsions H/E. Le terme de "colloïde protecteur" est en principe impropre puisque l'on désigne par "solution colloïdale" toute solution contenant une phase dispersée dont la taille est inférieure au micron. Comme il est courant dans la littérature nous utiliserons le terme d'émulsification pour la "mise en suspension" par des colloïdes protecteurs. Les colloïdes protecteurs sont des polymères solubles dans l'eau comme le poly(vinylalcool), qui n'abaissent pas (ou moins que les tensioactifs) la tension superficielle des gouttelettes d'huile en suspension, mais qui les protègent contre les phénomènes de coalescence en se plaçant à l'interface huile/eau.

Dans la littérature concernant la microencapsulation par polymérisation interfaciale et en particulier la microencapsulation par membrane polyurée/uréthane, le choix de l'agent émulsifiant est assez variable d'une étude à l'autre. La microencapsulation par membrane polyurée/uréthane pour les produits hydrophiles avec par conséquent une émulsion E/H est un peu plus rare que celle pour les produits lipophiles. A titre d'exemple, on peut cependant citer les travaux de Frère et al. Dans cette étude²⁶, la phase aqueuse contenant un polyol est dispersée dans du toluène qui contient un polyisocyanate et un agent émulsifiant avec deux queues hydrophobes et une tête hydrophile. L'agent émulsifiant est plus précisément un copolymère ABA-bloc à base de poly(acide hydroxystéarique) (A : queue hydrophobe) et de poly(oxyéthylène) (B: tête hydrophile). Pour l'encapsulation de produits lipophiles par membrane polyurée/uréthane, l'émulsion est réalisée soit avec un tensioactif soit un colloïde protecteur ou les deux. Parmi les différents colloïdes protecteurs utilisés, le poly(vinylalcool) plus ou moins partiellement hydrolysé poly(vinylalcool)-poly(vinylacétate) est le plus cité^{4,29,34-} ³⁶; on peut trouver aussi les dérivés de la cellulose^{37,38} (méthylcellulose, carboxyméthylcellulose de sodium...), la gomme arabique³⁹, la poly(vinylpyrrolidone)^{5,40} qui a l'avantage de ne pas avoir de fonctions hydroxyles pouvant réagir avec les fonctions isocyanates. Le choix concernant le tensioactif pour la microencapsulation par membrane polyurée/uréthane est encore plus vaste. Le dodécyle sulfate de sodium^{12,37} (et ses dérivés), et le nonylphényléther poly(oxyéthylène)^{5,38} sont parmi les tensioactifs respectivement ioniques et non ioniques les plus utilisés.

Tan et al.³⁷ ont étudié la taille et la distribution en taille des microcapsules avec trois types d'agent émulsifiant, dodécyle sulfate de sodium (SDS : Sodium Dodecyl Sulfate), poly(vinylalcool) (PVA) et méthylcellulose. Les conditions expérimentales sont identiques à celles décrites dans l'étude²⁹ présentée dans le paragraphe précédent (III. 2. 2). Les auteurs ont mesuré la tension interfaciale avec les trois agents émulsifiants. Avec la même quantité

- 51 -

d'agent émulsifiant dans la phase aqueuse continue (1%), le SDS donne la plus faible tension interfaciale et aboutit au plus petit diamètre moyen des microcapsules. La diminution de la tension interfaciale mène généralement à la formation de microparticules plus petites. Cependant alors que la tension interfaciale est plus grande avec le PVA qu'avec la méthylcellulose, les microcapsules avec le PVA sont plus petites qu'avec la méthylcellulose. Les interactions complexes des autres facteurs physicochimiques comme la viscosité et la polarité des composants peuvent expliquer cette anomalie. Peu de différence est à noter entre les trois agents émulsifiants concernant la distribution en taille. Les auteurs ont suivi l'évolution de la tension interfaciale, de la taille et de la distribution des microcapsules en faisant varier la concentration en méthylcellulose de 0 à 2 %. Entre 0 et 0,5 % de méthylcellulose, la tension interfaciale et le diamètre moyen des microcapsules diminuent rapidement et la distribution s'affine beaucoup. Entre 0,5 et 2 % de méthylcellulose, la tension interfaciale et le diamètre moyen des microcapsules diminuent plus lentement et finissent par stagner. De même les effets sur la distribution en taille sont moins marqués. Dans leur étude précédente²⁹, Tan et al. montrent que l'augmentation de la quantité de PVA entraîne aussi la diminution du diamètre moyen des microcapsules mais la quantité de PVA influence moins le diamètre moyen que la vitesse de rotation de l'homogénéisateur. De plus l'augmentation de PVA élargit légèrement la distribution en taille des microcapsules. Quel que soit le système employé pour réaliser l'émulsion, toutes les études^{28,38,41} confirment la diminution de la taille des microcapsules avec l'augmentation de la quantité d'agent émulsifiant qui surtout dans le cas des tensioactifs est proportionnel à la diminution de la tension interfaciale⁴². A partir d'une certaine quantité, l'agent émulsifiant n'a plus d'effet, certains auteurs indiquent même que la polymérisation interfaciale est perturbée par la présence importante des molécules de tensioactif à l'interface des gouttelettes et la quantité de microcapsules produites chute^{28,32}. Poncelet de Smet et al.²⁸, dans le cas d'une émulsion réalisée avec un mélangeur axial simple, signalent que plus la vitesse de l'agitation est importante moins la quantité de tensioactif a d'influence sur le diamètre moyen des microcapsules et leur distribution.

La taille et la distribution en taille des microcapsules peuvent évoluer avec la composition chimique des deux phases de l'émulsion parce que des changements dans la formulation entraînent souvent des variations sur la densité ou la viscosité des phases de l'émulsion.

Une polyamine qui est utilisée comme comonomère dans la formation de microcapsules à membrane polyurée possède un rôle de co-tensioactif même si elle ne fait pas évoluer la tension interfaciale⁵. En effet il a été observé que la taille des gouttelettes d'une émulsion H/E est plus petite lorsque la phase aqueuse contient une polyamine. De

plus, l'augmentation de la quantité de polyamine provoque la diminution des gouttelettes de l'émulsion.

Plusieurs études de Maa et al.^{33,43,44} avec différents systèmes d'émulsification, expliquent l'influence de la viscosité de la phase continue et de la phase dispersée sur la taille des gouttelettes d'une l'émulsion E/H. Dans tous les cas de figure l'augmentation de la viscosité de la phase organique continue (par l'augmentation de la quantité de polymère encapulant), d'une part allonge la période de transition avant que les gouttelettes n'atteignent la taille à l'équilibre de l'émulsion, et d'autre part fait diminuer la taille des gouttelettes à l'équilibre de l'émulsion. Une fonction complexe⁴⁵ relie la contrainte de cisaillement appliquée à la phase dispersée à différents paramètres dont la viscosité de la phase continue. Il en ressort que pour des conditions d'agitation identique, l'augmentation de la viscosité de la phase continue entraîne l'augmentation du cisaillement d'où l'obtention d'une émulsion avec des gouttelettes plus petites. L'augmentation de la viscosité de la phase aqueuse dispersée (par l'augmentation de la quantité d'agent actif) tend à augmenter la taille des gouttelettes à l'équilibre de l'émulsion. Comme il a été expliqué auparavant, la force viscoélastique de la phase dispersée fait partie des forces qui empêchent la fragmentation des gouttelettes. La viscosité de la solution est une mesure directe de la force viscoélastique du fluide. Lorsque la viscosité de la phase dispersée augmente, il faut une énergie plus grande pour cisailler autant la phase dispersée, sinon la taille des gouttelettes augmente. Les auteurs indiquent que quel que soit le type de système d'émulsification, l'effet de la viscosité de la phase continue est plus important que celui de la viscosité de la phase dispersée.

D'après différentes études, la taille et la distribution en taille des microcapsules à membrane polyurée/uréthane varient avec le type de polyisocyanate⁵ ou de polyol³⁴ choisis. En effet, selon le polyol et le polyisocyanate utilisés, respectivement la phase organique et la phase aqueuse changent de viscosité ce qui provoque des variations sur la taille des gouttelettes de l'émulsion.

III. 3 - <u>Contrôle des propriétés physicochimiques de la membrane des</u> <u>microcapsules</u>

III. 3. 1 - La perméabilité

Pour la microencapsulation d'un polyisocyanate comme pour celle d'un phosphate d'ammonium, nous désirons une enveloppe PU totalement imperméable, aucune diffusion ni du principe actif vers l'extérieur, ni d'un produit étranger vers l'intérieur des microcapsules. Les produits étrangers sont surtout l'eau pour les deux types de microcapsules et spécifiquement les polyols ou les polyamines pour les microcapsules de polyisocyanate (la

formulation PU monocomposant envisagée sera constituée principalement de microcapsules de polyisocyanate dispersées dans un polyol...). Plusieurs caractéristiques physicochimiques de la membrane vont déterminer sa perméabilité : la porosité, l'épaisseur, son caractère réticulé ou cristallin. Ces caractéristiques dépendent de divers facteurs interdépendants dont le principal est le choix des monomères constituant la membrane, PU dans notre cas.

La diffusion de molécules dans un polymère se produit exclusivement dans les zones amorphes non réticulées⁴⁶. Ainsi plus le taux de cristallinité d'un polymère est élevé plus la membrane qui en découle sera imperméable. Cela a été vérifié pour des microcapsules à membrane polyamide⁴⁷ et polyurée⁴⁸ obtenues selon la technique par polymérisation interfaciale. Si le polymère issu de monomères avec deux fonctions réactives présente un caractère amorphe, la seule solution pour diminuer la perméabilité du polymère est d'utiliser des monomères multifonctionnels afin de réticuler le polymère amorphe. L'augmentation du nombre de fonctions réactives par monomère ou la diminution de la masse molaire des monomères au moins trifonctionnels permet d'augmenter le degré de réticulation du polymère. Plus ce degré est important, plus le maillage du réseau tridimensionnel sera serré et moins le polymère sera perméable⁴⁷. L'eau est un bon agent réticulant pour les membranes PU (Annexe 1) et peut ainsi diminuer leur perméabilité⁴⁹. En revanche, la réticulation même faible d'un polymère initialement cristallin aura globalement tendance à augmenter la perméabilité, car la réticulation empêche la formation des phases cristallines⁴⁷. Par rapport à la perméabilité, l'épaisseur et la porosité de la membrane sont des caractéristiques aussi déterminantes (sinon plus) que le caractère réticulé ou cristallin du polymère de la membrane. Une membrane peu épaisse ou très poreuse sera logiquement perméable. L'utilisation de monomères de forte masse molaire augmente l'épaisseur de la membrane et diminue sa porosité^{27,47}. Des monomères de faible masse molaire strictement difonctionnels aboutissent à un polymère linéaire pouvant avoir un caractère fortement cristallin (donc imperméable). Mais ce polymère sera aussi beaucoup plus poreux donc finalement plus perméable qu'un polymère réticulé, synthétisé également avec des monomères de faibles masses molaires²⁷. En particulier pour les PU, plus la masse molaire du diol utilisé est importante, plus la membrane sera effectivement épaisse et moins poreuse³⁴. La vitesse de précipitation des chaînes de polymère qui naissent à l'interface des gouttelettes joue aussi un rôle décisif sur la porosité et l'épaisseur de la membrane. Plus la vitesse de précipitation est élevée plus la membrane sera poreuse¹². La vitesse de précipitation est liée à deux paramètres. Le premier est la solvatation des chaînes de polymères¹² par les deux phases (organique et aqueuse). Le second est la vitesse de polymérisation¹². La vitesse de précipitation augmente avec celle de la polymérisation qui dépend de nombreux facteurs (réactivité et concentration des monomères, température de synthèse...).

III. 3. 2 - Les propriétés mécaniques

Nos microcapsules contenant un phosphate d'ammonium devront être solides, elles ne doivent pas se casser afin d'éviter la solubilisation du phosphate d'ammonium. Les propriétés mécaniques des microcapsules de polyisocyanate sont plus difficiles à fixer. D'un côté, elles doivent être suffisamment solides pour éviter le départ accidentel de polyisocyanate, en particulier lors du mélange des microcapsules avec le polyol pour constituer la formulation PU monocomposant. D'un autre côté, elles ne doivent pas être "incassables" sinon au moment de la réalisation de l'enduit PU textile, il sera plus possible de libérer le polyisocyanate au moins d'une manière mécanique (éclatement sous la pression exercée par la racle d'enduction).

La solidité des microcapsules dépend tout d'abord de leur taille. En effet, plusieurs études^{39,50,51} ont montré que plus les microcapsules étaient petites, plus elles présentaient une meilleure résistance mécanique. Par ailleurs divers travaux^{5,26} sur la microencapsulation de principes actifs par membranes polyurées ou polyuréthanes ont aboutit aux conclusions déià validées dans d'autres domaines d'applications des PU. Ainsi la résistance mécanique d'un PU peut être améliorée en ajoutant un agent réticulant ou en utilisant des monomères de plus forte masse molaire. En particulier plus la masse molaire du polyol est importante moins le PU sera cassant. Il est intéressant d'évoquer ici rapidement la spécificité mécanique des PU synthétisés à partir de diisocyanate, de macrodiol (diol ayant une forte masse molaire allant de 500 à 5000 g/mol) et d'allongeur de chaînes (polyol ou polyamine de petite masse molaire). Ces PU qui sont les plus courants même dans le domaine de la microencapsulation, sont constitués d'une alternance de séquences souples (le macrodiol) et de séquences rigides (diisocyanate + allongeur de chaînes). Selon la nature des monomères, les séquences souples et/ou les séquences rigides peuvent s'organiser respectivement entre elles et former ainsi des phases souples et des phases rigides. Ce phénomène de séparation de phase (amplement discuté dans la littérature et très bien résumé par Rochery⁵²) est à l'origine du caractère élastomère de nombreux PU. L'utilisation d'un polyol de forte masse molaire peut donc aboutir à la formation d'une phase souple qui garantit la résistance mécanique du PU. Il faut enfin noter que les polyisocyanates aromatiques donnent naissance à des membranes PU plus rigides (solides) que les polyisocyanates aliphatiques⁵.

IV - Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté les généralités concernant le domaine de la microencapsulation, d'une part en montrant les différentes structures et les multiples rôles des microcapsules et d'autre part en présentant les divers procédés qui aboutissent à l'obtention de microcapsules renfermant un principe actif.

Nous avons replacé le concept de la microencapsulation par rapport aux deux axes de notre étude qui concerne les enduits PU textiles, à savoir :

- la microencapsulation d'un polyisocyanate liquide pour élaborer une nouvelle formulation PU monocomposant qui permettrait une mise en œuvre facile, peu coûteuse en énergie et sans les problèmes liés aux isocyanates (toxicité et forte réactivité),
- la microencapsulation d'un phosphate d'ammonium pour donner un caractère retard au feu permanent aux enduits PU contenant un phosphate d'ammonium comme additif FR.

Le type de polymère pour la membrane des microcapsules de polyisocyanate liquide et pour celle des microcapsules de phosphate d'ammonium a été notre principal critère pour sélectionner le procédé de microencapsulation. Les PU se sont révélés être la famille de polymères la plus avantageuse pour les deux types de microcapsules, principalement au niveau de la synthèse des microcapsules de polyisocyanate, et au niveau de l'application des microcapsules de phosphate d'ammonium. La microencapsulation par polymérisation interfaciale est la technique classique pour former une membrane PU.

Vis-à-vis de leur application, nos deux types de microcapsules doivent présenter des caractéristiques bien précises au niveau de leur taille, de la perméabilité et des propriétés mécaniques de leur membrane PU. L'étude bibliographique détaillée sur la microencapsulation par polymérisation interfaciale nous a permis d'une part de connaître les paramètres de synthèse qui influençait précisément ces caractéristiques et d'autre part de mettre en place les protocoles de synthèse des microcapsules de polyisocyanate et de phosphate d'ammonium, qui seront respectivement présentés dans les chapitres II et III.

BIBLIOGRAPHIE

- ^{1.} Thies C, *How to make Microcapsules*, Séminaire sur l'encapsulation, Chatenay-Malabry, 1993.
- ^{2.} Kondo A, *Microencapsules Processing and Technology*, Van Valkenburg JW Ed., Dekker M, inc., New York and Basel, 1982.
- ^{3.} Deasy PB, *Microencapsulation and Related Drug Processes*", Hardcover Ed., Dekker M, inc., New York and Basel, 1984.
- ^{4.} Morançais P, "Etude de la formation des émulsions dans des mélangeurs statiques. Application aux procédés de microencapsulation par polymérisation interfaciale", Thèse de doctorat, Université de Nantes, 1997.
- ^{5.} Pousse C, "Encapsulation de cristaux liquides en vue de leur incorporation dans une matrice polymère", Thèse de doctorat, Université de Haute-Alsace, 1995.
- ^{6.} Dieuleveult-Courage N, "Contribution à l'étude de la médicalisation de matériaux biomédicaux, microencapsulation par le polycyanocrylate de butyle", Thèse de doctorat, Université du Maine, 1990.
- ^{7.} Arshady R, *Polymer Engineering and Science*, 1990;**30(15)**:905.
- ^{8.} Chemtob C, *Labo Pharma, Problèmes et Techniques*, 1984;**32(34)**:702.
- ^{9.} Brujes L, "Etude d'un procédé de microencapsulation par évaporation de solvant ; Application à l'encapsulation d'un biocide", Thèse de doctorat, Université de Nantes, 1996.
- ^{10.} Dubernet C, Benoit JP, *L'Actualité Chimique*, décembre 1986:19.
- ^{11.} Arshady R, *Polymer Engineering and Science*, 1990;**30(15)**:915.
- ^{12.} Arshady R, *Journal of Microencapsulation*, 1989;**6(1)**:13.
- ^{13.} Hantz A, "Contribution à l'étude de charges organiques hydrocarbonnées pour matériaux composites. Modification de surface de particules styréniques et encapsulation d'hydrocarbures polycycliques", Thèse de doctorat, Université de Haute-Alsace, 1989.
- ^{14.} Querat E, "Différentes techniques de masquage de fonctions isocyanate Application aux hybrides polyester insaturé polyuréthane", Thèse de doctorat, Université de Lyon, 1994.
- ^{15.} Mehlo W, Titzmann R, Zinsmeister R, brevet : US 3 409 461 (Kalle AG), 1968.
- ^{16.} Blum R, Lehner A, Schenck HU, brevet : US 4 400 497 (Basf AG), 1983.
- ^{17.} Blum R, Spoor H, Osterloh R, Mosler G, Rubbert B, brevet : US 4 525 570 (Basf AG), 1985.
- ^{18.} Blum R, Buensch H, Druschke W, Mueller H, brevet : US 4 543 393 (Basf AG), 1985.
- ^{19.} Blum R, Werner F, Horn P, Osterloh R, Welz M, brevet : US 4 581 432 (Basf AG), 1986.
- ^{20.} Uhl G, Blum R, Belde H, brevet : US 4 849 262 (Basf AG), 1989.
- ^{21.} Blum R, Belde H, Osterloh R, Uhl G, brevet : US 4 888 124 (Basf AG), 1989.

- ^{22.} Grögler G, Kopp R, brevet : EP 0 071 899 (Bayer AG), 1982.
- ^{23.} Grögler G, Hess H, Kopp R, brevet : DE 3 230 757 (Bayer AG), 1982.
- ^{24.} Grögler G, Hess H, Kopp R, brevet : US 4 546 165 (Bayer AG), 1985.
- ^{25.} Janssen LJJM, te Nijenhuis K, *Journal of Membrane Science*, 1992;**65(1-2)**:59.
- ^{26.} Frère Y, Danicher L, Gramain P, *European Polymer Journal*, 1998;**34(2)**:193.
- ^{27.} Mathiowitz E, Cohen MD, *Journal of Membrane Science*, 1989;**40**:1.
- ^{28.} Poncelet de Smet B, Poncelet D, Neufeld RJ, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1990;**68**:443.
- ^{29.} Tan HS, Ng TH, Mahabadi HK, Journal of Microencapsulation, 1991;8(4):525.
- ^{30.} Chang TMS, MacIntosh FC, Mason SG, *Canadian Journal of Physiology and Pharmacology*, 1966;**44**:115.
- ^{31.} Mori T, Sato T, Matuo Y, Tosa T, Chibata I, *Biotechnology Bioengineering*, 1972;**14**:663.
- ^{32.} Rambourg P, Lévy J, Lévy MC, Journal of Pharmacy Sciences, 1982;71(7):753.
- ^{33.} Maa YF, Hsu C, *Journal of Controlled Release*, 1996;**38**:219.
- ^{34.} Hong K, Park S, *Reactive and Functional Polymers*, 1999;**42**:193.
- ^{35.} Dobashi T, Yeh F, Ying Q, Ichikawa K, Chu B, *Langmuir*, 1995;**11**:4278.
- ^{36.} Ichikawa K, *Journal of Applied Polymer Science*, 1994;**54**:1321.
- ^{37.} Tan HS, Ng TH, Mahabadi HK, *Journal of Imaging Science and Technology*, 1992;**36(6)**:587.
- ^{38.} Kuo YM, Wu CT, Wu WH, Chao DY, *Journal of Applied Polymer Science*, 1994;**52**:1165.
- ^{39.} Ohtsubo T, Tsuda S, Tsuji K, *Polymer*, 1991;**32(13)**:2395.
- ^{40.} Arshady R, George MH, *Polymer Engineering and Science*, 1993;**33(14)**:865.
- ^{41.} Chaffey CE, Tasalloti S, Paine AJ, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1991;**69**:639.
- ^{42.} Yan N, Zhang M, Ni P, Journal of Membrane Science, 1992;72:163.
- ^{43.} Maa YF, Hsu C, *Journal of Microencapsulation*, 1996;**13(1)**:53.
- ^{44.} Maa YF, Hsu C, *Journal of Microencapsulation*, 1996;**13(4)**:419.
- ^{45.} Bird RB, Stewart WE, Lightfoot EN, *Transport Phenomena*, Wiley J & Sons, Inc., New York, 1960.
- ^{46.} Harland RS, Peppas NA, *Colloid Polymer Science*, 1989;**267**:218.
- ^{47.} Janssen LJJM, Boersma A, te Nijenhuis K, *Journal of Membrane Science*, 1993;**79**:11.
- ^{48.} Yadav SK, Khilar KC, Suresh AK, *Journal of Membrane Science*, 1997;**125**:213.
- ^{49.} Lukaszczyk J, Urbaś P, *Reactive and Functional Polymers*, 1997;**33**:233.
- ^{50.} Jay AWL, Edwards MA, Canadian Journal of Physiological Pharmacology, 1968;**46**:731.
- ^{51.} Poncelet D, Neufeld RJ, *Biotechnology and Bioengineering*, 1989;**33**:95.
- ^{52.} Rochery M, "Elaboration et caractérisation de polyuréthanes destinés au contre-collage et à l'enduction textiles", Thèse de doctorat, université de Lille I, 1999.

CHAPITRE II

SYNTHESE ET CARACTERISATION DE MICROCAPSULES DE DIISOCYANATE

SYNTHESE ET CARACTERISATION DE MICROCAPSULES DE DIISOCYANATE

Le but de notre étude est de réaliser un système PU monocomposant adapté à la réalisation d'enduit textile. Ce nouveau système PU monocomposant comporte essentiellement un polyol et des microparticules de polyisocyanate, il doit être stable dans le temps, posséder une température d'activation pas trop élevée (< 100°C), et engendrer un enduit PU avec des propriétés mécaniques équivalentes aux systèmes bicomposants classiques. Selon les arguments présentés dans le chapitre I, nous avons choisi d'encapsuler un polyisocyanate liquide avec une membrane polyuréthane par polymérisation interfaciale. L'élaboration et les caractéristiques du système PU monocomposant dépendent surtout des propriétés des microparticules de polyisocyanate. Ainsi pour assurer la stabilité du système PU monocomposant, les microparticules de polyisocyanate doivent :

être suffisamment solides pour pouvoir les mélanger avec un polyol liquide sans être cassées,

• être insolubles et imperméables à l'eau, aux polyols et aux polyamines.

D'autre part, la libération du polyisocyanate au moment de la réalisation de l'enduit PU textile doit être simple et nécessiter peu d'énergie. Deux possibilités complémentaires sont envisageables. La première est que les microparticules soient écrasées sous la pression mécanique de la racle d'enduction. Pour cela, les microparticules doivent :

• être plutôt du type microcapsule (cœur couronne)

 avoir un diamètre supérieur à 50 μm (voire 100 μm) et une distribution en taille relativement étroite (absence de microcapsule de petit diamètre).

La deuxième possibilité est que :

 la membrane PU des microcapsules fonde avec un point de fusion inférieur à 100°C nécessitant une quantité d'énergie thermique pas trop importante.

Enfin, Il est nécessaire qu'une faible proportion seulement de polyisocyanate entre dans la formation de la membrane des microcapsules, la majorité du polyisocyanate doit être encapsulé et disponible pour la réalisation ultérieure de l'enduit PU textile.

Ce chapitre présente la microencapsulation d'un polyisocyanate liquide et en particulier l'étude des conditions opératoires de cette synthèse permettant de donner aux microparticules les caractéristiques souhaitées. La première partie du chapitre expose les différents produits, matériels utilisés et le mode opératoire pour la synthèse ainsi que les différentes techniques employées pour caractériser physiquement et chimiquement les microparticules obtenues. La deuxième partie concerne l'étude des conditions de synthèse

pour contrôler la morphologie des microparticules (taille et structure chimique). La dernière partie traite de l'influence de la structure chimique de la membrane des microcapsules sur le rendement d'encapsulation, la perméabilité et les propriétés thermiques de la membrane.

I - Matériaux et techniques expérimentales

I. 1 - Formulation et synthèse

I. 1. 1 - Les produits de synthèse

D'une manière générale tous les produits ont été utilisés bruts sans purification supplémentaire et ont été stockés à température ambiante dans un dessiccateur à l'abri de l'humidité. Ils ont tous été caractérisés au minimum par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (Annexe 4).

I.1.1.1 - Choix de l'eau comme phase continue

Dans la littérature concernant la microencapsulation d'un produit lipophile avec une membrane polyuréthane par polymérisation interfaciale, la phase continue est pratiquement toujours de l'eau. En effet l'eau est le non-solvant par excellence des produits organiques. Pour la microencapsulation classique par polymérisation interfaciale avec une membrane polyuréthane, le polyisocyanate qui est juste un monomère de la membrane PU doit être de préférence entièrement consommé à la fin de la synthèse des microcapsules. Dans notre cas particulier, le polyisocyanate n'est que partiellement le monomère de la membrane PU, il est aussi le produit à encapsuler (Figure II. 1).



Figure II. 1 : Schéma de principe de la microencapsulation d'un polyisocyanate

L'utilisation de l'eau comme phase continue ne s'impose pas de manière évidente. Même si l'eau est un bon solvant des polyols et des polyamines (comonomères de la membrane PU), l'eau réagit en effet avec les fonctions isocyanates. Cela occasionne deux problèmes principaux. Premièrement la quasi-totalité des fonctions isocyanates libres peut être consommée avant d'être encapsulée. Deuxièmement, la polyamine, issue de la réaction entre le polyisocyanate et l'eau, peut réagir à nouveau avec le polyisocyanate pour former une membrane exclusivement polyurée, il sera alors difficile de contrôler la structure chimique de la membrane et par conséquent ses propriétés thermiques et physicochimiques. Pour autant, les calculs des paramètres de solubilité pour différents types classiques de solvants, de polyols, de polyamines et de polyisocyanates, confirmés par des tests réels de miscibilité, ont montré que l'eau restait le seul liquide qui soit à la fois un non-solvant des polyisocyanates et un solvant des polyols et polyamines. En effet, les polyisocyanates sont non miscibles uniquement avec les solvants totalement apolaires de type alcane. Or ce type de solvant ne peut absolument pas solubiliser les polyols et les polyamines.

Par ailleurs l'utilisation d'un polyol (ou polyamine) liquide à la fois comme phase continue et comme comonomère ne peut pas être une alternative à l'utilisation de l'eau comme phase continue, car la majorité des polyisocyanates liquides sont complètement miscibles avec les polyols (ou polyamines) liquides. De rares cas particuliers existent. Nous pouvons citer¹ l'isophorone diisocyanate (Figure II. 2) qui est un diisocyanate liquide, non miscible à température ambiante avec les polyols liquides de très faible masse molaire comme le butan-1,4-diol. L'émulsion de l'isophorone diisocyanate peut être effectivement réalisée dans le butan-1,4-diol, mais il est impossible d'obtenir la microencapsulation de l'isophorone diisocyanate. Aucune membrane ne se forme pour empêcher la consommation totale de l'isophorone diisocyanate par le butan-1,4-diol de la phase continue car les oligomères PU, issus de la réaction entre l'isophorone diisocyanate en surface des gouttelettes et le butan-1,4-diol de la phase continue, sont miscibles dans le butan-1,4-diol.

En conclusion, l'utilisation de l'eau comme phase continue reste la seule solution possible dans le cadre de la microencapsulation d'un polyisocyanate liquide. Nous verrons par la suite que nous avons cherché à optimiser les paramètres de synthèse afin de diminuer le rôle de l'eau sur la microencapsulation du polyisocyanate.

I.1.1.2 - Choix du polyisocyanate

Nous avons choisi d'encapsuler un polyisocyanate liquide pour les raisons déjà présentées dans le chapitre I. Les polyisocyanates liquides les plus courants sont le méthylène diphényl diisocyanate modifié (MDI), le toluène diisocyanate (TDI), l'hexaméthylène diisocyanate (HDI) et l'isophorone diisocyanate (IPDI) (cf. Annexe 3 pour les caractéristiques). Contrairement au MDI pur qui a une température de fusion proche de 45°C, le MDI cité ici est un liquide visqueux à température ambiante, il correspond à un mélange d'isomères (principalement méthylène diphényl 2,4'-diisocyanate et méthylène diphényl 4,4'-diisocyanate). Si on compare les densités de ces diisocyanates, on remarque que tous, exceptés le HDI et l'IPDI (densité 1,06), ont une densité proche de 1,2 et donc

éloignée de celle de l'eau. Aussi, l'émulsion dans l'eau de l'IPDI est beaucoup plus stable que celle des autres diisocyanates. Il faut rappeler de plus que nous cherchons à obtenir une taille assez élevée (supérieure à 50 µm) pour les gouttelettes de l'émulsion et que moins l'émulsion est fine moins elle est stable. La faible stabilité de l'émulsion dans l'eau des autres diisocyanates est par conséquent un désavantage majeur dans le cas de notre étude. Quelques expériences de microencapsulation avec le MDI modifié se sont montrées infructueuses, alors qu'avec l'IPDI, des microparticules furent rapidement obtenues. Ces expériences nous ont conforté dans le choix de l'IPDI pour notre étude.

CIS (72 %)

TRANS (28 %)



Figure II. 2 : Les isomères possibles de l'IPDI à partir des configuration cis / trans et des positions axiale (ax) / équatoriale (éq) des fonctions isocyanates primaire (prim) et secondaire (sec)

L'IPDI (ou 5-isocyanato-1-isocyanatométhyl-1,3,3-triméthyl-cyclohexane) est un diisocyanate cycloaliphatique asymétrique. L'une des deux fonctions isocyanates, appelée isocyanate cyclique ou secondaire (NCO_{sec}) est liée directement au cycle, l'autre désignée par le terme aliphatique ou primaire (NCO_{prim}) est reliée au cycle par l'intermédiaire d'un méthylène. L'IPDI est constitué de plusieurs isomères avec les configurations cis ou trans du cycle aliphatique en tenant compte de la position d'une fonction isocyanate par rapport à l'autre et avec les positions axiale ou équatoriale que peuvent occuper respectivement les deux fonctions isocyanates. La Figure II. 2 récapitule les quatre isomères possibles de l'IPDI. La littérature indique la proportion des isomères cis et trans 72 % et 28 % (détermination par RMN ¹H, ¹³C et par chromatographie en phase gaz)². L'utilisation couplée de la RMN du ¹H et du ¹³C a permis d'établir d'une part pour l'isomère cis que seul celui avec le NCO_{sec} en position équatoriale existe réellement (la position axiale étant exclue pour des raisons d'encombrement stérique) et d'autre part pour l'isomère trans que le NCO_{sec} occupe préférentiellement la position équatoriale³.

L'IPDI nous a été fourni par Degussa-Hüls (Vestanat). Il est pur à plus de 99,5 % avec un taux massique de fonctions isocyanates compris entre 37,7 et 37,8 % selon les données du fabriquant. C'est un liquide (température de fusion : -60 °C ; température d'ébullition : 158 °C) transparent et légèrement visqueux.

I.1.1.3 - Les autres produits de synthèse

Pour la formation par polymérisation interfaciale de la membrane polyurée/uréthane des microcapsules, le comonomère polyol ou polyamine qui réagit avec l'IPDI doit obligatoirement être soluble dans l'eau. Nous avons choisi de tester cinq polyols (Tableau II. 1).

Nom chimique	Origine commerciale	Pureté	Abréviation	Formule chimique
Butan-1,4-diol	Safic-Alcan	> 97 %	BD	$HO - (-CH_2 -)_4 OH$
Hexan-1,6-diol	Prolabo	> 96 %	HD	$HO - (-CH_2 -)_6 OH$
Triméthylol propane 2-éthyl-2- (hydroxyméthyl) propan-1,3-diol	Aldrich	> 97 %	TMP	$H_{3}C \qquad CH_{2} \qquad OH \\ CH_{2}-C-CH_{2} \\ HO \qquad H_{2}C \\ OH \\ OH$
Poly(oxyéthylène) glycol M = 200 g/mol M = 1500 g/mol	Fluka	> 97 %	PEG200 (n ≈ 4) PEG1500 (n ≈ 34)	$HO - CH_2 - CH_2 - O - H_n$

Tableau II. 1 : Caractéristiques des différents monomères testés pour la synthèse de la membrane PUdes microcapsules

Parmi les cinq polyols sélectionnés, nous avons quatre diols et un triol. Le triol permet d'étudier les spécificités physico-chimiques d'une membrane PU réticulée. Nous avons souhaité étudier l'influence de la masse molaire du comonomère sur la synthèse et les propriétés des microcapsules ; c'est pourquoi nous avons pris quatre diols avec des masses molaires différentes.

Pour les expériences de microencapsulation qui comportent un comonomère (polyol) dans la phase aqueuse, nous avons calculé le rapport molaire théorique des réactifs (R_r). Ce rapport est calculé de la manière suivante :

$$R_{r} = \frac{n_{OH}}{n_{NCO}} = \frac{f_{com}}{f_{IPDI}} \times \frac{m_{com}}{m_{IPDI}} \times \frac{M_{IPDI}}{M_{com}}$$

n_{NCO} : quantité molaire de fonctions isocyanates.

 f_{IPDI} , m_{IPDI} et M_{IPDI} : fonctionnalité de l'IPDI soit 2, masse utilisée pour la synthèse et masse molaire.

n OH : quantité molaire de fonctions alcools.

 f_{com} , m_{com} et M_{com} : fonctionnalité, masse utilisée pour la synthèse et masse molaire du comonomère (polyol).

Ce rapport est donné à titre indicatif puisqu'il ne tient pas compte de la présence de l'eau.

L'augmentation de la température de réaction ou l'utilisation d'un catalyseur permet de diminuer le temps de réaction entre la fonction isocyanate et la fonction alcool. L'utilisation d'un catalyseur est d'autant plus nécessaire avec l'IPDI car ce dernier est le moins réactif des diisocyanates liquides classiques¹. Nous avons choisi le dibutyle dilaurate d'étain, DBDL, (Aldrich, pureté > 99 %, M _{DBDL} = 631,6 g/mol, liquide à température ambiante) qui est le catalyseur le plus couramment utilisé pour ce type de réaction. Le mécanisme réactionnel entre une fonction isocyanate et une fonction alcool en présence de ce catalyseur (type sel métallique) est détaillé en Annexe 5.



Figure II. 3 : Formule chimique du dibutyle dilaurate d'étain

Pour chaque expérience, nous indiquons la masse de catalyseur introduit (m_{DBDL}) et son pourcentage molaire (%_{DBDL (mol)}) par rapport à l'IPDI, calculé selon la formule suivante :

$$\%_{\text{DBDL(mol)}} = \frac{100 \times \begin{pmatrix} m_{\text{DBDL}} \\ M_{\text{DBDL}} \end{pmatrix}}{m_{\text{IPDI}} M_{\text{IPDI}}}$$

Comme il a été vu dans le chapitre I, il est nécessaire pour réaliser une émulsion H/E d'utiliser un tensioactif ou/et un colloïde protecteur. Pour l'émulsion de l'IPDI dans l'eau, nous avons choisi la gomme arabique (GA) comme colloïde protecteur (Merck, pureté > 99 %, en poudre fine) et le dodécyle sulfate de sodium (SDS) comme tensioactif (Fluka, pureté > 99 %, en poudre fine). La gomme arabique est composée d'un arrangement extrêmement ramifié de sucres simples (galactose, arabinose, rhamnose et acide glucuronique).



Figure II. 4 : Formule chimique du dodécyle sulfate de sodium

La quantité de GA ou de SDS solubilisée dans la phase aqueuse continue est exprimée en pourcentage massique (%_{GA} ou %_{SDS}) par rapport à l'eau, selon la formule suivante :

$$\%_{(GA \text{ ou SDS})} = \frac{100 \times m_{(GA \text{ ou SDS})}}{m_{eau}}$$

Pour chaque expérience, le rapport massique de la phase organique sur la phase aqueuse (R_p) est calculé de la manière suivante :

$$R_{p} = \frac{m_{IPDI} + m_{DBDL}}{m_{eau} + m_{GA} + m_{SDS} + m_{com}}$$

I. 1. 2 - Matériel de synthèse

La synthèse se déroule dans un réacteur cylindrique de 500 mL en pyrex à rodage plan (diamètre intérieur 100 mm), fermé hermétiquement par le couvercle adéquat à rodage plan graissé. Le couvercle comporte quatre cols rodés, un central et trois latéraux. Les cols latéraux sont obstrués par des bouchons en pyrex rodés et graissés. Un palier d'agitation en téflon pour tige de 10 mm de diamètre est enfoncé dans le col central du couvercle. Le palier d'agitation est conçu pour maintenir verticalement la tige du mobile d'agitation. Deux types de mobiles d'agitation ont servi pour réaliser l'émulsion de l'IPDI dans la phase aqueuse. Nous avons utilisé une ancre en téflon et une grille en acier inoxydable. Les caractéristiques de ces mobiles d'agitation sont décrites dans la Figure II. 5.



Figure II. 5 : Schéma des mobiles d'agitation : ancre (a) et grille (b)

La tige du mobile d'agitation est reliée par un système de rotule à un moteur type IKA RW20DZMn avec variateur et affichage de la vitesse (de 100 à 2000 tours/min, précision +/-1 tour/min). Le réacteur est placé dans un bain d'huile thermostaté Lauda type Ecoline E312 avec contrôle électronique de la température de l'huile (affichage digital, précision +/- 0,1 °C) et du débit d'agitation de l'huile assuré par une pompe.

I. 1. 3 - Mode opératoire

La phase aqueuse est préparée directement dans le réacteur de synthèse. La masse d'eau définie par la formulation est d'abord placée dans le réacteur. La gomme arabique est ensuite ajoutée petit à petit sous agitation. L'agitation est maintenue jusqu'à ce que la gomme arabique soit totalement solubilisée. Selon la formulation, les masses de SDS et du comonomère sont ajoutées à la phase aqueuse. Une fois la phase aqueuse devenue homogène, le reste du montage de la synthèse est mis en place (couvercle avec bouchons, palier d'agitation, mobile d'agitation, moteur). L'écart entre le mobile et le fond du réacteur

est d'environ un millimètre. Une fois tous les éléments du montage alignés, l'agitation est mise en route et réglée à une vitesse déterminée pour la réalisation de l'émulsion. L'IPDI nécessaire à la synthèse est placée dans un bécher. Le catalyseur est dispersé dans l'IPDI. L'ensemble IPDI/catalyseur est ajouté dans la phase aqueuse sous agitation. L'émulsion de l'IPDI est réalisée à température ambiante. Une fois l'émulsion écoulée (entre 5 et 25 min selon les conditions de synthèse), le réacteur est placé dans le bain d'huile thermostaté et la vitesse d'agitation est diminuée pour favoriser la croissance de la membrane des microcapsules. Lorsque le temps de synthèse est écoulé, l'ensemble du bain contenu dans le réacteur est dispersé dans un litre d'eau à température ambiante. Au bout de 10 minutes, toutes les microparticules ont décanté. Un maximum de liquide surnageant est alors éliminé. Un second cycle de rinçage des microcapsules est effectué (ajout d'un litre d'eau, 10 minutes de décantation et élimination d'un maximum de liquide surnageant). Le restant est alors filtré (filtre DURIEUX réf. 115 ; rétention des particules supérieures à 1 µm) par simple action de la gravitation. Les microparticules recueillies sont séchées à 25 °C dans un dessiccateur sous vide pendant 12 heures puis stockées au dessiccateur sous pression atmosphérique à température ambiante.

Remarques :

– Dans le mode opératoire classique de la microencapsulation par polymérisation interfaciale, le deuxième monomère de la membrane n'est introduit dans le milieu réactionnel qu'à partir du moment où l'émulsion est stabilisée. Nous avons choisi de mettre l'IPDI en présence du comonomère (polyol ou polyamine) dès le début de la synthèse au moment de la réalisation de l'émulsion. Nous avons fait ce choix pour minimiser la réaction entre l'IPDI et l'eau, et pour favoriser la formation de la membrane primaire PU issue de la réaction entre le comonomère de la phase aqueuse et l'IPDI à la surface des gouttelettes.

– Nous avons gardé le même mobile d'agitation pour les deux étapes de la synthèse, mise en émulsion et croissance de la membrane, puisque les mobiles utilisés (en particulier l'ancre) sont des mobiles intermédiaires entre les turbines à flux radial pour la réalisation de l'émulsion et les hélices à flux axial pour le maintien de la dispersion. Comme il est indiqué dans la littérature, nous avons toujours diminué la vitesse de l'agitation pour la deuxième étape pour diminuer les phénomènes de cisaillement ou de turbulence, afin d'éviter de briser les microcapsules nouvellement formées.

– La répétabilité de chaque expérience (réalisée trois fois) a été vérifiée. Nous avons observé les mêmes caractéristiques (taille, distribution en taille, structure chimique) pour des microparticules obtenues à partir de deux expériences séparées mais de formulations identiques.

I. 2 - Techniques de caractérisation

I. 2. 1 - Caractérisations physiques des microcapsules

I.2.1.1 - Microscopie optique

Etalées avec précaution sur une lame de verre, les microcapsules sont observées directement au microscope optique par transmission ou par réflexion (Axioskop ZEISS) équipé d'une caméra numérique (IVC 800 I2S) reliée à un ordinateur. Différents grossissements sont disponibles de x 5 à x 64. Le microscope permet surtout de donner des informations sur la forme des microparticules. En revanche en ce qui concerne la taille (le diamètre moyen), les microcapsules photographiées ne sont pas forcément représentatives de l'ensemble des microcapsules d'une synthèse.

I.2.1.2 - Granulométrie

Pour déterminer le diamètre moyen en nombre des microcapsules et la distribution en nombre du diamètre des microcapsules, nous avons utilisé un granulomètre dit compteur de particules (Accusizer modèle 770 de Particle Sizing Systems) qui mesure selon un principe optique la taille des particules les unes après les autres. Les particules doivent être dispersées dans un liquide, le plus souvent de l'eau. L'appareil comporte un ballon en pyrex ou chambre de dilution où se trouve la suspension de particules. Un agitateur magnétique (un barreau aimanté se trouve dans la chambre de dilution) assure une dispersion constante des particules. Le fond de la chambre de dilution possède un petit orifice qui conduit vers le capteur à principe optique. Ce dernier est relié à un calculateur, lui-même envoyant les informations sur un ordinateur équipé du logiciel fourni par Particle Sizing Systems. Plusieurs vannes permettent de contrôler au niveau de la chambre de dilution, le débit de vidange et l'ajout de liquide supplémentaire (cf. Figure II. 6). Lorsque les particules en suspension passent devant le capteur, elles traversent une petite "zone éclairée" où l'illumination uniforme est produite par une diode laser. La suspension de particules est automatiquement diluée (ajout de liquide dans le ballon par le système de pompe), de telle manière à ce qu'une seule particule à la fois passe dans la zone illuminée, afin d'éviter les problèmes de coïncidence. Le détecteur de lumière placé à l'opposé de la diode laser traduit le passage d'une particule dans la zone éclairée par un pulse électrique dont l'amplitude dépend du diamètre moyen de la particule. La distribution en taille des particules est donc construite particule par particule en comparant l'amplitude des pulses avec une courbe de calibration obtenue à partir d'un jeu de particules uniformes de diamètre connu. Le granulomètre





Figure II. 6 : Schéma de principe du granulomètre Accusizer 770 (Particle Sizing Systems) compteur de particules (système d'autodilution)

Pour l'analyse de nos microcapsules, nous les avons dispersées dans une solution aqueuse contenant du dodecyle sulfate de sodium (%_{SDS} = 1). La présence du tensioactif permet de maintenir les microcapsules en suspension un peu plus longtemps. Pour la dilution automatique, le ballon du granulomètre est alimenté aussi avec la solution aqueuse de SDS. La mesure de la solution aqueuse à 1 % de SDS au granulomètre montre une quantité de particules inférieure à 1000. Le résultat de l'analyse granulométrique de la solution aqueuse à 1 % de SDS est automatiquement soustrait lors de l'analyse des microcapsules. Pour toutes les mesures effectuées sur le granulomètre, environ 250000 microcapsules ont été analysées. Chaque type de synthèse a fait l'objet d'au moins deux mesures. Suite à la mesure, nous obtenons la distribution du diamètre des microcapsules représentée par l'évolution du nombre relatif (en pourcentage) de microcapsules en fonction du diamètre mesuré. D'autre part, plusieurs éléments statistiques sur le diamètre des microcapsules sont calculés à savoir la moyenne arithmétique, l'écart type sur la moyenne, la médiane, le 15^e et 85^e centiles. Le 15^e et 85^e centiles sont les diamètres maximaux atteints respectivement par 15 % et 85 % des microcapsules mesurées ; plus l'écart entre le 15^e et 85^e centile est important plus la distribution du diamètre est étalée.

I.2.1.3 - Coupe de microcapsules

Nous avons observé quelques coupes transversales de microcapsules au microscope optique par transmission (Axioskop ZEISS). Les coupes ont été obtenues de la manière suivante. Un mélange pour résine époxy réticulable à froid transparente (Epo-thin, Buehler) est préparé. 10% en masse (par rapport à la masse de résine) de microcapsules synthétisées sont incorporées délicatement au mélange. L'ensemble est placé dans une pipette pasteur de 3 mL en polyéthylène obstruée à son extrémité et maintenue verticalement. La viscosité importante de la résine évite que les microcapsules ne décantent. Après trois jours à température ambiante, la résine est réticulée. La pipette est retirée et nous obtenons un cylindre (diamètre 8 mm, hauteur 10 cm) dans lequel un nombre important de microcapsules sont emprisonnées. La résine est suffisamment dure pour pouvoir découper de fines tranches du cylindre (épaisseur 250 µm) avec une scie circulaire (Isomet 2000 - Buehler) correctement réglée. Nous avons choisi les expériences de microencapsulation donnant les microcapsules les plus grosses (diamètre moyen 100 µm). La réunion des deux conditions, nombre important de microcapsules incorporées dans la résine et taille élevée des microcapsules, a permis d'obtenir des coupes transversales de microcapsules, observables au microscope optique à transmission.

I. 2. 2 - Caractérisations de la structure chimique des microcapsules

I.2.2.1 - Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourrier

Pour chaque expérience, une analyse par IRTF en mode transmission est réalisée dès que les microcapsules sont sèches. 1 mg de microcapsules est alors mélangé avec 150 mg de bromure de potassium sec. L'ensemble est broyé et pastillé à l'aide d'une presse hydraulique (Graseby Specac) sous une pression de 10⁹ Pa. La pastille est aussitôt placée dans le spectromètre IRTF Nicolet type Nexus piloté sur ordinateur utilisant le système informatique OMNIC. Les spectres sont réalisés sous un balayage d'air sec exempt de dioxyde de carbone, obtenu avec un purgeur assécheur Whatman. Le nombre de balayages par spectre est fixé à 32 avec une résolution de 4 cm⁻¹.

I.2.2.2 - Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire de l'état solide

Pour vérifier la structure chimique des microcapsules de certaines expériences, nous avons choisi l'analyse RMN en solide (noyau ¹³C) plutôt qu'en liquide parce que d'une part les microcapsules se solubilisaient très mal même dans les solvants les plus couramment utilisés et d'autre part cela permet de préserver l'intégrité des microcapsules en évitant tous les problèmes liés à la solvatation et aux réactions éventuelles avec le solvant.

Les spectres sont réalisés sur un spectromètre Brucker ASX 100 avec une sonde de 7 mm, opérant à 25,2 MHz (2,35 T) dans les conditions de rotation à l'angle magique de l'échantillon⁴ (M.A.S.), avec le découplage dipolaire des protons^{5,6} (DD) et la polarisation croisée⁴ (CP) entre ¹H et ¹³C. La condition de Hartmann-Hahn de la polarisation croisée est obtenue en ajustant la puissance du canal des protons pour le *free induction decay* (F.I.D.) maximum du ¹³C du signal de l'adamantane. Le temps de contact (sous les conditions de Hartmann-Hahn) est fixé à 1 ms. Des accumulations de 1000 balayages étaient suffisantes pour obtenir un rapport signal sur bruit correct avec un lissage par multiplication exponentiel du FID. Le temps entre chaque balayage est fixé à 10 s (le temps de relaxation spin-réseau d'un polymère n'excède généralement pas 1 à 2 s). Les vitesses de rotation utilisées sont de l'ordre de 5 kHz. Les mesures de déplacements chimiques sont faites par rapport au tétraméthylsilane.

I.2.2.3 - Taux massique de fonctions isocyanates libres encapsulées

Principe

La quantité de fonctions isocyanates libres encapsulées est évaluée par un dosage en retour. Le principe du dosage est le suivant. En présence d'un solvant, un excès d'amine secondaire réagit avec les fonctions isocyanates en donnant des groupements urées. La quantité d'amine secondaire restante est alors dosée par une solution d'acide chlorhydrique. Nous nous sommes inspirés des normes NF T 52-132 et NF T 52-133 sur le dosage des fonctions isocyanates pour établir notre mode opératoire.

Mode opératoire

Environ 0,5 g de microcapsules sont broyées dans un mortier et le résultat du broyage est pesé précisément dans un erlen meyer de 250 mL. Une masse exacte (environ 0,5 g) de N-dibutylamine DBA (Aldrich, pureté 99,5 %) est ajoutée dans l'erlen meyer. Les pesées sont effectuées sur une balance de précision (+/- 0,1 mg). 25 mL de toluène (Verbièse, pureté 99%) asséché par tamis moléculaire (Aldrich, tamis moléculaire 4Å) est additionné dans l'erlen meyer. L'ensemble est maintenu sous agitation (agitateur magnétique) pendant 20 min puis placé dans un bain d'huile thermostaté à 110°C pendant 5 minutes. La solution refroidit 30 min et est mise dans un bécher de 100 mL. Le toluène utilisé pour rincer l'erlen meyer est mis dans le bécher. Le dosage de la quantité restante de N-dibutylamine est effectué en tant que base faible (constante de basicité pK_b = 3) avec une solution d'acide chlorhydrique (concentration : $C_a = 0,500$ +/- 0,001 mol/L) par suivi pH-métrique. 25 mL d'eau est ajoutée dans le bécher pour permettre la mesure du pH par le système d'électrodes (verre et calomel, Radiometer) du pH-mètre (pHM210 Meterlab,
Radiometer) préalablement étalonné. L'amine migre préférentiellement dans l'eau. A chaque ajout d'acide chlorhydrique, le mélange eau/toluène est agitée durant 30 s (agitateur magnétique) provoquant la formation d'une émulsion instable. La mesure du pH de la phase aqueuse est effectuée lorsque l'émulsion a totalement disparu. Le volume équivalent est déterminé graphiquement selon la méthode classique des tangentes (précision : +/- 0,1 mL).

Equations du dosage :

1)	R-NCO	+	$(C_4H_9)_2NH$	>	R-NH-CO-N(C ₄ H ₉) ₂
	Isocyanate		DBA en excès	i	groupement urée
2)	(C ₄ H ₉) ₂ NH	+	H⁺	>	$(C_4H_9)_2NH_2^+$
	DBA restant		acide chlorhyc	Irique	

Calcul du taux massique de fonctions isocyanates

 $\%_{_{NCO}} = \frac{100 \times n_{_{NCO}} \times M_{_{NCO}}}{m_{_{\mu caps}}} \qquad \text{avec} \qquad n_{_{NCO}} = \frac{p_{_{DBA}} \times m_{_{DBA}}}{M_{_{DBA}}} - \frac{C_a \times V_e}{1000}$

 $%_{NCO}$: taux massique de fonctions isocyanates encapsulées soit le pourcentage de la masse de fonctions isocyanates par rapport à la masse de microcapsules analysées. n_{NCO} : nombre de mole de fonctions isocyanates dosées.

M_{NCO} = 42,02 g/mol : masse molaire de la fonction isocyanate

m_{µcaps} : masse de microcapsules utilisées pour le dosage.

m_{DBA} : masse de N-dibutylamine.

 $\mathbf{M}_{\mathsf{DBA}}$ = 129,25 g/mol : masse molaire de la N-dibutylamine.

р_{DBA} = 0,995 : pureté de la N-dibutylamine.

Ve : volume équivalent mesuré (en mL).

C_a : concentration de la solution d'acide chlorhydrique.

Remarque :

– Pour chaque type de synthèse, le dosage a été effectué au minimum trois fois. L'écart absolu entre les taux massiques de fonctions isocyanates qui découle des dosages est parfois important mais ne dépasse jamais 3%. Nous présentons la moyenne des taux massiques de fonctions isocyanates.

- L'IPDI utilisé pour les synthèses a été dosé par cette méthode. La valeur mesurée du pourcentage massique de fonctions isocyanates est de 36,6 %, soit une valeur relativement proche de celle donnée par le fournisseur (37,7 - 37,8 %).

Calcul du rendement d'encapsulation

Nous définissons le rendement d'encapsulation ($\eta_{\text{encapsulation}}$) par le rapport du taux massique de fonctions isocyanates estimé par le dosage des microcapsules (\aleph_{NCO}) sur le taux massique de fonctions isocyanates au début de la synthèse des microcapsules (\aleph_{NCO}) = $\binom{46}{2}$

$$\eta_{\text{encapsulation}} = \frac{100 \times \%_{\text{NCO}}}{\%_{\text{NCO début}}}$$

Le taux massique de fonctions isocyanates au début de la synthèse est calculé par rapport à la masse totale de monomères réactifs :

$$\%_{\text{NCO début}} = \frac{100 \times m_{\text{IPDI}} \times f_{\text{IPDI}} \times \begin{pmatrix} M_{\text{NCO}} \\ M_{\text{IPDI}} \end{pmatrix}}{m_{\text{IPDI}} + m_{\text{com}}}$$

 f_{IPDI} , m_{IPDI} et M_{IPDI} : fonctionnalité de l'IPDI soit 2, masse utilisée pour la synthèse et masse molaire.

 $M_{NCO} = 42,02 \text{ g/mol}$: masse molaire de la fonction isocyanate

 \mathbf{m}_{com} : masse du comonomère (polyol) utilisée pour la synthèse. Si la quantité molaire de comonomère est supérieure à celle de l'IPDI ($R_r \ge 1$), on prend uniquement la masse de comonomère pouvant réagir mole à mole avec l'IPDI.

I. 2. 3 - Perméabilité à l'eau de la membrane des microcapsules

Principe

Nous dosons la quantité restante de fonctions isocyanates libres encapsulées après que les microcapsules aient passé 24 heures dans l'eau.

Mode opératoire

1 g de microcapsule est dispersé avec précaution dans 2 g d'eau. Le mélange est agité doucement (agitateur vibrant Bioblock ; vitesse 200 tours/min) pendant 24 heures à température ambiante. Le mélange est ensuite filtré (papier filtre avec rétention des particules supérieures à 1 μm) par simple action de la gravitation. Les microcapsules recueillies sont séchées à 25 °C dans un dessiccateur (avec desséchant) sous vide réduit pendant 12 heures. Pour chaque expérience de perméabilité, deux dosages (selon la méthode décrite ci-dessus dans le paragraphe I. 2. 2. 3) des fonctions isocyanates encore présentes dans les microcapsules sont accomplis. Pour un type de synthèse de microcapsule, au minimum deux expériences de perméabilité sont réalisées. Pour chaque type de synthèse, l'écart absolu entre les taux massiques de fonctions isocyanates qui

découlent des dosages est parfois important mais ne dépasse jamais 4%. Nous présentons la moyenne des taux massiques de fonctions isocyanates qui restent disponibles dans les microcapsules. Nous calculons aussi le pourcentage en perte de fonctions isocyanates (%_{perte}) entre avant et après l'expérience de perméabilité, à partir de la formule suivante :

$$\%_{\text{perte}} = \frac{100 \times (\%_{\text{NCO}} - \%_{\text{NCO restant}})}{\%_{\text{NCO}}}$$

%_{NCO restant}: taux massique de fonctions isocyanates qui restent disponibles dans les microcapsules après l'expérience de la perméabilité.

%_{NCO}: taux massique de fonctions isocyanates présentes dans les microcapsules avant l'expérience de la perméabilité.

Remarque :

Les microcapsules qui ont subi l'expérience de perméabilité sont observées au microscope optique et analysées par spectrométrie IRTF dans les conditions décrites cidessus (§ I.2.1.1 et § I.2.2.1).

I. 2. 4 - Caractérisation des propriétés thermiques des microcapsules

Les caractéristiques thermiques de certaines microcapsules synthétisées ont été étudiées par calorimétrie différentielle (Differential Scanning Calorimetry : DSC) en utilisant l'appareil de TA Instrument type DSC 2920 piloté sur ordinateur avec le logiciel TA Advantage Control. Les analyses sont réalisées sous flux d'azote (Air Liquide, Azote U gamme industrielle) avec un débit de 50 mL/min. Les échantillons, d'une masse de l'ordre de 10 mg, sont placés dans des creusets en aluminium fermés par un couvercle embouti. L'appareil comprend un système de refroidissement mécanique par compression de gaz qui permet de contrôler le refroidissement de l'atmosphère du four. La plage de température d'étude va de -45 °C à 200 °C. Par ailleurs, cette DSC présente un mode modulé ; une ondulation sinusoïdale (modulation) est superposée à la rampe de température conventionnelle pour former un profil thermique dans lequel la température de l'échantillon est toujours continuellement augmentée en fonction du temps, mais d'une manière nonlinéaire. Ce profil thermique complexe revient à réaliser deux essais en même temps, un essai traditionnel à vitesse de chauffe constante et un essai à une vitesse sinusoïdale plus rapide. La déconvolution des signaux⁷ bruts obtenus fournit non seulement le flux de chaleur "totale" (flux de chaleur moyen) identique à celui obtenu par DSC conventionnel, mais sépare également ce flux de chaleur totale en deux composantes, l'une liée à la chaleur

spécifique (réversible) et l'autre cinétique (non-réversible). Dans les conditions opératoires de la mesure, les phénomènes observés sur le flux de chaleur réversible et ceux sur le flux de chaleur non-réversible sont, en général, des phénomènes thermodynamiques respectivement réversibles et non-réversibles. La transition vitreuse et la fusion cristalline sont des transitions typiquement réversibles⁸. Des phénomènes typiquement irréversibles sont les relaxations enthalpiques, l'évaporation et les réactions de polymérisation⁷. Les deux principaux avantages de la DSC en modulé sont une augmentation de la résolution sans perte de sensibilité et la séparation de transitions complexes en deux composantes plus facilement interprétables. Pour nos analyses, nous avons utilisé une rampe à 5 °C/min avec une amplitude de modulation de température de ± 1 °C/min et avec une période de modulation d'une minute.

Pour valider certaines hypothèses concernant les phénomènes thermiques apparus lors du passage en DSC des microcapsules, nous avons utilisé un ensemble d'analyse thermogravimétrique ATG (décrit dans le chapitre III § I. 2. 5. 2) pour étudier la perte de masse des microcapsules sous flux d'azote (Air Liquide, Azote U gamme industrielle), sur une plage de température de 25 °C à 150 °C et avec une vitesse de chauffe de 5 °C/min.

II - <u>Optimisation des paramètres de synthèse pour contrôler la</u> morphologie et les caractéristiques physicochimiques des <u>microcapsules</u>

II. 1 - Contrôle de la taille et de la distribution en taille des microcapsules

II. 1. 1 - Présentation des paramètres de synthèse étudiés

Le contrôle de la taille des microcapsules dépend directement de celui de la taille des gouttelettes de l'émulsion. Dans le chapitre I, nous avons présenté les paramètres physicochimiques qui permettent de maîtriser la taille et la distribution en taille des gouttelettes d'une émulsion. Dans le cadre de notre synthèse de microcapsules d'IPDI par polymérisation interfaciale, nous avons testé les paramètres qui influencent le plus l'émulsion. Nous verrons dans un premier temps l'influence des paramètres chimiques :

- quantité de colloïde protecteur, la gomme arabique (%GA),
- quantité de tensioactif, le dodécyle sulfate de sodium (%_{SDS}),
- quantité de comonomère (PEG1500) solubilisé dans la phase aqueuse.

Deuxièmement nous présenterons les paramètres physiques à savoir :

- le temps de mise en émulsion (t_e),
- la vitesse d'agitation pour la réalisation de l'émulsion avec l'ancre (v_a) et avec la grille (v_g).

II. 1. 2 - Influence des paramètres chimiques

Le détail des synthèses est présenté dans le Tableau II. 2.

Synthèse N°	1	2	3	4	5	6	7	8
% _{GA}	4	5	10	5	5	5	5	5
% _{SDS}	0	0	0	0,25	0,5	1	0,25	0,25
Masse de PEG1500 (g)	0	0	0	0	0	0	6,76	67,57
R _r	-	-	-	-	-	-	0,1	1
R _p	0,129	0,129	0,129	0,129	0,129	0,129	0,118	0,070

Tableau II. 2 : Variation des paramètres chimiques liés à l'émulsion

Pour toutes ces synthèses, la phase organique est constituée de 10 g d'IPDI avec %_{DBDL (mol}) égal à 1, la masse de phase aqueuse (eau, GA et SDS) est de 80 g. Le mobile d'agitation utilisé est l'ancre. L'émulsion est réalisée avec une vitesse d'agitation de 700 tours/min pendant 5 min. Une fois le temps de mise en émulsion écoulé, la vitesse d'agitation est diminuée à 250 tours/min. La réaction s'effectue alors à 50 °C pendant 180 min. Nous avons observé qu'avec un temps de réaction plus court, les microcapsules ne sont pas suffisamment solides et s'écrasent les unes sur les autres lors de leur récupération.

L'influence du pourcentage massique de gomme arabique solubilisée dans la phase aqueuse est étudiée dans les synthèses 1, 2 et 3 avec respectivement 4 %, 5 % et 10 %. Avec une quantité de GA inférieure à 4%, l'émulsion de l'IPDI dans la phase aqueuse est instable, aucune microcapsule ne se forme à la fin de la synthèse (obtention d'un agglomérat de résine) et cela quelle que soit la quantité de tensioactif (SDS) présent dans la phase aqueuse. Avec 4 % de GA, l'émulsion d'IPDI n'est pas complètement stabilisée et nous pouvons observer un nombre plus important de microcapsules de forme irrégulière que dans le cas de la synthèse 2 avec 5 % de GA (Figure II. 7).



Figure II. 7 : Images au microscope des microcapsules des synthèses 1 (a) et 2 (b)

La distribution du diamètre des microcapsules et les données statistiques pour les synthèses 1, 2 et 3 sont présentées respectivement sur les Figures II. 8 et II. 9. Quelle que soit la quantité de gomme arabique, la distribution comporte clairement au moins deux modes, un sur les petits diamètres (1 µm) et un deuxième autour de 60 µm. L'augmentation de la quantité de gomme arabique de 4 à 10 % provoque l'augmentation de la viscosité de la phase aqueuse continue. C'est notamment pour cette raison (cf. Chapitre I, § III. 2. 4, page 53) que la moyenne du diamètre des microcapsules diminue de 27,3 à 19,4 µm. La distribution du diamètre est très étalée quelle que soit la quantité de gomme arabique. Cependant on peut noter que l'écart type sur le diamètre moyen diminue de 55 à 36 µm en passant de 4 à 5 % de gomme arabique. Entre 5 % et 10 % de gomme arabique, l'écart type n'évolue pratiquement plus. Si la médiane et le 15^e centile ne changent pas avec la concentration de gomme arabique. Par conséquent même si la distribution reste très large, l'augmentation de la concentration de gomme arabique. Par conséquent même si la distribution reste très large, l'augmentation de la concentration de gomme arabique tend surtout à diminuer le nombre des très grosses microcapsules formées lors de la synthèse.



Figure II. 8 : Distribution du diamètre des microcapsules des synthèses 1, 2 et 3 – influence du pourcentage massique en gomme arabique



Figure II. 9 : Evolution des grandeurs statistiques du diamètre des microcapsules en fonction du pourcentage massique de gomme arabique

Les synthèses 2, 4, 5 et 6 permettent d'analyser l'influence du pourcentage massique en SDS (tensioactif) dans la phase aqueuse sur la taille et la distribution en taille des microcapsules. Une faible quantité de tensioactif suffit pour améliorer la stabilité de l'émulsion. L'observation au microscope indique qu'avec seulement 0,25 % de SDS (synthèse 4 ; Figure II. 10), la forme des microcapsules est un peu plus régulière, plus sphérique que sans SDS (synthèse 2).



Figure II.10 : Image au microscope des microcapsules de la synthèse 4

Quelle que soit la quantité de SDS, la distribution du diamètre des microcapsules reste bimodale (Figure II.11). Le premier mode à 1 µm comporte un effectif relatif plus faible dans le cas de la synthèse 2 sans SDS (2,5 % des microcapsules) que dans le cas des trois autres synthèses avec SDS (5,5 % des microcapsules). La présence de SDS favorise la formation des petites microcapsules. Nous pouvons aussi noter que toutes les grandeurs statistiques de position sur le diamètre des microcapsules (moyenne, 15^e centile, médiane, et 85^e centile) diminuent sensiblement avec l'augmentation de la quantité de SDS (Figure II. 12). Ce constat est en accord avec les études citées dans le chapitre I qui concernent l'influence de la concentration de tensioactif sur la taille des microcapsules synthétisées. En particulier, nous remarquons qu'entre 0 et 1 % de SDS, les valeurs du diamètre moyen et du 85^e centile sont respectivement réduites de 46 % et 34 %. En ce qui concerne la dispersion du diamètre des microcapsules, l'écart type sur le diamètre moyen diminue de manière régulière entre 0 % et 0,5 % de SDS, mais entre 0,5 % et 1 % il augmente légèrement. La littérature⁹ confirme le fait qu'à partir d'une certaine quantité, les effets de l'agent émulsifiant sont moins marqués.



Figure II. 11 : Distribution du diamètre des microcapsules des synthèses 2, 4, 5 et 6 – influence du pourcentage massique en dodécyle sulfate de sodium



Figure II. 12 : Evolution des grandeurs statistiques du diamètre des microcapsules en fonction du pourcentage massique de dodécyle sulfate de sodium

Dans notre procédé de microencapsulation, le comonomère est présent dans la phase aqueuse dès la mise en émulsion de l'IPDI. La quantité de comonomère change la viscosité de la phase aqueuse, surtout si le comonomère a une forte masse molaire. En effet, si on souhaite un rapport molaire comonomère/IPDI identique (avec la même quantité d'IPDI), il faudra introduire dans la phase aqueuse une masse plus importante de comonomère de forte masse molaire. Nous savons que la viscosité de la phase continue influence la taille des gouttelettes de la phase dispersée et par conséquent celle des microcapsules qui en découlent. Nous avons étudié grâce aux synthèses 4, 7 et 8, l'évolution de la taille et de la distribution des microcapsules en fonction du rapport molaire PEG1500/IPDI en ne modifiant ni la quantité d'IPDI ni celle de l'eau. Dans la synthèse 8, la masse élevée de PEG1500 change fortement les propriétés rhéologiques de la phase aqueuse et perturbe l'émulsion. Ainsi pour cette synthèse, nous avons pu remarquer, au moins parmi les grosses microcapsules, que de nombreuses microcapsules n'avaient pas une forme sphérique (Figure II. 13).



Figure II.13 : Image au microscope des microcapsules de la synthèse 8

La Figure II. 14 montre clairement qu'à partir de 6,76 g de PEG1500 dans la phase aqueuse, les microcapsules ayant un diamètre supérieur à 30 µm disparaissent presque complètement au profit des microcapsules ayant un diamètre compris entre 2 et 20 µm. L'augmentation de la viscosité de la phase continue créée par l'augmentation de la quantité de comonomère provoque la diminution de la taille des microcapsules. Nous pouvons voir sur la Figure II. 15 que le diamètre moyen et la médiane diminuent de 40 % et le 85^e centile de 70 % entre la synthèse 4 sans PEG1500 et la synthèse 7 avec 6,76 g de PEG1500. La diminution de la taille des microcapsules n'est pas simplement inversement proportionnelle à la quantité de comonomère. En comparant les synthèses 7 et 8, nous notons que si la quantité de PEG1500 a été décuplée, le diamètre moyen des microcapsules n'a été réduit que de moitié. Entre les synthèses 4 et 7, malgré une légère augmentation de l'écart type sur le diamètre moyen, la forte diminution de l'écart entre 85^e et 15^e centile indique tout de même que l'ajout du PEG1500 a rendu la distribution du diamètre plus étroite. De plus, entre les synthèses 4 et 8, l'écart type sur le diamètre moyen est quasiment divisé par deux.



Figure II. 14 : Distribution du diamètre des microcapsules des synthèses 4, 7 et 8 – influence du rapport molaire PEG1500/IPDI



Figure II. 15 : Evolution des grandeurs statistiques du diamètre des microcapsules en fonction du rapport molaire PEG1500/IPDI

II. 1. 3 - Influence des paramètres physiques

Les expériences relatives aux variations des paramètres physiques sont détaillées dans le Tableau II. 3.

Synthèse N°	4	9	10	11	12	13	14	15
Mobile d'agitation	ancre	ancre	ancre	ancre	ancre	grille	grille	grille
Vitesse d'agitation pour l'émulsion v _a ou v _g (tours/min)	700	500	500	500	300	700	500	300
Temps de mise en émulsion t _e (min)	5	5	10	25	5	5	5	5

Tableau II. 3 : Variation des paramètres physiques liés à l'émulsion

Pour toutes ces synthèses, la phase organique est constituée de 10 g d'IPDI avec $%_{DBDL (mol)}$ égal à 1, la masse de phase aqueuse est de 80 g avec $%_{GA}$ et $%_{SDS}$ respectivement égaux à 5 et 0,25. Une fois le temps de mise en émulsion écoulé, la vitesse d'agitation est diminuée à 250 tours/min. La réaction s'effectue alors à 50 °C pendant 180 min.

Les synthèses 4, 9, et 12 ont été mises en place afin d'étudier la variation du diamètre des microcapsules en fonction de la vitesse de rotation de l'ancre. L'observation des courbes de distribution du diamètre des microcapsules issues des trois synthèses (Figure II. 16) et les analyses statistiques qui en découlent (Figure II. 17) montrent que l'évolution du diamètre en fonction de la vitesse de rotation de l'ancre est complexe et à priori peu cohérente vis-à-vis de la littérature. En effet par rapport à la synthèse 12 avec une vitesse d'agitation de 300 tours/min, la synthèse 4 avec une vitesse d'agitation de 700 tours/min aboutit à un diamètre moyen, un 85^e centile et un écart type légèrement plus grands. De plus sur les trois synthèses, la synthèse 9 avec une vitesse intermédiaire de 500 tours présente le diamètre moyen et la médiane les plus élevés avec le 85^e centile et l'écart type sur le diamètre moyen les plus faibles. Ces résultats semblent contradictoires avec la littérature présentée dans le chapitre I où l'augmentation de la vitesse de rotation du mobile d'agitation entraîne la diminution régulière du diamètre moyen et le rétrécissement de la distribution du diamètre. Cependant le mobile d'agitation utilisé dans cette littérature est conçu pour cisailler les liquides et il est bien adapté à la réalisation des émulsions. Dans notre cas, l'ancre n'est pas un mobile d'agitation totalement adapté au cisaillement des liquides.



Figure II. 16 : Distribution du diamètre des microcapsules des synthèses 4, 9 et 12 – influence de la vitesse de rotation de l'ancre



Figure II. 17 : Evolution des grandeurs statistiques du diamètre des microcapsules en fonction de la vitesse de rotation de l'ancre



Figure II. 18 : Distribution du diamètre des microcapsules des synthèses 9, 10 et 11 – influence du temps de mise en émulsion



Figure II. 19 : Evolution des grandeurs statistiques du diamètre des microcapsules en fonction du temps de mise en émulsion

Les synthèses 9, 10 et 11 ont été effectuées pour étudier l'influence du temps de mise en émulsion de l'IPDI dans la phase aqueuse sur la taille des microcapsules. Ces synthèses ont été réalisées avec l'ancre et une vitesse de rotation de 500 tours/min. Il faut noter en premier lieu que si le temps de mise en émulsion est inférieur à 5 min, nous n'obtenons pas de microcapsule et ce, quelle que soit la vitesse d'agitation. Le diamètre des microcapsules évolue beaucoup lorsque le temps d'émulsion passe de 5 à 10 min; la distribution du diamètre devient pratiquement monomodale (Figure II. 18) et les analyses statistiques (Figure II. 19) montrent d'une part que le diamètre moyen diminue quasiment de moitié et que la distribution devient plus étroite (diminution de l'écart type du diamètre moyen et diminution de l'écart entre le 15^e et le 85^e centiles). Les synthèses 10 et 11 ont le même diamètre moyen avec le même écart type. La distribution du diamètre des microcapsules synthétisées avec un temps de mise en émulsion de 25 min est presque semblable à celle du diamètre des microcapsules synthétisées avec un temps de mise en émulsion de 10 min, même si l'écart entre le 15^e et le 85^e centile augmente légèrement. Il semble nécessaire, avec l'ancre et une vitesse d'agitation de 500 tours/min, de prendre un temps de mise en émulsion supérieur à 5 min, pour réaliser complètement l'émulsion de l'IPDI dans la phase aqueuse et mieux uniformiser la taille des gouttelettes.

Les synthèses 13, 14 et 15 réalisées avec la grille comme mobile d'agitation permettent de comparer les distributions du diamètre des microcapsules d'une part selon la vitesse d'agitation appliquée à la grille et d'autre part par rapport à celles obtenues avec l'ancre. Tout d'abord l'observation au microscope (Figure II. 20) des résultats obtenus dans le cas des synthèses avec la grille permet de relever l'absence totale d'agglomérats ou de débris de microcapsules cassées lors de la synthèse, éléments qui sont parfois présents dans le cas des synthèses avec l'ancre. De plus par rapport à l'ancre, les microcapsules formées avec la grille sont toutes sphériques avec une membrane très lisse.



Figure II. 20 : Images au microscope par transmission (a) et par réflexion (b) des microcapsules de la synthèses 14



Figure II. 21 : Distribution du diamètre des microcapsules des synthèses 13, 14 et 15 – influence de la vitesse de rotation de la grille



Figure II. 22 : Evolution des grandeurs statistiques du diamètre des microcapsules en fonction de la vitesse de rotation de la grille

Les courbes de distribution du diamètre des microcapsules synthétisées avec la grille (Figure II. 21) montrent que quelle que soit la vitesse d'émulsion, la distribution est d'une part presque toujours monomodale et d'autre part plus étroite que celle du diamètre des microcapsules synthétisées avec l'ancre. Contrairement à l'évolution du diamètre des microcapsules en fonction de la vitesse de rotation de l'ancre, celle en fonction de la vitesse de rotation de la grille est en accord avec la littérature. L'augmentation de la vitesse de rotation de la grille de 300 à 700 tours/min fait diminuer le diamètre moyen de 18 % (Figure II. 22). Avec l'augmentation de la vitesse de rotation de la grille, et dans les deux cas de façon linéaire. Pour les trois vitesses de rotation, la médiane est quasiment au centre de l'écart entre le 15^e et le 85^e centile. Nous pouvons dire que la distribution est pratiquement toujours symétrique et centrée sur la médiane. Nous discernons clairement que l'augmentation de la vitesse de rotation de la grille permet de rendre plus étroite la distribution du diamètre. En effet, aussi bien l'écart type sur le diamètre moyen que l'écart entre le 85^e et le 15^e centile diminuent de manière régulière avec l'augmentation de la vitesse de rotation.

II. 2 - Contrôle des caractéristiques physicochimiques des microcapsules

II. 2. 1 - Présentation des paramètres de synthèse étudiés

Nous avons étudié l'influence, d'une part, du catalyseur et, d'autre part, du type et de la quantité de comonomère utilisé dans la synthèse, sur la nature chimique et les propriétés physiques des membranes PU qui découlent théoriquement de la réaction entre le comonomère et une partie de l'IPDI. Les différentes synthèses sont présentées dans le Tableau II. 4.

Synthèse N°	4	7	8	16	17	18
Catalyseur %DBDL (mol)	1	1	1	0	1	1
Comonomère	-	PEG1500	PEG1500	PEG1500	PEG200	BD
Masse de comonomère (g)	0	6,76	67,57	6,76	22,5	10
R _r	-	0,1	1	0,1	2,5	2,5
R _p	0,129	0,118	0,070	0,115	0,129	0,129
[comonomère] (mol/L)	-	0,06	0,56	0,06	1,96	1,58

Tableau II. 4 : Synthèses relatives à l'étude des influences du catalyseur et du comonomère sur lescaractéristiques physicochimiques des microcapsules

Pour l'ensemble des synthèses présentées dans le Tableau II. 4, la phase organique est constituée de 10 g d'IPDI avec ou sans DBDL, la phase aqueuse contient hormis le comonomère, de la gomme arabique ($%_{GA} = 5$) et du dodécyle sulfate de sodium ($%_{SDS} = 0,25$). Le mobile d'agitation utilisé est l'ancre. L'émulsion est réalisée avec une vitesse d'agitation de 700 tours/min pendant 5 min. Une fois le temps de mise en émulsion écoulé, la vitesse d'agitation est diminuée à 250 tours/min. La réaction s'effectue alors à 50 °C pendant 180 min.

II. 2. 2 - Caractérisation physique des microcapsules

La synthèse 7 se différencie de la synthèse 16 uniquement par la présence du catalyseur. Les microcapsules qui sont recueillies à la fin de la synthèse 16 présentent une résistance à une contrainte beaucoup plus faible que celles obtenues pour la synthèse 7. Aussi durant leur séchage, les microcapsules de la synthèse 16 s'écrasent partiellement les unes sur les autres. Nous pouvons observer au microscope (Figure II. 23) que les microcapsules de la synthèse 16 sont déformées, légèrement collées les unes aux autres avec une surface moins lisse que pour les microcapsules de la synthèse 7.



Figure II. 23 : Images au microscope des microcapsules des synthèses 16 (a) et 7 (b)

La présence du catalyseur est nécessaire pour que la membrane des microcapsules puisse se solidifier rapidement. Les microcapsules des synthèses 4, 7, 8 17, et 18 sont bien individuelles avec une membrane à surface lisse. Hormis les synthèses 8 (cf. § II. 1. 2, Figure II. 13) et 16, les microcapsules des autres synthèses sont sphériques.

De manière qualitative, nous avons remarqué que les microcapsules des synthèses 4, 7, 8 et 16 sont plus cassantes que les microcapsules des synthèses 17 et 18. La caractérisation chimique va permettre de donner des éléments de réponse concernant les différences de propriétés mécaniques des microcapsules obtenues par différentes voies de synthèse.

II. 2. 3 - Caractérisation chimique des microcapsules

La comparaison des spectres des microcapsules des synthèses 4, 7, 8 et 16 montre qu'ils sont quasi semblables. Les spectres des synthèses 4 et 8 sur la Figure II. 24 illustrent cette observation.



Figure II. 24 : Spectres infrarouges des microcapsules des synthèses 4 et 8

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
3371	ν (N–H)
2956	v (CH ₂) + v (CH ₃)
2266	ν (N=C=O)
1643	v (C=O) groupement urée
1564	δ (N–H) + ν (C–N)
1462	δ (CH ₂)
1387 + 1367	δ (C(CH ₃) ₂) doublet symétrique
1307	δ (N–H) + ν (C–N)
1240	δ (N–H) + ν (C–N)

Tableau II. 5 : Attribution^{10,11} des raies des spectres IR des microcapsules des synthèses 4, 7, 8 et 16

L'analyse des spectres (Tableau II. 5) pour les synthèses 4, 7, 8 et 16 montre tout d'abord la présence de fonctions isocyanates libres avec la raie caractéristique à 2266 cm⁻¹. Plusieurs pics peuvent être attribués aux carbones aliphatiques de la molécule d'IPDI

(spectre infrarouge en Annexe 4) comme le doublet symétrique à 1387 – 1367 cm⁻¹ qui est spécifique au groupement C(CH₃)₂. Les spectres présentent aussi les différentes bandes du groupement urée en particulier la vibration de valence de sa fonction carbonyle à 1643 cm⁻¹. La synthèse 4, où la phase aqueuse ne comporte pas de comonomère, correspond au cas particulier de la polymérisation interfaciale avec formation in situ du comonomère (Chapitre I, § I. 2. 2. 1). Par chauffage les fonctions isocyanates de l'IPDI sont lentement hydrolysées à l'interface phase aqueuse / IPDI, donnant naissance à des amines primaires qui réagissent alors très rapidement avec les fonctions isocyanates les plus proches pour former des groupements urées. Cette succession de réactions aboutit à la création d'une chaîne polyurée schématisée par la Figure II. 25.



Figure II. 25 : Formule chimique du polyurée issu de réactions successives entre l'IPDI et l'eau

Dans les synthèses 7, 8 et 16, la phase aqueuse contient du PEG1500 qui doit, à priori, réagir avec l'IPDI à l'interface phase aqueuse / IPDI pour créer une membrane polyuréthane. Or, les spectres de ces synthèses ne présentent aucune raie des fonctions distinctives d'un polyuréthane polyéther. En effet, nous ne trouvons ni le pic de la fonction carbonyle vers 1705 cm⁻¹ caractéristique du groupement uréthane, ni le pic vers 1120 cm⁻¹ des ponts éthers (C-O-C) du PEG1500 (spectre infrarouge en Annexe 4). Au vu de leur spectre infrarouge, les microcapsules des synthèses 7, 8, et 16 ont la même membrane polyurée que les microcapsules de la synthèse 4. Il faut noter que malgré une concentration molaire relativement importante du PEG1500, la structure chimique des microcapsules de la synthèse 8 est identique à celle des microcapsules de la synthèse 4. Deux hypothèses pourraient expliquer l'absence de membrane polyuréthane. Premièrement, puisque la quantité molaire de l'eau est évidement très largement supérieure à celle du PEG1500, la réaction IPDI/eau serait prépondérante à la réaction IPDI/PEG1500. Deuxièmement, il est possible que l'oligomère issu de la réaction entre une chaîne de PEG1500 et une ou deux molécules d'IPDI soit encore suffisamment hydrophile pour se disperser dans la phase aqueuse et ne jamais précipiter à la surface des gouttelettes d'IPDI. Par rapport à la synthèse 8, lorsqu'on augmente la concentration de PEG1500, il est impossible de mettre en

émulsion l'IPDI dans la phase aqueuse, qui est alors trop visqueuse. C'est pourquoi les synthèses 17 et 18 comportent des comonomères de plus faible masse molaire que le PEG1500 à savoir, respectivement, le PEG200 et le BD, pour augmenter la concentration molaire en comonomère sans trop modifier la viscosité de la phase aqueuse.



Figure II. 26 : Spectres infrarouges des microcapsules des synthèses 17 et 18

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
3371	ν (N–H)
2956	v (CH ₂) + v (CH ₃)
2266	ν (N=C=O)
1707	ν (C=O) groupement uréthane
1643	ν (C=O) groupement urée
1564	δ (N–H) + ν (C–N)
1462	δ (CH ₂)
1387 + 1367	δ (C(CH ₃) ₂) doublet symétrique
1307	δ (N–H) + ν (C–N)
1240	δ (N–H) + ν (C–N)
1047	ω (CH ₂) pour la synthèse 18

Tableau II. 6 : Attribution^{10,11} des raies des spectres IR des microcapsules des synthèses 17 et 18

La Figure II. 26 représente les spectres infrarouge des synthèses 17 et 18, et le Tableau II. 6 indique l'attribution chimique des principales raies des deux spectres. En plus des pics présents sur les spectres des synthèses précédentes, le spectre de la synthèse 18 possède le pic caractéristique de la fonction carbonyle du groupement uréthane à 1707 cm⁻¹ et un pic à 1047 cm⁻¹ présent aussi dans le spectre infrarouge du BD (Annexe 4) et qui peut être attribué à la vibration de déformation type rotation plane des CH₂. Nous pouvons raisonnablement penser que la membrane des microcapsules de la synthèse 18 se compose de chaînes polyuréthane/urée dont le motif est schématisé à la Figure II.27.



pour la synthèse 17 : $\mathbf{R} = -\mathbf{H}_2\mathbf{C} - \mathbf{C}\mathbf{H}_2 - (\mathbf{O} - \mathbf{C}\mathbf{H}_2 - \mathbf{C}\mathbf{H}_2)_{\approx 4}$ pour la synthèse 18 : $\mathbf{R} = -(\mathbf{C}\mathbf{H}_2)_4$

Figure II. 27 : Formules chimiques supposées de la membrane pour les synthèses 17 et 18

En ce qui concerne la vibration de valence de la fonction carbonyle du groupement uréthane à 1707 cm⁻¹, le spectre de la synthèse 17 ne présente qu'un épaulement sur le pic caractéristique de la fonction carbonyle du groupement urée à 1643 cm⁻¹. De plus, le pic vers 1120 cm⁻¹ des ponts éthers (C–O–C) correspondant au PEG200 est très faible. Le rapport de la surface du pic de la fonction carbonyle du groupement uréthane sur la surface totale des pics de la fonction carbonyle des deux groupements urée et uréthane vaut 0,44 pour la synthèse 17 et 0,61 pour la synthèse 18. Ainsi la membrane des microcapsules de la synthèse 17 comporte une proportion de polyuréthanes plus faible que celle des microcapsules de la synthèse 18. Alors que la concentration en PEG200 dans la synthèse 17 est supérieure à celle en BD dans la synthèse 18, Il semble que le PEG200 soit moins réactif que le BD pour former la membrane polyuréthane. La formation de la membrane polyuréthane dépend apparemment moins de la concentration du comonomère que du type de comonomère utilisé. L'oligomère issu de la réaction entre le BD et deux molécules d'IPDI ne possède aucune fonction à caractère hydrophile, il est par conséquent très peu soluble dans la phase aqueuse et précipite facilement à la surface des gouttelettes d'IPDI. En revanche, l'oligomère issu de la réaction entre un polyéther glycol et deux molécules d'IPDI comporte plusieurs ponts éthers reconnus pour leur caractère hydrophile qui permettent à priori de solubiliser l'oligomère dans la phase aqueuse. Dans ce cas, la formation de la membrane polyuréthane est défavorisée au profit de la formation de la membrane polyurée issue des réactions entre l'IPDI et l'eau.

Par ailleurs, nous avons pu remarquer dans le cas de la synthèse 18, que les microcapsules se solidifiaient beaucoup plus rapidement que dans le cas des autres synthèses. Nous en avons déduit qu'avec le BD, le temps de réaction pouvait être réduit, permettant ainsi de diminuer les risques de consommation totale des fonctions isocyanates.

La littérature présentée dans le chapitre I nous indique que la membrane PU des microcapsules est d'autant plus fragile et perméable que les chaînes du PU sont moins souples c'est-à-dire que le polyol utilisé pour sa synthèse possède une faible masse molaire. A fortiori, les chaînes polyurées issues seulement de la réaction entre un polyisocyanate et l'eau sont plus rigides que les chaînes polyuréthanes issues de la réaction entre le même polyisocyanate et un polyol même de faible masse molaire. Ainsi la membrane composée uniquement de chaînes polyurées est un peu plus cassante et un peu plus perméable que la membrane qui comporte en plus des chaînes polyuréthanes. La fragilité importante des microcapsules des synthèses 4, 7, 8 et 16 par rapport aux microcapsules des synthèses 17 et surtout 18 s'explique donc par la différence de structure chimique entre les membranes des microcapsules des premières synthèses constituées uniquement de chaînes polyurées rigides et celles des microcapsules des secondes qui comportent aussi des chaînes polyurées polyurées rigides et celles des microcapsules des secondes qui comportent aussi des chaînes polyurées rigides et celles des microcapsules des secondes qui comportent aussi des chaînes polyurées rigides et celles des microcapsules des secondes qui comportent aussi des chaînes polyurées rigides et celles des microcapsules des secondes qui comportent aussi des chaînes polyurées rigides et celles des microcapsules des secondes qui comportent aussi des chaînes polyurées rigides et celles des microcapsules des secondes qui comportent aussi des chaînes polyurées rigides et celles des microcapsules des secondes qui comportent aussi des chaînes polyurées rigides et celles des microcapsules des secondes qui comportent aussi des chaînes polyurées rigides et celles des microcapsules des secondes qui comportent aussi des chaînes polyurées polyurées polyurées polyurées polyurées rigides et celles des microcapsules des secondes qui comportent aussi des chaînes polyurées polyurées polyuré

II. 3 - Conclusion

Suite à plusieurs dizaines de synthèses (les principales ont été décrites), nous avons pu déterminer les conditions opératoires optimales qui permettent de donner aux microcapsules un certain nombre de caractéristiques souhaitées. La présence dans la phase aqueuse de 5 % de gomme arabique comme colloïde protecteur et de 0,25 % de dodécyle sulfate de sodium comme tensioactif assure la stabilité de l'émulsion de l'IPDI. L'utilisation de la grille comme mobile d'agitation avec une vitesse de rotation de 200 tours/min appliquée pendant 10 min permet d'obtenir une proportion largement majoritaire de microcapsules avec un diamètre supérieur à 40 µm et très peu de microcapsules avec un diamètre inférieur à 20 µm. 1 % (relatif au nombre de mole d'IPDI) de catalyseur DBDL est la quantité nécessaire et suffisante pour former rapidement la membrane des microcapsules. L'emploi du BD comme comonomère (ou de tout autre polyol soluble dans l'eau ne possédant pas d'autre fonction hydrophile (exemple : fonction éther) que les fonctions alcools) est le seul moyen d'obtenir une membrane partiellement polyuréthane et d'éviter ainsi la formation d'une membrane entièrement polyurée issue uniquement de la réaction

entre l'IPDI et l'eau. Par rapport à une membrane polyuréthane/urée, cette membrane exclusivement polyurée possède les inconvénients d'une part de se former lentement ce qui favorise la consommation totale des fonctions isocyanates et d'autre part d'être beaucoup trop fragile. Dans le cas des synthèses avec un polyéther ou sans comonomère, le temps de réaction ne peut pas être inférieur à 180 min avec une température de 50°C. Le taux massique de fonctions isocyanates encapsulées que nous avons mesuré pour ces synthèses ne dépasse jamais 5 %. La formation rapide de la membrane avec le BD a permis de réduire le temps de synthèse à 50 min et cela avec une température réactionnelle de 30°C. Avec ces conditions de synthèse, les microcapsules obtenues ont un taux massique de fonctions isocyanates encapsulées supérieur à 10 %, soit un rendement d'encapsulation d'IPDI (selon la définition donnée au paragraphe I. 2. 2. 3) supérieur à 37 %.

III - <u>Influence de la structure chimique de la membrane sur les</u> propriétés des microcapsules

III. 1 - Présentation des paramètres de synthèse

Nous avons voulu évaluer d'autres polyols qui comme le BD ne possèdent pas d'autre fonction hydrophile, autres que les fonctions alcools, et qui permettent donc à priori d'obtenir des microcapsules avec une membrane en partie polyuréthane. Nous avons sélectionné l'hexane-1,6-diol (HD) dont la masse molaire est un peu plus élevée que celle du BD. Il faut noter que l'octane-1,8-diol et les diols aliphatiques de masse molaire supérieure ne sont plus suffisamment solubles dans l'eau. Nous avons utilisé un triol, le triméthylolpropane (TMP), afin d'obtenir une membrane fortement réticulée. Pour chaque polyol, nous avons réalisé deux synthèses en changeant la masse de polyol solubilisé dans la phase aqueuse. Les paramètres des différentes synthèses ont été répertoriés dans le Tableau II. 7.

Synthèse N°	19	20	21	22	23	24
Comonomère	BD	HD	TMP	BD	HD	TMP
Masse de comonomère (g)	15	15	15	30	30	30
R _r	3,7	2,8	3,7	7,4	5,6	7,5
R _p	0,129	0,129	0,129	0,108	0,108	0,108
[comonomère] (mol/L)	2,56	1,96	1,72	5,13	3,91	3,44

Tableau II. 7 : Synthèses relatives à la modification de la structure chimique des membranes des microcapsules par la variation de la masse molaire et de la fonctionnalité du polyol utilisé

Pour l'ensemble des synthèses présentées dans le Tableau II. 7, les autres conditions opératoires sont les suivantes. La phase organique est constituée de 10 g d'IPDI avec $%_{DBDL (mol)}$ égal à 1. Sans le polyol, la masse de phase aqueuse est 65 g avec $%_{GA}$ et $%_{SDS}$ respectivement égaux à 5 et 0,25. Le mobile d'agitation utilisé est la grille. L'émulsion est réalisée avec une vitesse d'agitation de 200 tours/min pendant 10 min. Une fois le temps de mise en émulsion écoulé, la vitesse d'agitation est diminuée à 150 tours/min. La réaction s'effectue alors à 30 °C pendant 50 min.

Nous pouvons signaler que, pour chaque synthèse, la masse de microcapsules produites est très élevée puisque nous obtenons au moins 9 g de microcapsules, soit 90 % de la masse d'IPDI utilisé dans chaque synthèse.

III. 2 - Caractérisation physicochimique des microcapsules synthétisées

III. 2. 1 - Caractérisation physique des microcapsules

Concernant la forme extérieure des microcapsules, l'observation au microscope indique que les microcapsules des différentes synthèses sont semblables les unes des autres. Pour toutes les synthèses, les microcapsules sont sphériques et possèdent une membrane lisse. Cela est illustré par la Figure II. 28 qui est une image des microcapsules de la synthèse 22.



Figure II.28 : Image au microscope des microcapsules de la synthèse 22

Le diamètre moyen des microcapsules n'a pas pu être déterminé au granulomètre, car malgré la présence de tensioactif, la taille importante des microcapsules rend très instable leur dispersion dans l'eau et provoque l'obstruction du granulomètre. Pour autant, nous avons pu remarquer de manière qualitative qu'il n'y avait pas de microcapsule avec un diamètre inférieur à 20 μ m et qu'une majorité des microcapsules avaient un diamètre supérieur à 40 μ m.



Figure II. 29 : Coupe de microcapsules de la synthèse 22 grossissement × 20 (a) et détail de la membrane grossissement × 64 (b)

Des coupes de microcapsules de la synthèse 22 ont été réalisées et observées au microscope. Nous pouvons apercevoir sur la Figure II. 29 la membrane des microcapsules qui possède une épaisseur comprise entre 3 et 4 µm. Cependant les microcapsules n'ont pas tout à fait une structure cœur couronne, mais plutôt une structure matricielle avec une couronne. En effet l'intérieur de nos microcapsules n'est pas creux, il est constitué d'une matrice très poreuse. Lors de la synthèse des microcapsules, même si une membrane primaire se forme rapidement, nous pouvons supposer que cette dernière n'est pas immédiatement imperméable (cf. Chapitre I, § III. 1). Du polyol et certainement de l'eau diffusent à travers la membrane primaire et réagissent avec l'IPDI pour former au cours de la synthèse une matrice polyuréthane/urée très poreuse contenant des poches de fonctions isocyanates libres.

III. 2. 2 - Caractérisation chimique des microcapsules

III.2.2.1 - Spectroscopie CP/DD MAS RMN ¹³C

Les microcapsules de chaque synthèse ont été analysées par spectroscopie CP/DD MAS RMN ¹³C. Dans le cas des synthèses où seule la quantité du même polyol est modifiée (synthèses 19 par rapport à 22, 20 par rapport à 23 et 21 par rapport à 24), aucune différence n'est observée entre les spectres des microcapsules. La Figure II. 30 présente les spectres des microcapsules des synthèses 22, 23 et 24, les principaux déplacements chimiques sont attribués dans le Tableau II. 8. Les trois spectres présentent pratiquement les mêmes bandes. On trouve ainsi à 157 ppm la bande caractéristique du carbone de la fonction carbonyle des groupements urée et uréthane (non différenciable en CP/DD MAS RMN ¹³C), à 123 ppm la bande du carbone de la fonction isocyanate. Entre 65 et 50 ppm, nous pouvons distinguer plus ou moins facilement les bandes caractéristiques des carbones sp3 déblindés soit par un atome d'oxygène (65 ppm) soit par un atome d'azote. Les

carbones sp3 déblindés par l'oxygène correspondent à ceux présents dans le groupe uréthane. Les carbones sp3 déblindés par l'azote correspondent soit à ceux présents dans le groupe urée soit à ceux liés à une fonction isocyanate. Entre 50 et 20 ppm, nous trouvons les bandes caractéristiques des autres carbones non liés à un hétéroatome : CH₃, CH₂, CH et C quaternaire de l'isophorone et CH₂ des polyols. Le spectre des microcapsules de la synthèse 24 montre en plus une bande à 8 ppm qui peut être attribuée au CH₃ du TMP qui est totalement non déblindé.



Figure II. 30 : Spectres CP/DD-MAS RMN ¹³C des microcapsules des synthèses 22 (BD), 23 (HD) et 24 (TMP)

δ (ppm)	Attribution
157	C=O des groupements uréthane et urée
123	N=C=O
65	C sp3 lié à un O (de l'uréthane)
60 - 50	C sp3 lié à un N (de l'urée ou de l'uréthane ou de l'isocyanate)
50 – 45	CH ₂ du cycle aliphatique de l'isophorone
37 et 32	les 2 C quaternaires du cycle aliphatique de l'isophorone
28 – 24	CH_3 de l'isophorone + CH_2 du BD et de l'HD selon la synthèse
8	CH ₃ du TMP

Tableau II. 8 : Attribution^{10,12} des déplacements chimiques des spectres CP/DD MAS RMN ¹³C des microcapsules des synthèse 22, 23, 24

III.2.2.2 - Spectroscopie Infra Rouge

Les spectres des microcapsules issues de l'ensemble des synthèses (Figures II. 31) présentent les mêmes raies (Tableau II. 9) que le spectre des microcapsules de la synthèse 18. Le triméthylol propane et l'hexanediol n'ont pas vraiment en infrarouge de raies distinctives par rapport au butanediol. Seule la surface des pics diffère entre les spectres. La formation de polyuréthane/urée se fait au détriment de la quantité d'isocyanate ; l'augmentation du rapport de la surface d'un pic d'une fonction commune aux groupements uréthane/urée (exemple δ (N–H) + v (C–N) à 1562 cm⁻¹) sur la surface du pic de l'isocyanate indique une diminution de la quantité de fonctions isocyanates encapsulées. D'une manière qualitative, nous pouvons classer les synthèses dans l'ordre de quantité croissante de fonctions isocyanates encapsulées à savoir 23, 20-19, 22, 24 et 21. La détermination du taux massique de fonctions isocyanates encapsulées par dosage chimique confirmera cette analyse.



Figure II. 31 : Spectres infrarouges des microcapsules des synthèses 19 à 24

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
3346	ν (N–H)
2956	v (CH ₂) + v (CH ₃)
2266	v (N=C=O)
1707	v (C=O) groupement uréthane
1639	v (C=O) groupement urée
1562	δ (N–H) + ν (C–N)
1462	δ (CH ₂)
1387 + 1367	δ (C(CH ₃) ₂) doublet symétrique
1307	δ (N–H) + ν (C–N)
1240	δ (N–H) + ν (C–N)
1041	ω (CH ₂) pour la synthèse 18

Tableau II. 9 : Attribution^{10,11} des raies des spectres IR des microcapsules des synthèses 19 à 24



Figure II. 32 : Estimation selon l'analyse infrarouge de la proportion de groupements uréthanes présents dans les membranes des microcapsules de chaque synthèse.

Le rapport de la surface du pic de la fonction carbonyle du groupement uréthane sur la surface totale des pics de la fonction carbonyle des deux groupements urée et uréthane donne une estimation du pourcentage de groupements uréthanes sur l'ensemble des groupements uréthanes et urées présents dans les membranes des microcapsules de chaque synthèse. Ces pourcentages sont présentés sur l'histogramme de la Figure II. 32. Même si les différences entre les pourcentages (précision ± 0,5 %) ne sont pas très élevées, nous pouvons discerner deux tendances. Premièrement, l'augmentation, aussi bien de la quantité de l'HD (synthèses 20 et 23) que de celle du TMP (synthèses 21 et 24), engendre une augmentation de la proportion de groupements uréthanes. L'augmentation de la concentration de polyol dans la phase aqueuse favorise la réaction du polyol avec l'IPDI au détriment de celle de l'eau avec l'IPDI. En revanche l'augmentation de la quantité de BD (synthèse 19 et 22) fait curieusement diminuer légèrement la proportion de groupements uréthanes. Deuxièmement, lorsqu'on passe de la synthèse avec le BD à celle avec l'HD puis à celle avec le TMP, la proportion de groupements uréthanes ne cesse d'augmenter alors que la concentration d'un polyol à l'autre diminue. Deux facteurs peuvent expliquer cette évolution. Premièrement l'HD et le TMP sont moins solubles dans l'eau que le BD. Nous pouvons donc supposer que l'HD et le TMP iront réagir plus facilement à la surface des gouttelettes d'IPDI que le BD. Par conséquent, la réaction de l'eau sur l'IPDI prend une place plus importante dans la formation de la membrane dans les synthèses avec le BD que dans les synthèses avec l'HD ou le TMP. On peut supposer aussi que l'oligomère issu de la réaction entre l'HD et deux molécules d'IPDI est un peu plus hydrophobe que celui issu de la réaction entre le BD et deux molécules d'IPDI ; par conséquent le premier précipitera un peu plus rapidement que le second à la surface des gouttelettes d'IPDI. Les réactions entre l'eau et l'IPDI sont donc à priori plus rapidement gênées dans le cas des synthèses avec l'HD que dans le cas des synthèses avec le BD. Ce raisonnement est encore plus plausible pour le passage de l'HD au TMP puisque l'oligomère issu de la réaction entre le TMP et trois molécules d'IPDI est encore plus hydrophobe (et aussi de masse molaire plus forte) que celui issu de la réaction entre l'HD et deux molécules d'IPDI.

III. 3 - <u>Etudes du taux de fonctions isocyanates encapsulées et de la</u> <u>perméabilité des membranes</u>

L'histogramme de la Figure II. 33 présente pour chaque synthèse le taux massique de fonctions isocyanates encapsulées et le taux massique de fonctions isocyanates restant encapsulées après le test de solubilité (séjour des microcapsules dans l'eau pendant 24 heures).



Figure II. 33 : Taux massique de fonctions isocyanates encapsulées pour chaque synthèse avant et après test de perméabilité

III.3.1.1 - Analyse des taux de fonctions isocyanates encapsulées pour chaque synthèse

Le taux de fonctions isocyanates encapsulées dépend, d'une part, de la capacité du polyol (plus ou moins hydrophile) à venir réagir à l'interface des gouttelettes d'IPDI hydrophobe, et d'autre part, de la capacité des oligomères issus de la polymérisation interfaciale à former rapidement une couronne solide imperméable à l'eau et au polyol, de manière à conserver le maximum d'IPDI. La réaction de polymérisation entre le TMP et l'IPDI engendre un polyuréthane fortement réticulé (structure tridimensionnelle) qui permet certainement la formation rapide d'une couronne solide et imperméable au moins vis-à-vis du TMP. C'est pourquoi les synthèses réalisées avec le TMP donnent les microcapsules avec le taux massique de fonctions isocyanates le plus élevé par rapport aux microcapsules des synthèses avec le BD et l'HD. Le polyuréthane linéaire qui se forme avec un diol (BD ou HD) n'a pas la même disposition à produire une couronne qu'un polyuréthane réticulé. D'autre part, le taux de fonctions isocyanates encapsulées est plus faible dans les synthèses avec l'HD que dans celles avec le BD. Les réactions entre l'eau et un diisocyanate aboutissent souvent à des chaînes polyurées réticulées¹. La réticulation est provoquée par la formation de biuret (groupe difficile à distinguer de l'urée et de l'uréthane en infrarouge comme en CP/DD MAS RMN ¹³C) issu de l'addition (Annexe 1) d'une fonction isocyanate présent au bout d'une chaîne polyurée sur un des hydrogènes d'un groupe urée d'une autre chaîne polyurée. Or, nous avons vu précédemment que la membrane des microcapsules réalisées dans les synthèses avec l'HD comportait une proportion moins grande de polyurées que la membrane des microcapsules réalisées dans les synthèses avec le BD. Par conséquent, dans le cas des synthèses avec le BD, les chaînes polyuréthanes sont accompagnées par un peu plus de chaînes polyurées réticulées que dans le cas des synthèses avec l'HD, ce qui permet d'aboutir un peu plus rapidement à une couronne solide imperméable à l'eau et au polyol. De plus, on peut remarquer que le BD est le seul polyol dont l'augmentation de sa quantité dans la phase aqueuse entraîne une augmentation du taux de fonctions isocyanates encapsulées. Or, nous avons observé que l'augmentation de la quantité de BD dans la phase aqueuse entraîne une légère augmentation de la proportion de polyurées dans la membrane des microcapsules alors que l'augmentation de la quantité d'HD ou de TMP diminue la proportion de polyurées.

Selon la définition donnée au paragraphe I. 2. 2. 3 de ce chapitre, les rendements d'encapsulation d'IPDI des synthèses 19, 20, 21, 22, 23 et 24 sont respectivement 54 %, 51 %, 73 %, 56 %, 39 % et 63 %.

III.3.1.2 - Analyse de la perméabilité des membranes des microcapsules de chaque synthèse

Au niveau de l'observation au microscope, les microcapsules ne présentent pas de différence entre elles, selon qu'elles sont prélevées avant et après le test de perméabilité. En ce qui concerne l'analyse infrarouge, le spectre des microcapsules après le test montre une augmentation (plus ou moins importante selon la synthèse dont sont issues les microcapsules) de la surface du pic caractéristique de la fonction carbonyle du groupement urée. Par conséquent selon la synthèse, les membranes des microcapsules sont plus ou moins perméables à l'eau puisque l'augmentation de la quantité d'urée est due aux réactions entre l'eau et les fonctions isocyanates encapsulées.

Aux regards des taux de fonctions isocyanates des microcapsules ayant subi le test de perméabilité, nous trouvons dans l'ordre de perméabilité croissante :

- n°1 : La membrane avec le BD, qui limite la perte massique de fonctions isocyanates à 9 % et 6 %, respectivement pour les microcapsules des synthèses 19 et 22.
- n°2: La membrane avec l'HD, qui donne une perte massique de fonctions isocyanates de 14 % et 16 %, respectivement pour les microcapsules des synthèses 20 et 23.
- **n°3 :** La membrane avec le TMP, qui aboutit à 36 % et 41 % de perte massique de fonctions isocyanates, respectivement pour les microcapsules des synthèses 21 et 24.

Selon la littérature présentée dans la chapitre I, la réticulation de la membrane permet d'améliorer l'imperméabilité de la membrane. Mais ce n'est pas le seul facteur déterminant. Par exemple, plus la vitesse de précipitation des chaînes d'oligomères à l'origine de la couronne des microcapsules est grande, plus la membrane finale est hétérogène, poreuse (à l'échelle submicronique), et par conséquent perméable. La vitesse de précipitation des oligomères est le seul facteur qui peut expliquer l'importante perméabilité de la membrane synthétisée avec le TMP. Pour les raisons énoncées précédemment, nous avons déjà présumé que les oligomères issus de la réaction entre le TMP et l'IPDI sont les plus rapides à précipiter par rapport aux autres oligomères linéaires formés à partir du BD (ou de l'HD) et de l'IPDI. De même, la perméabilité des membranes avec l'HD plus grande que celle des membranes avec le BD peut être due à la vitesse de précipitation légèrement plus grande des oligomères HD-IPDI par rapport à celle des oligomères BD-IPDI. La membrane avec le BD est plus imperméable que celle avec l'HD, aussi parce que les membranes avec le BD sont un peu plus réticulées (proportion plus importante de chaînes polyurées réticulées) que celles avec l'HD. Par ailleurs, l'augmentation de la quantité de TMP ou d'HD dans la phase aqueuse diminue la proportion de polyurées dans les membranes et génère des membranes plus perméables (augmentation du pourcentage de perte massique de fonctions isocyanates). Inversement, l'augmentation de la quantité de BD dans la phase aqueuse augmente légèrement la proportion de polyurées dans les membranes et génère des membranes un peu moins perméables (diminution du pourcentage de perte massique de fonctions isocyanates).



III. 4 - Etude des caractéristiques thermiques des microcapsules

Nous présentons les résultats obtenus avec les microcapsules de la synthèse 22.

Figure II. 34 : Thermogramme des microcapsules de la synthèse 22

Puisque aucun phénomène thermique n'apparaît entre -45 et 0 °C et entre 150 et 200 °C, nous avons limité la représentation du thermogramme des microcapsules de la synthèse 22 entre 0 et 150 °C (Figure II. 34). La courbe du flux de chaleur "totale" présente un pic endothermique à 67 °C suivi immédiatement d'un pic exothermique à 79 °C. La composante réversible du flux de chaleur indique que les microcapsules ont une transition vitreuse vers 67 °C (détermination par la méthode du « point d'inflexion »). La composante non-réversible du flux de chaleur conserve le pic endothermique suivi du pic exothermique. Nous avons renouvelé l'expérience mais cette fois ci en la stoppant à 100 °C. Nous avons recueilli les microcapsules contenues dans le creuset puis nous les avons analysées en infrarouge. Le spectre des microcapsules recueillies après le traitement thermique montre une diminution de la surface du pic de la fonction isocyanate et une augmentation de la surface du pic caractéristique de la fonction carbonyle du groupement urée. La Figure II. 35 montre que les microcapsules perdent presque 2 % de leur masse entre 40 et 150 °C avec une vitesse de chauffe identique à celle du passage en DSC. La perte de masse la plus rapide s'effectue à 67 °C (selon la dérivée de la masse résiduelle par rapport à la température) ce qui correspond au pic endothermique en DSC.





L'ensemble de ces résultats nous amène à supposer qu'une certaine quantité d'eau reste emprisonnée dans les microcapsules. Lorsque les microcapsules sont chauffées, cette eau s'évapore à partir de 55 °C (pic endothermique en DSC et perte de masse en ATG). Dès sa libération, une partie de cette eau réagit avec les fonctions isocyanates encapsulées pour former des groupements du type urée (confirmation en infrarouge); cette réaction est reconnue pour être exothermique (pic exothermique en DSC). Finalement, il faut noter l'absence totale de pic de fusion pour les microcapsules. La présence de phase cristalline dans les microcapsules est improbable, à cause d'une part, de la réticulation de la membrane par l'eau (formation de biurets), et d'autre part, de l'utilisation de l'IPDI comme diisocyanate. Concernant la dernière raison, l'asymétrie de la molécule d'IPDI couplée à l'existence de ces formes isomères cis et trans avec en plus l'éventuelle possibilité pour les groupes isocyanates d'occuper les positions axiale ou équatoriale rendent quasiment impossible une quelconque organisation des chaînes PU issues de l'IPDI et d'un diol de faible masse molaire (< 200 g/mol)¹. Seuls les diisocyanates strictement symétriques et sans la présence d'isomère (de position avec les NCO ou de configuration) permettent d'aboutir à des chaînes PU cristallisées comme c'est le cas du méthylène diphényl 4,4' diisocyanate pur avec le BD¹³. Par ailleurs, dans une étude¹ où des PU sont réalisés à partir d'un mélange IPDI, BD et poly(oxytétraméthylène) glycol, la transition vitreuse de la phase rigide formée par les séquences IPDI-BD a bien été observées entre 55 °C et 65 °C ce qui confirme notre résultat.

Nous avons aussi effectué l'analyse en DSC modulée des microcapsules qui ont déjà subi le traitement thermique (en DSC) jusqu'à 100 °C. Le thermogramme de cette

expérience est représenté par la Figure II. 36. Aucun phénomène endothermique, ni exothermique n'apparaissent entre -45 et 200 °C. Nous observons uniquement la transition vitreuse de la membrane PU des microcapsules. Nous pouvons remarquer cependant que par rapport au premier passage en DSC des microcapsules, la température de transition vitreuse des microcapsules a légèrement augmenté (84 °C au lieu de 67 °C). L'augmentation de la réticulation d'un polymère est un des facteurs possibles de l'augmentation de la température de transition vitreuse du polymère. Or dans le spectre infrarouge des microcapsules recueillies après la montée en température jusqu'à 100 °C, la quantité de polyurées (et sans doute de biurets) augmente ce qui conduit à l'augmentation du nombre de nœuds de réticulation dans les microcapsules.



Figure II. 36 : Thermogramme des microcapsules de la synthèse 22, ayant subi au préalable un traitement thermique jusqu'à 100 °C

III. 5 - Conclusion

Au travers des synthèses réalisées avec les différents polyols qui ne possèdent pas d'autre fonction hydrophile que les fonctions alcools, nous avons pu montrer que le polyol et sa quantité solubilisée dans la phase aqueuse avaient une grande influence sur la structure chimique de la membrane formée, sur la quantité de fonctions isocyanates encapsulées et sur la perméabilité des membranes vis-à-vis de l'eau. L'utilisation d'un triol permet lors de la synthèse des microcapsules d'obtenir très rapidement une membrane solide qui conserve efficacement une quantité élevée de fonctions isocyanates. Mais cette membrane se forme à priori trop rapidement ce qui la rend très poreuse et perméable. D'autre part, entre les deux

diol, BD et HD, l'HD est le moins soluble dans l'eau et il va donc réagir plus vite avec l'IPDI que le BD. Cette différence à venir rapidement réagir avec l'IPDI a plusieurs conséquences. Les réactions IPDI – eau sont moins favorisées face à la réaction IPDI – HD, que face à la réaction IPDI – BD. Les réactions IPDI – eau aboutissent à des chaînes polyurées réticulées. Ces chaînes polyurées réticulées (structure tridimensionnelle) aident les chaînes polyuréthanes linéaires à former la couronne qui va empêcher la consommation excessive d'IPDI par le diol et l'eau. Dans le cas des synthèses avec l'HD, peu de chaînes polyurées sont formées, plus de fonctions isocyanates sont ainsi consommées avant qu'une barrière efficace ne soit effectivement formée. La membrane finalement synthétisée est peu réticulée et donc perméable. Excepté pour le BD, l'augmentation de la guantité de polyol s'oppose un peu plus encore aux réactions IPDI - eau. Les microcapsules qui découlent de ces synthèses réalisées avec une quantité plus importante d'HD ou de TMP possèdent des membranes encore plus perméables. Les synthèses avec le BD en particulier celle où la quantité de BD solubilisée est la plus forte aboutissent à des microcapsules qui ont non seulement une quantité non négligeable de fonctions isocyanates encapsulées mais aussi une membrane très peu perméable.

Par ailleurs les coupes de ces microcapsules dévoilent leur structure physique à savoir une matrice polymère très poreuse entourée d'une couronne dense et donc imperméable. Ces microparticules ont en définitive une structure intermédiaire entre celle d'une microsphère et celle d'une microcapsule; l'intérieur semble ne pas contenir ou contenir peu d'IPDI liquide. L'analyse en DSC de ces microcapsules montre qu'il n'y a aucune fusion de la microcapsule qui est donc complètement amorphe avec d'ailleurs une membrane en partie réticulée. Les microcapsules présente uniquement une transition vitreuse vers 66 °C c'est à dire le passage d'un état dur à un état caoutchoutique.

IV - Conclusion

La mise en place de la microencapsulation par polymérisation interfaciale d'un polyisocyanate liquide a nécessité de faire plusieurs choix. Tout d'abord pour la phase continue, l'eau malgré sa réactivité vis-à-vis des polyisocyanates, reste le seul solvant qui solubilise les monomères formant la membrane PU avec un polyisocyanate et qui permet l'émulsion des polyisocyanates. Ensuite, l'isophorone diisocyanate IPDI est le polyisocyanate liquide le plus facile à émulsionner dans l'eau. La littérature nous a guidé pour établir le reste du protocole expérimental. Par ailleurs, nous avons étudié les paramètres de synthèse qui influencent les caractéristiques de nos microcapsules, en particulier les caractéristiques nécessaires à leur application finale : un diamètre supérieur à 50 µm, une membrane
thermofusible, imperméable et solide, et une quantité élevée de diisocyanate liquide encapsulé.

Suite à l'étude sur les paramètres physicochimiques de l'émulsion, nous sommes parvenus à maîtriser la taille et la distribution en taille des microcapsules. L'utilisation d'un polyol de forte masse molaire soluble dans l'eau, soit classiquement un poly(oxyéthylène) glycol, devait nous permettre d'aboutir à une membrane PU avec les propriétés souhaitées. Il s'est avéré qu'avec ou sans poly(oxyéthylène) glycol (même en forte concentration), on obtenait toujours la même membrane polyurée, issue exclusivement de la réaction entre l'eau et l'IPDI. Les microcapsules sont alors trop fragiles et ne comportent qu'une faible quantité de fonctions isocyanates encapsulées. Seuls les polyols sans fonction éther et de faible masse molaire (soluble dans l'eau) permettent d'aboutir à des microcapsules qui ont une membrane polyuréthane suffisamment solide et imperméable et qui contiennent une quantité notable de fonctions isocyanates encapsulées. Dans cette catégorie de polyol, le butan-1,4-diol a donné le meilleur résultat avec un rendement d'encapsulation de 56 % et la membrane la plus imperméable (membrane polyuréthane-polyurée réticulée par l'eau). L'ensemble des expériences nous incite à penser que le facteur déterminant pour l'obtention d'une membrane imperméable et d'une quantité élevée de fonctions isocyanates encapsulées, est l'aptitude du polyol à former avec l'IPDI des oligomères PU qui précipitent à l'interface des gouttelettes mais pas trop rapidement pour éviter de former une membrane poreuse ou pas assez réticulée par l'eau.

En revanche, il semble difficile d'encapsuler l'IPDI sous sa forme liquide car on ne peut pas former instantanément une membrane à la fois totalement imperméable et vraiment solide. Nous avons à priori encapsulé non pas de l'IPDI liquide mais plutôt des télomères PU (oligomères avec un nombre très faible de motifs de répétition) avec en bout de chaînes des fonctions isocyanates libres. De plus la membrane imperméable qui protège ces télomères et les télomères eux-mêmes ne présentent pas de point de fusion. Cela est principalement dû au fait que la réaction de l'eau avec l'IPDI est inévitable (réticulation de la membrane) et que la structure chimique de la molécule d'IPDI empêche l'organisation des télomères PU. Le caractère amorphe des microcapsules et la quantité faible voir inexistante d'IPDI liquide encapsulé rendent à priori plus difficile la formation d'un enduit PU à partir du mélange microcapsule – polyol. En effet pour faire réagir les fonctions isocyanates encapsulées avec les fonctions hydroxyles du polyol, le chauffage du mélange ne sera pas à priori suffisant, une action mécanique supplémentaire est souhaitable. La réactivité du mélange microcapsules-polyol sera étudiée dans le chapitre IV.

BIBLIOGRAPHIE

- ^{1.} Rochery M, "Elaboration et caractérisation de polyuréthanes destinés au contre-collage et à l'enduction textiles", Thèse de doctorat, Université de Lille I, 1999.
- ^{2.} Cunliffe AV, Davis A, Farey M, Wright J, *Polymer*, 1985;**26**:301.
- ^{3.} Hatada K, Ute K, Oka K, Pappas SP, *Journal of Polymer Science. Part A. Polymer Chemistry*, 1990;**28**:3019.
- ^{4.} Andrew ER, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 1971;8:1.
- ^{5.} Hartman SR, Hahn EL, *Physical Review*, 1962;**128**:2042.
- ^{6.} Pines A, Gibby MG, Waugh JS, *Journal of Chemical Physics*, 1973;**59**:569.
- ^{7.} Keating Y, Van Hemelrijck A, Van Mele B, *Journal of Thermal Analysis*, 1997;**49(1)**:443.
- ^{8.} De Meuter P, Amelrijckx J, Rahier H, Van Mele B, *Journal of Polymer Science. Part B. Polymer Physics*, 1999;**37(20)**:2881.
- ^{9.} Poncelet de Smet B, Poncelet D, Neufeld RJ, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1990;**68**:443.
- ^{10.} Pretsch E, *Tables Spectral Data for Structure Determination of Organics Compounds*, Springer Verlag 2nd Ed., Berlin, 1989.
- ^{11.} Srichatrapimuk V W, Cooper SL, *Journal of Macromolecular Science. Physics*, 1978;**B15(2)**:267.
- ^{12.} Gerard JF, Le Perchec P, Pham QT, *Makromoleculare Chemie*, 1988;**189**:1719.
- ^{13.} Camberlin Y, Pascault JP, Letoffe JM, Claudy P, Journal of Polymer Science. Polymer Chemistry Edition, 1982;20:1445.

CHAPITRE III

SYNTHESE ET CARACTERISATION DE MICROCAPSULES DE PHOSPHATE D'AMMONIUM

SYNTHESE ET CARACTERISATION DE MICROCAPSULES DE PHOSPHATE D'AMMONIUM

Les agents retardateurs de flamme de la famille des phosphates d'ammonium sont reconnus pour former un système intumescent efficace avec les matrices PU¹⁻⁵. Cependant les phosphates d'ammonium présentent généralement une faible compatibilité avec les matrices polymères⁶. Les orthophosphates d'ammonium sont moins coûteux que les polyphosphates d'ammonium, mais ils sont très solubles dans l'eau. De plus au cours du temps, la migration et la solubilisation du phosphate d'ammonium incorporé en masse dans une matrice polymère peuvent avoir lieu. Pour essayer d'améliorer le caractère permanent des systèmes intumescents phosphate d'ammonium/PU en particulier dans le cadre des enduits textiles PU, nous avons cherché à microencapsuler un phosphate d'ammonium pour le rendre insoluble et améliorer sa compatibilité avec les matrices polymères. Pour les raisons déjà invoquées dans le chapitre I, nous avons choisi d'encapsuler le phosphate d'ammonium avec une membrane PU. En adaptant les conditions de synthèse, nous devrions donner aux microcapsules de phosphate d'ammonium des caractéristiques spécifiques.

- Avoir une quantité importante de phosphate d'ammonium encapsulé
- Avoir une enveloppe PU imperméable à l'eau.

 Avoir un diamètre inférieur à 50 μm (voir 10 μm) pour éviter la destruction des microcapsules lors du passage sous la racle d'enduction.

Avoir une enveloppe PU qui, jusqu'à 150 °C (température maximale de polymérisation d'un enduit PU commercial pour textile), ne fond pas et ne se dégrade pas.
Les microcapsules doivent conserver leur propriété intumescente et l'enveloppe PU le rôle de barrière "anti-migration" et "anti-solubilisation" pour le phosphate d'ammonium.

Deux techniques différentes de synthèse ont été expérimentées pour obtenir les microcapsules de phosphate d'ammonium à enveloppe PU. Nous avons commencé par la technique classique de polymérisation interfaciale. Le faible rendement de production de cette technique nous a poussés à mettre en place une deuxième technique originale dans le domaine de la microencapsulation avec une membrane polyuréthane, à mi-chemin entre la technique par polymérisation interfaciale et celle par évaporation de solvant. Dans la suite du rapport, la première et la seconde méthode de microencapsulation seront simplement nommées respectivement "technique par polymérisation interfaciale" et "technique par évaporation de solvant". Nous présenterons dans une première partie les produits, le matériel et le mode opératoire pour les deux méthodes d'encapsulation ainsi que les

différentes techniques employées pour caractériser physiquement et chimiquement les microcapsules obtenues. La deuxième partie sera consacrée à la comparaison des deux techniques de microencapsulation avec les résultats qui découlent de la caractérisation physicochimique des microcapsules. La dernière partie de ce chapitre concerne l'étude du comportement et de la stabilité thermique des deux types de microcapsules en suivant leur dégradation jusqu'aux hautes températures (1000 °C) par analyse thermogravimétrique.

I - Matériaux et techniques expérimentales

I. 1 - Formulation et synthèse

D'une manière générale tous les produits ont été utilisés bruts sans purification supplémentaire et ont été stockés à température ambiante dans un dessiccateur à l'abri de l'humidité. Ils ont tous été caractérisés au minimum par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (Annexe 6).

I. 1. 1 - L'agent retardateur de flamme

Nous avons utilisé le diammonium hydrogénophosphate (DAHP) en tant que retardateur de flamme, provenant du fournisseur Aldrich (pureté > 99 %). Les sels de phosphate d'ammonium⁷ sont souvent utilisés dans les formulations de système intumescent. La concentration de saturation du DAHP dans l'eau est 665 g/L.



Figure III. 1 : Formule chimique du diammonium hydrogénophosphate

I. 1. 2 - Technique par polymérisation interfaciale

I.1.2.1 - Principe de la synthèse

La méthode classique de microencapsulation par polymérisation interfaciale d'un produit soluble dans l'eau, comme le DAHP, demande la réalisation d'une émulsion E/H (eau dans huile) où chaque phase contient un des deux monomères du polymère de la membrane. Comme nous souhaitons une enveloppe PU, la phase aqueuse doit contenir outre le DAHP, un polyol et la phase organique un polyisocyanate (Figure III. 2). Dans des conditions similaires à la notre, Frère et al⁸ aboutissent à des microcapsules (système cœur couronne) à membrane PU.



Figure III. 2 : Schéma de principe de la microencapsulation du DAHP par polymérisation interfaciale

I.1.2.2 - Les produits de synthèse

Le solvant de la phase organique continue est le toluène (fournisseur : Verbièse, pureté 99%) asséché par tamis moléculaire (Aldrich, tamis moléculaire 4Å). Le toluène est un solvant classique des phases organiques qui a plusieurs avantages. Il n'est pas toxique. Il possède une température d'ébullition élevée (110 °C) qui permet d'effectuer la réaction de synthèse à une température importante. Sa densité (0,87) relativement proche de celle de l'eau par rapport à d'autres solvants organiques facilite la mise en place de l'émulsion de la phase aqueuse dans la phase organique. Enfin, le toluène est inerte vis-à-vis des réactifs (polyol, polyisocyanate) et il solubilise parfaitement l'ensemble des polyisocyanates.

Les monomères choisis pour former l'enveloppe PU sont d'une part le poly(oxyéthylène) glycol de masse molaire 400 g/mol (PEG400) (fournisseur : Fluka ; pureté > 97 %) pour le polyol et d'autre part le méthylène diphényl diisocyanate (MDI) modifié (Suprasec 2030, Hüntsman ; information du fournisseur : taux massique de fonctions isocyanates : 38,5 % ; fonctionnalité : 2,3) pour le polyisocyanate. Le Suprasec 2030 est un liquide visqueux composé principalement du mélange de deux isomères méthylène diphényl 2,4' diisocyanate et méthylène diphényl 4,4' diisocyanate.



Figure III. 3 : Formule chimique du PEG400 ($n \approx 10$)



Figure III. 4 : Formule chimique du méthylène diphényl 4,4' diisocyanate et du méthylène diphényl 2,4' diisocyanate

Le choix de ces monomères pour la formation de l'enveloppe PU s'est fait pour les raisons suivantes.

En ce qui concerne le MDI, il a été montré que les polyuréthanes à base de polyisocyanates aromatiques et en particulier de MDI⁹, ont une bonne stabilité thermique. Ceci est intéressant dans notre cas puisque l'enveloppe PU des microcapsules doit pouvoir résister à la température de polymérisation de l'enduit PU textile. Outre le fait que le MDI modifié est plus simple d'emploi que le MDI pur solide, la fonctionnalité du Suprasec 2030 légèrement supérieure à deux permet d'obtenir un PU avec quelques ponts de réticulation qui rendent un peu plus solide et imperméable la membrane qui en résulte. Le caractère amorphe de la membrane (absence de cristallisation et donc de point de fusion) est renforcé par le fait que le Suprasec 2030 est un mélange d'isomères, aussi le changement de position des fonctions isocyanates sur la molécule selon l'isomère du MDI gène l'organisation possible des chaînes de PU les unes par rapport aux autres.

Un polyol de masse molaire plus élevée que celle du PEG400 aurait été souhaitable pour obtenir une membrane PU plus imperméable. Mais nous avons été limités dans le choix du polyol par le phénomène expliqué ci-après. Lorsqu'on ajoute du DAHP dans une eau contenant 0,375 mol/L de PEG400 (150 g/L), à partir d'une concentration supérieure à 1,9 mol/L de DAHP (250 g/L), on observe une démixtion de la phase aqueuse en deux phases non miscibles avec une petite phase supérieure riche en PEG400 et une phase inférieure riche en DAHP. Si on réalise la même expérience avec un PEG de 1500 g/mol, le phénomène de démixtion se produit plus rapidement à partir d'une concentration de 0,45 mol/L en DAHP (60 g/L). Quelques essais nous ont montré que la démixtion de la phase aqueuse rend impossible la microencapsulation du DAHP. Par conséquent, en choisissant le PEG400 comme comonmère de la membrane PU, nous avons fait un compromis entre la volonté d'encapsuler le maximum de DAHP (condition : concentration de DAHP très élevée dans la phase aqueuse) et celle d'obtenir une membrane la plus imperméable possible (condition : polyol de forte masse molaire).

Nous avons utilisé pour catalyser la réaction de polyaddition entre le PEG400 et le MDI, le dibutyle dilaurate d'étain, DBDL, (cf. les caractéristiques au chapitre II, § I.1.1.3).

Le dioléate de poly(oxyéthylène) 400 g/mol (DOPOE) a été utilisé comme tensioactif pour réaliser l'émulsion E/H. Cet agent émulsifiant qui a l'avantage de ne pas posséder de fonctions réactives vis-à-vis des monomères, est composé d'une tête hydrophile (poly(oxyéthylène) 400 g/mol) placée entre deux queues hydrophobes (acide oléique).

$$H_{3}C-(CH_{2})_{7}-CH=CH-(CH_{2})_{7}-C+\left[O-CH_{2}-CH_{2}\right]_{10}-C-(CH_{2})_{7}-CH=CH-(CH_{2})_{7}-CH_{3}$$

Figure III. 5 : Formule chimique du dioléate de poly(oxyéthylène) 400 g/mol

I.1.2.3 - Matériel de synthèse

Le matériel de la microencapsulation du DAHP par polymérisation interfaciale est identique à celui de la microencapsulation de l'IPDI, en tous points : réacteur, mobile d'agitation (type ancre uniquement), moteur d'agitation et bain d'huile thermostaté (cf. chapitre II, § I.1.2).

I.1.2.4 - Mode opératoire

Le mode opératoire a été établi en nous inspirant des différents procédés de microencapsulation par polymérisation interfaciale présents dans la littérature et en particulier de l'étude de Frère et al⁸.

Trois solutions sont préparées séparément. Pour la solution I, 2,5 g de DOPOE sont solubilisés dans 225 mL de toluène. La solution II concerne la phase aqueuse où 3,5 g de PEG400 et 6,67 g de DAHP sont dissous dans 45 mL d'eau. Nous prélevons 38 mL de la solution I pour former la solution III, dans laquelle 1,77 g de Suprasec 2030 et 0,13 g de DBDL sont solubilisés. Le restant de la solution I et la solution II sont placés dans le réacteur. Le réacteur est fermé hermétiquement avec le couvercle comportant les bouchons, le palier d'agitation et l'ancre dont la tige est fixée au moteur. Comme pour la synthèse des microcapsules d'IPDI, les éléments du montage sont alignés et placés les uns par rapport aux autres de telle manière à ce que l'ancre touche pratiquement le fond du réacteur. Le début de la synthèse se déroule à température ambiante. L'agitation est mise en route, réglée à une vitesse de 700 tours/min afin de réaliser l'émulsion E/H. Au bout de 5 min, nous ajoutons la solution III dans le réacteur. La vitesse d'agitation est maintenue à 700 tours/min

pendant 5 min. Puis, la vitesse est diminuée à 300 tours/min. Le réacteur est placé dans un bain d'huile thermostaté à 63 °C pendant 4 heures où la membrane PU des microcapsules s'épaissit. A la fin de la synthèse, nous observons dans le réacteur deux phases : une phase supérieure translucide principalement du toluène et une phase laiteuse contenant les microcapsules en suspension. Le bain réactionnel est filtré (papier filtre avec rétention des particules supérieures à 1 µm). Les microcapsules recueillies sont rincées au toluène pour retirer les traces éventuelles de monomère puis à l'eau pour enlever le DAHP non encapsulé. Elles sont enfin séchées à l'étuve pendant 24 heures à 40°C.

Remarques :

– Comme pour la synthèse des microcapsules d'IPDI, nous avons gardé l'ancre pour les deux étapes de la microencapulation par polymérisation interfaciale (mise en émulsion et croissance de la membrane) en veillant aussi à diminuer la vitesse de l'agitation pour la deuxième étape afin de diminuer les phénomènes de cisaillement qui risquent de briser les microcapsules formées.

 L'expérience a été répétée plus d'une dizaine de fois et les microcapsules synthétisées ont toujours présenté les mêmes caractéristiques (taille, distribution en taille, structure chimique).

I.1.2.5 - Justifications du mode opératoire

Les conditions du mode opératoire exposé ci-dessus ont été optimisées suite aux résultats obtenus avec quelques expériences préliminaires.

Certaines concernant les paramètres de l'émulsion (type de mobile, vitesse, type et quantité de tensioactif) ont permis rapidement d'atteindre les objectifs sur la taille et la distribution en taille des microcapsules.

En ce qui concerne la quantité totale de monomères, nous avons pu observer qu'aucune microcapsule ne se formait si on diminuait la quantité des monomères. Par ailleurs, les microcapsules étaient très agglomérées, collées les unes aux autres, si on utilisait pour la synthèse une masse totale de monomères supérieure à celle du protocole décrit ici. Il faut noter aussi que la quantité molaire de fonctions hydroxyles provenant du PEG400 ($n_{OH} = 1,75.10^{-2}$ mol) est légèrement supérieure à celle de fonctions isocyanates ($n_{NCO} = 1,62.10^{-2}$ mol). Le but est de conserver dans les microcapsules quelques fonctions hydroxyles pour améliorer l'efficacité du système intumescent. En effet l'efficacité de la source de carbone dans un système intumescent dépend en partie du nombre de sites hydroxyles réactifs¹⁰. La source acide une fois libérée doit pouvoir déshydrater rapidement la source de carbone pour former le bouclier carboné.

Nous avons pris la masse de DAHP la plus grande possible en l'ajustant par rapport à la concentration du PEG400 dans l'eau pour éviter la démixtion de la phase aqueuse. Afin de maximiser la quantité de microcapsules produites par synthèse, nous avons aussi pris le plus grand volume possible de phase aqueuse par rapport au volume de la phase organique dans les limites de la stabilité de l'émulsion.

I. 1. 3 - Technique par évaporation de solvant

I.1.3.1 - Principe de la synthèse

Dans la littérature, l'encapsulation d'un agent actif hydrophile par évaporation de solvant nécessite la réalisation d'une émulsion complexe E/H/E. La première phase aqueuse contenant l'agent actif est émulsionnée dans un solvant organique volatil dans lequel le polymère encapsulant est solubilisé. Ce mélange constitue la phase dispersée qui est ensuite mise en émulsion dans la deuxième phase aqueuse continue. Sous l'action de la température, le solvant organique diffuse vers la phase continue puis s'évapore. Le polymère encapsulant finit par précipiter et encapsuler l'agent actif. On obtient généralement un système réservoir (microcapsules). Si l'agent actif hydrophile est solide, il peut être directement dispersé dans la phase organique, puis l'ensemble est mis en émulsion dans la phase aqueuse continue. Dans ce cas, on obtient à la fin plutôt un système matriciel (microsphère).

Le polyuréthane n'est jamais mentionné dans la littérature comme polymère encapsulant pour la microencapsulation par évaporation de solvant. En effet, les PU ayant une forte masse molaire sont généralement assez difficiles à solubiliser complètement, même dans les solvants organiques les plus couramment utilisés pour solubiliser les polymères. La principale cause est la réticulation physique des PU provoquée par les nombreuses liaisons hydrogène entre les chaînes de PU. Pour faire face à ce problème, nous avons utilisé un prépolymère polyuréthane. Pour synthétiser ce dernier, il faut faire réagir généralement un polyol et un diisocyanate dans des proportions molaires étudiées pour aboutir à un polymère de faible masse molaire avec en bout de chaînes des fonctions isocyanates libres. Ce prépolymère PU est ainsi beaucoup plus facile à solubiliser. Pour achever la formation du polyuréthane, le prépolymère doit réagir avec un allongeur de chaîne (polyol ou polyamine de faible masse molaire). Aussi, le principe de notre synthèse est de faire réagir le prépolymère (solubilisé dans le solvant organique) avec l'allongeur de chaîne présent dans les deux phases aqueuses, pendant la diffusion et l'évaporation du solvant organique.



Figure III. 6 : Schéma de principe de la microencapsulation du DAHP avec enveloppe PU par évaporation de solvant

I.1.3.2 - Les produits de synthèse

L'utilisation de l'eau comme phase continue de la deuxième émulsion est la meilleure possibilité même si le DAHP peut migrer de la phase dispersée vers la phase continue. Certains travaux sur la microencapsulation par évaporation de solvant de produit très soluble dans l'eau, présentent un système d'émulsion de la phase dispersée dans une huile minérale. Mais ce type de protocole pose des problèmes majeurs au niveau de la récupération et du lavage des microcapsules car l'élimination complète de l'huile minérale n'est pas aisée.

Le solvant organique choisi pour la constitution de la phase dispersée est le dichlorométhane (fournisseur : Verbièse, pureté 99,8%) asséché par tamis moléculaire (Aldrich, tamis moléculaire 4Å). C'est de loin le solvant le plus utilisé pour la microencapsulation par évaporation de solvant car il est très volatil (température d'ébullition : 41 °C dans les conditions standards de pression) et solubilise un nombre important de polymères encapsulant dont notre prépolymère PU.

Nous avons synthétisé le prépolymère PU nécessaire à notre microencapsulation par évaporation de solvant. Il est issu de la réaction entre deux moles de MDI pur (méthylène diphényl 4-4' diisocyanate) et une mole de poly(hexaméthylène adipate) glycol (PHMA) La masse molaire du PHMA est 3800 g/mol. Le mode opératoire de sa synthèse et sa caractérisation sont décrits dans l'Annexe 7. Le prépolymère fond à 70 °C et se solubilise dans le dichlorométhane. La formule chimique du prépolymère MDI-PHMA est représentée à la Figure III. 7. Nous avons choisi un polyol type polyester plutôt que polyéther. En effet un système intumescent comportant un PU à base de polyesters comme source de carbone se montre généralement plus efficace qu'un système intumescent équivalent comportant un PU à base de polyéthers comme source de carbone se



Figure III. 7 : Formule chimique du prépolymère MDI-PHMA

Pour achever la formation de la membrane PU, nous avons choisi l'éthylène diamine EDA (Aldrich ; pureté 99%) comme allongeur de chaîne, dissous dans les deux phases aqueuses de l'émulsion complexe E/H/E. Comme la réactivité des fonctions amines sur les fonctions isocyanates est forte, la présence d'un catalyseur n'est pas nécessaire. Par ailleurs, nous pouvons penser que l'EDA stabilise¹¹ la première émulsion E/H.

 H_2N — CH_2 — CH_2 — NH_2 Figure III. 8 : Formule chimique de l'éthylène diamine

La deuxième émulsion de la phase dispersée dans la phase aqueuse continue est stabilisée avec du dodécyle sulfate de sodium (SDS, caractéristiques indiquées dans le paragraphe I. 1 .1. 3 du chapitre II).

D'ores et déjà, nous pouvons noter que la formulation de la synthèse de microcapsules de DAHP par évaporation de solvant comporte plusieurs avantages par rapport à celle par polymérisation interfaciale. Premièrement nous pouvons comparer les phases aqueuses contenant le DAHP dans les deux techniques de synthèse. Dans le cas de la polymérisation interfaciale, nous avons observé la démixtion de la phase aqueuse si la quantité de DAHP solubilisé était trop importante ou si la masse molaire du polyol solubilisé dans la phase aqueuse était trop forte. Dans la technique par évaporation de solvant, ce problème n'existe plus puisque la phase aqueuse avec le DAHP ne comporte qu'un allongeur de chaîne de très faible masse molaire. Il est même possible de quasiment saturer la phase aqueuse en DAHP pour pouvoir à priori augmenter la quantité de DAHP encapsulé. Deuxièmement nous pouvons comparer la masse molaire des PU obtenus dans les deux techniques de synthèse. La masse molaire du PU obtenu par évaporation de solvant sera nécessairement plus grande que celle du PU obtenu par polymérisation interfaciale. Ainsi la membrane PU issue de l'évaporation de solvant peut être plus imperméable que celle issue de la polymérisation interfaciale.

I.1.3.3 - Matériel de synthèse

La synthèse se déroule dans un réacteur cylindrique en pyrex de 2 L (diamètre intérieur 140 mm) sans couvercle. Les deux émulsions sont réalisées avec un mélangeur type homogénéisateur rotor stator dentelé. Ce dernier est un moteur Ultra-turax T25 (IKA) avec variateur de vitesse de 8000 à 24000 tours/min, équipé de l'outil de dispersion S 25KG-25F (diamètres : du stator 25 mm, du rotor 17 mm ; cf. Figure I. 11 du chapitre I). Pour que les émulsions soient correctement réalisées, l'ensemble stator rotor de l'outil de dispersion est toujours placé à environ 1 cm du fond du récipient. Pour l'évaporation du solvant organique, le réacteur est placé dans le bain d'huile thermostaté décrit au paragraphe I. 1. 2 du chapitre II. L'appareil comporte un circuit de refroidissement à eau qui permet à l'aide du programmateur de contrôler la vitesse de chauffe et de refroidissement du bain.

I.1.3.4 - Mode opératoire

Trois solutions sont préparées séparément. La solution I est directement réalisée dans le réacteur de synthèse à partir de 10 g de prépolymère MDI-PHMA solubilisé dans 60 mL de dichlorométhane. La solution II concerne la première phase aqueuse où 7 g de DAHP et 0,2 mL d'EDA sont dissous dans 12 mL d'eau. La solution III concerne la deuxième phase aqueuse où dans 360 mL d'eau nous solubilisons 8 g de DAHP, 11 g de SDS et 40 mL d'EDA. La solution II est émulsifiée dans la solution I avec une vitesse d'agitation de 13500tr/min pendant 5 min à température ambiante. Le réacteur est ensuite placé dans le bain d'huile thermostaté à 30 °C. L'Ultra-turax est réglé à 9500 tours/min lorsque la solution III est ajoutée dans le réacteur. L'émulsion dans la phase aqueuse continue (solution III) de la phase dispersée (solution II/solution I) est réalisée pendant 5 min. L'évaporation du dichlorométhane commence réellement lorsque que la température du bain d'huile est augmentée progressivement à 50 °C avec une vitesse de chauffe de 0,5 °C/min. La vitesse d'agitation à 9500 tours/min et la température du bain à 50 °C sont maintenues durant 1 heure jusqu'à la disparition des vapeurs de dichlorométhane. Le bain d'huile thermostaté est refroidi jusqu'à 40 °C. Le contenu du réacteur est ensuite filtré (papier filtre avec rétention des particules supérieures à 1 µm). Les microcapsules recueillies sont rincées à l'eau pour enlever le DAHP non encapsulé. Elles sont enfin séchées dans un caisson sous vide entretenu pour éliminer toutes traces de dichlorométhane.

Remarques :

 L'expérience a été répétée quatre fois et les microcapsules synthétisées ont toujours présentées les mêmes caractéristiques (taille, distribution en taille, structure chimique).

I.1.3.5 - Justifications du mode opératoire

Plusieurs expériences préliminaires ont été réalisées pour élaborer ce procédé de synthèse. Contrairement aux autres types de microencapsulation que nous avions effectués, les deux émulsions de la microencapsulation par évaporation de solvant ont nécessité l'utilisation d'un mélangeur homogénéisateur type Ultra-turax. Comme nous le verrons lors de la caractérisation des microcapsules, les vitesses d'agitation appliquées dans notre synthèse par évaporation de solvant ne sont pas encore suffisamment grandes pour obtenir des microcapsules avec un diamètre inférieur à 50 µm.

Par ailleurs, nous avons pu constater que la dispersion du DAHP solide directement dans la phase organique ne permettait pas d'obtenir des microcapsules (formation d'agglomérats). La solubilisation du DAHP dans une première phase aqueuse est nécessaire car la présence de l'EDA est indispensable avant la mise en place de la deuxième émulsion. En effet la présence de l'EDA dans la première phase aqueuse a pour conséquence d'éviter que les microcapsules ne s'agglomèrent complètement les unes aux autres durant l'évaporation du dichlorométhane. La formation partielle du PU issu de la polymérisation interfaciale entre l'EDA et le prépolymère MDI-PHMA lors de la première émulsion semble stabiliser la deuxième émulsion et diminuer les phénomènes de coalescence.

Les risques de la migration du DAHP de la phase dispersée vers la phase aqueuse continue sont diminués si l'enveloppe PU se forme vite. La rapide formation de cette dernière peut être obtenue en accélérant l'évaporation du dichlorométhane qui dépend de la température du bain (à pression constante). Mais ceci se fait au détriment de la stabilité de la deuxième émulsion. Si l'augmentation de la température du bain thermostaté n'est pas progressive ou si la température du bain est supérieure à 50 °C, la deuxième émulsion est déstabilisée et des agglomérats sont finalement obtenus.

D'autre part, si la température du bain n'est pas diminuée jusqu'à 40 °C à la fin de la synthèse, les microcapsules formées ont tendance à se coller les unes aux autres. L'analyse DSC des microcapsules (cf. § II. 4. 2) nous indique que l'enveloppe PU fond partiellement autour de 50 °C. C'est pourquoi à la fin de l'évaporation du dichlorométhane lors de la synthèse, l'enveloppe PU des microcapsules ne durcissait pas totalement si la température du bain thermostaté n'était pas diminuée.

Les quantités importantes d'EDA et de DAHP dans la phase aqueuse continue (solution III) permettent de limiter la migration de DAHP de la première phase aqueuse vers la deuxième phase aqueuse continue. Quelques expériences ultérieures ont permis de montrer qu'il est possible d'augmenter la quantité de DAHP dans la phase aqueuse continue sans pour autant perturber la stabilité de la deuxième émulsion.

I. 2 - Techniques de caractérisation

I. 2. 1 - Caractérisations physiques des microcapsules

La caractérisation physique des microcapsules de DAHP (observation au microscope optique des microcapsules et détermination au granulomètre de leur diamètre moyen et de la distribution en nombre du diamètre) a été réalisée avec les mêmes appareils et dans les mêmes conditions que pour la caractérisation physique des microcapsules d'IPDI (cf. chapitre II, § I.2.1.1 et § I.2.1.2).

I. 2. 2 - Rendement de synthèse de microcapsules

Nous avons évalué pour les deux types de microencapsulation le rendement de synthèse de microcapsules. Ce rendement correspond au rapport de la masse des microcapsules produites sur la masse totale des produits qui rentrent dans la composition des microcapsules. Aussi bien pour la technique par polymérisation interfaciale que pour celle par évaporation de solvant, le calcul du rendement de synthèse se fait selon la formule suivante :

$$\eta_{\text{synthèse}} = \frac{100 \times m_{\mu \text{caps}}}{m_{\text{DAHP}} + m_{\text{iso}} + m_{\text{com}}}$$

m_{µcaps} : masse de microcapsules produites

m DAHP : masse de DAHP contenu dans la solution II

m _{iso}: masse de diisocyanate utilisé pour former la membrane PU ; il s'agit du MDI dans le cas de la technique par polymérisation interfaciale et du prépolymère MDI-PHMA dans le cas de la technique par évaporation de solvant.

m _{com}: masse de comonomère utilisé pour former la membrane PU ; il s'agit du PEG400 dans le cas de la technique par polymérisation interfaciale et de l'EDA dans le cas de la technique par évaporation de solvant.

I. 2. 3 - Caractérisations de la structure chimique des microcapsules

I.2.3.1 - Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourrier

La préparation et les conditions d'analyse par IRTF sont identiques à celles décrites au paragraphe I.2.2.1 chapitre II.

I.2.3.2 - Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire de l'état solide

Pour les mêmes raisons que dans le cas des microcapsules d'IPDI, nous avons préféré l'analyse RMN en solide des microcapsules de DAHP. Nous avons réalisé l'analyse RMN d'une part en ¹³C pour vérifier la structure chimique de la membrane PU et d'autre part en ³¹P pour caractériser le DAHP dans les microcapsules.

Les spectres en ¹³C sont réalisés sur le spectromètre Brucker ASX 100 avec les conditions décrites au paragraphe I.2.2.2 chapitre II.

Les spectres en ³¹P sont réalisés sur le même spectromètre opérant à 40,5 MHz avec MAS (vitesses de rotation comprises entre 5 et 12 kHz). Les expériences ont été réalisées avec découplage des protons. Le délai entre chaque impulsion a été fixé à 450 s car le temps de relaxation dans les phosphores condensés¹² est de l'ordre de 90 s. Tous les spectres sont accumulés sur au maximum 500 balayages et la référence utilisée pour la mesure des déplacements chimiques est H₃PO₄ à 85 % en solution aqueuse.

I.2.3.3 - Taux massique en élément phosphore et rendement d'encapsulation

La détermination de la quantité de phosphore présent dans les microcapsules (taux massique en élément phosphore $%_P$) est obtenue par minéralisation de l'échantillon dans un milieu aqueux. La quantification se fait à l'aide de la spectrométrie d'émission plasma.

Nous définissons le rendement d'encapsulation ($\eta_{\text{encapsulation}}$) par le rapport du taux massique en élément phosphore finalement présent dans les microcapsules ($\%_P$) sur le taux massique en élément phosphore au début de la synthèse des microcapsules ($\%_P$ début):

$$\eta_{\text{encapsulation}} = \frac{100 \times \%_{P}}{\%_{P \, \text{début}}}$$

Le taux massique en élément phosphore au début de la synthèse est calculé par rapport à la masse totale des produits qui rentrent dans la composition des microcapsules :

$$\mathscr{W}_{P \, d\acute{e} but} = \frac{100 \times m_{DAHP} \times \begin{pmatrix} M_{P} \\ M_{DAHP} \end{pmatrix}}{m_{DAHP} + m_{iso} + m_{com}}$$

 m_{DAHP} : masse de DAHP contenu dans la solution II. $M_P = 30,97 \text{ g/mol}$: masse molaire de l'élément phosphore. $M_{DAHP} = 132,06 \text{ g/mol}$: masse molaire du DAHP. m_{iso} : masse de diisocyanate utilisé pour former la membrane PU. m_{com} : masse de comonomère utilisé pour former la membrane PU.

I. 2. 4 - Perméabilité de la membrane PU des microcapsules

Principe

La perméabilité des membranes est évaluée par rapport à la quantité de DAHP libérée par les microcapsules dispersées dans l'eau. La quantité de DAHP ayant diffusé à travers la membrane est déterminée à partir de la mesure de la conductance de la solution aqueuse contenant les microcapsules et d'une courbe d'étalonnage reliant la conductance de l'eau par rapport à la concentration de DAHP solubilisé.

Mode opératoire

Afin d'obtenir la courbe d'étalonnage (Annexe 8), nous avons réalisé plusieurs solutions aqueuses en faisant varier la concentration en DAHP, puis nous avons mesuré la conductance de chaque solution à l'aide du conductimètre Tacussel (CDRV 62).

Concernant le test de perméabilité de la membrane des microcapsules, une masse de 1 g de microcapsules (m'_{µcaps}) est dispersée dans un volume de 0,1 L d'eau (V_{eau}). Le mélange est agité à température ambiante. La conductance de la solution est mesurée au bout de 168 heures (7 jours) après la dispersion des microcapsules. Nous avons vérifié que la conductance d'une solution témoin (0,1 L d'eau) reste inchangée (\approx 20 µS) durant 7 jours. La courbe d'étalonnage permet de connaître la concentration en DAHP ([DAHP] en mol/L) dans la solution aqueuse dispersante. Nous en déduisons la masse correspondante (en gramme) en élément phosphore perdue par les microcapsules :

$$m_{P perdu} = [DAHP] \times V_{eau} \times M_{P}$$

Enfin nous calculons le pourcentage massique en perte d'élément phosphore ($\%_{perte}$) par rapport à la masse d'élément phosphore initialement contenue dans les microcapsules ; cette dernière se calcule à partir du taux massique en élément phosphore des microcapsules ($\%_P$) et de la masse de microcapsule utilisée pour le test de perméabilité (m'_{ucaps}).

$$\%_{\text{perte}} = \frac{100 \times m_{\text{Pperdu}}}{m'_{\mu\text{caps}} \times \%_{\text{P}}}$$

Pour les deux types de synthèse de microcapsules, au minimum deux tests de perméabilités ont été réalisés. Nous présentons la moyenne des pourcentages de perte.

I. 2. 5 - Caractérisation des propriétés thermiques des microcapsules

I.2.5.1 - Differential Scanning Calorimetry

Les mesures sont réalisées sur DSC 2920 de TA Instrument. Les microcapsules ont été analysées avec une vitesse de chauffe linéaire de 10 °C/min de -40 °C à 240 °C. Le reste des conditions opératoires est identique à celles décrites au paragraphe I. 2. 4 du chapitre II.

I.2.5.2 - Analyses thermogravimétriques

Les stabilités thermiques des microcapsules et de leurs composants, membrane PU (c'est-à-dire microcapsules sans DAHP obtenues dans les mêmes conditions de synthèse que les microcapsules avec DAHP) et DAHP pur, sont évaluées en utilisant l'ensemble d'analyse thermogravimétrique TGA 2950 de TA Instrument comportant un four toute atmosphère (température maximale : 1000 °C), une microbalance et un système de balayage de gaz. Le débit du gaz pour la microbalance est supérieur à celui du four afin d'empêcher que les gaz issus de la dégradation de l'échantillon ne détériore la microbalance. Le module est piloté sur ordinateur avec le logiciel TA Advantage Control. Les analyses sont effectuées avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min, de 25 °C à 1000 °C sous flux d'air synthétique (Air Liquide, Air alphagaz 1, N50) de débit 1 mL.s⁻¹. Les échantillons, d'une masse de l'ordre de 10 mg, sont placés dans des nacelles ouvertes en platines.

Il est possible de tracer en fonction de la température la courbe de différence de masses résiduelles pour les deux formulations de microcapsules. Elle représente la différence entre l'ATG expérimentale des microcapsules considérées (soit polymérisation interfaciale soit évaporation de solvant) et l'ATG déduite des ATG des deux constituants des microcapsules, membrane PU et DAHP, pondérées par leur concentration en considérant que la dégradation de la membrane est indépendante de celle du DAHP. Elle permet de mettre en évidence les interactions entre le PU et le DAHP.

La différence des masses résiduelles pour les deux formulations de microcapsules est calculée de la façon suivante :

$$\Delta(M(T)) = M_{exp}(T)_{[microcapsule]} - M_{theo}(T)_{[membrane PU / DAHP]}$$

M_{exp}(**T**)_[microcapsule]: masse résiduelle des microcapsules types polymérisation interfaciale ou évaporation de solvant en fonction de la température T

M_{theo}(**T**)_[membrane PU / DAHP] : masse résiduelle des mêmes microcapsules calculée par combinaison linéaire des masses résiduelles expérimentales de la membrane PU (polymérisation interfaciale ou évaporation de solvant) et du DAHP en fonction de T et pondérées par leurs concentrations :

 $M_{theo}(T)_{[membrane PU / DAHP]} = (1 - X) \times M_{exp}(T)_{[membrane PU]} + X \times M_{exp}(T)_{[DAHP]}$

X : taux massique en DAHP calculé à partir du taux massique en élément phosphore
M_{exp}(T)_[membrane PU]: masse résiduelle de la membrane PU (polymérisation interfaciale ou évaporation de solvant) enregistrée en fonction de T

M_{exp}(**T**)_[DAHP] : masse résiduelle du DAHP enregistrée en fonction T

II - <u>Caractérisation physicochimique des microcapsules de DAHP –</u> <u>comparaison des techniques de microencapsulation par</u> <u>polymérisation interfaciale et par évaporation de solvant</u>

II. 1 - Caractérisation physique et rendement de synthèse

Les caractéristiques physiques des deux types de microcapsules sont très différentes. Visuellement, nous remarquons que le résultat de la technique par polymérisation interfaciale forme une poudre très fine où les quelques grains de taille plus importante se réduisent facilement en poudre. En revanche le résultat de la technique par évaporation est une poudre beaucoup plus grossière formée de grains qui sous la pression s'aplatissent légèrement. Dans le cas de la polymérisation interfaciale, nous pouvons distinguer les microcapsules au microscope optique avec le plus fort grossissement ; elles sont relativement bien sphériques, très petites avec un diamètre dépassant rarement 10 µm et possèdent une membrane avec une surface externe assez lisse (Figure III. 10). On note la présence de quelques agglomérats de microcapsules, mais ces dernières semblent pour autant posséder chacune leur propre membrane.



(a)

Figure III. 9 : Images au microscope (grossissement x 64) par transmission (a) et par réflexion (détail d'une image) (b) des microcapsules de la synthèse par polymérisation interfaciale

L'observation au microscope du résultat de la synthèse par évaporation de solvant (Figure III. 11) montre des microcapsules avec une forme peu régulière, moins sphériques et beaucoup plus grosses (taille comprise entre 20 et 100 µm) que celles obtenues par polymérisation interfaciale. La surface externe de leur membrane semble très rugueuse. Des synthèses par évaporation de solvant avec des vitesses d'agitation plus élevées sont en cours d'étude, afin d'essayer de diminuer la taille des microcapsules.



Figure III. 10 : Images au microscope (grossissement x 8) par transmission (a) et par réflexion (b) des microcapsules de la synthèse par évaporation de solvant

La distribution en taille a pu être étudiée uniquement pour les microcapsules obtenues par polymérisation interfaciale (malgré la présence de tensioactif, la taille importante et surtout la densité élevée des microcapsules synthétisées par évaporation de solvant rendent très instable leur dispersion dans l'eau et provoquent l'obstruction du granulomètre). La distribution du diamètre des microcapsules type polymérisation interfaciale est présentée sur la Figure III. 12.



Figure III. 11 : Distribution du diamètre des microcapsules obtenues selon la technique par polymérisation interfaciale

Nous sommes conscients que de nombreuses microcapsules avec un diamètre inférieur à 1 μ m (discernables au microscope) ne sont pas comptabilisées par le granulomètre. Nous pouvons noter cependant que la distribution du diamètre est bimodale avec un premier mode inférieur à 1 μ m et un second autour de 8 μ m. Le second mode correspond certainement à la présence de quelques agglomérats de microcapsules. Le diamètre moyen des microcapsules s'élève à 3,35 μ m avec un écart type de 4,65 μ m. Il est important de relever qu'un peu plus de 99 % (en nombre) des particules ont une taille inférieure à 20 μ m.

Pour notre étude, les microcapsules ne doivent pas avoir une taille supérieure à 50 µm afin d'éviter leur destruction lorsque la formulation PU chargée en microcapsules est étalée sur le tissu avec la racle d'enduction. De ce point de vue, les microcapsules type polymérisation interfaciale ne posent aucun souci, au contraire il semble même possible de les utiliser pour des enduits très fins. De plus la petite taille de ces microcapsules devrait

permettre à l'enduit PU de conserver de bonnes propriétés mécaniques. En ce qui concerne les microcapsules type évaporation de solvant, il sera nécessaire de les tamiser afin de retirer celles qui ont un diamètre supérieur à 50 µm. Ces microcapsules ont pour autant l'avantage d'avoir un caractère élastomère et donc de ne pas se casser sous la pression de la racle d'enduction.

La technique par évaporation de solvant offre surtout l'avantage d'avoir un rendement de synthèse très largement supérieur à celui de la technique par polymérisation interfaciale. En effet le rendement de synthèse pour la microencapsulation par polymérisation interfaciale ne dépasse pas 3 %, alors que celui pour la microencapsulation par évaporation de solvant dépasse 50 %. A la fin des synthèses par polymérisation interfaciale, le mélange réactionnel comporte très peu de microcapsules et on note la présence d'une phase "laiteuse" aqueuse. Nous pensons que la majorité des oligomères issus de la polyaddition entre le PEG400 et le MDI reste soluble dans le toluène ; quelques oligomères réussissent à atteindre une masse molaire suffisamment importante pour pouvoir précipiter et ainsi former la couronne autour des gouttelettes de solution aqueuse de DAHP. La faible efficacité des monomères à générer la membrane PU explique certainement le faible rendement de synthèse de la microencapsulation par polymérisation interfaciale.

II. 2 - Caractérisation de la structure chimique

II. 2. 1 - <u>Spectroscopies infrarouge et CP/DD MAS RMN ¹³C des</u> microcapsules type polymérisation interfaciale

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
3332	ν (N–H)
3033	v (CH) aromatique
2916	ν (CH ₂)
1705	v (C=O) groupement uréthane (épaulement)
1663	v (C=O) groupement urée
1595	v (C=C) aromatique
1540 et 1236	δ (N–H) + ν (C–N)
1110	v (C–O–C)
817	γ (C–H) aromatique

Le Tableau III. 1 rassemble l'ensemble des attributions des principaux pics observés sur le spectre IR des microcapsules type polymérisation interfaciale (Figure III. 13).

Tableau III. 1 : Attribution^{13,14} des raies du spectre IR des microcapsules types polymérisation interfaciale



Figure III. 12 : Spectre infrarouge des microcapsules type polymérisation interfaciale

Le spectre montre les raies caractéristiques des fonctions non réactives des monomères ; on retrouve les différents pics (3033, 1595, 817 cm⁻¹ ...) qui correspondent aux liaisons chimiques du noyau aromatique du MDI (Annexe 6) ; les pics à 2916 et 1110 cm⁻¹ sont liés respectivement au CH₂ et au pont éther du PEG400 (Annexe 6). L'absence de pic autour de 2270 cm⁻¹ signifie que les microcapsules ne comportent pas de fonctions isocyanates résiduelles du MDI. Les fonctions isocyanates ont réagi avec les fonctions alcools du PEG400 pour former des groupements uréthanes, mais aussi avec l'eau générant des amines primaires qui à leur tour réagissent avec d'autres MDI pour former des groupements urées. En effet le pic à 1663 cm⁻¹ et l'épaulement à 1705 cm⁻¹ sont spécifiques des fonctions carbonyles respectivement de l'uréthane semble indiquer qu'une part importante de MDI a réagit avec l'eau. Le spectre possède les pics caractéristiques des autres liaisons qui composent les groupements urée et uréthane (N–H : 3332, 1540 et 1236 cm⁻¹ ; C–N : 1540 et 1236 cm⁻¹). Par ailleurs, le large pic entre 3000 et 3500 cm⁻¹ suggère une vibration de valence O–H ayant plusieurs origines :

- fonction alcool résiduelle du PEG400, sachant que le PEG400 était en excès par rapport au MDI qui d'ailleurs a réagi aussi avec l'eau,
- présence résiduelle d'eau.

Il est assez difficile avec la spectroscopie IR de prouver la présence du DAHP puisque toutes les raies caractéristiques du DAHP (Annexe 6) peuvent être masquées par celles du PU de la membrane des microcapsules. L'analyse massique en élément P et la

spectroscopie DD-MAS RMN ³¹P permettent de montrer la présence du DAHP et de le caractériser.

La spectroscopie CP-DD-MAS RMN ¹³C (Figure III. 14 et Tableau III. 2) permet de confirmer en partie la nature chimique de la membrane des microcapsules déterminée par spectroscopie IR. Nous pouvons reconnaître sur le spectre les déplacements chimiques des carbones du MDI. Les pics à 121, 130 et 137 ppm correspondent aux déplacements chimiques du noyau aromatique et 40 ppm à celui du CH₂. Les pics à 68 et 158 ppm peuvent être attribués respectivement d'une part au groupe OCH₂ du PEG400 et d'autre part à la fonction carbonyle de l'uréthane et de l'urée.



Figure III. 13 : Spectre CP-DD-MAS RMN¹³C des microcapsules type polymérisation interfaciale

δ (ppm)	Attribution
158	C=O des groupements uréthane et urée
137	C sp2 aromatique lié à un N
130	C sp2 aromatique lié à un H
121	C sp2 aromatique lié à un H
68	C sp3 lié à un O (de l'uréthane)
40	CH ₂ entre deux groupements phényles

Tableau III. 2 : Attribution¹⁵⁻¹⁸ des déplacements chimiques des spectres CP/DD MAS RMN ¹³C des microcapsules type polymérisation interfaciale

Nous pouvons raisonnablement penser que la membrane des microcapsules obtenues par polymérisation interfaciale se compose de chaînes type polyuréthane/urée polyéther dont le motif est schématisé à la Figure III. 15.



Figure III. 14 : Formule chimique supposée de la membrane des microcapsules type polymérisation interfaciale

II. 2. 2 - <u>Spectroscopies infrarouge et CP/DD MAS RMN ¹³C des</u> microcapsules type évaporation de solvant

Le Tableau III. 3 rassemble l'ensemble des attributions des principaux pics observés sur le spectre IR des microcapsules type polymérisation interfaciale (Figure III. 16). Le fait que les microcapsules ne soient ni solubles dans un solvant ni fusibles, oblige à réaliser l'analyse IR des microcapsules de manière classique (mélange microcapsules-KBr broyé puis pastillé). Mais le caractère élastomère des microcapsules qui rend difficile leur broyage et leur taille élevée engendrent des pastilles avec une faible homogénéité ce qui donne des spectres IR avec une résolution médiocre.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
3352	ν (N–H)
2943	ν (CH ₂)
1726	v (C=O) groupement ester et uréthane
1639	ν (C=O) groupement urée
1595	ν (C=C) aromatique
1533 et 1236	δ (N–H) + ν (C–N)
1464	δ (CH ₂)
1178, 1080	v (C–O–C) groupement ester
817	γ (C–H) aromatique

Tableau III. 3 : Attribution^{13,14} des raies du spectre IR des microcapsules types évaporation de solvant



Figure III.15 : Spectre infrarouge des microcapsules types évaporation de solvant

Nous avons utilisé l'analyse des spectres IR du MDI, du PHMA et du prépolymère MDI-PHMA (Annexes 6 et 7) pour étudier le spectre IR des microcapsules. Le spectre IR du prépolymère MDI-PHMA possède les pics du groupement uréthane, les pics du MDI avec le reste des fonctions isocyanates en excès et les pics du PHMA exceptés ceux liés à la fonction alcool. Le spectre IR des microcapsules ne comporte pratiquement pas de différence avec celui du prépolymère. La présence des groupements phényles du MDI est prouvée par exemple, avec le pic de vibration de valence des liaisons C=C à 1595 cm⁻¹ et le pic de déformation hors du plan des liaisons C-H à 818 cm⁻¹. Les pics à 1250, 1178 et 1080 cm⁻¹ sont spécifiques au groupement ester et sont visibles sur le spectre du PHMA. De même les raies, présentes sur le spectre du PHMA, des vibrations de valence et de déformation des CH₂ figurent aussi sur le spectre des microcapsules respectivement à 2943 et 1464 cm⁻¹. Le pic à 1726 cm⁻¹ caractéristique de la fonction carbonyle du groupement ester masque le pic caractéristique de la fonction carbonyle du groupement uréthane dont le nombre d'onde est autour de 1705 cm⁻¹. Entre le spectre du prépolymère et celui des microcapsules, il faut noter la disparition totale du pic à 2272 cm⁻¹ lié aux fonctions isocyanates et l'apparition du pic à 1639 cm⁻¹ caractéristique de la fonction carbonyle de l'urée. Les fonctions isocyanates ont réagi avec les fonctions amines de l'EDA pour former des groupements urées qui assurent le lien entre les chaînes de prépolymère. La membrane des microcapsules est donc constituée de chaînes type polyurée/uréthane polyester de masses molaires très élevées (en théorie supérieure au minimum à 4400 g/mol). Par ailleurs, il est fort probable que les deux extrémités des chaînes type polyurée/uréthane polyester de

la membrane soient une fonction amine primaire puisque l'EDA est en excès par rapport au prépolymère. Le pic à 1595 cm⁻¹ correspondant aux liaisons C=C peut aussi être attribué à la liaison N–H de l'amine primaire.

Sur le spectre CP-DD-MAS RMN ¹³C (Figure III. 17 et Tableau III. 4), nous voyons principalement les pics des carbones du PHMA : le pic associé au C=O du groupement ester à 174 ppm, celui à 66 ppm attribuable aux CH_2 directement liés à l'oxygène du groupe ester et les pics à 34, 30 et 26 ppm qui correspondent aux autres CH_2 de moins en moins déblindés selon leur éloignement par rapport au groupe ester. On distingue difficilement à 130 et 137 ppm les pics des carbones de groupement phényle du MDI et à 158 ppm le pic du C=O du groupement uréthane.



Figure III. 16 : Spectre CP-DD-MAS RMN¹³C des microcapsules type évaporation de solvant

δ (ppm)	Attribution
174	C=O du groupement ester
158	C=O des groupements uréthane et urée
137	C sp2 aromatique lié à un N
130	C sp2 aromatique lié à un H
66	C sp3 lié à un O groupement ester (et uréthane)
34, 30, 26	CH ₂

Tableau III. 4 : Attribution¹⁵⁻¹⁸ des déplacements chimiques des spectres CP/DD MAS RMN ¹³C des microcapsules type évaporation de solvant Le motif supposé des chaînes type polyuréthane/urée polyester de la membrane des microcapsules obtenues par évaporation de solvant est représenté à la Figure III. 18.



Figure III. 17 : Formule chimique supposée de la membrane des microcapsules type évaporation de solvant

II. 2. 3 - Rendement d'encapsulation des deux types de microcapsules

Le spectre DD-MAS RMN ³¹P du DAHP pur (Figure III. 19) comporte un seul pic large centré sur un déplacement chimique de 1 ppm ce qui est en accord avec la littérature^{19,20}. Les spectres des microcapsules type polymérisation interfaciale et évaporation de solvant possèdent le pic caractéristique du DAHP avec des valeurs respectives de déplacement chimique de 0,6 et 0,8 ppm. On peut noter que les pics du DAHP dans le cas des microcapsules sont beaucoup plus fins que le pic du DAHP pur. Cette différence peut être due au fait que le groupe tétraédrique PO₄ est dans un environnement de plus haute symétrie que le DAHP pur.



Figure III. 18 : Spectres DD-MAS RMN³¹P du DAHP, des microcapsules types polymérisation interfaciale et évaporation de solvant

Les résultats de l'analyse en élément phosphore indiquent que les microcapsules types polymérisation interfaciale et évaporation de solvant ont respectivement un taux massique en élément phosphore de 0,64 % et de 0,28 %. Ceci correspond à un rendement d'encapsulation faible aussi bien pour la technique par polymérisation interfaciale avec 5 % que pour la technique par évaporation de solvant avec 3 %.

Pendant la synthèse par polymérisation interfaciale, il n'est pas impossible que le phénomène de démixtion de la phase aqueuse ait lieu, avec d'un côté des gouttelettes de phase aqueuse riche en PEG400 et avec très peu de DAHP et de l'autre côté des gouttelettes de phase aqueuse riche en DAHP mais avec très peu de PEG400. Dans ce cas de figure, il est possible que l'enveloppe PU se forme de préférence autour des gouttelettes de phase aqueuse riche en PEG400 et pauvre en DAHP. Ceci peut expliquer à la fois le faible rendement de synthèse et le faible rendement d'encapsulation en DAHP.

En ce qui concerne la synthèse par évaporation, il s'agit très probablement du problème classique de perte de l'agent actif hydrosoluble de la première phase aqueuse dispersée vers la seconde phase aqueuse continue. Les paramètres de synthèse qui permettent de diminuer la taille des microcapsules synthétisées vont à l'encontre de la diminution du phénomène de perte. En effet un système d'agitation ayant un fort pouvoir de cisaillement couplé avec une vitesse élevée permet de réduire la taille des microcapsules, mais augmente le taux de rupture des gouttelettes de l'émulsion primaire²¹. La rupture des gouttelettes de la phase dispersée (première émulsion) donne lieu à une importante perte de l'agent actif hydrosoluble. Dans un travail sur la stabilité des émulsions type E/H/E, des auteurs²² ont mis en évidence la validité de cette analyse. Le résultat s'expliquerait par la présence d'un film interfacial entre l'émulsion primaire et la phase continue. Le taux de rupture de l'émulsion primaire dépend des caractéristiques physiques du film interfacial. Lorsque l'intensité de l'agitation est suffisamment forte pour rompre le film interfacial, une plus grande quantité de phase interne est libérée et il en résulte une diminution du rendement de l'encapsulation. Dans notre cas le film interfacial est particulier, il est à priori presque solide puisque issu de la polymérisation interfaciale entre le prépolymère MDI-PHMA et l'EDA; mais ceci ne semble pas suffisant pour limiter la perte du DAHP de la première phase aqueuse vers la seconde phase aqueuse continue. Plusieurs solutions restent encore à étudier pour diminuer ce phénomène de perte du DAHP dans la deuxième phase aqueuse continue :

- augmenter la vitesse de solidification de la membrane des microcapsules en augmentant la vitesse d'évaporation du dichlorométhane par diminution de la pression dans le réacteur (sachant que l'augmentation de la température détruit l'émulsion secondaire).
- saturer la deuxième phase aqueuse continue en DAHP.

II. 3 - Etude de la perméabilité des membranes PU

Même si le test de perméabilité des microcapsules a été réalisé sur une période relativement courte de 7 jours, les résultats obtenus sont intéressants. En effet le pourcentage massique de perte en élément phosphore (par conséquent en DAHP) est seulement de 0,086 % pour les microcapsules type polymérisation interfaciale et de 0,032 % pour les microcapsules type évaporation de solvant. Il faut noter, comme nous l'avions pressenti, que la membrane des microcapsules type évaporation de solvant est plus imperméable (pratiquement 3 fois plus) que celle des microcapsules type polymérisation interfaciale. La membrane des dernières est certes réticulée ce qui améliore son imperméabilité mais elle est composée de chaînes de masse molaire très inférieure à celle des chaînes de la membrane des microcapsules type évaporation de solvant. Par conséquent la membrane des microcapsules type évaporation de solvant est plus épaisse et donc plus imperméable.

II. 4 - Analyse enthalpique différentielle (DSC) des microcapsules



II. 4. 1 - <u>Analyse enthalpique des microcapsules type polymérisation</u> <u>interfaciale</u>

Figure III. 19 : Thermogramme et courbe thermogravimétrique (jusqu'à 240 °C) des microcapsules type polymérisation interfaciale (10 °C/min)

Le thermogramme des microcapsules type polymérisation interfaciale (Figure III. 20) comporte une suite de phénomènes thermiques qui sont plutôt liés au mécanisme de dégradation des microcapsules (cf. page 142, § III. 2 l'analyse thermogravimétrique des

microcapsules). La variation de la chaleur spécifique entre 40 et 120 °C est peut être due à la perte d'eau. Ensuite le thermogramme montre à priori deux pics endothermiques successifs à 180 °C et 200 °C qui peuvent être corrélés au dégagement d'ammoniac et à la dépolymérisation du PU de la membrane. Vraisemblablement la membrane PU des microcapsules type polymérisation interfaciale ne présente pas de pic de fusion. Ce constat est en accord avec la formulation chimique de la membrane PU des microcapsules. Plusieurs éléments nous permettent en effet d'affirmer que les chaînes PU ne peuvent pas s'organiser les unes par rapport aux autres et que la membrane est réticulée. D'abord nous avons utilisé comme monomère isocyanate un mélange d'isomères du MDI dont certains sont non symétriques et avec une fonctionnalité supérieure à 2. De plus la membrane est issue en partie de la réaction entre le polyisocyanate et l'eau ce qui aboutit généralement à des chaînes polyurées réticulées (formation de groupement biuret). Enfin d'après la littérature²³, lorsque la masse molaire du polyol employé dans la synthèse d'un PU n'excède pas 1000 g/mol, comme dans notre cas avec le PEG400, les séquences "souples" des chaînes PU constituées par le polyol ne parviennent pas à s'organiser.



II. 4. 2 - <u>Analyse enthalpique des microcapsules type évaporation de</u> solvant

Figure III. 20 : Thermogramme et courbe thermogravimétrique (jusqu'à 240 °C) des microcapsules type évaporation de solvant (10 °C/min)

Nous pouvons distinguer clairement sur le thermogramme des microcapsules type évaporation de solvant (Figure III. 21) deux pics endothermiques, le premier à 55 °C et le second à 196 °C. Contrairement aux microcapsules type polymérisation interfaciale, le polyol

qui entre dans la synthèse de la membrane PU des microcapsules type évaporation de solvant a une masse molaire très élevée. En effet le PHMA a une masse molaire de 3800 g/mol et par ailleurs possède un caractère cristallin marqué. Dans les mêmes conditions d'analyse DSC que les microcapsules (10 °C.min⁻¹ pour la rampe de chauffe), le PHMA présente un pic de fusion à 60 °C (Annexe 7). Les séquences souples constituées par le PHMA, qui sont de plus en proportion massique très forte dans les chaînes PU de la membrane, sont certainement organisées les unes par rapport aux autres ce qui aboutit à la formation de phases cristallines. Précisons également que le pic de fusion, lorsqu'une organisation cristalline des séquences souples est envisageable, se place logiquement à des températures inférieures à celles de l'oligomère polyol pur²⁴. L'explication vient de l'influence des séquences rigides qui réduisent la mobilité des séquences souples et donc leur arrangement cristallin. Par ailleurs même si nous avons utilisé comme monomère isocyanate, le méthylène diphényl 4-4' diisocyanate pur qui favorise l'organisation des séquences rigides en particulier avec le butane-1,4-diol comme allongeur de chaîne²⁵, l'utilisation d'une diamine comme allongeur de chaîne en l'occurrence l'EDA empêche totalement la cristallisation de la phase rigide²⁶. Ainsi le deuxième pic endothermique à 196 °C correspond plutôt à la dépolymérisation au niveau des groupements uréthanes et aussi au dégagement d'ammoniac issu de la décomposition du DAHP (cf. § III. 3 l'analyse thermogravimétrique des microcapsules). Pour conclure, la membrane des microcapsules type évaporation de solvant a un caractère semi-cristallin ; concrètement au dessus de 50 °C la membrane des microcapsules se ramollit mais ne fond pas.

III - Etude de la dégradation thermique des microcapsules

III. 1 - Analyse thermogravimétrique du DAHP

Les courbes d'analyse thermogravimétrique (masse résiduelle et dérivée de la masse résiduelle par rapport à la température) du DAHP sont reportées sur la Figure III. 22.

Le mécanisme de décomposition du DAHP et surtout celui du polyphosphate d'ammonium ont fait l'objet de nombreuses études²⁷⁻³⁶. Ces études nous permettent de proposer le mécanisme de dégradation suivant. La perte de masse du DAHP débute à 90 °C avec l'évaporation de l'eau adsorbée. La courbe de vitesse de perte de masse présente deux maxima locaux à 160 °C et 205 °C qui peuvent être attribués respectivement aux dégagements d'eau et d'ammoniac. La dégradation se poursuit avec essentiellement la libération de vapeur d'eau et d'ammoniac et la formation de différents produits de masse molaire variable pouvant aller de l'acide phosphorique (H₃PO₄) jusqu'à un acide polyphosphorique réticulé à partir de 300 °C (Figure III. 23).

Entre 150 et 450 °C, les produits formés s'évaporent plus ou moins vite selon leur masse molaire. Le résidu relativement stable à 450°C est principalement de l'acide polyphosphorique. Lors de la seconde étape de dégradation qui a lieu à partir de 500 °C environ, l'acide polyphosphorique s'évapore et/ou est déshydraté en P_4O_{10} qui se sublime ensuite.



Figure III. 21 : Courbes TG du DAHP (10 °C/min)



Figure III. 22 : réactions possibles de décomposition thermique du DAHP

III. 2 - <u>Analyse thermogravimétrique des microcapsules type polymérisation</u> <u>interfaciale</u>

Dans un premier temps, nous allons étudier la dégradation thermique de la membrane PU seule, obtenue dans les conditions de la synthèse de microencapsulation type polymérisation interfaciale mais sans le DAHP.

De nombreuses études concernant la dégradation thermique des PU ont été précédemment publiées^{28-31,37-43}. Il a été montré que la première étape de dégradation des PU est principalement une réaction de dépolymérisation^{28-31,38}, excepté le cas particulier des PU substitués N-(groupement alkyl) qui subissent une réaction de scission⁴¹⁻⁴³ au niveau des liaisons C-O. La dépolymérisation (ci-dessous [III - a]), qui débute entre 200 et 250 °C selon le PU, correspond à la rupture des liaisons uréthanes et conduit à la libération du polyol et de l'isocyanate ayant servi à la synthèse du PU.

 $\begin{array}{c} H & O - R' \\ | & | \\ R - N - C = O \end{array} \rightarrow R - N = C = O + H - O - R'$

Sous pression atmosphérique, les monomères se volatilisent lentement de la phase condensée ; aussi la plupart des monomères subit une cascade de réactions secondaires complexes : des réactions de scission qui donnent des molécules plus volatiles, des réactions de réarrangement et des réactions de réticulation.

La dégradation de PU synthétisés à partir de MDI a été particulièrement étudiée^{38-40,44}. Les principales réactions secondaires avec le MDI libéré au cours de la dépolymérisation aboutissent à la formation de groupements urées. Le groupement urée est stable thermiquement au moins jusqu'à 500 °C. L'isocyanate libéré au cours de la dépolymérisation peut réagir suivant une réaction de dimérisation et ainsi conduire à la formation de carbodiimide [III - b].

[III - b]

[III - a]



Le carbodiimide peut ensuite engendrer des réactions secondaires avec le polyol libéré aussi au cours de la dépolymérisation et conduire à la formation de composé réticulé comportant des groupements urées [III - c]⁴⁴. Lors de la dégradation d'un PU, il y a libération d'eau (déshydratation des fonctions alcool). La réaction de l'eau avec plusieurs isocyanates aboutit à des groupements urées via la formation d'amine [III - d]. L'eau peut réagir de la même manière que le polyol avec le carbodiimide en donnant des groupements urées [III - e]³⁹.



A partir de 500 °C environ, tous les groupements uréthanes sont décomposés et la dernière dégradation du résidu PU correspond à la décomposition des groupements urées⁴⁴.

La courbe d'analyse thermogravimétrique de la membrane PU représentée à la Figure III. 24 montre deux principales étapes de dégradation. La première étape débute à 200 °C avec une vitesse maximale de dégradation de 9 %.min⁻¹ à 280 °C et la seconde commence à 400 °C avec une vitesse maximale de dégradation de 6 %.min⁻¹ à 530 °C. Aucun résidu n'est observé à 650 °C. Nous pouvons supposer selon la littérature que la première étape de dégradation correspond à la dépolymérisation du PU suivie par les

réactions secondaires sur les monomères. Des réactions de réticulation (exemple [III - c]) pourraient permettre d'expliquer le ralentissement de la dégradation après la première étape⁴⁴. Les groupements urées présents initialement dans les chaînes PU de la membrane, plus ceux qui se sont à priori formés à la suite des réactions secondaires se décomposent certainement lors de la deuxième étape de dégradation de la membrane.



Figure III. 23 : Courbes TG de la membrane PU obtenue par polymérisation interfaciale (10 °C/min)



Figure III. 24 : Courbes TG des microcapsules de DAHP obtenues par polymérisation interfaciale (10 °C/min)
La décomposition des microcapsules de DAHP est plus complexe que celle de la membrane PU seule et présente plus de deux étapes (Figure III. 25). A 120 °C, nous avons 1 % de perte de masse certainement due au dégagement d'eau. La courbe de vitesse de dégradation possède deux maxima locaux à 170 °C et 210 °C qui sont à priori liés au DAHP. Mais la perte de masse de 5 % à 200 °C ne peut pas correspondre uniquement à la libération de vapeur d'eau et d'ammoniac provenant de la décomposition du DAHP dont le taux massique dans les microcapsules s'élève à 2,7 %. La dégradation de la membrane PU des microcapsules en présence de DAHP démarre vraisemblablement à une température plus faible que la dégradation de la membrane PU seule. Ceci met en évidence une réaction entre le PU et le DAHP. Une augmentation de la vitesse de la réaction de dépolymérisation du PU par l'effet d'une catalyse acide [III - f] a déjà été proposée dans la littérature²⁸.



Nous avons vu que la dégradation de la membrane PU seule atteint une vitesse maximale de 9 %.min⁻¹ à 280 °C. Dans la même plage de températures, la dégradation des microcapsules atteint une vitesse maximale de seulement 4 %.min⁻¹ à une température plus élevée (320 °C). Plusieurs études présentent le mécanisme d'intumescence entre les composés phosphorés (principalement le polyphosphate d'ammonium) et le PU^{28,45-48}. L'acide polyphosphorique (issu de la décomposition d'un orthophosphate ou polyphosphate d'ammonium) accélère et augmente, par des réactions de carbonisation et de réticulation avec le PU, la formation d'un matériau carboné de type "char". Ce dernier se dégrade plus lentement que le résidu obtenu avec le PU seul. Ceci se vérifie dans notre cas entre 300 et 500 °C. La quantité de produits volatils inflammables est par conséquent diminuée. Les microcapsules présentent une stabilité thermique supérieure à celle de la membrane PU seule à partir de 300 °C et la masse résiduelle à 650 °C est de l'ordre de 5 %.

Les interactions entre le DAHP et la membrane PU sont mises en évidence par la courbe de différence de masses (Figure III. 26). Dans un premier temps, la dégradation est favorisée entre 150 et 280 °C ce qui peut être corrélé à l'action catalytique de l'acide phosphorique. Dans un deuxième temps, entre 280 et 800 °C, une stabilisation du matériau

est observée. Le matériau formé par la réaction entre la membrane PU et le DAHP présente donc une stabilité accrue. Par rapport à leur dégradation thermique, les microcapsules possèdent ainsi les caractéristiques d'un système intumescent.



Figure III. 25 : Courbe de différence de masses des microcapsules de DAHP à membrane PU obtenue par polymérisation interfaciale (10 °C/min)

Il est possible d'extrapoler les études chimiques^{1,28} de la dégradation thermique des PU en présence de polyphosphate d'ammonium avec notre dégradation de microcapsules de DAHP avec une membrane PU. Tout d'abord, il est généralement admis que le carbodiimide provenant de la dimérisation de l'isocyanate ne se forme pas. Celui-ci va réagir de façon préférentielle avec l'acide phosphorique libéré par la décomposition du polyphosphate d'ammonium (ou du DAHP) entraînant une réticulation du matériau. Cet effet peut permettre d'expliquer la formation d'un résidu plus stable à haute température. Des réactions peuvent également avoir lieu entre le PU et le polyphosphate d'ammonium (toujours par rapport au groupement acide phosphorique). La réaction de l'isocyanate conduisant à la formation d'un composé incluant un groupement urée a lieu dans le cas du PU seul comme dans celui du PU/polyphosphate d'ammonium. Cependant la diamine, composé intermédiaire de cette réaction, peut également se décomposer par catalyse acide et conduire à la formation d'aniline et de formaldéhyde. L'ensemble de ces réactions est résumé dans la Figure III. 27.



Figure III. 26 : Réactions possibles de dégradation de la membrane PU avec le DAHP encapsulé selon les études chimiques de dégradation d'un PU en présence de polyphosphate d'ammonium^{1,28}

III. 3 - <u>Analyse thermogravimétrique des microcapsules type évaporation de</u> <u>solvant</u>

Nous allons d'abord présenter l'analyse thermogravimétrique de la membrane PU seule, obtenue dans les conditions de la synthèse de microencapsulation par évaporation de solvant mais sans le DAHP. La courbe d'analyse thermogravimétrique représentée à la Figure III. 28, montre deux étapes principales de dégradation. La première débute à 250 °C. La vitesse de dégradation augmente lentement entre 250 et 350 °C puis fortement entre 350 et 400 °C pour atteindre un maximum de 15 %.min⁻¹. A 450 °C, la masse résiduelle, 10 % seulement, est presque stable jusqu'au début de la deuxième étape de dégradation à 500 °C. La vitesse de dégradation de la deuxième étape est de 1,3 %.min⁻¹. La dégradation de la membrane PU type évaporation de solvant se rapproche beaucoup de celle (Figure III. 29) du PHMA qui forme les séquences polyesters du PU de la membrane.



Figure III. 27 : Courbes TG de la membrane PU obtenue par évaporation de solvant (10 °C/min)



Figure III. 28 : Courbes TG du PHMA, polyester présent dans la composition de la membrane PU obtenue par évaporation de solvant (10 °C/min)

Sachant que les proportions molaires théoriques en PHMA/MDI/EDA dans le PU sont 1/2/1 et que la masse molaire du PHMA est d'environ 3800 g/mol, les séquences polyesters représentent donc théoriquement 84 % de la masse du PU de la membrane. Selon la littérature⁴⁹, l'étape initiale et majoritaire de la dégradation thermique de tous les polyesters qui ont leur atome d'hydrogène en β disponible (c'est le cas du PHMA [III - g]), est la scission alkyl-oxygène via un cycle en 6 transitoire, aboutissant à la formation d'un groupement carboxylique et d'un groupement vinylique.

Dans le cas des polyesters aliphatiques⁴⁹, la dégradation des composés acides aboutit à la formation de CO₂, de cétones cycliques, d'aldéhydes cycliques, et d'eau ; les composés vinyliques tendent à donner des aldéhydes, des diènes et des éthers cycliques.

Même si l'analyse thermogravimétrique du PHMA est semblable à celle du PU de la membrane, on peut cependant noter quelques différences. La première étape de dégradation thermique du PHMA commence plus tôt (un peu avant 250 °C) et la vitesse de dégradation augmente de façon plus uniforme. Aussi jusqu'à 380 °C, le PU de la membrane se dégrade moins vite que le PHMA. A 380 °C, la différence de masses résiduelles entre le PU et le PHMA est maximale (30 %). Puis, la vitesse de dégradation du PU augmente brusquement et la masse résiduelle du PU revient presque au même niveau que celle du PHMA (la différence de masses résiduelles entre le PU et le PHMA est masse résiduelles entre le PU et le PHMA est de 4 %). La seconde étape de dégradation du PU se déroule quasiment de la même manière que celle du PHMA. Wang TL et al.⁵⁰ ont montré qu'il existe un effet de stabilisation thermique mutuelle entre les séquences dites souples (issues des monomères polyols avec une forte de masse molaire) et les séquences rigides (isocyanate + allongeur de chaîne + groupement uréthane/urée) d'un PU. Nous pouvons émettre l'hypothèse que c'est cette stabilisation mutuelle entre séquences souples et séquences rigides qui permet de ralentir au moins dans un premier temps la dégradation de la membrane PU par rapport à celle du PHMA pur.

L'analyse thermogravimétrique (Figure III. 30) des microcapsules de DAHP obtenues par évaporation de solvant présente les deux mêmes principales étapes de dégradation que la membrane PU seule.



Figure III. 29 : Courbes TG des microcapsules de DAHP obtenues par évaporation de solvant (10 °C/min)



Figure III. 30 : Courbe de différence de masses des microcapsules de DAHP à membrane PU obtenue par évaporation de solvant (10 °C/min)

Nous pouvons remarquer cependant qu'un peu avant la première étape principale de dégradation, les microcapsules ont subi déjà une petite perte de masse vers 200 °C. Les microcapsules se décomposent un peu plus tôt et légèrement plus vite que la membrane PU seule. Comme dans le cas des microcapsules type polymérisation interfaciale, le DAHP réalise la catalyse acide qui accélère la dépolymérisation au niveau des groupements uréthanes. Après la première étape à 450 °C, il est important de noter que la masse résiduelle des microcapsules (20 %) est deux fois plus élevée que celle de la membrane PU seule. De même après la seconde étape à 650 °C, alors qu'il n'y a plus de résidu dans le cas de la membrane PU seule, les microcapsules ont une masse résiduelle de 5 %. Le char formé par la dégradation thermique des microcapsules est relativement stable même au-delà de 800 °C (masse résiduelle de 2 % à 1000 °C).

La courbe de différence de masses (Figure III. 31) permet de montrer les interactions entre le DAHP et la membrane PU obtenue par évaporation de solvant. Entre 200 et 420 °C, la présence de l'acide phosphorique issu de la décomposition du DAHP déstabilise la membrane PU. A partir de 420 °C, le résidu de la membrane PU présente une forte et durable stabilisation thermique. Les réactions entre les produits de décomposition du PU et du DAHP aboutissent à la formation d'un résidu stable à haute température.





Figure III. 31 : Courbes TG des microcapsules de DAHP obtenues par évaporation de solvant et par polymérisation interfaciale (10 °C/min)

Le comportement thermique des deux types de microcapsules présente plusieurs différences (Figure III. 32). Tout d'abord, entre 150 et 350 °C, la dégradation est plus importante pour les microcapsules type polymérisation interfaciale que pour celle type évaporation de solvant. A 300 °C, la masse résiduelle et la vitesse de dégradation sont respectivement d'une part 75 % et 3 %.min⁻¹ pour les microcapsules type polymérisation interfaciale et d'autre part 94 % et 1 %.min⁻¹ pour les microcapsules type évaporation de solvant. Le but que l'on souhaite obtenir avec les microcapsules de DAHP est de donner un caractère intumescent à un enduit PU voire à d'autres types de polymères. Grâce à la bonne résistance thermique des microcapsules type évaporation de solvant jusqu'à 300 °C, il semble possible d'incorporer ces microcapsules dans des matériaux polymères même si leur température de mise en œuvre dépasse 200 °C. A 450 °C, après la première étape de dégradation, les microcapsules type évaporation de solvant ont une masse résiduelle (20,5 %) 2,5 fois plus faible que celle des microcapsules type polymérisation interfaciale. Mais à 650 °C, la masse résiduelle des microcapsules type polymérisation interfaciale rejoint celle des microcapsules type évaporation de solvant (5 %), et au delà de 650 °C le char des microcapsules type évaporation de solvant est plus stable. A 900 °C, le résidu des microcapsules type évaporation de solvant est 4,2 % contre 1,1 % pour le résidu des microcapsules type polymérisation interfaciale.



Figure III. 32 : Courbes de différence de masses des microcapsules de DAHP types évaporation de solvant et polymérisation interfaciale (10 °C/min)

Rappelons que le mécanisme d'intumescence se traduit toujours dans un premier temps par l'accélération de la dégradation du matériau (zone de déstabilisation), puis dans un deuxième temps par une production de char thermiquement stable (zone de stabilisation).

Il est obligatoire que la source acide dégrade plus tôt le matériau pour former ensuite rapidement le char (issu des réactions entre les produits de décomposition) qui protège le reste du matériau⁵¹. Comparons les courbes de différences de masses des deux types de microcapsules (Figure III. 33). Par rapport aux microcapsules type polymérisation interfaciale, la déstabilisation des microcapsules type évaporation de solvant due à la présence du DAHP (formation d'acide phosphorique) est plus marquée (- 12 % au lieu de - 7 %), plus tardive (390 °C au lieu de 245 °C) et s'effectue sur une plus grande plage de températures 200 - 420 °C, au lieu de 150 - 270 °C. Le mécanisme d'intumescence se déroule donc plus tôt avec les microcapsules type polymérisation interfaciale. Les réactions avec l'acide phosphorique et les produits de décomposition des deux types de membrane PU aboutissent à une stabilisation équivalente + 9 %, à 460 °C pour les microcapsules type évaporation de solvant et à 530 °C pour les microcapsules type polymérisation interfaciale. Pour les deux types de microcapsules, cette stabilisation diminue avec l'augmentation de température. Cependant il est intéressant de remarquer dans le cas des microcapsules type évaporation de solvant que la stabilisation cesse de diminuer à partir de 530 °C et reste à peu près constante (+ 4 %) au-delà de 800 °C. En revanche à 800 °C, la différence de masses résiduelles pour les microcapsules type polymérisation interfaciale s'annule définitivement. La stabilisation obtenue avec le char formé par la réaction entre le polyuréthane/urée polyester (membrane type évaporation de solvant) et le DAHP est plus importante à haute température que celle obtenue avec le char formé par la réaction entre le polyuréthane/urée polyéther (membrane type polymérisation interfaciale). Ce résultat concorde avec la littérature puisque certains auteurs²⁻⁴ indiquent que les PU polyester sont une meilleure source de carbone et développent un système intumescent plus efficace que les PU polyéther.

IV - Conclusion

Deux techniques de synthèse ont été développées pour microencapsuler un orthophosphate d'ammonium, le diammonium hydrogénophosphate DAHP, avec une membrane PU. La première est la technique classique de microencapsulation par polymérisation interfaciale d'un produit hydrosoluble. Le PU de la membrane synthétisée comporte des chaînes réticulées, polyurées et polyuréthanes à séquences polyéthers. La seconde technique est originale puisque l'enveloppe PU est obtenue principalement par évaporation de solvant. Le PU de la membrane est un polyuréthane-polyurée à séquences polyesters. Pour les deux techniques, nous avons cherché à donner aux microcapsules les différentes propriétés souhaitées :

> Le diamètre. Nous sommes parvenus avec la technique par polymérisation interfaciale à obtenir des microcapsules avec un diamètre largement inférieur à 50 μ m. Dans le cas de la technique par évaporation de solvant, des expériences supplémentaires concernant les paramètres des émulsions sont nécessaires afin de diminuer la taille des microcapsules actuellement supérieure à 50 μ m.

> Les propriétés thermomécaniques. D'un côté le petit diamètre des microcapsules type polymérisation interfaciale, et de l'autre côté le caractère élastomère du PU de la membrane des microcapsules type évaporation de solvant confèrent aux deux types de microcapsules de bonnes propriétés mécaniques (résistance à la compression). Les deux types de microcapsules présentent la caractéristique souhaitée de ne pas être thermofusibles.

> Le rendement d'encapsulation. La quantité massique de DAHP encapsulée est faible pour les deux types de microcapsules, un peu moins de 3 % pour la polymérisation interfaciale et un peu plus de 1 % pour l'évaporation de solvant. Cependant, la technique par évaporation de solvant permet de faire varier encore plusieurs paramètres expérimentaux qui pourraient améliorer le rendement d'encapsulation.

> La perméabilité des membranes. La réticulation du PU donne déjà un caractère peu perméable à la membrane des microcapsules type polymérisation interfaciale. Mais la forte masse molaire du PU dans le cadre de la technique par évaporation de solvant a permis de former une membrane encore plus imperméable.

La technique par évaporation de solvant offre l'avantage d'avoir un rendement de synthèse en microcapsules (> 50 %) largement plus important que celui de la technique par polymérisation interfaciale (3 %).

L'étude de la stabilité thermique des microcapsules par analyse thermogravimétrique et surtout l'étude des courbes de différence de masses montrent que les deux types de microcapsules présentent un comportement caractéristique d'un système intumescent. Le développement du phénomène d'intumescence démarre plus tôt dans le cas des microcapsules type polymérisation interfaciale que dans celui des microcapsules type évaporation de solvant. Mais par rapport aux réactions avec le DAHP encapsulé, le PU à séquences polyesters de la technique par évaporation de solvant donne un char thermiquement plus stable à haute température que le PU à séquences polyéthers de la technique par polymérisation interfaciale. L'efficacité des deux types de microcapsules en tant qu'additif FR sera étudiée dans le chapitre IV.

BIBLIOGRAPHIE

- ^{1.} Grassie N, Zulfiquar M, "The effect of the fire retardant ammonium polyphosphate, on thermal degradation of a polyurethane", *Developments in Polymer stabilization*, Vol.1, Scott G Ed., Applied Science Pub., London, UK, 1979;197.
- ^{2.} Bugajny M, Le Bras M, Bourbigot S, Poutch F, Lefebvre J M, *Journal of Fire Science*, 1999;**17**:494.
- ^{3.} Bugajny M, Le Bras M, Bourbigot S, *Journal of Fire Science*, 2000;**18**:7.
- ^{4.} Bugajny M, Le Bras M, Noël A, Bourbigot S, *Journal of Fire Science*, 2000;**18(1)**:1.
- ^{5.} Le Bras M, Bugajny M, Lefebvre JM, Bourbigot S, *Polymer International*, 2000;**49**:1115.
- ^{6.} Le Bras M, "Etude du processus retardateur de flamme induit par la carbonisation ablative de matériaux polymères – Application aux matériaux intumescents – Modélisation, étude prospective et perspectives", Thèse de doctorat es Sciences Physiques, Université des Sciences et Technologies de Lille, 1997.
- ^{7.} Camino G, Costa L, Martinasso G, *Polymer Degradation and Stability*, 1989;**23**:359.
- ^{8.} Frère Y, Danicher L, Gramain P, *European Polymer Journal*, 1998;**34(2)**:193.
- ^{9.} Papa AJ, "Flame Retarding Polyurethanes", *Flame Retardancy of Polymeric Materials*, Vol. 3, Kuryla WC and Papa AJ Ed., Marcel Dekker Inc. Pub., New York, USA, 1975; 1.
- ^{10.} Vandersall HL, *Journal of Fire and Flammability*, 1971;**2**:97.
- ^{11.} Pousse C, "Encapsulation de cristaux liquides en vue de leur incorporation dans une matrice polymère", Thèse de doctorat, Université de Haute-Alsace, 1995.
- ^{12.} Bourbigot S, "Procédés d'élaboration, caractérisation et modélisation de matériaux polymères à propriétés retardatrices de flammes", Habilitation à diriger les recherches, Université des Sciences et Technologies de Lille, 1998.
- ^{13.} Pretsch E, *Tables Spectral Data for Structure Determination of Organics Compounds*, Springer Verlag 2nd Ed., Berlin, 1989.
- ^{14.} Srichatrapimuk V W, Cooper SL, *Journal of Macromolecular Science. Physics*, 1978;**B15(2)**:267.
- ^{15.} Earl WL, Vanderhart DL, *Journal of Magnetic Resonance*, 1982;**48**:35.
- ^{16.} Duncan M, Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1987;**16**:125.
- ^{17.} Kurosu H, Yamanobe T, Komoto T, Ando I, *Chemical Physics*, 1987;**116**:391.
- ^{18.} Dombi G, Diehl P, Lounila J, Wasser R, Organic Magnetic Resonance, 1984;22:573.
- ^{19.} Mudrakovskii IL, Mastikhin VM, Shmachchkova VP, Kotsarenko NS, *Journal Physics and Chemistry of Solids*, 1986;**47**:335.
- ^{20.} Turner GL, Smith KA, Kirkpatrick RJ, Oldfield E, *Journal of Magnetic Resonance*, 1986;**70**:408.
- ^{21.} Tsouris C, Tavlarides LL, *AIChe Journal*, 1994;**40**:395.

- ^{22.} Nianxi Y, Mingzu Z, Peihong N, Journal of Microencapsulation, 1992;9(2):143.
- ^{23.} Hartmann B, Duffy JV, Lee GF, Balizer E, *Journal of Applied Polymer Science*, 1988;**35**:1829.
- ^{24.} Cascella C, Malinconico M, Martuscelli E, Piermattei A, Ragosta G, Rizzo A, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1995;**231**:79.
- ^{25.} Bonart R, Journal of Macromolecular Science, 1968;**B(2)**:115.
- ^{26.} Van Bogart JWC, Bluemke DA, Cooper SL, *Polymer*, 1981;**22**:1428.
- ^{27.} Kishore K, Mohandas K, *Combustion and flame*, 1981;**43**:145.
- ^{28.} Saunders JH, *Rubber Chemistry and Technology*, 1959;**32**:337.
- ^{29.} Ingham JD, Rapp NS, Journal of Polymer Science. Part A, 1964;2:4941.
- ^{30.} Saunders JH, Backus JK, *Rubber Chemistry and Technology*, 1966;**39**:461.
- ^{31.} Yang WP, Macosko CW, Wellinghoff ST, *Polymer*, 1986;**27**:1235.
- ^{32.} Camino G, Costa L, Trossarelli L, *Polymer Degradation and Stability*, 1984;**6**:243.
- ^{33.} Zhang J, Horrocks AR, Hall ME, *Fire Materials*, 1994;**18**:307.
- ^{34.} Camino G, Luda MP, "Mechanistic Study on intumescence", *Fire Retardancy of Polymers: The Use of Intumescence*, Le Bras M, Camino G, Bourbigot S and Delobel R Eds. The Royal Chemical Society Pub., Cambridge, UK, 1998;48.
- ^{35.} Delobel R, Le Bras M, Ouassou N, Alistiqsa F, *Journal of Fire Science*, 1990;**8**:85.
- ^{36.} Bugajny M, Bourbigot S, Le Bras M, Delobel R, *Polymer International*, 1998;**48**:264.
- ^{37.} Grassie N, Scott G, *Polymer Degradation and Stabilisation*, Grassie N, Scott G Eds., Cambridge University Press Pub., Cambridge, UK, 1985;39-41.
- ^{38.} Grassie N, Zulfiquar M, Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 1978;**16**:1563.
- ^{39.} Grassie N, Perdomo Mendoza G A, *Polymer Degradation and Stability*, 1985;**10**:267.
- ^{40.} Grassie N, Zulfiquar M, Guy MI, Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 1980;**18**:265.
- ^{41.} Shieh YT, Chen HT, Liu KH, Twu YK, *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*, 1999;**37(22)**:4126.
- ^{42.} Thorne MP, Canadian Journal of Chemistry, 1967;45:2537.
- ^{43.} Ballistreri A, Foti S, Maravigna P, Montaudo G, Scamporino EJ, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 1980;**18**:1923.
- ^{44.} Duquesne S, "Etude des Procédés d'Ignifugation de Substrats Polymères par Revêtements Intumescents – Application aux Polyuréthanes", Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille I, 2001.
- ^{45.} Montaudo G, Puglisi C, Scamporino EJ, Vitalini D, *Macromolecules*, 1984;**17**:1605.
- ^{46.} Grassie N, Perdomo Mendoza G A, *Polymer Degradation and Stability*, 1985;**10**:43.
- ^{47.} Grassie N, McKerron HD, *Polymer Degradation and Stability*, 1983;**5**:43.

- ^{48.} Grassie N, McKerron HD, *Polymer Degradation and Stability*, 1983;**5**:89.
- ^{49.} Grassie N, Scott G, Polymer Degradation and Stabilisation, Grassie N, Scott G Eds., Cambridge University Press Pub., Cambridge, UK, 1985;34-35.
- ^{50.} Wang TL, Hsieh TH, *Polymer Degradation and Stability*, 1997;**55**:95.
- ^{51.} Delobel R, "l'ignifugation : les différentes stratégies.", *Proceedings of the 6th European Meeting on Fire Retardancy of Polymeric Materials*, Lille, France, 1997;147.

CHAPITRE IV

APPLICATION DES MICROCAPSULES POUR LES ENDUITS TEXTILES POLYURETHANES

APPLICATION DES MICROCAPSULES POUR LES ENDUITS TEXTILES POLYURETHANES

Ce chapitre présente l'application des deux types de microcapsules, microcapsules d'isophorone diisocyanate et microcapsules de diammonium hydrogénophosphate, synthétisées selon les procédés présentés respectivement dans les chapitres II et III.

L'application des microcapsules d'IPDI est l'élaboration d'un système PU "monocomposant" comportant essentiellement les microcapsules d'IPDI dispersées dans un polyol. Nous avons cherché à donner différentes caractéristiques physicochimiques aux microcapsules lors de leur synthèse afin de rendre le mélange microcapsules – polyol d'une part stable dans le temps et d'autre part adapté à la fabrication d'enduit PU textile. Pour valider le concept, nous avons d'abord vérifié si le mélange microcapsules – polyol permet d'obtenir concrètement une matrice PU solide. Nous avons donc étudié la réactivité du mélange microcapsules/polyol par plusieurs types d'analyses (DSC, spectroscopie infrarouge) présentées dans la première partie de ce chapitre. L'étude de la stabilité du mélange et la réalisation d'enduit PU textile à partir de ce mélange sont encore en cours d'étude.

Dans le cadre de l'amélioration du comportement au feu des enduits PU textile, les systèmes intumescents PU/phosphate d'ammonium sont reconnus pour renforcer la résistance au feu des matrices PU mais ne sont pas forcément permanents. La microencapsulation du phosphate d'ammonium doit améliorer la stabilité dans le temps de ces systèmes intumescents en diminuant la migration du phosphate d'ammonium à travers l'enduit PU et la solubilisation du phosphate d'ammonium par l'eau. Nous avons réussi selon deux techniques de synthèse, polymérisation interfaciale et évaporation de solvant, à encapsuler du diammonium hydrogénophosphate avec une enveloppe PU relativement peu perméable. Afin de valider ce nouveau concept, nous avons dans un premier temps étudié la stabilité thermique de PU commerciaux chargés en microcapsules (type polymérisation interfaciale et type évaporation de solvant) en la comparant avec celles des mêmes PU commerciaux chargés en DAHP pur, ainsi que la stabilité thermique de tissus en coton enduits avec ces formulations PU/microcapsules et PU/DAHP. Dans un second temps, nous avons évalué la réaction au feu des tissus de coton enduits avec ces formulations PU/microcapsules et PU/DAHP.

I - Réactivité du mélange microcapsules d'IPDI – polyol

I. 1 - Matériaux et techniques expérimentales

I. 1. 1 - Formulations et mise en oeuvre

Nous avons travaillé sur les microcapsules d'IPDI de la synthèse 22 (cf. chapitre II, § III. 1). Ces dernières sont, parmi les diverses microcapsules obtenues dans les différentes synthèses, celles qui présentent le meilleur compromis entre un taux massique de fonctions isocyanates assez élevé (15 %) et une membrane relativement imperméable. Le polyol choisi pour cette étude est un PEG400 (pureté > 97 % ; Fluka), c'est-à-dire un poly(oxyéthylène) glycol avec une masse molaire de 400 g/mol. Le PEG400 dont la température de fusion est proche de 4 °C, est liquide à température ambiante. Nous avons étudié par spectroscopie infrarouge et par DSC, la réactivité du mélange PEG400-microcapsules d'IPDI dans les conditions stœchiométriques par rapport aux fonctions alcools du PEG400 et aux fonctions isocyanates des microcapsules (selon le taux massique de NCO déterminé par dosage chimique). Pour se rapprocher au mieux des conditions d'utilisation du mélange PEG400-microcapsules d'IPDI – polyol dans le cadre de l'enduction textile à la racle, le mélange PEG400-microcapsules d'IPDI est broyé dans un mortier avant l'analyse. Pour chaque analyse, un nouveau mélange est réalisé dans les mêmes conditions juste avant.

I. 1. 2 - Techniques de caractérisation

I.1.2.1 - Analyses en DSC

Etant donné que la réaction alcool – isocyanate est exothermique, l'analyse des flux de chaleur lors du chauffage du mélange PEG400 – microcapsules est un moyen pour vérifier si les fonctions isocyanates des microcapsules réagissent effectivement avec le polyol. Le mélange stoechiométrique IPDI pur – PEG400 a fait l'objet au préalable d'une analyse en DSC.

Nous avons utilisé l'appareil DSC déjà décrit au chapitre II (§ I. 2. 4). Environ 10 mg de mélange sont placés dans des creusets en aluminium fermés par un couvercle embouti. La plage de température d'étude va de -40 °C à 200 °C avec une vitesse linéaire de chauffe de 5 °C/min.

Les deux types de mélanges ont été chacun étudiés en DSC deux fois. Les résultats obtenus pour les deux expériences du même mélange sont semblables.

I.1.2.2 - Spectroscopie infrarouge

Nous avons suivi à 80 °C l'évolution chimique d'une même goutte de mélange PEG400 – microcapsules avec le spectromètre IR décrit dans le chapitre II § I. 2. 2. 1 (réglages identiques) et grâce à l'utilisation d'une cellule chauffante de type Harrick. 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 °C. La précision est de ± 1 °C. La goutte de mélange est en fait placée entre deux pastilles KBr et l'ensemble mis dans la cellule chauffante thermostatée. On enregistre un spectre tous les temps t. Nous avons préféré cette méthode de suivi d'une goutte à celle du suivi de l'ensemble du mélange par prélèvement régulier, qui pose des problèmes lorsque la polymérisation du mélange rend ce dernier trop visqueux.

Nous nous sommes intéressés en particulier au taux de conversion des fonctions isocyanates Tx[NCO] selon la formule suivante.

$$Tx[NCO] = \frac{[NCO]_{0} - [NCO]}{[NCO]_{0}} = 1 - \frac{A^{NCO}(t) / A^{CH_{2}}(t)}{A^{NCO}(t_{0}) / A^{CH_{2}}(t_{0})}$$

 $[NCO]_0$: concentration en fonction isocyanate à l'instant initial $A^{NCO}(t_0)$, $A^{NCO}(t)$: absorbance intégrée du pic de la fonction isocyanate (2503 – 2030 cm⁻¹) aux instants initial et t de la réaction

 $A^{CH2}(t_0)$, $A^{CH2}(t)$: absorbance intégrée du pic des CH_2 (3089 – 2628 cm⁻¹) aux instants initial et t de la réaction

Sur les différents spectres pris au cours du temps, la bande relative aux CH₂ 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 la gravité. Le temps initial correspond au spectre du mélange après quelques minutes d'agitation à température ambiante. Il est évident que certaines fonctions isocyanates ont, à ce moment là déjà réagi avec l'alcool. Il est donc difficile d'obtenir le temps zéro réel.

I. 2 - Etude de la réactivité du mélange microcapsules d'IPDI – PEG400

I. 2. 1 - Analyse en DSC

Les thermogrammes des deux mélanges stoechiométriques microcapsules – PEG400 et IPDI pur – PEG400 sont représentés à la Figure IV. 1.



Figure IV. 1 : Thermogrammes des mélanges microcapsules – PEG400 et IPDI pur – PEG400

L'allure générale est semblable pour des deux thermogrammes, à savoir un pic endothermique vers 1°C suivi d'un pic exothermique au dessus 80 °C. Le pic endothermique correspond au pic de fusion du PEG400 (Annexe 9 : Analyse enthalpique du PEG400). Pour les deux mélanges, le pic de fusion est placé à une température légèrement inférieure à celle du PEG400 pur (T_f = 3,27 °C). Lors du refroidissement des mélanges, la présence d'une part de l'IPDI ou de fragment de microcapsules selon le type de mélange et d'autre part de quelques molécules de PEG400 ayant déjà réagi avec des fonctions isocyanates (même si les mélanges ont été réalisés juste avant leur passage en DSC) réduit la mobilité des chaînes de PEG400 et perturbe certainement l'arrangement cristallin du PEG400, ce qui provoque une légère diminution de la température de fusion du PEG400.

En ce qui concerne le pic exothermique, il provient de la réaction entre la fonction alcool et la fonction isocyanate. On peut remarquer que cette réaction débute dès 40°C pour les deux mélanges. Les phénomènes thermiques propres aux microcapsules (cf. chapitre II, § III. 4), à savoir un pic endothermique (5,5 J par gramme de microcapsules) à 67 °C dû à l'évaporation d'eau suivi d'un pic exothermique (8,7 J par gramme de microcapsules) à 79 °C dû à la réaction entre l'eau et les fonctions isocyanates libres, sont sur le thermogramme du

mélange microcapsules – PEG400 masqués par le pic exothermique à 80 °C (80 J par gramme de microcapsules en mélange stoechiométrique avec le PEG400) de la réaction entre les fonctions alcools du PEG400 et les fonctions isocyanates des microcapsules.

En considérant d'une part comme négligeable la quantité de réactifs ayant déjà réagi avant la rampe de chauffage et d'autre part comme totale la réaction entre les fonctions isocyanates (de l'IPDI ou des microcapsules) et les fonctions alcools du PEG400, nous avons calculé que l'énergie dégagée lors de la réaction entre l'IPDI et le PEG400 s'élève à 44 kJ par mole de fonctions isocyanates (ou alcools puisque mélange stoechiométrique n_{NCO} = n_{OH}), alors que l'énergie dégagée lors de la réaction entre les isocyanates encapsulés et le PEG400 s'élève seulement à 28 kJ par mole de fonctions isocyanates encapsulées. Si on admet que lors de la réaction avec une mole de fonctions alcools, une mole de fonctions isocyanates de l'IPDI libère la même quantité d'énergie qu'une mole de fonctions isocyanates encapsulées, la différence d'énergie entre les deux mélanges peut signifier qu'une partie seulement des fonctions isocyanates encapsulées a effectivement réagi avec les fonctions alcools du PEG400. Autrement dit, le taux de conversion des fonctions isocyanates dans le cas du mélange microcapsules - PEG400 n'est pas de 100 % mais approximativement de 64 %. Ce résultat qui sera confirmé avec l'analyse par spectroscopie infrarouge peut aisément s'expliquer de la manière suivante. Selon les caractérisations physicochimiques présentées dans le chapitre II, nous pensons que les microcapsules ne comportent pas ou peu d'IPDI liquide. Elles sont non fusibles, constituées à l'extérieur d'une membrane dense et réticulée, à l'intérieur d'une matrice poreuse formée à priori d'oligomères PU de très faible masse molaire avec en bout de chaîne des fonctions isocyanates libres. Malgré le broyage des microcapsules, on peut vraisemblablement imaginer qu'une partie des fonctions isocyanates des microcapsules reste inaccessible puisque les fragments de microcapsules ne fondent pas.

I. 2. 2 - Analyse par spectroscopie infrarouge

Un exemple de spectres IR aux temps initial, intermédiaire et final, reproduit sur la Figure IV. 2, montre l'évolution chimique à 80 °C du mélange microcapsules – PEG400. Nous retrouvons sur le spectre au temps initial les raies spécifiques au PEG400 (Annexe 6) et celles liées aux microcapsules (chapitre II, § III. 2. 2. 2). En ce qui concerne le PEG400, nous pouvons remarquer le large pic allant de 3600 à 3200 cm⁻¹ qui correspond à la vibration de valence des fonctions alcools et qui masque le pic caractéristique de la vibration de valence de la liaison N-H des groupements urée et uréthane des microcapsules. De plus, on aperçoit clairement le pic à 1113 cm⁻¹ attribuable au pont éther du PEG400. Pour les



microcapsules, nous notons la présence du pic des fonctions isocyanates à 2266 cm⁻¹ et les pics caractéristiques des groupements urée et uréthane à 1714, 1653 et 1554 cm⁻¹.

Figure IV. 2 : Illustrations des spectres IR du mélange microcapsules – PEG400 à 80 °C à différents instants de la réaction

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
3600-3200	ν (O–H) large bande
3338	ν (N–H)
2956-2872	v (CH ₂) + v (CH ₃)
2266	ν (N=C=O)
1714 + 1653	ν (C=O) groupements uréthane + urée
1554	δ (N–H) + ν (C–N)
1462	δ (CH ₂)
1113	v (C-O-C) fonction éther

Tableau IV. 1 : Attribution^{1,2} des raies des spectres IR du mélange microcapsules – PEG400

Au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, nous observons sur les spectres IR d'une part la diminution nette du pic de la fonction isocyanate, et d'autre part de façon moins évidente l'augmentation du pic de la fonction carbonyle du groupement uréthane à 1714 cm⁻¹ (on peut remarquer plus aisément l'augmentation de la surface du pic de la fonction C=O de l'uréthane par rapport à la surface du pic de la fonction C=O de l'urée). Même si la formation de groupement uréthane doit augmenter la surface du pic de la vibration de valence de N-H à 3338 cm⁻¹, on peut distinguer la diminution de la surface du la surface du la surface du la surface du pic de la surface du la surfac

Seule la surface du pic de la fonction isocyanate permet de quantifier correctement l'avancement de la réaction au cours du temps. La Figure IV. 3 présente ainsi en fonction du temps le taux de conversion de la fonction isocyanate, calculé selon la méthode présentée ci-dessus au paragraphe I. 1. 2. 2.



Figure IV. 3 : Courbe du taux de conversion des fonctions isocyanates en fonction du temps pour le mélange microcapsules – PEG400 à 80 °C

Au bout d'un peu plus de 15 min de réaction, la quantité de fonctions isocyanates ne diminue plus. Environ 64 % seulement des fonctions isocyanates présentes au temps initial réagissent avec les fonctions alcools du PEG400. Nous retrouvons ainsi le résultat obtenu avec l'analyse DSC.

I. 3 - Conclusion

Les analyses DSC et infrarouge du mélange microcapsules d'IPDI – PEG400 aboutissent à la même conclusion. Une partie des fonctions isocyanates des microcapsules broyées reste bloquée et ne réagit pas avec les fonctions alcools du PEG400. La structure physicochimique des microcapsules peut expliquer ce résultat. En effet nous avons à priori encapsulé non pas de l'IPDI liquide mais plutôt de petits oligomères PU avec en bout de chaînes des fonctions isocyanates libres. Or ces petits oligomères ne présentent pas de point de fusion et ont certainement une mobilité beaucoup plus réduite que celles des molécules d'IPDI, ce qui rend plus difficile la réaction entre les fonctions alcools du polyol et les fonctions isocyanates en bout de chaînes des oligomères constituant les microcapsules. En ajustant la quantité de PEG400 vis-à-vis de la quantité de fonctions isocyanates réellement accessibles selon nos analyses, nous sommes parvenus à obtenir une matrice PU solide à partir d'un mélange microcapsules – PEG400 chauffé à 80°C pendant 20 min.

II - <u>Stabilité thermique d'enduits polyuréthanes chargés en</u> microcapsules de DAHP et comportement au feu de ces enduits sur tissus coton

II. 1 - Matériaux et techniques expérimentales

II. 1. 1 - Formulations et mise en œuvre des enductions

II.1.1.1 - Les produits

Deux types d'enduit commercial provenant du fournisseur Allrim ont été employés dans notre étude. Le premier enduit correspond à la formulation polyuréthane Allrane PX10123 (abréviation : PUa) et le second à la formulation polyurée Allrane BD021 (abréviation : PUe). PUa est obtenu à partir du mélange de 100 parts de polyol (PX10123 A, formule chimique non communiquée) et 140 parts de polyisocyanate (PX10123 B ; mélange d'isomères du méthylène diphényl diisocyanate). PUe est obtenu à partir du mélange de 20 parts de polyamine (BD021 AW, à base de diamine aromatique) et 100 parts de polyisocyanate (BD021 BY, mélange d'isomères du méthylène diphényl diisocyanate).

Nous introduisons dans ces deux formulations de base soit du diammonium hydrogénophosphate pur (DAHP), soit des microcapsules de DAHP synthétisées par polymérisation interfaciale (abréviation : μ PI), soit des microcapsules de DAHP synthétisées par évaporation de solvant (abréviation : μ ES). Le DAHP (décrit au chapitre III) est finement broyé et séché (passage au dessiccateur) avant d'être incorporé dans une formulation PU de base. Les microcapsules μ PI (caractérisées au chapitre III) sont mélangées directement sans préparation particulière avec les formulations PU de base. Les microcapsules μ ES (caractérisées au chapitre III) ont été tamisées, afin de retirer les plus grosses microcapsules (supérieures à 50 μ m) qui risquent d'être écrasées par la racle d'enduction. Le taux massique de DAHP ou μ PI ou μ ES dans les enductions PU FR est calculé selon la formule suivante :

%(DAHP ou
$$\mu$$
PI ou μ ES) =
$$\frac{100 \times m_{(DAHP ou \mu PI ou \mu ES)}}{m_{(DAHP ou \mu PI ou \mu ES)} + m_{PU}}$$

 \mathbf{m}_{PU} : masse de la formulation PU de base.

 $m_{(DAHP ou \ \mu PI ou \ \mu ES)}$: masse de DAHP ou μPI ou μES incorporée à la formulation PU de base.

Le tissu pour les enductions est une toile assez fine (masse surfacique de 146 g/m²) de coton pur blanchi.

II.1.1.2 - Le matériel

Nous avons utilisé une table d'enduction K Control Coater (Erichsen) (cf. Figure IV. 4). Il s'agit d'une version proche de l'enduction à la racle, excepté que le support à enduire est fixe, c'est une tige filetée qui se déplace. Selon le filetage de la tige, il est possible de faire varier le dépôt de la pâte d'enduction sur le tissu. Nous avons opté pour une tige à filetage intermédiaire qui correspond à un dépôt théorique d'environ 50 µm d'épaisseur. La pression exercée sur la tige est ajustée par deux poids latéraux de façon à obtenir une pression homogène sur la largeur totale du tissu. On peut régler également la vitesse de déplacement de la tige (0 m/min à 10 m/min). Pour obtenir une petite vitesse (2 m/min). La table permet d'enduire des tissus ayant une surface maximale de 190x230 mm².



Figure IV. 4 : Table d'enduction K Control Coater (Erichsen)

II.1.1.3 - Mode opératoire

De manière à obtenir une pâte la plus homogène possible, les différents composants sont mélangés dans un ordre précis. D'abord nous mélangeons la charge, DAHP ou microcapsules, avec le comonomère du polyisocyanate (polyol ou polyamine selon la formulation PU). Le polyisocyanate est ensuite ajouté. Après homogénéisation, l'ensemble est rapidement étalé sur le tissu à l'aide de la table d'enduction, avant que les monomères ne réagissent trop entre eux et que la pâte d'enduction ne devienne trop visqueuse pour être correctement appliquée. Chaque pâte d'enduction est préparée à partir d'environ 10 g de formulation PU de base. Cette quantité de pâte permet d'enduire le tissu de coton sur une surface d'environ 110x110 mm² et d'en étaler un peu sur une plaque en téflon. Une grande partie du tissu enduit est utilisée pour le test au calorimètre à cône et le reste du tissu enduit pour l'analyse thermogravimétrique. La pâte étalée sur la plaque de téflon est consacrée à l'analyse thermogravimétrique du PU FR sans le tissu coton. La pâte étalée sur la plaque de téflon et le tissu enduit sont finalement placés dans une étuve réglée à 80 °C pendant 4 heures lorsqu'il s'agit d'une pâte réalisée avec la formulation de base PUa, et dans une étuve à 50 °C pendant 6 heures lorsqu'il s'agit d'une pâte réalisée avec la formulation de base PUe.

II.1.1.4 - Formulations des enductions

Les formulations des différents enduits appliqués sur tissu coton sont récapitulées dans le Tableau IV. 2.

Nom	Formulation de l'enduit
PUa	Enduit témoin formulation de base PUa
PUa-20%DAHP	Formulation PUa avec 20 % de DAHP
PUa-40%DAHP	Formulation PUa avec 40 % de DAHP
PUa-50%DAHP	Formulation PUa avec 50 % de DAHP
PUa-15%µPI	Formulation PUa avec 15 % de microcapsules μ PI
PUa-30%µPI	Formulation PUa avec 30 % de microcapsules µPI
PUa-40%µPI	Formulation PUa avec 40 % de microcapsules µPI
PUe	Enduit témoin formulation de base PUe
PUe-20%DAHP	Formulation PUe avec 20% de DAHP
PUe-30%DAHP	Formulation PUe avec 30% de DAHP
PUe-20%µPI	Formulation PUe avec 20 % de microcapsules µPI
PUe-20%µES	Formulation PUe avec 20 % de microcapsules µES

Tableau IV. 2 : Formulations des enductions réalisées

Dans la suite du rapport, nous désignerons les différents tissus de coton enduits, par le nom entre crochet de la formulation de l'enduit, précédé de l'abréviation Co. Par exemple Co[PUa-20%µPI] désigne le tissu de coton enduit avec la formulation de base PUa comprenant 20% de microcapsules µPI. Pour l'ensemble des enductions, la masse surfacique de l'enduit déposé sur le coton est d'environ 220 g/m² avec des écarts compris entre plus ou moins 20 g/m².

Le pot life de la formulation de base PUe est beaucoup plus court que celui de la formulation PUa. Aussi l'augmentation très rapide de la viscosité des pâtes d'enduction avec la formulation PUe, nous a empêché de réaliser des enduits ayant un taux de charge supérieur à 20 % en microcapsules et 30 % en DAHP.

Nous n'avons pas pu tester la formulation PUa avec les microcapsules µES car nous avons manqué de formulation PUa qui a cessé d'être fabriquée par le fournisseur.

II. 1. 2 - Techniques de caractérisation

II.1.2.1 - Analyses thermogravimétriques

Les conditions d'analyse sont décrites au paragraphe I. 2. 5. 2 du chapitre III.

Nous avons tracé en fonction de la température la courbe de différence de masses résiduelles des différentes formulations. Elle représente la différence entre l'ATG expérimentale de la formulation considérée et l'ATG déduite des ATG des différents constituants du mélange pondérées par leur concentration en considérant que la dégradation de chaque composant est indépendante de celles des autres constituants. Elle permet de mettre en évidence d'éventuelles réactions existant entre les différents constituants d'une formulation.

La différence des masses résiduelles pour les formulations d'enduction est calculée de la façon suivante :

 $\Delta(M(T))_{[PU/charge]} = M_{exp}(T)_{[PU/charge]} - M_{theo}(T)_{[PU/charge]}$

 $M_{exp}(T)_{[PU/charge]}$: masse résiduelle de l'enduit composé d'une matrice PU (PUa ou PUe) et d'une charge (DAHP ou µPI ou µES), enregistrée en fonction de la température T

M_{theo}(**T**)_[PU/charge] : masse résiduelle du même enduit calculée par combinaison linéaire des masses résiduelles expérimentales de la matrice PU et de la charge en fonction de T et pondérées par leurs concentrations :

$$M_{\text{theo}}(T)_{[\text{PU/charge}]} = (1 - X) \times M_{\text{exp}}(T)_{[\text{PU}]} + X \times M_{\text{exp}}(T)_{[\text{charge}]}$$

X : taux massique de charge

M_{exp}(**T**)_[PU]: masse résiduelle de la formulation PU de base (PUa ou PUe) enregistrée en fonction de T

 $M_{exp}(T)_{[charge]}$: masse résiduelle de la charge (DAHP ou µPI ou µES) enregistrée en fonction T

La différence des masses résiduelles pour les enductions sur tissu coton est calculée de la façon suivante :

 $\Delta(M(T))_{[coton/PU/charge]} = M_{exp}(T)_{[coton/PU/charge]} - M_{theo}(T)_{[coton/PU/charge]}$

 $M_{exp}(T)_{[coton/PU/charge]}$: masse résiduelle du tissu de coton enduit enregistrée en fonction de la température T

M_{theo}(**T**)_[coton/PU/charge]: masse résiduelle du tissu coton avec la même enduction calculée par combinaison linéaire des masses résiduelles expérimentales du tissu de

coton, de la matrice PU et de la charge en fonction de T et pondérées par leurs concentrations :

 $M_{\text{theo}}(T)_{[\text{coton/PU/charge}]} = (1 - y) \times M_{\text{exp}}(T)_{[\text{coton}]} + y \times (1 - X) \times M_{\text{exp}}(T)_{[\text{PU}]} + y \times X \times M_{\text{exp}}(T)_{[\text{charge}]}$

y : taux massique de l'enduit seul par rapport à l'ensemble du tissu enduit

X : taux massique de charge dans l'enduit

M_{exp}(**T**)_[coton]: masse résiduelle du tissu coton enregistrée en fonction de T

M_{exp}(**T**)_[PU]: masse résiduelle de la formulation PU de base (PUa ou PUe) enregistrée en fonction de T

 $M_{exp}(T)_{[charge]}$: masse résiduelle de la charge (DAHP ou µPI ou µES) enregistrée en fonction T

II.1.2.2 - Le calorimètre à cône

La conception du calorimètre à cône par Vytenis Babraukas (National Institute of Standards and Technology) remonte au début des années 1980 (Figure IV. 5). Son fonctionnement applique le principe de la consommation d'oxygène³ qui s'appuie sur l'étude de Thornton. Ce dernier montra, en 1917 que pour un grand nombre de liquides et de gaz, la quantité de chaleur dégagée rapportée à la masse d'oxygène consommé au cours de la combustion est une constante E⁴. Hugghet étendit cette relation à la plupart des matériaux combustibles, naturels ou synthétiques, utilisés dans la construction. Expérimentalement, il attribua la valeur de 13,1.10⁻³ kJ/kg (± 0,7 kJ/kg) à cette constante⁵ qui récemment a été confirmée pour de nombreux polymères⁶. La connaissance de la déplétion massique en oxygène provoquée par la combustion d'un matériau permet le calcul direct du débit calorifique.

L'échantillon est soumis à un flux de chaleur émis par un cône tronqué, de manière à ne pas perturber la flamme. Un analyseur paramagnétique permet la détermination de la quantité d'oxygène consommé et donc, via la relation de Huggett, donne accès à la quantité de chaleur dégagée par unité de surface et de temps⁷ : R.H.R. (Rate of Heat release exprimé en kW/m²). C'est ce paramètre et, notamment, la valeur de son maximum qui est couramment pris en compte pour l'évaluation des propriétés feu. Il est, en effet, un indicateur de la propension du matériau à propager la flamme à son environnement. L'intégration du RHR (en kW) en fonction du temps donne la chaleur dégagée totale, T.H.E. (Total Heat Evolved), exprimée en kJ. Le rapport du RHR sur le temps aboutit à l'index F.I.G.R.A. (Fire Growth Rate exprimé en kW.m⁻².s⁻¹) qui donne une indication à la fois sur la vitesse de propagation et sur la taille de la flamme^{8,9}.

Les acquisitions simultanées en dynamique de données complémentaires de la combustion sont également réalisées :

- l'opacité des fumées produites (V.S.P. : Volume of Smoke Production, exprimé en m³/s) mesurée par détection laser basée sur le principe de la loi de Beer-Lambert,
- les teneurs des gaz de combustion en monoxyde de carbone (CO, exprimée en ppm) et en dioxyde de carbone (CO₂, exprimée en pourcentage volumique) grâce à des analyseurs spécifiques. On en déduit après calcul la quantité totale produite des deux gaz (TcO et TcO₂ exprimée en m³).

Cet appareil permet à la fois une qualification et une quantification des phénomènes liés au feu (inflammation, combustion, fumées...).



Figure IV. 5 : Représentation schématique du calorimètre à cône

Les essais sont menés avec le calorimètre à cône Stanton Redcroft dans les conditions suivantes :

- orientation horizontale,
- débit d'extraction des produits de combustion : 0,024 m³/s,
- intervalle de mesure 3 s,
- ignition forcée,
- irradiance : 35 kW/m².

Ces conditions permettent la simulation d'un début d'incendie déclaré dans un local ventilé. Nos tissus enduits sont placés sur un grillage fin et l'ensemble échantillon/grillage est maintenu entre deux cadres en acier. La face enduite qui est exposée à l'irradiance a une surface de 90x90 mm². Chaque expérience est réalisée trois fois. Les valeurs de RHR et de VSP sont répétables à \pm 10 % et les teneurs en CO et CO₂ à \pm 15 %. Les données présentées sont la moyenne de deux essais sur les trois réalisés.

II. 2 - <u>Analyse thermogravimétrique de PU chargé en DAHP ou en</u> <u>microcapsules de DAHP</u>

II. 2. 1 - <u>Analyse thermogravimétrique de polyuréthane (formulation</u> <u>PUa) chargé en DAHP ou en microcapsules de DAHP</u>

La Figure IV. 6 montre les courbes d'analyse thermogravimétrique du polyuréthane commercial pour enduit textile (formulation PUa) avec différents taux de charge en DAHP et en microcapsules type polymérisation interfaciale.



Figure IV. 6 : *Courbes TG (a) et DTG (b) de formulations PUa avec différents taux de charge en DAHP et en microcapsules type polymérisation interfaciale*

La dégradation du polyuréthane commercial pur (PUa) présente deux principales étapes. Comparativement à la dégradation de la membrane PU seule type polymérisation interfaciale (Chapitre III paragraphe II. 4. 1. 2), la première étape de dégradation de la formulation PUa démarre à une température un peu plus élevée mais elle est beaucoup plus sévère. Pour cette première étape, la vitesse maximale de dégradation de la formulation PUa atteint 22 %.min⁻¹ à 325 °C au lieu de 9 %.min⁻¹ à 280 °C pour la membrane PU seule type polymérisation interfaciale. La masse résiduelle de la formulation PUa est seulement de 15 % avant le début de la seconde étape à 450 °C. A la fin de la deuxième étape à 600 °C, il n'y a plus de résidu.

Les courbes TG des guatre formulations polyuréthanes différemment chargés ont globalement la même allure avec trois principales étapes de dégradation. La première étape vers 200 °C correspond à la fois au dégagement d'ammoniac issu de la décomposition du DAHP encapsulé ou libre et au début de la dépolymérisation du PUa, catalysé par l'acide phosphorique issu aussi de la décomposition du DAHP. La perte de masse est proportionnelle à la quantité de DAHP présent dans les formulations polyuréthanes. Ainsi la perte de masse à 200 °C est maximale pour la formulation PUa-50%DAHP (6,5 %) et minimale pour la formulation PUa-30%µPI (1,5 %). Les deux étapes suivantes de dégradation peuvent être rapprochées des deux étapes de la formulation PUa. Entre 200 et 300 °C, les formulations PUa chargées se décomposent plus vite que le PUa commercial pur. Ensuite, les produits de décomposition du DAHP (de l'acide phosphorique simple à l'acide polyphosphorique réticulé) réagissent avec les monomères issus de la dégradation du PUa. Par conséquent, la production de composés volatils (inflammables) diminue et la quantité de char réticulé stable à haute température augmente. A partir de 300 °C, la stabilité thermique et la quantité de char sont d'autant plus renforcées que le taux de charge en DAHP ou en µPI est important. Ainsi à 450 °C, la masse résiduelle des formulations PUa-50%DAHP, PUa-40%DAHP, PUa-40%µPI et PUa-30%µPI est respectivement 42, 33, 30, et 28 %. Nous observons pour les formulations PUa-50%DAHP et PUa-40%µPI que la vitesse maximale de dégradation à 325 °C (10 %.min⁻¹) est deux fois plus faible que celle du PUa. A 600 °C, les formulations PUa-50%DAHP et PUa-40%DAHP présentent une quantité de char de 15 %. Cette quantité est de 7 % et 2,5 % respectivement pour les formulations PUa-40%µPI et PUa-30%µPI. Par ailleurs, la vitesse maximale de dégradation de la dernière étape qui se trouve à 520 °C pour le PU commercial pur, est repoussée d'au moins 40 °C pour les formulations PUa-50%DAHP, PUa-40%DAHP et PUa-40%µPI.

La Figure IV. 7 montre les courbes de différence de masses résiduelles pour les quatre formulations PUa chargées. Ces courbes nous permettent de révéler d'éventuelles interactions entre le PU commercial et la charge (DAHP ou µPI).



Figure IV. 7 : Courbes de différence de masses résiduelles pour les formulations PUa avec différents taux de charge en DAHP et en microcapsules type polymérisation interfaciale

La différence de masses résiduelles pour les formulations PUa-50%DAHP et PUa-40%DAHP entre 100 et 250 °C est positive. En effet dans les formulations PUa-DAHP, la perte de masse due au dégagement d'eau adsorbée sur le DAHP seul disparaît. De plus, la quantité d'ammoniac libérée est certainement plus faible car l'ammoniac est partiellement bloqué dans la matrice polyuréthane. A 300 °C, les formulations PUa-DAHP ont une légère déstabilisation correspondant à l'accélération de la dépolymérisation du PU par catalyse de l'acide phosphorique, puis entre 350 et 800 °C, elles présentent une grande différence positive de masses résiduelles. Cela signifie qu'il y a eu des réactions entre les produits de décomposition du PU et du DAHP et que ces réactions ont aboutit à une grande quantité de char thermiquement plus stable. La formulation PUa-50%DAHP présente la plus forte stabilisation (+ 18 %) à 580 °C. Pour les formulations PUa-µPI, nous observons une stabilisation importante entre 300 et 400 °C qui est due certainement à des interactions entre le PUa et les microcapsules. Ces interactions ont pour effet de retarder la dégradation thermique. La quantité de DAHP est bien sûr beaucoup plus faible dans les formulations PUa chargées en microcapsules que dans celles chargées en DAHP pur. Les formulations PUa-µPI ont donc une quantité de produits issus de la décomposition du DAHP plus faible, et une quantité de char thermiquement stable, qui découle des réactions entre les produits de décomposition des polyuréthanes (PUa et membrane PU) et ceux du DAHP, plus faible aussi. C'est pourquoi la formulation PUa-30%µPI ne présente pas de stabilisation notable à haute température. La formulation PUa-40%µPI montre tout de même entre 500 et 800 °C une stabilisation intéressante avec une différence de masses résiduelles maximale de + 5 % à 550 °C.

II. 2. 2 - <u>Analyse thermogravimétrique de polyurée (formulation PUe)</u> <u>chargé en DAHP ou en microcapsules de DAHP</u>

La Figure IV. 8 montre les courbes d'analyse thermogravimétrique du polyurée commercial pour enduit textile (formulation PUe) avec différentes charges : DAHP pur, microcapsules type polymérisation interfaciale et microcapsules type évaporation de solvant.





L'observation de la dérivée de la masse résiduelle par rapport à la température semble indiquer que la formulation PUe se dégrade en quatre étapes. On remarque en effet sur la courbe DTG quatre pics, soit quatre vitesses maximales de dégradation, qui se situent

à 250 °C, 340 °C, 385 °C et 520°C . Les trois premières étapes se suivent rapidement et apparaissent au niveau de la courbe de masse résiduelle comme étant une seule étape de dégradation qui débute à 180 °C et s'achève à 400 °C. On peut considérer que les trois premières étapes de dégradation de la formulation polyurée PUe représente une seule étape équivalente à la première étape de dégradation de la formulation polyuréthane PUa. Dans cette perspective, la première étape globale de dégradation du PUe commence plus tôt et se termine plus tard que la première étape de dégradation du PUa mais durant cette première étape la vitesse moyenne de dégradation du PUe (5 %.min⁻¹) est beaucoup plus faible que celle du PUa (22 %.min⁻¹). La plage de température et la vitesse de la dernière étape de dégradation du PUe. La masse résiduelle de la formulation PUe est de 11 % avant le début de la seconde étape à 450 °C. A la fin de la deuxième étape à 600 °C, il n'y a plus de résidu.

Concernant les formulations PUe chargées, les trois types de charge influencent différemment la dégradation du PUe. La vitesse maximale de la première dégradation qui se situe à 250 °C pour le PUe seul, se trouve avancée à 240 °C pour les formulations PUe chargées. Jusqu'à 250 °C, la perte de masse est plus importante pour les formulations chargées, PUe-30%DAHP en particulier, que pour la formulation PUe pur. Le dégagement d'ammoniac est probablement à l'origine de cette perte de masse supplémentaire. La vitesse maximale de la deuxième étape de dégradation se trouve pour toutes les formulations à environ 340 °C, mais cette vitesse est plus élevée pour les formulations chargées (de 7,5 %.min⁻¹ pour la formulation PUe-20%µES à 12 %.min⁻¹ pour la formulation PUe-20%DAHP) que le PUe seul (5 %.min⁻¹). On peut certainement attribuer l'augmentation de la vitesse de dégradation à la catalyse acide des produits issus de la décomposition du DAHP. La troisième étape de dégradation du PUe (vitesse maximale atteinte à 385 °C) est moins marquée dans le cas de la formulation PUe-20%µES et a complètement disparu pour les autres formulations PUe chargées. Entre 250 et environ 400 °C, la formulation PUe-20%µES est la seule formulation chargée qui présente une perte de masse plus faible que le PUe seul. En fait la membrane PU des microcapsules type évaporation de solvant possède jusqu'à 350 °C une stabilité thermique supérieure à celle du PUe seul. A partir de 400 °C, la masse résiduelle des formulations chargées est un peu plus élevée que celle du PUe seule. A 450 °C, on trouve dans l'ordre croissant de masse résiduelle : PUe-20%µES (13 % soit seulement 2 % de plus que le PUe pur), PUe-20%DAHP (14 %), PUe-20%µPI (17 %) et enfin PUe-30%DAHP (24 %). La vitesse maximale de la dernière étape de dégradation se trouve à 580 °C pour le PUe-30%DAHP ; elle est retardée d'au moins 60 °C par rapport celle des autres formulations. A 600 °C, les formulations PUe-microcapsules n'ont presque plus de résidu; seules les formulations PUe-DAHP présentent un char stable à haute température (800 °C), avec une masse résiduelle de 6 et 4 % respectivement pour les formulations PUe-30%DAHP et PUe-20%DAHP.

La Figure IV. 9 montre les courbes de différence de masses résiduelles pour les quatre formulations PUe chargées.



Figure IV. 9 : Courbes de différence de masses résiduelles pour les formulations PUe avec différentes charges : DAHP, microcapsules type polymérisation interfaciale et microcapsules type évaporation de solvant

Pour les mêmes raisons que les formulations PUa-DAHP, les formulations PUe-DAHP ont une différence positive de masses résiduelles entre 100 et 200 °C. Entre 200 et au moins 500 °C, les trois charges favorisent de manière assez forte la dégradation du PUe. Dans le processus d'intumescence, il n'est pas aberrant que la source acide dans un premier temps accélère beaucoup la dégradation, mais elle doit réagir avec les produits de dégradation pour constituer le char résistant aux hautes températures. Seules les formulations PUe-DAHP présentent à haute température une différence positive de masses résiduelles. Les formulations PUe-20%µPI et PUe-20%µES n'ont pas une quantité de DAHP suffisante pour présenter une stabilisation notable à haute température. En comparant les deux formulations PUe-DAHP, on peut remarquer que l'augmentation de la quantité de DAHP permet d'une part d'intensifier la stabilisation (+ 13 % à 585 °C pour PUe-30%DAHP contre + 4 % pour PUe-20%DAHP) et d'autre part d'augmenter la plage de température de la stabilisation (la différence de masses résiduelles est positive à partir de 510 °C pour PUe-30%DAHP contre 560 °C pour PUe-20%DAHP). On notera qu'entre 420 et 660 °C, les microcapsules type évaporation de solvant, sans parvenir à créer une stabilisation sont tout de même moins déstabilisantes que les microcapsules type polymérisation interfaciale qui ont pourtant une quantité de DAHP encapsulé un peu plus grande.



II. 2. 3 - <u>Comparaison des résultats entre les formulations</u> polyuréthanes (PUa) et polyurées (PUe) chargées en DAHP ou en microcapsules de DAHP

Figure IV. 10 : Récapitulatif des courbes de différence de masses résiduelles pour les formulations PUa et PUe avec différents taux de charge en DAHP



Figure IV. 11 : Récapitulatif des courbes de différence de masses résiduelles pour les formulations PUa et PUe avec différents taux de charge en microcapsules type polymérisation interfaciale

Si nous analysons l'ensemble des courbes de différence de masses (Figures IV. 10 et IV. 11) en dessous de 400 °C, les formulations PUe-DAHP et PUe-µPI présentent une forte déstabilisation alors que les formulations PUa-DAHP ne présentent qu'une petite

déstabilisation et que les formulations PUa-µPI ont une importante stabilisation. La différence chimique entre PUe et PUa est la principale raison de cette différence de stabilité pour une même charge, mais il faut se rappeler aussi que le taux de charge (en microcapsules comme en DAHP) des formulations PUe est inférieur à celui des formulations PUa. On notera par conséquent qu'entre 400 et 600 °C avec le DAHP, la stabilisation des formulations augmente régulièrement avec le taux de charge, même lorsqu'on passe de la formulation PUe-30%DAHP à la formulation PUa-40%DAHP.

Par ailleurs, les formulations PUe-20%DAHP et PUe-30%DAHP ont à 800 °C un résidu (4 % et 5,8 %) plus important que celui des formulations PUa-40%DAHP (1,8 %) et PUa-50%DAHP (1,5%). De même, la formulation PUe-20%µPI possède à 800 °C une masse résiduelle (1,7 %) légèrement supérieure à celles des formulations PUa-30%µPI et PUa-40%µPI avec respectivement 0,6 et 1,1 %. Au dessus de 600 °C, le char issu des réactions entre l'acide phosphorique (issu de la décomposition du DAHP encapsulé ou non) et les produits de décomposition du PUe semble donc mieux résister aux hautes températures que le char issu des réactions entre l'acide phosphorique et les produits de décomposition du PUa. Sur la Figure IV. 10, on observe qu'au dessus de 600 °C la différence de masses résiduelles pour les formulations PUe-DAHP décroît moins vite que celle pour les formulations PUa-DAHP. La Figure IV. 11 indique que la différence de masses résiduelles devient négative pour la formulation PUa-30%µPI à partir de 570 °C et légèrement positive pour la formulation PUe-30%DAHP à partir de 690 °C. En définitive, le polyurée PUe en tant que source de carbone semble subir en présence de la source acide une dégradation thermique plus importante que le polyuréthane PUa, mais le polyurée PUe aboutit à un char plus résistant aux très hautes températures, qui plus est avec une quantité d'agent acide plus faible. On peut présager que pour un taux de charge intumescente équivalent, les propriétés feu du PUe seront meilleures que celles du PUa.

II. 3 - <u>Analyse thermogravimétrique de tissus coton enduit de PU chargé en</u> <u>DAHP ou en microcapsules de DAHP</u>

II. 3. 1 - <u>Analyse thermogravimétrique de tissus coton enduits de</u> polyuréthane (formulation PUa) chargé en DAHP ou en microcapsules de DAHP

Selon la littérature¹⁰, quand on chauffe du coton, c'est-à-dire de la cellulose, à une température supérieure à 250 °C, environ un tiers des produits volatils consistent en de l'eau, de l'acétaldéhyde, du dioxyde de carbone et du monoxyde de carbone, le reste étant une substance carbonée basée sur la structure du levoglucosan (Annexe 10). Pour des températures plus élevées, la conversion de la cellulose en ces produits peut atteindre 90 %,

le résidu étant du char. Le mécanisme de dégradation des tissus de coton ignifugés par des sels inorganiques à base de phosphore a déjà fait l'objet de plusieurs études¹⁰⁻¹³. La cellulose, subit une succession de réactions catalysées par l'acide phosphorique, aboutissant à des structures stables insaturées et conjuguées, qui sont les précurseurs de la formation de char (Annexe 10). De la même manière que les polyuréthanes, la cellulose forme en présence de phosphates une plus grande quantité de char avec une diminution significative des produits volatils inflammables.



Figure IV. 12 : Courbes TG (a) et DTG (b) de tissus coton enduits de formulations PUa avec différents taux de charge en DAHP et en microcapsules type polymérisation interfaciale
La Figure IV. 12 présente les courbes d'analyse thermogravimétrique des tissus de coton enduits avec les différentes formulations PUa précédemment analysées.

Notre tissu de coton se décompose en deux étapes. La première étape correspond à une perte massique de 70 % avec une vitesse maximale de dégradation de 27 %.min⁻¹ à 330 °C. Le résidu carboné qui résulte de la première étape se dégrade relativement lentement jusqu'au début de la deuxième étape à 440 °C. La masse résiduelle est nulle dès 470 °C.

La perte de masse de l'échantillon Co[PUa] qui s'effectue en deux étapes, est presque la combinaison linéaire des pertes de masse du coton et du PUa analysés séparément pondérée par les proportions massiques du coton et du PUa. Comparativement à Co[PUa], la première étape de dégradation des tissus de coton enduits avec les quatre formulations de PUa chargés démarre plus tôt (180 °C au lieu de 250 °C). En particulier pour l'échantillon Co[PUa-50%DAHP], la vitesse maximale de dégradation atteinte est 18 %.min⁻¹ à 295 °C au lieu de 31 %.min⁻¹ à 315 °C pour le Co[PUa]. A partir de 320 °C, la stabilité thermique des tissus de coton enduits se renforce avec l'augmentation du taux de charge en DAHP pur ou en DAHP microencapsulé. Le résidu carboné des échantillons Co[PUa-50%DAHP], Co[PUa-40%DAHP], Co[PUa-40%µPI], Co[PUa-30%µPI], et Co[PUa] est respectivement de 37 %, 32 %, 24 %, 20 % et 14 % à 450 °C et à 600 °C après la seconde étape de dégradation, 21 %, 15 %, 2 %, 1,5 % et 0 %. Nous pouvons considérer dans le cas du coton enduit par les formulations PUa-DAHP que la fin de la seconde étape de dégradation est fortement retardée au-delà de 700 °C (3 % de résidu à 750 °C).



Figure IV. 13 : Courbes de différence de masses résiduelles pour les tissus coton enduits de formulations PUa avec différents taux de charge en DAHP et en microcapsules type polymérisation interfaciale

La Figure IV. 13 montre les courbes de différence de masses résiduelles pour les tissus coton enduits par les différentes formulations PUa. La dégradation du coton n'est pas complètement indépendante de celle du PUa ; quelques interactions thermiquement déstabilisantes doivent être à l'origine des deux zones négatives sur la courbe de différence de masses résiduelles du Co[PUa] (d'une part entre 280 et 340 °C et d'autre part entre 480 et 580 °C avec respectivement une différence maximale de masses résiduelles de - 15 % et - 2 %). Tous les autres échantillons présentent une zone de déstabilisation entre 250 et 350 °C plus importante que celle du Co[PUa]. La dégradation de l'enduit et celle du coton sont d'autant plus accélérées par la catalyse de l'acide phosphorique issu de la décomposition du DAHP que la quantité de DAHP dans l'enduit est grande. Les échantillons Co[PUa-DAHP] comportent plus de DAHP que les échantillons Co[PUa-µPI] où le DAHP est aussi moins disponible. C'est pourquoi les échantillons Co[PUa-DAHP] présentent la plus importante déstabilisation, qui est de plus décalée vers de plus basses températures. Les enduits PUa-DAHP sont les seuls enduits qui ont ensuite une différence positive de masses résiduelles (dès 350 °C et jusqu'à 800 °C).



Figure IV. 14 : Courbes de différence de masses résiduelles pour les enduits PUa-40%DAHP et PUa-50%DAHP, seuls et sur tissu coton

Si nous comparons les courbes de différence de masses des échantillons PUa-DAHP avec celles des échantillons Co[PUa-DAHP] (Figure IV. 14), nous pouvons remarquer que pour un taux de charge équivalent, les tissus enduits sont mieux stabilisés que les enduits seuls en particulier entre 350 °C et 500 °C. L'acide phosphorique réagit bien non seulement avec les produits de dégradation du PUa mais aussi avec ceux du coton, ce qui donne un peu plus encore de char thermiquement stable.



Figure IV. 15 : Courbes de différence de masses résiduelles pour les enduits PUa-30%µPI et PUa-40%µPI, seuls et sur coton

Le DAHP des microcapsules parvient à favoriser partiellement la formation de char avec le PUa seul pour un taux de charge en microcapsules de 40 %. Mais par rapport aux enduits PUa-DAHP, les enduits PUa-µPI ont, pour un taux de charge équivalent, une quantité d'acide phosphorique trop faible et donc insuffisante pour assurer aussi le développement de char avec le coton. Au lieu de l'absence de stabilisation, on observe même une zone de déstabilisation après 500 °C sur les courbes de différence de masses résiduelles pour les échantillons Co[PUa-µPI] en particulier pour celui avec un taux de charge de 40 %.

II. 3. 2 - <u>Analyse thermogravimétrique de tissus coton enduit de</u> polyurée (formulation PUe) chargé en DAHP ou en microcapsules de DAHP

A partir de la Figure IV. 16, nous allons interpréter l'analyse thermogravimétrique des tissus de coton enduits par les formulations PUe précédemment étudiées.

L'échantillon témoin Co[PUe] se dégrade en trois étapes : entre 180 et 280 °C (masse résiduelle 73 %) nous avons en fait la première étape de dégradation du PUe ; entre 280 et 370 °C (masse résiduelle 14 %), la première étape de dégradation du coton et la deuxième étape de dégradation du PUe sont confondues ; enfin la dernière dégradation du Co[PUe] entre 400 et 600 °C (aucun résidu) correspond au début à la deuxième étape de dégradation du PUe. Les tissus de

coton enduits avec les formulations PUe chargées présentent une dégradation en trois étapes similaires au Co[PUe].



Figure IV. 16 : Courbes TG (a) et DTG (b) de tissus coton enduits de formulations PUe avec différentes charges : DAHP, microcapsules type polymérisation interfaciale et microcapsules type évaporation de solvant

Les échantillons Co[PUe-DAHP] se dégradent un peu plus tôt que le Co[PUe] pour la première et la deuxième étape de dégradation. Les tissus coton enduits par les formulations PUe chargées ont à partir de 340 °C une masse résiduelle d'autant plus élevée par rapport à celle de Co[PUe] que la quantité de DAHP présente dans l'enduit est grande. Avec un taux de charge de 20 %, la formulation PUe-DAHP comporte bien sûr plus de DAHP que la

formulation PUe-µPI, elle-même plus que la formulation PUe-µES (puisque les microcapsules type évaporation de solvant renferment un peu moins de DAHP que les microcapsules type polymérisation interfaciale). A 450 °C, le plus faible résidu correspond au Co[PUe] avec 9 % et le plus important au Co[PUe-30%DAHP] avec 23 %. Nous trouvons ensuite dans l'ordre de masse résiduelle décroissante, Co[PUe-20%DAHP] avec 19 %, puis Co[PUe-20%µPI] avec 14 % et enfin Co[PUe-20%µES] avec 12 %. A 600 °C, les masses résiduelles sont 10,7 %, 6,6 %, 1,6 %, 1,4 % et 0 % respectivement pour Co[PUe-30%DAHP], Co[PUe-20%DAHP], Co[PUe-20%µES], Co[PUe-20%µPI] et Co[PUe]. A partir de 600 °C, on remarque que le résidu de Co[PUe-20%µES] est légèrement plus important que celui de Co[PUe-20%µPI].



Température (°C)

La Figure IV. 17 présente les courbes de différence de masses résiduelles pour les tissus coton enduits avec les différentes formulations PUe. Tout d'abord, la perte de masse du Co[PUe] est beaucoup plus rapide que celle calculée à partir de la combinaison linéaire des pertes de masse du coton et du PUe analysés séparément, la différence de masses résiduelles est donc négative entre 150 et 400 °C. Coton et PUe interagissent et accélèrent leur dégradation mutuellement. Tous les autres échantillons présentent la même déstabilisation. Les échantillons Co[PUe-DAHP] montrent clairement les étapes du mécanisme d'intumescence tel qu'il est admis dans la littérature. Dans un premier temps, l'acide phosphorique formé à partir du DAHP accélère la dégradation du coton enduit. Le pic de déstabilisation des échantillons Co[PUe-DAHP] se produit à 330 °C légèrement plus tôt que celui du Co[PUe] à 350 °C. Dans un deuxième temps, les échantillons Co[PUe-DAHP]

Figure IV. 17 : Courbes de différence de masses résiduelles pour les tissus coton enduits de formulations PUe avec différentes charges : DAHP, microcapsules type polymérisation interfaciale et type évaporation de solvant

ont à partir de 400 °C une différence positive de masses résiduelles ce qui correspond à une stabilisation thermique. Plus le taux de charge en DAHP est élevé plus la stabilisation est importante, +10 % pour Co[PUe-30%DAHP] contre +5 % pour Co[PUe-20%DAHP] à 585 °C. Comme dans le cas des tissus enduits Co[PUa-DAHP], l'acide phosphorique réagit non seulement avec les produits de décomposition du PUe mais aussi avec ceux du coton puisque pour le même taux de charge, la stabilisation thermique des tissus enduits Co[PUe-DAHP] est globalement plus importante que celle des enduits PUe-DAHP seuls (Figure IV. 18).



Figure IV. 18 : Courbes de différence de masses résiduelles pour les enduits PUe-20%DAHP et PUe-30%DAHP, seuls ou sur un tissu de coton

Les échantillons Co[PUe-20%µPI] et Co[PUe-20%ES] ont une courbe de différence de masses résiduelles pratiquement semblable à celle du tissu coton enduit témoin, sans zone notable de stabilisation. Les formulations PUe-20%µPI et PUe-20%ES seules n'avaient déjà pas suffisamment de DAHP pour aboutir à une stabilisation à haute température (> 600 °C) apportée par la production de char thermiquement très stable.

II. 3. 3 - Comparaison des résultats entre les tissus de coton enduits de formulations polyuréthanes (PUa) et polyurées (PUe) chargées en DAHP ou en microcapsules de DAHP

Les courbes de différence de masses des tissus de coton enduits de PUa et PUe sont récapitulées dans les Figures IV. 19 et IV. 20. En dessous de 400 °C, le fait que le coton n'interagit pas de la même manière avec le PUa qu'avec le PUe complique un peu plus encore la comparaison des courbes de différence de masses résiduelles entre les tissus coton enduits de formulations PUa et ceux enduits de formulations PUe. Ces derniers par rapport aux tissus coton enduits de formulations PUa présentent une zone de différence de masses résiduelles négative plus large. Nous savons que les interactions des enduits avec d'une part la charge et d'autre part le coton sont beaucoup plus déstabilisantes dans le cas du PUe que dans celui du PUa.



Figure IV. 19 : Récapitulatif des courbes de différence de masses résiduelles pour les tissus enduits de PUa et PUe avec différents taux de charge en DAHP



Figure IV. 20 : Récapitulatif des courbes de différence de masses résiduelles pour les tissus enduits de PUa et PUe avec différents taux de charge en microcapsules type polymérisation interfaciale

Au dessus de 400 °C et avec le DAHP pur comme charge, l'étude des courbes de masse résiduelle des tissus enduits PUe et des tissus enduits PUa est comparable à l'étude des courbes de masse résiduelle des deux enduits seuls sans le coton (cf. § II. 2. 3). En effet jusqu'à 650 °C, la différence positive de masses résiduelles que présente les tissus enduits de formulations chargées en DAHP augmente régulièrement avec le taux de charge en DAHP, même lorsqu'on passe du Co[PUe-30%DAHP] au Co[PUa-40%DAHP]. Au dessus de 650 °C, alors que la différence positive de masses décroît très lentement pour les échantillons Co[PUe-DAHP] (à 800 °C la différence de masses résiduelles reste supérieure à + 3,5 %), la différence positive de masses diminue plus vite pour les échantillons CO[PUa-DAHP] pour être pratiquement nulle à 800 °C. En présence d'une source acide, le coton enduit PUe est certes dans un premier temps dégradé plus fortement que le coton enduit PUa mais dans un second temps le coton enduit PUe.

En ce qui concerne les microcapsules comme charge, aucun tissu de coton enduit ne présente une zone de stabilisation. Pour autant à 800 °C, Co[PUe-20%µPI est très légèrement stabilisé alors que les échantillons Co[PUa-µPI] ne le sont pas du tout.

II. 4 - <u>Comportement au feu de tissus coton enduits de PU chargé en DAHP</u> <u>ou en microcapsules de DAHP</u>

II. 4. 1 - <u>Comportement au feu de tissus coton enduits de polyuréthane</u> (formulation PUa) chargé en DAHP ou en microcapsules de <u>DAHP</u>

Sept formulations d'enduit PUa (pur ; 50 %, 40 % et 20% de DAHP ; 40 %, 30 % et 15 % de microcapsules type polymérisation interfaciale) appliquées sur tissu coton ont été étudiées avec le calorimètre à cône dans les conditions d'un feu moyen dans une pièce ventilée.

II.4.1.1 - Paramètres relatifs au flux de chaleur

La valeur du pic de RHR est un des meilleurs facteurs pour quantifier l'inflammation d'un matériau et donc la capacité de ce dernier à propager la flamme voire augmenter la taille du feu. Les courbes de RHR sont présentées sur la Figure IV.21. L'échantillon témoin Co[PUa] montre le plus important pic de RHR à 340 kW/m². Les microcapsules ont un réel effet retardateur de flamme, puisque par rapport à Co[PUa] le pic de RHR diminue de 9 % pour Co[PUa-15%µPI] et de 24 % pour Co[PUa-30%µPI]. En ce qui concerne les tissus enduits de formulations PUa-DAHP, le pic de RHR décroît de 20 % et de 43 % avec respectivement un taux de charge de 20 et 40 % en DAHP. Nous n'ignorons pas que pour

un même taux de charge, la quantité de DAHP présent dans l'enduit est beaucoup plus faible en utilisant les microcapsules comme charge à la place du DAHP pur. Selon le taux massique en élément phosphore des microcapsules, la quantité de DAHP pur dans les enduits avec 15 % et 30 % de microcapsules est seulement de 0,4 et 0,8 %. Pour autant l'effet des microcapsules n'est pas si éloigné voir presque équivalent à celui du DAHP pur. Si le maximum de RHR est considéré grossièrement comme inversement proportionnel au taux de charge en DAHP pur, 15 % et 30 % de microcapsules correspondraient à peu près respectivement à 10 et 22 % de DAHP pur. On remarque cependant que le pic de RHR ne diminue plus à partir d'un certain taux de charge ; c'est le cas d'une part entre Co[PUa-30%µPI] et Co[PUa-40%µPI] et d'autre part entre Co[PUa-40%DAHP] et Co[PUa-50%DAHP].



Figure IV. 21 : Flux de chaleur en fonction du temps pour les enduits PUa sur tissu de coton Par ailleurs, il est important de noter qu'un second pic de RHR est visible pour le témoin Co[PUa] et les échantillons Co[PUa-µPI]. Dans le cas du témoin, ce second pic apparaît rapidement et est suivi de la décomposition totale de l'échantillon. Pour Co[PUa-15%µPI], ce second pic est très aplati et a lieu au bout d'un temps plus long (150 s). Pour Co[PUa-30%µPI], il existe un second pic à 90 s puis un troisième à 145 s. Nous pouvons penser que le système intumescent créé par les microcapsules n'est pas assez efficace car ces pics secondaires de RHR peuvent être attribués à des craquelures au niveau du bouclier thermique provoquant une relance locale de la combustion du matériau protégé par le char. Dans le cas de Co[PUa-40%µPI], il est intéressant de relever que le flux de chaleur reste faible dès 90 s (après deux pics). Sur le même laps de temps, les échantillons Co[PUa-DAHP] après leur premier pic ont un flux de chaleur très faible sans pic supplémentaire. Leur bouclier thermique résiste bien à la chaleur et à la flamme.



Figure IV. 22 : Chaleur totale dégagée en fonction du temps pour les enduits PUa sur tissu de coton

La Figure IV. 22 présente l'évolution de la chaleur totale dégagée par les différents enduits. Ce sont les enduits PUa-40%DAHP et PUa-50%DAHP qui résistent le mieux au feu et dégagent ainsi le minimum de chaleur. Au bout seulement de 25 s, le THE de Co[PUa-50%DAHP] reste quasiment inchangé, et est trois fois plus faible que celui de Co[PUa] qui s'élève à 55 kJ. Jusqu'à 400 s, le THE de Co[PUa-20%DAHP] est plus faible que celui de l'enduit témoin, mais la combustion de Co[PUa-20%DAHP] se prolonge et le THE finit par atteindre 68 kJ. Pour les enduits PUa-15%µPI et PUa-30%µPI, le THE est inférieur à celui de l'enduit témoin pendant 140 s, mais leur combustion continue et leur THE final s'élève respectivement à 75 et 65 kJ. A l'arrêt de la combustion de Co[PUa-40%µPI], le THE (43 kJ) est plus faible que celui du témoin. Cela signifie que l'enduit PUa-40%µPI présente non seulement un effet retardateur de flamme mais aussi une meilleure résistance au feu.

L'index FIGRA est un bon indicateur de la contribution du matériau à accélérer la propagation de la flamme et à augmenter la taille du feu. Les courbes de FIGRA sont représentées sur la Figure IV.23. Tous les échantillons ont un pic entre 15 et 18 s. A partir de 50 s, leur FIGRA est plus ou moins proche de zéro, plus aucun échantillon ne contribue vraiment à la propagation du feu. Cependant, nous pouvons observer que la contribution à la croissance du feu cesse plus rapidement pour les enduits PUa-DAHP que pour les enduits PUa-µPI, et ces derniers plus rapidement que pour l'enduit témoin. Co[PUa-40%DAHP] et Co[PUa-50%DAHP] ont le même FIGRA avec le plus petit pic (10 kW.m⁻².s⁻¹). Il est important de noter que le pic de FIGRA des Co[PUa-20%DAHP] n'est que légèrement plus faible que celui du témoin (19 kW.m⁻².s⁻¹). Parmi les enduits PUa-µPI, le PUa-40%µPI a la plus faible contribution à la propagation de la flamme (14 kW.m⁻².s⁻¹).



Figure IV. 23 : Vitesse du flux de chaleur en fonction du temps pour les enduits PUa sur tissu de coton

II.4.1.2 - Paramètres relatifs aux effluents gazeux

L'opacité des fumées est un paramètre important à prendre en compte puisqu'il va conditionner l'évacuation des personnes présentes lors d'un incendie¹⁴. En effet si la visibilité est mauvaise, une personne piégée par le feu ne pourra fuir sans panique et par conséquent le risque de mort par brûlure ou par inhalation augmente.



Figure IV. 24 : Volume de fumées en fonction du temps pour les enduits PUa sur tissu de coton

Le volume de fumées produites par les tissus de coton enduits est indiqué par la Figure IV. 24. Pour tous les échantillons, la quantité de fumées dégagées est maximale entre 9 et 15 s. Mais les enduits PUa-µPI ont la production de fumées la plus importante (0,005 – 0,006 m³/s). Par rapport au témoin (0,004 m³/s), l'opacité des fumées est diminuée uniquement pour Co[PUa-40%DAHP] et Co[PUa-50%DAHP] (inférieure à 0,0025 m³/s). On remarquera tout de même qu'à partir de 25 s, ces échantillons ont certes une production de fumées faible mais constante, et que celle des échantillons Co[PUa-µPI] est nulle.

L'analyse de la toxicité des fumées s'avère particulièrement importante puisque les statistiques portant sur les incendies montrent que la majorité des décès sont la conséquence non pas de brûlures mais d'inhalation de composés toxiques constituant les fumées¹⁵⁻¹⁹. Dans un incendie, deux types d'exposition aux fumées sont à considérer au niveau de leur impact toxique. Le premier se rapporte au milieu confiné et concerne essentiellement les équipes d'intervention et les personnes piégées par l'incendie. Le second concerne plus particulièrement les populations voisines et environnantes distantes de 50 mètres à quelques kilomètres du sinistre. Les risques encourus sont moins importants que dans le cas précédent, cependant il est important de noter que ces risques ne sont pas nuls.

Le monoxyde de carbone est l'élément toxique majeur contenu dans les fumées^{19,20}. Il provient de la combustion incomplète des matériaux. C'est un gaz toxique, incolore, inodore et non irritant. Après inhalation, le CO se fixe par liaison réversible sur l'hémoglobine (molécule qui transporte l'oxygène des poumons vers les autres tissus) aux dépens de l'oxygène ce qui entraîne une asphyxie cellulaire. Une concentration de CO dans l'air de 100 ppm provoque des maux de tête et 1500 ppm est le seuil létal à plus ou moins long terme²¹. Ainsi, la prise en compte de ce paramètre reste très importante dans le choix d'un système ignifugeant.

Le dioxyde de carbone est, quant à lui, le produit de la combustion complète du matériau. Il est généralement émis en grande quantité lors d'un incendie. L'inhalation de dioxyde de carbone stimule la respiration; cette action accroît à son tour l'inhalation d'oxygène et des gaz ou vapeurs toxiques qui peuvent résulter de l'incendie. A une concentration de 5 % (50 000 ppm), la stimulation est prononcée; une exposition d'une durée de trente minutes produit des signes d'intoxication; au-dessus de 70 000 ppm, l'inconscience survient en quelques minutes.

Les rapports CO/CO₂ fournissent des informations sur le mode de combustion d'un matériau. Quand la combustion est complète, alors elle ne produit que de l'eau et du dioxyde de carbone. Par contre, si elle est incomplète, alors du CO et des fumées se forment.



Figure IV. 25 : Emission de CO en fonction du temps pour les enduits PUa sur tissu de coton



Figure IV. 26 : Emission totale de CO en fonction du temps pour les enduits PUa sur tissu de coton

Les Figures IV. 25 et IV. 26 montrent respectivement en fonction du temps l'émission de CO et la quantité totale de CO dégagée dans les conditions expérimentales du calorimètre à cône proches des conditions d'un feu dans une pièce bien ventilée. A partir de 125 s, la quantité totale de CO est plus importante pour les enduits chargés que pour l'enduit témoin. En fait, le développement du système intumescent rend la combustion plus incomplète et provoque ainsi l'augmentation de la quantité de CO dégagée par rapport à l'enduit témoin. Pour autant, nous pouvons voir que plus le taux de charge en DAHP ou en μ PI est élevé, plus la quantité totale de CO dégagée à la fin de la combustion est basse.

L'échantillon Co[PUa-20%DAHP] présente la plus forte production (34 cm³). Nous avons ensuite dans l'ordre décroissant de la quantité totale de CO dégagée : 30 cm³ pour Co[PUa-15%µPI], 26 cm³ pour Co[PUa-30%µPI], 23 cm³ pour Co[PUa-40%DAHP], 21 cm³ pour Co[PUa-40%µPI] et 19 cm³ pour Co[PUa-50%DAHP]. En dépit du pic important d'émission de CO à 24 s, l'échantillon Co[PUa-40%µPI] ne produit pas une quantité élevée de CO à la fin de la combustion comparativement aux autres échantillons.



Figure IV. 27 : Emission de CO_2 en fonction du temps pour les enduits PUa sur tissu de coton



Figure IV. 28 : Emission totale de CO_2 en fonction du temps pour les enduits PUa sur tissu de coton

Les Figures IV. 27 et IV. 28 présentent respectivement en fonction du temps l'émission de CO₂ et la quantité totale de CO₂ dégagée. A 27 s, nous observons le principal pic d'émission de CO₂ pour tous les échantillons. Le pic de Co[PUa] est plus grand que celui des échantillons Co[PUa-DAHP] et plus petit que celui des échantillons Co[PUa- μ PI]. La quantité finale de CO₂ pour Co[PUa-15% μ PI] et Co[PUa-30% μ PI] (340 cm³) est notablement plus élevée que celle du coton enduit de PUa pur (360 cm³). On peut noter encore une fois les propriétés intéressantes de l'échantillon Co[PUa-40% μ PI], dont la quantité finale de CO₂ (185 cm³) est tout de même légèrement inférieure à celle de l'échantillon Co[PUa-20%DAHP]. Les échantillons Co[PUa-40%DAHP] et Co[PUa-50%DAHP] produisent la plus faible quantité de CO₂ respectivement 120 et 85 cm³.

II. 4. 2 - <u>Comportement au feu de tissus coton enduit de polyurée</u> (formulation PUe) chargé en DAHP ou en microcapsules de <u>DAHP</u>

A l'aide du calorimètre à cône, nous avons étudié pour un feu moyen dans une pièce ventilée le comportement de cinq formulations d'enduit PUe (pur ; 30 % et 20 % de DAHP ; 20 % de microcapsules type polymérisation interfaciale ; 20 % de microcapsules type évaporation de solvant) appliquées sur tissu coton.



II.4.2.1 - Paramètres relatifs au flux de chaleur

Temps (s)

Figure IV. 29 : Flux de chaleur en fonction du temps pour les enduits PUe sur tissu de coton

Les courbes de RHR sont présentées sur la Figure IV.29. On peut remarquer tout d'abord en comparant les valeurs de pic de RHR, que l'enduit PUe (242 kW/m²) présente un

meilleur comportement au feu que celui de l'enduit PUa (340 kW/m²). L'échantillon Co[PUe-30%DAHP] possède le plus petit pic de RHR (30% de diminution par rapport à l'enduit témoin), de plus ce pic se produit 7 s plus tard que celui des autres enduits. Les deux types de microcapsules apportent un effet FR notable puisque le pic de RHR de Co[PUe-20%µPI] et de Co[PUe-20%µES] diminue respectivement de 20 et 19 % par rapport à celui de Co[PUe]. Si on relève uniquement la hauteur des pics de RHR, pour un taux de charge équivalent les microcapsules ont presque un effet supérieur au DAHP pur puisque le pic de RHR de Co[PUe-20%DAHP] n'est diminué que de 16 % par rapport à celui de l'enduit témoin. Mais le pic de RHR de Co[PUe-20%DAHP] est moins large et l'échantillon ne présente pas de pic de RHR secondaire. En effet, on peut observer pour Co[PUe-20%µPI] et pour Co[PUe-20%µES] un deuxième pic de RHR (plus faible que le premier) respectivement à 42 s et à 117 s qui correspond à une petite reprise de la combustion certainement due à des craquelures au niveau du char développé par le mécanisme d'intumescence des microcapsules. Les microcapsules développent effectivement un système intumescent mais il est moins résistant au feu que celui du DAHP pur. Pour autant, il faut signaler aussi que 20 % de microcapsules correspondent seulement à 0,55 % de DAHP pur dans le cas des microcapsules type polymérisation interfaciale et 0,24 % dans le cas des microcapsules type évaporation de solvant. La différence entre les formulations PUe-20%microcapsules et celle PUe-20%DAHP est plus visible sur l'évolution du THE (Figure IV. 30).





Figure IV. 30 : Chaleur totale dégagée en fonction du temps pour les enduits PUe sur tissu de coton

A la fin de la combustion, l'enduit témoin a dégagé une chaleur totale de 67 kJ. On trouve dans l'ordre décroissant de chaleur totale dégagée : Co[PUe-20%µES], Co[PUe-20%µPI], Co[PUe-20%DAHP] et Co[PUe-30%DAHP] avec respectivement 58 kJ, 52 kJ,

35 kJ et 28 kJ. On note que Co[PUe-20%µES] a une résistance au feu légèrement plus faible que celle de Co[PUe-20%µPI] mais Co[PUe-20%µPI] possède aussi une quantité de DAHP pur deux fois plus grande.

Par ailleurs, l'observation des courbes de THE permet d'affirmer que la différence de comportement au feu entre les enduits PUe chargés et l'enduit PUe témoin est beaucoup plus importante que la différence de comportement au feu entre les enduits PUa chargés et l'enduit témoin PUa. Le THE à la fin de la combustion de Co[PUa-30%µPI] et Co[PUa-20%DAHP] est respectivement 18 et 23 % **plus** élevé que le THE à la fin de la combustion de Co[PUe-20%µPI] et Co[PUe-20%DAHP] est respectivement 22 et 48 % **moins** élevé que le THE à la fin de la combustion de Co[PUe]. Ainsi pour un taux de charge équivalent (voire plus faible), on donne une meilleure résistance au feu (système intumescent plus efficace) à l'échantillon Co[PUe] qu'à l'échantillon Co[PUa]. Ce résultat concorde totalement avec la comparaison des analyses thermogravimétriques entre les tissus coton enduits de formulations PUe chargées (cf. § II. 3. 3), étant donné que la masse résiduelle à 800 °C des premiers était plus faible que celle des seconds.



Temps (s)

Figure IV. 31 : Vitesse du flux de chaleur en fonction du temps pour les enduits PUe sur tissu de coton

Les courbes de FIGRA sont représentées sur la Figure IV.31. Tous les échantillons ont un pic autour de 12 s sauf celui de Co[PUe-30%DAHP] qui est retardé de 15 s. A partir de 75 s, leur FIGRA est nul, aucun échantillon ne contribue à la propagation du feu. Cependant, nous pouvons observer que la contribution à la croissance du feu cesse plus rapidement pour les enduits PUe-DAHP (dès 50 s) que pour les enduits PUe-microcapsules. Co[PUe-30%DAHP] a le plus petit pic (6 kW.m⁻².s⁻¹). Même si la valeur maximale du FIGRA

des échantillons Co[PUe-20%DAHP] et Co[PUe-20%µPI] est similaire à celle de l'échantillon témoin (13 kW.m⁻².s⁻¹), leur pic est moins large, donc ils contribuent plus rapidement à ralentir à la croissance du feu par rapport à l'enduit témoin. Il est intéressant de relever que le pic de Co[PUe-20%µES] est non seulement moins large mais aussi un peu moins haut (11 kW.m⁻².s⁻¹) que celui du témoin. Après 20 s, le FIGRA de Co[PUe-20%DAHP] diminue plus rapidement que celui des échantillons Co[PUe-20%microcapsules].

II.4.2.2 - Paramètres relatifs à la fumée et aux effluents gazeux

Le volume de fumées produites par les tissus de coton enduits est indiqué par la Figure IV. 32. Pour tous les échantillons, la quantité de fumées dégagées est maximale vers 12 s sauf pour Co[PUe-30%DAHP] (vers 24 s). L'échantillon Co[PUe-20%µES] présente le sérieux avantage de dégager nettement moins de fumées que tous les autres échantillons, aussi bien au moment du pic de combustion (0,0023 m³/s) qu'après, puisqu'au bout de 33 s Co[PUe-20%µES] ne dégage plus de fumées. Comme pour les enduits PUa, l'enduit témoin PUe présente un pic de dégagement de fumées (0,0039 m³/s) légèrement moins important que celui de l'enduit avec les microcapsules type polymérisation interfaciale (0,0041 m³/s), et plus important que celui des enduits chargés en DAHP (0,0031 m³/s avec 20 % de DAHP et 0,0027 m³/s avec 30 % de DAHP). De la même manière qu'avec les enduits PUa, à partir de 40 s, les enduits PUe chargés en DAHP ont une production de fumées constante et plus importante que celle de Co[PUe-20%µPI].



Figure IV. 32 : Volume de fumées en fonction du temps pour les enduits PUe sur tissu de coton

Les Figures IV. 33 et IV. 34 montrent respectivement en fonction du temps l'émission de CO et la quantité totale de CO dégagée. Par rapport à l'enduit témoin qui dégage une quantité totale de CO de 21 cm³, les enduits chargés en DAHP produisent une plus grande quantité (31 cm³ pour Co[PUe-20%DAHP] et 28 cm³ pour Co[PUe-30%DAHP]), et les enduits chargés en microcapsules une quantité plus faible (18 cm³ pour les deux types de microcapsules).



Temps (s)

Figure IV. 33 : Emission de CO en fonction du temps pour les enduits PUe sur tissu de coton



Figure IV. 34 : Emission totale de CO en fonction du temps pour les enduits PUe sur tissu de coton

Les Figures IV. 35 et IV. 36 présentent respectivement en fonction du temps l'émission de CO₂ et la quantité totale de CO₂ dégagée. Entre 27 et 39 s, nous observons le

principal pic d'émission de CO₂ pour tous les échantillons. Co[PUe] présente le plus grand pic et dégage la plus grande quantité totale de CO₂ (345 cm³). Ensuite la valeur du pic pour Co[PUe-20%DAHP] et Co[PUe-20%µPI] est équivalente et légèrement supérieure à celle de Co[PUe-20%µES]. Mais à la fin de leur combustion respective, par rapport à la quantité totale de CO₂ produites, les échantillons se classent dans l'ordre suivant : Co[PUe-20%µPI], Co[PUe-20%µES] et Co[PUe-20%DAHP] avec respectivement 265, 220 et 152 cm³. Co[PUe-30%DAHP] possède le plus petit pic et dégage la plus faible quantité totale de CO₂ (118 cm³).



Temps (s)

Figure IV. 35 : Emission de CO₂ en fonction du temps pour les enduits PUe sur tissu de coton



Figure IV. 36 : Emission totale de CO_2 en fonction du temps pour les enduits PUe sur tissu de coton

II. 5 - <u>Conclusion</u>

Nous avons comparé l'influence de trois charges FR sur la dégradation thermique de deux types d'enduits PU textiles seuls ou appliqués sur tissu de coton :

- DAHP pur : source acide et agent gonflant pour le développement d'un système intumescent avec un polymère carbonisant,

- microcapsules de DAHP types polymérisation interfaciale et évaporation de solvant : deux additifs intrinsèquement intumescents.

L'analyse thermogravimétrique des enduits chargés en DAHP pur (seuls ou sur coton) présente les deux étapes caractéristiques du mécanisme d'intumescence : accélération de la décomposition du matériau, puis formation de char qui retarde la dégradation du matériau et augmente sa résistance thermique. Nous avons montré grâce aux courbes de différence de masses qu'à partir de 400 °C le DAHP interagit fortement avec l'enduit et le coton (différence de masses positive). Le matériau est d'autant mieux stabilisé thermiquement que le taux de charge en DAHP dans l'enduit est élevé. Pour les enduits chargés en microcapsules (seuls ou sur coton), les microcapsules développent un phénomène de carbonisation (char) qui améliore la résistance thermique du matériau. Cependant, pour un même taux de charge, les enduits chargés en microcapsules ont une quantité de DAHP bien plus faible que les enduits chargés en DAHP pur. Les enduits chargés en microcapsules présentent donc une quantité de char et une résistance thermique plus faible que les enduits chargés en DAHP pur. Au dessus de 400 °C, exceptée la formulation polyuréthane chargée de 40 % de microcapsules type polymérisation interfaciale, quasiment aucune interaction positive (stabilisation thermique) n'est observable aussi bien entre les microcapsules et l'enduit qu'entre les microcapsules et le coton.

Au niveau du comportement au feu (calorimètre à cône), les tissus coton avec enduits chargés en microcapsules (types polymérisation interfaciale et évaporation de solvant) présentent des performances (diminution de la propension à propager la flamme par rapport aux échantillons témoins) légèrement inférieures ou similaires à celles des tissus coton avec enduits ayant le même taux de charge en DAHP pur. Les microcapsules apportent un réel effet retardateur de flamme (diminution du pic de RHR). Mais contrairement au char qui se développe avec le DAHP pur, celui qui se forme avec les microcapsules ne résiste pas aussi bien à la chaleur et aux flammes (formation de craquelures et relance locale de la combustion). Les résultats relatifs à la fumée et aux effluents gazeux sont variables d'une formulation à une autre. Pour autant, le tissu coton avec enduits chargés en microcapsules type évaporation de solvant se détache un peu plus par rapport aux autres échantillons. En effet, c'est l'échantillon qui dégage la plus faible quantité de fumées et la plus faible quantité de CO par rapport à tous les autres échantillons.

BIBLIOGRAPHIE

- ^{1.} Pretsch E, *Tables Spectral Data for Structure Determination of Organics Compounds*, Springer Verlag 2nd Ed., Berlin, 1989.
- ^{2.} Srichatrapimuk V W, Cooper SL, *Journal of Macromolecular Science. Physics*, 1978;**B15(2)**:267.
- ^{3.} Babraukas V, Fire and Materials, 1984;8(2):81.
- ^{4.} Thornton W, *Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1917;**33**:116.
- ^{5.} Huggett C, *Fire and Materials*, 1980;**4(2)**:62.
- ^{6.} Walters RN, Hackett SM, Lyon RE, *Fire and Materials*, 2000;**24**:245.
- ^{7.} Grayson SJ, *Heat Release in Fire*, Babraukas V and Grayson SJ Ed., Elsevier Applied Science Pub., London, 1992.
- ^{8.} CENT/TC127N 1424, Reaction to fire tests on building products ("SBI" test), Draft 26 Février 1999.
- ^{9.} <u>www.sp.se/fire/Eng/Reaction/furniture.pdf</u>, Sundström B (Swedish National Testing and Research Institute), "Fire Hazards and Upholstery Fire Growth".
- ^{10.} Grassie N, Scott G, *Polymer Degradation and Stabilisation*, Grassie N, Scott G Eds., Cambridge University Press Pub., Cambridge, UK, 1985; 175-177
- ^{11.} Faroq AA, Price D, Milnes GJ, Horrocks AR, *Polymer Degradation and Stability*, 1991;**33**:70.
- ^{12.} Faroq AA, Price D, Milnes GJ, Horrocks AR, *Polymer Degradation and Stability*, 1994;**44**:323.
- ^{13.} Khattab MA, Kandil SH, Gad A M, El-Latif M et Morsi S E, *Fire and Materials*, 1992;**16**:23.
- ^{14.} Akalin M, Horrocks AR, Price D, *Journal of Fire Science*, 1998;**6**:333.
- ^{15.} Thomas DM, *Proceedings of the Symposium on Occupational Health and Hazards of the Fire Service*, University of Notre Dame, South Bend, Indiana, 1971.
- ^{16.} Bowes PC, *The Annals of Occupational Hygiene*, 1974;**17**:143.
- ^{17.} Wolley WD, Journal of Macromolecular Science. Chemistry, 1982;**17(1)**:1.
- ^{18.} P Bulman, J Reynolds, *NIST will lead study on dangers of fire smoke*, NIST 99-11 Gaithersburg, 1999.
- ^{19.} Birky MM, Halpin BM, Caplan YH, Fisher RS, McAllister JM, Dixon AM, *Fire and Material*, 1979;**3**:211.
- ^{20.} Christian SD, Shield TJ, Journal of Fire Science, 2000;18:308.
- ^{21.} Triolet J, Cahiers de notes documentaires Hygiène et sécurité du travail, 1999;**176**:59.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Cette étude s'inscrit dans le cadre de l'enduction polyuréthane pour les textiles. Les enduits PU que l'on retrouve dans de nombreux secteurs industriels (habillement, ameublement, automobile, transport...) présentent cependant deux inconvénients, un au niveau de leur fabrication et un autre au niveau de leur utilisation avec un mauvais comportement au feu. Actuellement la réalisation d'enduits PU pose divers problèmes selon la technique utilisée :

- Sécurité et mise en œuvre par la présence de fonctions isocyanates toxiques et fortement réactives.
- Restriction dans la gamme des propriétés de l'enduit PU, alors que les PU sont reconnus pour leur richesse dans la variété de leurs propriétés physiques.
- Besoins énergétiques trop coûteux.

Par ailleurs, les solutions industrielles mises en place pour améliorer le comportement au feu des enduits PU ont aussi différents défauts :

- Toxicité des produits retard au feu (produits halogénés) ; ces derniers dégagent aussi des fumées toxiques lors de combustion du polymère.
- Effet retard au feu des additifs incorporés en masse non permanent dans le temps. Les additifs phosphorés (sels minéraux) comme les phosphates d'ammonium ont l'avantage de ne pas comporter d'halogène et développent avec les PU un système intumescent efficace (formation de char, une structure carbonée expansée jouant le rôle de bouclier thermique et de barrière de transfert de matière). Mais ils ont une faible compatibilité avec les matrices polymères (phénomène de migration) et sont solubles dans l'eau.

Face à ces deux constats, nous avons essayé de développer deux solutions innovantes, basées toutes les deux sur le concept de la microencapsulation.

Dans le premier chapitre, nous avons présenté les généralités sur le domaine de la microencapsulation, puis décrit précisément nos deux solutions envisagées par rapport aux deux inconvénients des enduits PU, à savoir :

- la microencapsulation d'un polyisocyanate liquide pour élaborer une formulation de PU monocomposant (dispersion des microcapsules dans un polyol). Cette nouvelle formulation permettrait une mise en œuvre facile, peu coûteuse en énergie et sans les problèmes liés aux isocyanates.
- la microencapsulation d'un phosphate d'ammonium pour donner un caractère retard au feu permanent aux enduits PU.

Vis-à-vis de la stratégie de nos solutions et des caractéristiques que doivent présenter les deux types de microcapsules, la microencapsulation par une enveloppe PU

(microencapsulation par polymérisation interfaciale) nous a semblés être le meilleur choix. Une bibliographie détaillée sur cette technique nous a guidés dans la mise au point du protocole expérimental et dans le contrôle des paramètres qui ont une influence sur les caractéristiques clés de nos microcapsules.

Les deuxième et troisième chapitres sont respectivement consacrés à la synthèse des microcapsules d'un diisocyanate liquide, l'isophorone diisocyanate IPDI, et à la synthèse des microcapsules d'un phosphate d'ammonium, le diammonium hydrogénophosphate DAHP. Nous avons essayé d'optimiser les différents paramètres expérimentaux des deux synthèses pour donner aux microcapsules le maximum des caractéristiques souhaitées.

En ce qui concerne la microencapsulation du diisocyanate, nous sommes parvenus à synthétiser des microcapsules avec un taux d'encapsulation notable (> 50 %) et avec une membrane PU relativement imperméable à l'eau ce qui peut présager d'une bonne stabilité dans le temps de la quantité de fonctions isocyanates encapsulées. Les microcapsules ont à priori des propriétés mécaniques suffisantes pour être mélangées avec un polyol sans risquer de les casser. Nous avons aussi réussi à synthétiser des microcapsules qui majoritairement ont un diamètre supérieur à 40 µm. Cette caractéristique permet aux microcapsules d'être écrasées au moment de l'élaboration de l'enduit afin de libérer les fonctions isocyanates encapsulées et de les faire réagir avec le polyol. En revanche, il s'avère difficile d'une part d'encapsuler l'IPDI sous sa forme liquide (ce sont plutôt de petits oligomères PU avec en bout de chaînes des fonctions isocyanates libres qui sont encapsulés), et d'autre part d'avoir une membrane thermofusible. Ces caractéristiques auraient pourtant facilité la réaction entre le diisocyanate et le polyol lors de l'élaboration de l'enduit.

Le faible rendement de synthèse en microcapsules de DAHP avec le procédé classique de la polymérisation interfaciale, nous a incités à élaborer un nouveau procédé d'encapsulation par membrane PU, inspiré en partie du procédé de microencapsulation par évaporation de solvant. Grâce à ce nouveau procédé, nous avons effectivement abouti à un rendement de synthèse bien plus élevé. En revanche, la quantité massique de DAHP encapulée reste encore faible, moins de 3% pour le procédé par polymérisation interfaciale et un peu plus de 1 % pour celui par évaporation de solvant. Il semble encore possible pour la technique par évaporation de solvant d'augmenter le rendement d'encapsulation en ajustant certains paramètres de synthèse. De même, des expériences complémentaires sur le procédé par évaporation de solvant sont nécessaires pour que les microcapsules synthétisées atteignent la taille idéale, obtenue avec le procédé par polymérisation interfaciale (< 10 µm). Ce diamètre permet aux microcapsules d'être utilisé lors de l'élaboration de l'enduit sans subir de modification physique (éclatement...) et ultérieurement

de ne pas trop perturber les qualités mécaniques de l'enduit PU (élasticité, résistance au frottement). Pour les deux types de microcapsules, le choix judicieux des monomères de la membrane PU a permis d'obtenir des membranes imperméables, non thermofusibles (conservation du caractère barrière de l'enveloppe PU) et avec de bonnes propriétés mécaniques (résistance à l'éclatement). Le PU de la membrane type évaporation de solvant offre de plus l'avantage d'avoir une bonne résistance thermique jusqu'à 300 °C ; les microcapsules ne subiront aucune dégradation lors de l'élaboration de l'enduit textile (passage dans le four pour la polymérisation de l'enduit PU). Les analyses thermogravimétriques des deux types de microcapsules indiquent qu'elles présentent un comportement caractéristique d'un système intumescent avec la formation de char à haute température. Ce dernier est un peu plus stable thermiquement dans le cas des microcapsules par évaporation de solvant.

Le dernier chapitre traite de la mise en application des microcapsules d'IPDI et des microcapsules de DAHP.

Dans le cas des microcapsules d'IPDI, nous avons étudié par DSC et par analyse infrarouge la réactivité du mélange microcapsules-polyol. Nous avons montré qu'un certain nombre de fonctions isocyanates (moins de 35 % du nombre total de moles de fonctions isocyanates encapsulées) ne réagissait pas avec le polyol. Cependant, nous sommes parvenus à synthétiser une matrice PU solide avec une température de réaction peu élevée (80 °C) en tenant compte de ces fonctions isocyanates inaccessibles dans les proportions du mélange microcapsules-polyol,.

Par analyse thermogravimétrique, nous avons pu vérifier que l'incorporation de l'un des deux types de microcapsules de DAHP améliorait la résistance thermique d'enduits PU commerciaux (seuls ou appliqués sur un tissu de coton), certes pas autant que l'incorporation directe de DAHP pur avec le même taux de charge. Les enduits PU chargés en microcapsules ont bien sûr une quantité plus faible de DAHP que ceux chargés directement en DAHP pur et à taux de charge identique, la quantité de char produite avec les microcapsules est plus faible que celle produite avec le DAHP pur. C'est au niveau du comportement au feu (calorimètre à cône) que les microcapsules montrent le meilleur résultat. Les microcapsules donnent aux enduits PU commerciaux appliqués sur coton un réel effet retardateur de flamme (diminution significative de la quantité de chaleur libérée lors de la combustion), même si comparativement au char développé par le DAHP pur, celui des microcapsules résiste un peu moins bien à la chaleur et aux flammes. Par ailleurs nous avons remarqué que les microcapsules type évaporation de solvant diminuaient aussi les quantités dégagées de fumées et de monoxyde de carbone.

Cette étude a permis de proposer deux solutions innovantes, l'une pour faciliter la mise en œuvre des enduits PU et l'autre pour améliorer la résistance au feu d'enduits PU en synthétisant des microcapsules de phosphate d'ammonium intumescentes. Il serait intéressant d'effectuer plusieurs études complémentaires pour valider complètement ces deux solutions :

- > pour les microcapsules d'IPDI :
- Etude de la stabilité dans le temps de la formulation de PU monocomposant réalisée à partir du mélange microcapsules-polyol.
- Etude des paramètres d'une ligne d'enduction pour élaborer un enduit PU à partir du mélange microcapsules-polyol : influence du type de racle d'enduction, de la pression exercée par racle, de la vitesse de défilement du tissu (temps de passage dans le four), de la température du four...
- Etude des propriétés mécaniques des enduits PU issus du mélange microcapsules-polyol et comparaison avec celles d'un enduit PU de formule chimique identique obtenu par une méthode classique.
 - > pour les microcapsules de DAHP :
- Etude de la cinétique et du mécanisme chimique de la dégradation thermique des microcapsules (compréhension des phénomènes liés à l'intumescence).
- Etude des propriétés mécaniques des enduits PU chargés en microcapsules pour vérifier si l'incorporation des microcapsules n'altère pas les caractéristiques mécaniques des enduits PU.
- Etude de la permanence dans le temps des propriétés retard au feu apportées par les microcapsules aux enduits PU.

Plusieurs perspectives sont envisageables aussi bien pour les microcapsules d'isocyanates que pour celles de phosphate d'ammonium à membrane PU.

Les PU se présentent sous diverses formes autres que les enduits (mousses, pièces moulées...). Leur mise en œuvre reste souvent délicate, principalement à cause de la présence des fonctions isocyanates (toxicité, forte réactivité...). Le concept de microencapsulation de polyisocyanate peut s'appliquer aussi pour ces différentes formes de PU, à condition d'adapter les caractéristiques des microcapsules à chaque application.

Le caractère intrinsèquement intumescent des microcapsules de DAHP peut apporter des propriétés FR à des polymères non carbonisant (qui ne présentent aucun développement de char) comme le polypropylène.

ANNEXES

ANNEXE 1 : Réactions chimiques possibles des isocyanates

Les isocyanates peuvent donner lieu à de nombreuses réactions¹. L'organigramme de la Figure A1. 1 résume l'ensemble des produits susceptibles d'être obtenus à partir d'isocyanates.



Figure A1. 1 : Liste des réactions chimiques possibles des isocyanates^{1,2}

Par commodité nous avons écrit les réactions sur la base de réactifs monofonctionnels attachés aux groupes alkyl R et R'. Seules les réactions notées (a) et (b) produisent des polymères linéaires. Lorsque le groupement isocyanate réagit avec l'hydrogène mobile d'une fonction uréthane ou urée déjà formée, on obtient respectivement

des allophanates³ (c) ou des biurets substitués (d). La formation de réseau sous forme d'allophanates et biurets est favorisée à haute température⁴ ou avec l'utilisation de certains catalyseurs ou encore en présence d'un excès de fonctions isocyanates⁵. La présence d'eau (e) entraîne la formation d'acide carbamique; ce produit intermédiaire instable se décompose rapidement en amine et dioxyde de carbone. Les fonctions amines engendrent la formation d'urée puis de biuret. Cette réaction est classiquement employée pour l'obtention de mousse PU, le CO₂ ayant le rôle d'agent de gonflement. Elle est proscrite lorsqu'on exige un matériau plus compact. Les isocyanates ont également la possibilité de réagir entre eux⁶. Ainsi la dimérisation conduit à la formation d'urétidinedione (f) ce qui concerne principalement les 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). L'isocyanurate est issu quant à lui de la réaction de trimérisation de l'isocyanate (h) qui nécessite également une température de réaction élevée et l'utilisation d'un catalyseur. On note enfin la réaction de polymérisation (i) des isocyanates.

BIBLIOGRAPHIE

- ^{1.} Saunders JH, Frish KC, Polyurethanes chemistry and technology. Part I. Chemistry, Interscience Publishers, New York, 1962;368.
- ^{2.} Rochery M, "Elaboration et caractérisation de polyuréthanes destinés au contre-collage et à l'enduction textiles", Thèse de doctorat, université de Lille I, 1999.
- ^{3.} Anzuino G, Pirro A, Rossi G, Fritz LP, *Journal of Polymer Science. Chemistry Edition*, 1975;**13**:1657.
- ^{4.} Thiele L, Acta Polymer, 1979;**30**:323.
- ^{5.} Hepburn C, Polyurethane elastomers, 2nd Ed. Elsevier Applied Science, London, 1991.
- ^{6.} David DJ, Staley HB, Analytical chemistry of polyurethanes, Willey and Sons Ed., 1969;258.

ANNEXE 2 : Techniques d'enduction¹

On distingue deux techniques principales d'enduction : l'une dite directe et l'autre par transfert.

I - 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.





Figure A2. 1 : Matériel d'enduction à la racle

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 A2. 1 à savoir :

a) Racle à l'air

- b) Racle sur tapis de caoutchouc
- c) Racle 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.

I. 2 - Enduction au rouleau lisse

I. 2. 1 - Enduction "reverse roll"³ (Figure A2. 2)

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 séparés d'une distance (e). 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 avec $k = V_F / V_T$

(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.



Figure A2. 2 : Enduction reverse roll

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

```
I. 2. 2 - "Kiss coating"<sup>2</sup> (Figure A2. 3)
```

Cette méthode d'enduction fait appel à un rouleau lécheur, qui entraîne l'enduit liquide sur le revers de la matière.



Figure A2. 3 : Kiss coating

I. 2. 3 - Procédé par fusion entre cylindres ou procédé Zimmer

Un dispositif de dosage (A) alimente deux cylindres (1) et (2) en matière synthétique thermoplastique (Figure A2. 4). 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).



Figure A2.4 : Procédé Zimmer

Du dérouleur, et avant d'atteindre le rouleau de transfert (3), le support à enduire franchit un ou plusieurs cylindres chauffés. 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.

II - <u>Enduction par transfert⁴</u>



Figure A2. 5 : Enduction par transfert

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.

BIBLIOGRAPHIE

- ^{1.} Rochery M, "Elaboration et caractérisation de polyuréthanes destinés au contre-collage et à l'enduction textiles", Thèse de doctorat, université de Lille I, 1999.
- ^{2.} Joseph G, *L'Industrie Textile*, 1990:(1211);94.
- ^{3.} Mailler P, "Rhéologie des membranes composites souples orthotropes sous chargement multiaxial ", Thèse de doctorat, Université de Lyon I, 1996.
- ^{4.} 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 ", Institut Textile Français, Lyon, novembre 1988.

ANNEXE 3 : Les principaux polyisocyanates

En 1996, les polyisocyanates les plus utilisés en Amérique du Nord étaient les suivants (entre parenthèses sont indiqués le pourcentage de PU synthétisé avec ce polyisocyanate par rapport à la production totale de PU en Amérique du Nord et le principal type de PU synthétisé avec ce polyisocyanate)¹:

N°1 : les poly(méthylène phényl isocyanate) (53 % ; mousse rigide)

N°2 : toluène diisocyanate TDI (34 % ; mousse flexible)

N°3 : méthylène diphényl diisocyanate MDI (9 % ; PU thermoplastique)

N°4 : diisocyanate spéciaux souvent aliphatiques (4 % ; enduction) :

hexaméthylène diisocyanate HDI, isophorone diisocyanate IPDI...

Les poly(méthylène phényl isocyanate) sont des polyisocyanates commerciaux qui sont souvent des liquides visqueux à température ambiante (densité \geq 1,2). Leur formule chimique est variable mais peut être représentée comme sur la Figure A3. 1.



Généralement n est petit (≤ 2)

Figure A3. 1 : Formule chimique schématisée des poly(méthylène phényl isocyanate)

Le toluène diisocyanate le plus couramment utilisé dans l'industrie est un mélange de deux isomères : 80 % de toluène 2,4 diisocyanate et 20 % de toluène 2,6 diisocyanate (Figure A3. 2). Il s'agit d'un liquide (point de fusion vers 20 °C) de densité légèrement supérieur à 1,2. Il est l'un des polyisocyanates les plus toxiques, sa dangerosité est aggravée par le fait qu'il est assez volatil. Il tend à être de moins en moins utilisé.



Figure A3. 2 : Formule chimique du toluène 2,4 diisocyanate et du toluène 2,6 diisocyanate

Le méthylène diphényl diisocyanate se trouve sous deux formes différentes selon qu'il est pur ou composé d'un mélange d'isomères. On rencontre plus souvent le mélange d'isomères, méthylène diphényl 2,4' diisocyanate et méthylène diphényl 4,4' diisocyanate (Figure A3. 3) en proportion variable, qui se présente sous la forme d'un liquide visqueux à température ambiante (densité \geq 1,2). Pour des applications spécifiques (PU thermoplastique), les fabricants utilisent le méthylène diphényl 4,4' diisocyanate pur qui est alors solide (densité \geq 1,2) avec un point de fusion vers 45 °C.



Figure A3. 3 : Formules chimiques du méthylène diphényle 4,4' diisocyanate et du méthylène diphényle 2,4' diisocyanate

L'hexaméthylène diisocyanate (hexan-1,6-diisocyanate, cf. Figure A3. 4) est un liquide à température ambiante (densité \approx 1,05), tout comme l'isophorone diisocyanate. La description complète de ce dernier est donnée au chapitre II, § I. 1. 1. 2.

$$OCN + CH_2 + NCO$$



Les fournisseurs de polyisocyanates proposent aussi des polyisocyanates solides issus de la dimérisation des diisocyanates aromatiques précédemment décrits. Ils ont l'avantage d'être un moins dangereux car ils sont peu volatils et ont un taux d'isocyanates libres plus faible. Mais leur utilisation nécessite des températures de réactions importantes (supérieures à 120 °C pour casser le groupement urétidinedione cf. Annexe 1). Le dimère de TDI (Figure A3. 5) est le plus répandu des dimères de diisocyanate (fusion vers 150 °C).



Figure A3. 5 : Formule chimique du dimère de TDI

BIBLIOGRAPHIE

^{1.} www.polyurethane.org/about_api/api_issue_groups/industry_growth_issues/poly_prod_su bcommittee/1996end-use.PPT, situation en 1996 du marché des PU en Amérique du Nord, Alliance for the Polyurethanes Industry, USA, 2001.
ANNEXE 4 : Caractérisation IR des réactifs utilisés pour la synthèse des microcapsules d'isophorone diisocyanate (IPDI)

I - <u>IPDI</u>



II - Poly(oxyéthylène) glycol 1500 g/mol (PEG1500)



Figure A4. 2 : Spectre IR du PEG1500 et attribution des raies

III - Butan-1,4-diol (BD)



Figure A4. 3 : Spectre IR du BD et attribution des raies

IV - Triméthylol propane (TMP)



Figure A4. 4 : Spectre IR du TMP et attribution des raies

ANNEXE 5 : Mécanisme d'addition entre un alcool et un isocyanate

I - <u>Sans catalyseur</u>

Les phénomènes mis en jeu lors des réactions d'addition 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 fait l'objet de plusieurs publications^{1,2}. Le mécanisme (Figure A5. 1) 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 A5. 1 : Mécanisme d'addition entre un alcool et un isocyanate sans catalyseur



Figure A5. 2 : polarisation de la fonction NCO et liaison hydrogène avec l'uréthane

L'effet autocatalytique³ des uréthanes se justifie par la polarisation des fonctions NCO. Elle permet la formation de liaisons hydrogènes (Figure A5. 6) et facilite ainsi l'attaque nucléophile du carbone électro-accepteur par l'oxygène de l'alcool.

II - 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 dibutyl dilaurate d'étain (DBDL)
- les catalyseurs basiques, tels que les amines tertiaires. Leur usage n'est pas recommandé lorsqu'on souhaite s'affranchir des réactions secondaires type isocyanate-isocyanate⁴ ou celles entraînant à la formation d'allophanate⁵.

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 (Figure A5. 7). Dans le cas a), il y a d'abord formation d'un complexe de type catalyseurisocyanate par addition nucléophile de l'azote de l'amine tertiaire sur le carbone du 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'effectue entre l'atome métallique et l'oxygène du NCO. Il s'agit d'une attaque électrophile. Les catalyseurs aminés répondent par conséquent à la définition d'une base de Lewis alors que les sels métalliques davantage à celle d'acide de Lewis.



Figure A5. 3 : Mécanisme réactionnel⁶ en présence de catalyseur **a**) base de Lewis (amine tertiaire), **b**) acide de Lewis (Sel métallique type DBDL)

BIBLIOGRAPHIE

- ^{1.} Baber JW, Holdsworth JB, *Journal of Chemical Society*, 1947;**26**:713.
- ^{2.} Baker JW et al., *Journal of Chemical Society*, Part II à V, 1949;**24**:9,19,24,27.
- ^{3.} Kresta JE, Hsich KH, *Makromolekulare Chemie*, 1978;**179**:2279.
- ^{4.} Dabi S, Zilkha A, *European Polymer Journal*, 1981;**17**:35.
- ^{5.} Gambiroza-Jukic M, Gomzi Z, Mencer HJ, *Journal of Applied Polymer Science*, 1993;**47**:513.
- ^{6.} Reegen SL, Frisch KC, *Advances in urethane science and technology*, Polymer Institute, University of Detroit, USA, 1971.

ANNEXE 6 : Caractérisation IR des réactifs utilisés pour la synthèse des microcapsules de diammonium hydrogénophosphate (DAHP)



II - Méthylène diphényl diisocyanate (MDI)







III - Poly(oxyéthylène) glycol 400 g/mol (PEG400)



IV - Poly(hexaméthylène adipate) glycol (PHMA)



Figure A6. 4 : Spectre IR du PHMA et attribution des raies





Figure A6. 5 : Spectre IR de l'EDA et attribution des raies

ANNEXE 7 : Synthèse et caractérisations du prépolymère PU à base de méthylène diphényl 4,4'-diisocyanate et de poly(hexaméthylène adipate) glycol (MDI-PHMA)

La synthèse du prépolymère PU est réalisée en masse (sans solvant). On fait réagir deux moles de MDI pur (méthylène diphényl 4,4' diisocyanate) avec une mole de poly(hexaméthylène adipate) glycol qui est un macrodiol polyester (3800 g/mol). Le MDI nous a été fourni par BAYER (Desmodur 44 ML) et se présente sous forme de paillettes qui fondent autour de 45 °C. Le PHMA (Aldrich) est un polymère cristallin qui fond vers 60 °C (cf. Figure A7. 1).



L'équation décrivant la réaction entre le MDI et le PHMA est indiquée ci-dessous.



Le mode opératoire de la synthèse est le suivant. Le PHMA et le MDI sont placés dans un réacteur hermétiquement fermé, purgé par un courant continu d'azote, et plongé dans un bain thermostaté réglé à 70°C. Au bout de 30 minutes environ, les monomères sont fondus et le mélange est alors agité à l'aide d'une ancre (vitesse de rotation 200 tours/min) pendant 12 heures. Le suivi de la réaction a été étudié par spectroscopie infrarouge (utilisation d'une cellule chauffante avec des conditions expérimentales similaires à celles décrites au chapitre IV § I. 1. 2. 2) pour s'assurer de la consommation totale des fonctions alcools et vérifier l'absence de fonctions chimiques provenant de réactions parasites. Ainsi la température relativement faible de la synthèse évite les réactions secondaires, comme celle formant des allophanates. De plus, l'utilisation d'une verrerie sèche et du courant d'azote évite la formation d'urée issu de la réaction entre l'eau (humidité) et l'isocyanate. La température est juste suffisante pour qu'une fois le prépolymère synthétisé, il ne se solidifie pas. En dessous de 70 °C, le prépolymère se solidifie rapidement, formant à température ambiante un solide de couleur blanche, assez cassant.

La Figure A7. 2 montre le spectre IR du prépolymère PU 2MDI-1PHMA et l'attribution des raies du spectre est indiquée dans le Tableau A7. 1.



Figure A7. 2 : Spectre IR du PHMA

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
3360	ν (N–H)
2950 + 2870	ν (CH ₂)
2276	v (NCO)
1738	v (C=O) groupement ester et uréthane
1600	v (C=C) aromatique
1531	δ (N–H) + ν (C–N)
1462	δ (CH ₂)
1180 + 1080	v (C–O–C) groupement ester
820	γ (C–H) aromatique

Tableau A7. 1 : Attribution des raies du spectre IR du PHMA



ANNEXE 8 : Conductance de l'eau en fonction de la concentration en diammonium hydrogénophosphate (DAHP)

Figure A8. 1 : Courbe d'étalonnage : conductance de l'eau en fonction de la concentration en DAHP (conductimètre Tacussel CDRV 62).



ANNEXE 9 : DSC du Poly(oxyéthylène) glycol 400 g/mol (PEG400)

Figure A9. 1 : Thermogramme DSC du PEG400 (5 °C/min)

ANNEXE 10 : Dégradation thermique de la cellulose¹

Lorsque de la cellulose est chauffée à une température supérieure à 250 °C, environ un tiers des produits volatiles est constitué d'eau, d'acétaldéhyde, de dioxyde de carbone et de monoxyde de carbone, le reste étant une substance carbonée basée sur la structure du levoglucosan (Figure A9. 1). Pour des températures plus élevées, la conversion de la cellulose en ces produits peut atteindre 90 %, le résidu étant du char.



Figure A10. 1 : Dégradation de la cellulose en levoglucosan



Figure A10. 2 : Déshydratation de la cellulose par l'acide phosphorique

En présence d'un phosphate d'ammonium, l'acide phosphorique issu de la décomposition de ce dernier estérifie les groupes hydroxyles de la cellulose. La combinaison cellulose-phosphate se décompose ensuite pour produire une double liaison, et l'acide à nouveau libre peut reprendre un cycle de réactions (estérification, déshydratation). Une molécule d'acide phosphorique peut amener à la formation de nombreuses doubles liaisons (Figure A9. 2) qui modifie la cellulose en des structures conjuguées stables. Ces dernières sont les précurseurs de la formation de char. En présence de phosphate, la cellulose forme du char et de l'eau au lieu des produits volatils inflammables. Le rôle des phosphates d'ammonium dans la protection de la cellulose est double. Premièrement, la quantité de produits volatils inflammables formés est plus faible et deuxièmement la cellulose est protégée de la chaleur de la combustion par la couche de char formé à sa surface et par le dégagement d'eau.

BIBLIOGRAPHIE

^{1.} Grassie N, Scott G, Polymer Degradation and Stabilisation, Grassie N, Scott G Eds., Cambridge University Press Pub., Cambridge, UK, 1985; 175-177

PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS

PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS

I - Publications

1. S. Giraud, S. Bourbigot, M. Rochery, I. Vroman, L. Tighzert, R. Delobel FLAME BEHAVIOR OF COTTON COATED WITH POLYURETHANE CONTAINING MICROENCAPSULATED FLAME RETARDANT AGENT *Journal of Industrial Textiles*, **31(1)**, pp. 11-26, 2001

2. S. Giraud, S. Bourbigot, M. Rochery, I. Vroman, L. Tighzert, R. Delobel MICROENCAPSULATION OF PHOSPHATE : APPLICATION TO FLAME RETARDED COATED COTTON *Polymer Degradation and Stability*, **77(2)**, pp. 285-297, 2002

II - Communications orales sans acte

1. <u>S. Giraud</u>, S. Bourbigot, M. Rochery, I. Vroman, L. Tighzert MICROENCAPSULATION D'ISOCYANATE POUR FORMULATION POLYURETHANE MONOCOMPOSANT

« 5^{ème} Journées Jeunes Chercheurs », Université de Lille (France), novembre 2000

2. <u>S. Giraud</u>, S. Bourbigot, I. Vroman, L. Tighzert, F. Poutch FLAME RETARDED PU TEXTILE COATING CONTAINING MICROCAPSULES OF PHOSPHATES *« Fire Chemistry Group »*, Université de Greenwich (Grande-Bretagne), mars 2001

III - Communications par affiche sans acte

1. <u>S. Giraud</u>, S. Bourbigot, M. Rochery, I. Vroman, L. Tighzert SYNTHESE ET CARACTERISATION DE MICROCAPSULES D'ISOCYANATE « 7^{ème} Journées du Groupe Français de la Spectroscopie Vibrationnelle», Université de Lille (France), octobre 2000

2. <u>S. Giraud</u>, S. Bourbigot, M. Rochery, I. Vroman, L. Tighzert, R. Delobel MICROENCAPSULATION OF PHOSPHATE : APPLICATION TO TEXTILE COATING « 8th European Conference on Fire Retardant Polymers and Materials », Université polytechnique de Turin (Italie), juin 2001

IV - Autres communications

Les travaux de thèse consacrés à l'amélioration du comportement feu des PU ont fait partie du projet de recherche européen FLAMERET ("New Surface Modified Flame Retarded Polymeric Systems to Improve Safety in Transportation and Other Areas" enregistré sous le numéro G5RD-CT-1999-00120). Les résultats obtenus ont été présentés aux partenaires de ce projet européen lors de plusieurs réunions de travail :

- Institut des Fibres Naturelles de Poznan (Pologne), novembre 2001
- Université Polytechnique de Turin (Italie), juin 2001
- Université des Technologies et d'Economie de Budapest (Hongrie), juillet 2002
- Ecole Nationale Supérieure de Chimie Lille / Ecole Nationale Supérieure des Arts et Industries Textiles de Roubaix (France), janvier 2003

Microencapsulation d'un diisocyanate et d'un phosphate d'ammonium Application : élaboration d'un système polyuréthane monocomposant à propriété retardatrice de flamme pour l'enduction textile

Résumé - Les enduits textiles polyuréthane (PU), présents dans de nombreux secteurs industriels, ont deux inconvénients. D'une part, leur mise en œuvre est rendue délicate par la présence de fonctions isocyanates toxiques et très réactives. D'autre part, les procédés d'ignifugation utilisés pour les enduits PU ne sont pas totalement satisfaisants. Notamment les sels de phosphates d'ammonium, qui sont des additifs "retard au feu" (FR) non toxiques développant avec les PU un système intumescent, ont le défaut de migrer à travers les matrices polymère et d'être solubles dans l'eau. Nous avons développé deux solutions innovantes, basées sur le concept de la microencapsulation.

La dispersion dans un polyol de microcapsules renfermant un diisocyanate liquide peut aboutir à une formulation PU monocomposant d'utilisation simple et sans danger. Les contraintes thermomécaniques des machines d'enduction permettent de libérer le diisocyanate au dernier moment.

L'incorporation dans une formulation PU de phosphate d'ammonium encapsulé avec une membrane imperméable peut donner un caractère FR permanent à l'enduit.

Cette étude est consacrée à la mise au point de procédés de microencapsulation, principalement selon la technique par polymérisation interfaciale, pour l'isophorone diisocyanate (IPDI) et pour le diammonium hydrogénophosphate (DAHP). Différents paramètres expérimentaux ont été maîtrisés afin de donner aux deux types de microcapsules les caractéristiques déterminantes pour leur application : contrôle de leur taille, de leurs propriétés thermomécaniques et de la perméabilité de leur membrane. Après l'étude de la réactivité d'un mélange microcapsules d'IPDI – polyol, nous sommes parvenus à synthétiser un PU solide avec une température de réaction peu élevée (80 °C). Les microcapsules de DAHP donnent aux enduits PU appliqués sur tissu coton un réel effet retardateur de flamme, même si le char développé avec les microcapsules résiste un peu moins bien à la chaleur que celui avec le DAHP pur.

Microencapsulation of isocyanate and ammonium phosphate

Application to a process of flame retard one-component polyurethane for textile coating

Abstract - The polyurethane (PU) textile coatings, used in many industrial sectors, have two drawbacks. On the one hand, their implementation is difficult due to the presence of toxic and very reactive isocyanate functions. On the other hand, the fireproofing processes used for the PU coatings are not completely satisfactory. In particular ammonium phosphate salts are "flame retardant" (FR) additives which develop with PU an intumescent system, but they have poor compatibility with the polymer and moreover, they are water-soluble. We developed two innovating solutions, based on the concept of microencapsulation.

Microcapsules of a liquid diisocyanate which are dispersed in a polyol could lead to a one-component PU formulation, easy and without hazard to employment. The thermomechanical conditions of the coating machines could release the diisocyanate at the last time.

Addition of ammonium phosphate encapsulated by impermeable membrane in a PU formulation could give a permanent FR character to the coating.

This study concerns the development of microencapsulation processes, mainly according to the interfacial polymerisation technique, for isophorone diisocyanate (IPDI) and for diammonium hydrogenophosphate (DAHP). Various experimental parameters were controlled in order to give to the two types of microcapsules the specific characteristics for their application: control of microcapsule size, their thermomechanical properties and the permeability of their membrane. After the study of the reactivity of mixture IPDI microcapsules – polyol, we managed to synthesize a solid PU with a temperature of reaction relatively low (80 °C). The DAHP microcapsules give to the PU coatings on cotton fabric a efficient FR effect, even if the char developed with microcapsules is a little less resistant to the heat than that developed with the pure DAHP.

Discipline : Chimie Organique et Macromoléculaire

Mots-clés: Microencapsulation (*Microencapsulation*), Isocyanate (*Isocyanate*), Phosphate d'ammonium (*Ammonium phosphate*), Polyuréthane (*Polyurethane*), Système monocomposant (*One-component formulation*), Comportement au feu (*Flame behavior*), Intumescence (*Intumescence*), Enduction textile (*Textile coating*)

Intitulé et adresse du laboratoire :

Laboratoire Génie et Matériaux Textiles Ecole Nationale Supérieure des Arts et Industries Textiles 9, rue de l'Ermitage – BP 30329 – 59056 Roubaix cedex 01 Tél : +33.(0)3.20.25.64.56 – Fax : +33.(0)3.20.27.25.97