



HAL
open science

**Modification chimique de Polyuréthanes
Thermoplastiques : Etude des réactions chimiques
menant à l'auto-réticulation et de la microorganisation
physique, pour le contrôle des propriétés**

Aude Lapprand

► **To cite this version:**

Aude Lapprand. Modification chimique de Polyuréthanes Thermoplastiques : Etude des réactions chimiques menant à l'auto-réticulation et de la microorganisation physique, pour le contrôle des propriétés. Polymères. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2005. Français. NNT : . tel-02392047

HAL Id: tel-02392047

<https://hal.science/tel-02392047>

Submitted on 3 Dec 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre 2005-ISAL-0074

Année 2005

Thèse

Modification chimique de Polyuréthanes Thermoplastiques :

Etude des réactions chimiques menant à l'auto-réticulation et de la microorganisation physique, pour le contrôle des propriétés.

présentée devant

L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

pour obtenir

le grade de docteur

Ecole doctorale : Matériaux de Lyon

Spécialité : Matériaux Polymères et Composites

Par Aude LAPPRAND

A soutenir le 21 octobre 2005 devant la Commission d'examen

Jury

BORSALI	Redouane	DR CNRS (ENSPB Bordeaux) - Rapporteur
BOUTEILLER	Laurent	CR CNRS (Université Paris 6) - Rapporteur
CASSAGNAU	Philippe	Professeur (Université Lyon 1)
EISENBACH	Claus D.	Professeur (FPL Stuttgart)
MECHIN	Françoise	CR CNRS (INSA Lyon)
PASCAULT	Jean-Pierre	Professeur (INSA Lyon) - Directeur

Membres invités : FOURNIER Jérôme (Nexans) et LAGNEAUX Didier (Noveon)

Remerciements

Par ordre d'apparition :

Jean-Pierre Pascault, qui a tout d'abord été celui qui m'a encouragé à suivre cette voie lors de la fin de mes études d'ingénieur. Par ses techniques de management très personnelles, il a su m'amener vers des méthodes de travail rigoureuses, travail sans cesse enrichi par des conseils patiemment distillés. Evidemment, merci pour tout...

Françoise Méchin, qui a été une excellente partenaire de travail durant ces années. Je la remercie pour son accompagnement indispensable dans les méandres de la synthèse organique et le suivi patient et constant dans toutes nos pérégrinations.

Jean-François Gérard, que je remercie pour son accueil dans le laboratoire des Matériaux Moléculaires et pour ses conseils débordant le strict cadre scientifique.

Didier Lagneaux, de Noveon, sans qui la présence d'allophanates dans le TPU serait toujours déconsidérée. Qu'il soit ici remercié pour son fourmillement discontinu d'idées, la richesse de ses remarques et conseils et bien-sûr sa volonté de financement de cette thèse.

Gilles Widawski et Lionel Fompérie, de Nexans, qui sont les initiateurs de cette modification dans le monde de la câblerie. Leur obstination et leur confiance dans le projet ont permis une collaboration riche avec Nexans, et plus particulièrement avec Jérôme Fournier, Olivier Pinto et Chantal Barioz.

Jean-Michel Marty, de Nexans et Guillaume Clet, de Noveon, sans qui les bonnes volontés des personnes sus-citées n'auraient pas forcément abouti à quelque chose de concret. Un grand merci pour leur disponibilité, leur énergie et leur savoir-faire partagé.

Fernande Boisson, qui s'est impliquée sans compter dans les analyses RMN. Qu'elle soit remerciée pour sa grande disponibilité malgré les emplois du temps chargés, pour tout ce que j'ai pu apprendre durant nos longues discussions téléphoniques, pour sa précision dans les analyses et les interprétations, tous ce qui a permis de démêler des mystères et d'aboutir à une étude rigoureuse.

Frédéric Delolme, avec qui les longues attributions des spectres Maldi-Tof sont devenues une étude plaisante. Merci pour sa gestion décontractée et efficace de nos analyses.

Redouane Borsali et Laurent Bouteiller, pour avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse. Je les remercie ainsi que Philippe Cassagnau et Claus Dieter Eisenbach, pour l'honneur qu'ils m'ont fait de participer au jury de cette thèse.

Jannick Duchet, Nathalie Issartel, Jocelyne Galy, Jérôme Gimenez, Frédéric Lortie, Hervé Perier-Camby, Isabelle Polo, Alain Roche et les autres membres du laboratoire, permanents ou doctorants.

Merci d'avoir toujours répondu à mes sollicitations diverses et variées et merci également pour votre sympathie et votre sens de la communauté, qui égayent et facilitent le dur labeur.

Et puis aussi les camarades de laboratoire, de militantisme, de théâtre, de réunions interminables, de l'étranger, de quotidien, de toujours, de la cellule familiale, pour m'avoir détournée gaiement de ma passion pour les polyuréthanes....

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	11
<hr/>	
CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE	15
<hr/>	
I.1 CHIMIE DES ISOCYANATES	15
I.1.1 MECANISMES REACTIONNELS ENTRE UN ALCOOL ET UN ISOCYANATE.	15
a. Les isocyanates.	15
b. Formation des uréthanes	16
c. Catalyse de la réaction	16
d. Equations cinétiques.	17
e. Influence de divers paramètres	17
I.1.2 MECANISMES REACTIONNELS ENTRE UN ALCOOL ET UN EXCES D'ISOCYANATES, REACTIONS SECONDAIRES.	19
a. réaction avec l'eau, formation d'urée	19
b. Formation d'allophanates et d'isocyanurates	20
I.2 MICROSTRUCTURE DES TPUS	25
I.2.1 INTRODUCTION SUR LES COPOLYMERES A BLOCS	25
a. Rappel sur les structures des copolymères à blocs	25
b. Etude rhéologique de la transition ordre-désordre.	26
I.2.2 MICROSTRUCTURE DES POLYURETHANES THERMOPLASTIQUES	29
a. Mise en évidence de la transition de microséparation de phases dans les TPUs amorphes	29
b. Différences avec les copolymères à blocs	32
c. Etude des TPUs semi-cristallins	33
d. Compétition entre cristallisation et microséparation de phases	37
e. Réversibilité de la liaison uréthane, effet de recuits prolongés	41
f. TPUs réticulés	44
I.3 GREFFAGE DES TPUS PAR DES ISOCYANATES	46
I.3.1 MODIFICATION CHIMIQUE DE TPUS	46
I.3.2 SYSTEME TPU + ISOCYANATES	47
a. Etude en mélangeur interne de la réaction TPU + MDI	47
b. Etude par extrusion réactive de la réaction TPU + MDI	49
I.3.3 SYSTEME TPU, ISOCYANATES, AMINO-SILANE ET α,ω -DIHYDROXYPDMS	49
a. Greffage du γ -APS sur un polyuréthane.	50
b. Système TPU, isocyanate, γ -APS et α,ω -dihydroxyPDMS.	52
I.4 CONCLUSION.	53
<hr/>	
CHAPITRE II : CARACTERISATION DU TPU UTILISE	57
<hr/>	
II.1 PARTIE EXPERIMENTALE	57
II.1.1 TECHNIQUES ET METHODES UTILISEES	57
a. Résonance Magnétique Nucléaire	57

b.	Chromatographie phase liquide	57
c.	Calorimétrie	58
d.	Spectrométrie mécanique dynamique	58
e.	Mesure de viscosité en extrudeuse avec tête rhéologique	59
II.1.2	CARACTERISTIQUES PRINCIPALES DU TPU 58 888	60
a.	Nature et composition chimique du TPU	60
b.	Distribution de masses molaires	62
c.	Caractérisations mécaniques	63
II.2	ETUDE DE LA CRISTALLISATION ET DE LA MICROSEPARATION DE PHASE DANS LE TPU 58 888	63
II.2.1	ANALYSE CALORIMETRIQUE	63
a.	Températures de transition vitreuse	63
b.	Choix d'une température d'homogénéisation	66
c.	Viscosité du TPU à l'état fondu.	68
d.	Exothermes observés lors de descentes en température	71
e.	Exothermes observés pendant des recuits.	73
f.	Calcul du taux de transformation pour différentes températures de recuit	75
II.2.2	ETUDE RHEOLOGIQUE	77
a.	Remontée de G' au cours de recuits	77
b.	Comparaison entre les analyses calorimétriques et rhéologiques du TPU lors d'un recuit.	78
c.	Formation d'un gel physique	81
II.3	ETUDE DES TRANSITIONS OBSERVEES DANS LE TPU 58 888	83
II.3.1	ANALYSE CALORIMETRIQUE	83
a.	Endothermes observés	83
b.	Influence de la vitesse de montée en température sur les endothermes	84
c.	Origine des endothermes observés	85
d.	Influence de la température d'homogénéisation sur les endothermes observés	88
II.3.2	ETUDE RHEOLOGIQUE.	89
a.	Conséquences rhéologiques du micromélange de phases et de la fusion	89
b.	Destruction du gel physique.	90
II.4	CONCLUSION	92
CHAPITRE III : CHIMIE DE LA MODIFICATION		97
III.1	PARTIE EXPERIMENTALE	98
III.1.1	TECHNIQUES ANALYTIQUES	98
a.	Résonance Magnétique nucléaire	98
b.	Chromatographie d'exclusion stérique	98
c.	Spectrométrie de masse MALDI-TOF	98
III.1.2	MATERIAUX UTILISES	99
a.	Le MDI	99
b.	Le trimère d'IPDI	100
c.	Synthèse d'une molécule modèle, OMO	101

III.1.3	MODIFICATION DU DIURETHANE MODELE	103
a.	Mélange en réacteur	103
b.	Neutralisation des produits obtenus	103
III.2	MISE AU POINT DES CONDITIONS D'ANALYSE	104
III.2.1	DISSOCIATION DE L'URETHANE	104
a.	Stabilité de l'uréthane	104
b.	Mécanismes	105
III.2.2	METHODE POUR L'ANALYSE DES PRODUITS DE REACTION	106
a.	Réactions en milieu solvant	106
b.	Analyses d'échantillons non neutralisés	106
c.	Evolution des produits de réaction en milieu solvant	107
d.	Méthode adoptée	108
III.3	CARACTERISATION DES PRODUITS DE REACTION ENTRE DES POLYISOCYANATES ET UN DIURETHANE MODELE	109
III.3.1	REACTION ENTRE LE DIURETHANE OMO ET UN DIISOCYANATE AROMATIQUE, LE MDI	109
a.	Analyse par chromatographie d'exclusion stérique	109
b.	Identification des produits de réaction par RMN	110
c.	Confirmation des attributions par MALDI-TOF	112
d.	Produits de la réaction	114
III.3.2	REACTION ENTRE LE DIURETHANE OMO ET UN ISOCYANATE CYCLOALIPHATIQUE, LE TIPDI	115
a.	Polyfonctionnalité du tIPDI	115
b.	Identification des produits de réaction par RMN	116
c.	Confirmation des attributions par MALDI-TOF	119
d.	Produits de la réaction	120
III.3.3	COMPARAISON DES REACTIONS ENTRE UN DIURETHANE ET DIFFERENTS POLYISOCYANATES	121
a.	Quantification de l'évolution des produits de réaction par SEC	121
b.	Quantification de l'évolution des produits de réaction par RMN	125
c.	Comparaison des chromatogrammes SEC des deux réactions	127
d.	Hypothèses	128
III.4	CONCLUSION	129
CHAPITRE IV : MODIFICATION CHIMIQUE DU TPU		133
IV.1	PARTIE EXPERIMENTALE	134
IV.1.1	MATERIAUX UTILISES	134
IV.1.2	CONDITIONS D'EXTRUSION	135
a.	Compoundage par extrusion bi-vis	135
b.	Mise en forme par extrusion mono-vis	135
IV.1.3	SUIVI DES MATERIAUX	135
a.	Avancement de la réaction par SEC	135
b.	Mesure du taux d'insolubles	136

IV.2 ETUDE DES MELANGES REACTIFS	136
IV.2.1 SYSTEME TPU + tIPDI	136
a. Etude en mélangeur interne de la réaction TPU + tIPDI	136
b. Conditions de modification par extrusion réactive	139
c. Evolution du TPU modifié	140
d. Greffage de γ -APS	142
e. Introduction de catalyseur	144
IV.2.2 SYSTEME TPU + MDI	144
a. Conditions de modification par extrusion réactive	144
b. Comparaison de l'évolution des TPUs modifiés MDI et tIPDI	145
c. Mode de conservation	147
d. Influence du taux de MDI introduit	147
IV.2.3 CARACTERISATION DE LA MODIFICATION PAR RMN	148
a. Mode d'analyse	148
b. Identification des produits de réaction	148
c. Bilan de la réaction en extrudeuse et comparaison avec l'étude modèle	150
d. Evolution à l'air libre du TPU greffé MDI	151
IV.3 MISE EN FORME PAR EXTRUSION MONO-VIS	152
IV.3.1 TPU MODIFIE tIPDI	152
a. Conditions de mise en forme	152
b. Evolution des bandes au cours du temps	154
c. Caractéristiques mécaniques	155
IV.3.2 TPU MODIFIE MDI	158
a. Conditions de mise en forme en fonction du pourcentage de MDI	158
b. Evolution des bandes	159
c. Caractéristiques mécaniques	160
IV.4 CONCLUSION	160
<u>CHAPITRE V : CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE DES TPUS MODIFIES</u>	<u>165</u>
V.1 ETUDE DE LA CRISTALLISATION ET DE LA MICROSEPARATION DE PHASES DU TPU MODIFIE PAR LE MDI	165
V.1.1 ANALYSE CALORIMETRIQUE	165
a. Températures de transition vitreuse.	165
b. Choix d'une température d'homogénéisation	166
c. Exothermes observés	167
d. Calcul du taux de transformation pour différentes températures de recuit	169
e. Possibilité de structuration d'un TPU partiellement réticulé	170
V.1.2 ETUDE RHEOLOGIQUE	171
a. Remontée de G' au cours de recuits	171
b. Comparaison entre les analyses calorimétriques et rhéologiques du TPU lors d'un recuit.	172
c. Absence de formation d'un gel physique	173
V.2 ETUDE DES TRANSITIONS OBSERVEES DANS LES TPUS MODIFIES	174

V.2.1	ANALYSE CALORIMETRIQUE DU TPU MODIFIE MDI	174
a.	Endothermes observés	174
b.	Influence du taux de réticulation sur la microséparation de phases et la cristallisation	176
V.2.2	ETUDE RHEOLOGIQUE	178
a.	Comparaison de l'écoulement des TPUs réticulés avec le TPU 58 888	178
b.	Destruction du gel chimique	182
c.	Reformation d'un gel à haute température pour les TPUs greffés tIPDI	183
d.	Comparaison de la viscosité à l'état fondu du TPU greffé tIPDI avec le TPU 58 888	185
V.3	CONCLUSION	186
<u>CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES</u>		191
<u>RÉFÉRENCES</u>		197
<u>ANNEXE 1 : LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS</u>		209
<u>ANNEXE 2 : TYPES DE POLYURETHANES ETUDIES DANS LES TRAVAUX FREQUEMMENT CITES</u>		211
<u>ANNEXE 3 : TRACE DES POINTS SELON L'EQUATION D'AVRAMI</u>		213
<u>ANNEXE 4 : IGNIFUGATION DES TPU MODIFIES MDI</u>		215

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Depuis plusieurs années, des travaux ont été menés dans notre laboratoire pour élaborer des formulations polyuréthane thermoplastiques, TPU, post-réticulables par divers traitements (exposition à l'humidité, aux rayonnements UV...). L'objectif que nous souhaitons atteindre par cette réticulation est l'amélioration de la tenue thermique du polymère. En effet, si les TPUs présentent d'excellentes propriétés à température ambiante, celles-ci sont en revanche fortement diminuées vers 80-90 °C.

De bons résultats ont été obtenus après une modification chimique préalable de ces polymères à l'aide de polyisocyanates. Le procédé chimique est mené par extrusion réactive au vu des températures et des cisaillements nécessaires. Divers motifs peuvent ensuite être greffés à volonté sur les chaînes de TPU par le biais des fonctions NCO latérales.

Cette modification présente un intérêt industriel et les sociétés Noveon et Nexans ont souhaité nous accompagner dans cette étude. Du point de vue du compounder, Noveon, il s'agissait de mieux comprendre le mécanisme réactionnel mis en jeu lors de l'extrusion réactive. L'utilisation du matériau dans le domaine du câble par Nexans nécessitait la maîtrise du processus de réticulation ainsi que son optimisation pour de meilleures propriétés.

Avant de procéder aux études propres à ce type de mise en œuvre, il convient donc de bien connaître les différentes réactions chimiques mises en jeu, de même que la manière dont elles peuvent ou non être influencées par les microtransformations structurales complexes propres aux polyuréthanes segmentés linéaires. En conséquence nous avons poursuivi plusieurs buts lors de ces travaux de thèse :

- la mise en œuvre de la modification par deux réactifs, le 4, 4'-diisocyanatodiphénylméthane (MDI) et le trimère d'isophorone diisocyanate (tIPDI).
- L'étude de la réaction chimique mettant en jeu ces polyisocyanates et des liaisons uréthanes à haute température.
- La compréhension des mécanismes microstructuraux se produisant dans le TPU étudié ainsi que dans les TPUs modifiés.
- L'optimisation du procédé et l'introduction de charges ignifugeantes.

Ce rapport de thèse sera organisé de la façon suivante :

Dans une première partie, nous dresserons l'état de l'art de la bibliographie dans les différents domaines évoqués précédemment. Tout d'abord concernant la chimie des isocyanates, nous nous intéresserons particulièrement à la formation des liaisons uréthane, par réaction entre un alcool et un isocyanate et aux réactions secondaires susceptibles de se produire, en présence d'eau ou d'excès d'isocyanates.

La microstructure des TPUs sera largement évoquée dans cette bibliographie, en insistant notamment sur les aspects de cristallisation et de microséparation de phases. Pour ce faire, nous élargirons tout d'abord la problématique à l'ensemble des copolymères à blocs pour préciser ensuite les phénomènes observés dans les polyuréthanes segmentés linéaires. Nous aborderons également la réversibilité de la liaison uréthane et évoquerons différentes études concernant les polyuréthanes réticulés.

Enfin, nous présenterons des travaux ayant porté sur la modification de TPUs par des polyisocyanates et la possibilité de greffage d'amino-silanes et d'autres molécules.

Dans une seconde partie, nous nous attacherons à la caractérisation du TPU utilisé, du point de vue chimique et physique. La structuration en gel physique, ainsi que la cristallisation des segments rigides seront étudiées grâce à des études en microcalorimétrie et en spectrométrie mécanique dynamique. Il s'agit lors de cette partie de mettre au point des outils d'analyse et de maîtriser le matériau d'origine, préalablement à une étude comparative des TPUs modifiés.

La troisième partie aborde la modification chimique par le biais d'une étude modèle. Afin d'identifier clairement les produits de la réaction entre des polyisocyanates et des liaisons uréthanes à haute température, nous avons en effet choisi d'étudier dans un premier temps la réactivité d'un diuréthane synthétisé par nos soins plutôt que d'un polyuréthane. La mise au point d'une méthode d'analyse transposable à l'échelle du polymère a été faite et nous avons formellement identifié et quantifié les produits de réaction.

La quatrième partie de l'étude décrit les procédés utilisés pour la modification du TPU. Il s'agit dans un premier temps d'étudier les conditions d'extrusion réactive et leurs conséquences sur le phénomène d'auto-réticulation et sur la chimie du matériau. Les méthodes d'analyse établies lors de l'étude de la modification chimique sont appliquées au matériau obtenu après extrusion réactive et le mécanisme réactionnel peut alors être identifié. Les TPUs modifiés sont ensuite mis en forme par extrusion mono-vis, dans les conditions adéquates pour obtenir les caractéristiques souhaitées. Des mesures mécaniques sont menées, qui mettent en évidence l'apport de la modification du TPU.

Dans la cinquième partie de l'étude, nous avons cherché à pousser plus loin la compréhension se produisant au sein du matériau modifié. Les analyses physico-chimiques menées sur le TPU d'origine ont été transposées sur les polymères modifiés et les résultats ont été corrélés avec le taux de réticulation du système modifié. Enfin, nous avons pu montrer que le comportement thermomécanique à haute température est largement modifié et amélioré par le procédé mis au point.

CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE

Chapitre I : Bibliographie

I.1 Chimie des isocyanates

I.1.1 Mécanismes réactionnels entre un alcool et un isocyanate.

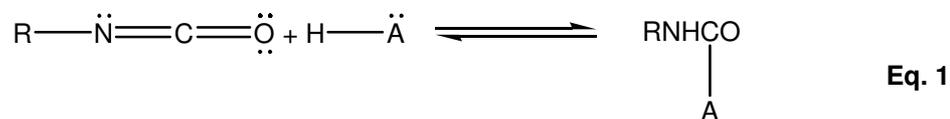
a. Les isocyanates.

Les isocyanates sont des composés qui portent une ou plusieurs fonctions N=C=O. Ces composés sont généralement caractérisés par une **réactivité importante et versatile**¹. Les réactions mettant en jeu les isocyanates proviennent du fort caractère électrophile de l'atome de carbone, celui-ci étant renforcé dans le cas d'isocyanates aromatiques.

Le groupe NCO est donc particulièrement susceptible de subir des attaques d'agents nucléophiles.

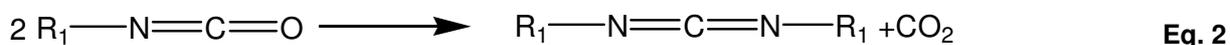
Même si les données ne peuvent pas être étendues à toutes les réactions, on peut donner un ordre général de réactivité : Phényl > benzyl > *n*-alkyl > cyclohexyl > *t*-butyl isocyanate.

La réaction d'un isocyanate avec un agent nucléophile $\ddot{A} - H$ donne le produit de réaction suivant :

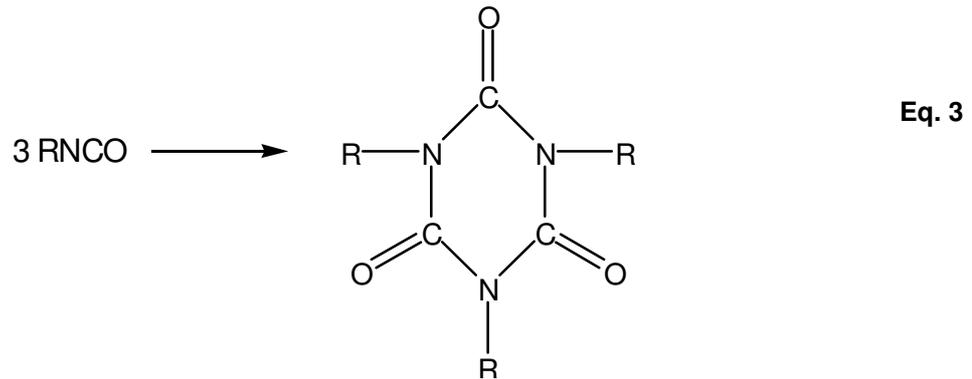


Les isocyanates de grande réactivité sont susceptibles de dimériser, particulièrement en présence d'un catalyseur tel que la triphényl phosphine. Ainsi les isocyanates aromatiques ont tendance à donner des urétidiones spontanément, même pendant leur stockage à température ambiante, à l'état solide et sans catalyseur. La formation des dimères de diisocyanates altère la stœchiométrie calculée initialement pour l'isocyanate, sauf si la température de réaction est suffisante pour décomposer les dimères.

De même que pour la dimérisation, les isocyanates de plus haute réactivité sont plus aptes à trimériser pour former des isocyanurates, qui sont caractérisés par une grande stabilité thermique. De plus, du fait du large spectre de catalyseurs efficaces, leur formation prend souvent place comme réaction secondaire dans les synthèses. La trimérisation est favorisée par des conditions de réaction drastiques, comme la présence de fortes bases, si des isocyanates très réactifs sont utilisés, et est fréquemment accompagnée par la dimérisation et la formation de carbodiimide (voir Eq. 2)

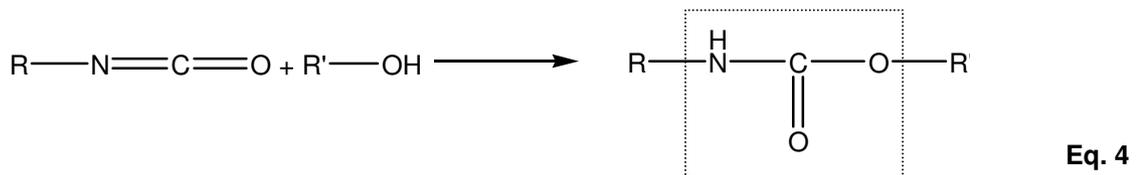


La structure généralement admise pour le trimère est celle d'un isocyanurate tri-substitué :



b. Formation des uréthanes

Les isocyanates réagissent par condensation sans élimination, ou addition, avec les alcools pour former des uréthanes :



Cette addition a été abondamment étudiée, en particulier pour l'isocyanate de phényle et les monoalcools².

Les mécanismes de la réaction d'addition (alcool+isocyanate) non catalysée peuvent se résumer en la formation d'un complexe intermédiaire, suivie de l'attaque de celui-ci par une autre molécule d'alcool³.

La cinétique de conversion des alcools en uréthane est généralement suivie par dosage chimique et consiste à doser l'isocyanate résiduel par addition d'un grand excès de n-butylamine suivie d'un dosage acido-basique de l'amine restante.

c. Catalyse de la réaction

La réaction alcool-isocyanate peut être catalysée par une base de Lewis, en particulier les amines tertiaires, avec formation d'un complexe (isocyanate-amine tertiaire).

Les composés métalliques, et plus précisément les sels d'étain possèdent également un effet catalytique, cependant en tant qu'acide de Lewis, ils sont en général de plus faibles catalyseurs que les bases¹.

Lors des additions ($\text{R}'\text{OH} + \text{RNCO}$) l'effet synergique des mélanges organométallique-amine tertiaire est souvent utilisé.

d. Equations cinétiques.

En absence de catalyseur, la disparition des fonctions alcool (ou isocyanate) au cours du temps s'écrit :

$$-\frac{d[OH]}{dt} = -\frac{d[NCO]}{dt} = k[NCO][OH] \quad \text{Eq. 5}$$

La réaction est supposée d'ordre 1 par rapport à l'alcool et à l'isocyanate.

Cette équation décrit bien les cinétiques d'addition des monoalcools primaires simples avec l'isocyanate de phényle^{4, 5}. En réalité cette loi cinétique n'est pas respectée sur la totalité du temps de réaction⁶ et l'on observe une augmentation de la pseudo-constante k.

Sato⁷ a montré qu'il fallait intégrer deux phénomènes supplémentaires pour décrire la réaction (alcool+isocyanate) et a proposé l'équation suivante :

$$-\frac{d[OH]}{dt} = -\frac{d[NCO]}{dt} = k_1[OH]^2[NCO] + k_2[u][OH][NCO] \quad \text{Eq. 6}$$

Ce modèle représente les effets de catalyse par les alcools, (OH) et d'autocatalyse par l'uréthane, (u) formé.

L'effet d'autocatalyse par les fonctions uréthane a pu être démontré⁸ et est généralement attribué à leur basicité. D'autres travaux⁹ montrent que l'effet autocatalytique des uréthanes est dû à la polarisation des fonctions NCO par des liaisons hydrogène.

D'autres modèles cinétiques ont été développés, en particulier par Frost et Schwemer¹⁰ et appliqués aux réactions monoalcool + diisocyanate par Burkus et Eckert⁵. Ces derniers distinguent ainsi la réactivité des fonctions NCO du monomère diisocyanate libre et des NCO portés par un diisocyanate lié par l'autre NCO (effet de substitution). Ce traitement considère deux réactions de condensation consécutives et compétitives du 2^o ordre.

e. Influence de divers paramètres

i. Nature de l'alcool

L'ordre de réactivité généralement observé pour les alcools vis-à-vis des isocyanates est alcools primaires > alcools secondaires ≈ eau > alcools tertiaires > phénols.

Par ailleurs, le suivi cinétique par spectrométrie IR⁷ a permis de mettre en évidence l'autoassociation des alcools par pont hydrogène. L'alcool est plus réactif à l'état dilué, ce qui amène à penser qu'avant l'association avec l'isocyanate, les alcools se dissocient.

Ainsi, tout paramètre qui affectera la capacité d'autoassociation des alcools influera sur la vitesse de l'addition. Bien sûr, des facteurs comme la rigidité du squelette ou l'encombrement stérique de monoalcools modèles influent sur la vitesse de réaction avec des monoisocyanates⁸.

ii. Nature de l'isocyanate

La nature du substituant du groupe isocyanate a une grande importance sur la réactivité de cette fonction.

Des travaux¹¹ montrent que l'isocyanate de phényle est 50 fois plus réactif que l'isocyanate d'éthyle vis-à-vis du méthanol. Les isocyanates aromatiques sont plus réactifs que les isocyanates aliphatiques.

En effet, la réactivité du groupement NCO augmente lorsqu'il y a conjugaison avec une double liaison du groupe qui le porte. Aussi, des isocyanates d'alcoyle insaturés (en l'occurrence l'isocyanate de 1-propényle ($\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{NCO}$)) peuvent être aussi réactifs que des isocyanates aromatiques¹².

Mais l'empêchement stérique dû à un substituant volumineux du groupe porteur de NCO peut affecter la réactivité de l'isocyanate. Ainsi, l'isocyanate de cyclohexyle est moins réactif que les isocyanates aliphatiques ne possédant pas des groupements aussi encombrants qu'un cyclohexane.

iii. Nature du solvant

Alors que les applications commerciales utilisent des systèmes réactifs en masse, la plupart des études cinétiques ont été faites en solvant. Un changement de solvant peut impliquer des vitesses de réaction différentes, aussi la cinétique calculée lors d'une étude en solution diluée sera différente pour une réaction en masse.

Il semble¹¹ que la vitesse de réaction dépende de la capacité du solvant à former des liaisons hydrogène. Ainsi, en tant que milieu d'addition, l'effet du solvant est essentiellement dû à :

- la polarité du milieu (liée à ϵ , constante diélectrique du solvant et à la dissymétrie moléculaire). Un solvant à forte polarité a un fort pouvoir dissociant des liaisons (OH, OH) par pont H.
- la capacité d'autoassociation avec un des réactifs (ou les deux). Un solvant se complexant avec l'alcool contribue à dissocier les liaisons (OH, OH).

En général, les solvants qui peuvent facilement complexer un réactif, par liaison hydrogène ou des interactions de dipôles, vont permettre une réaction plus lente. Dans les cas

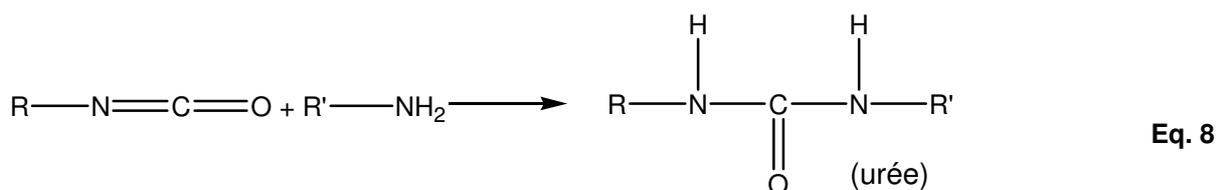
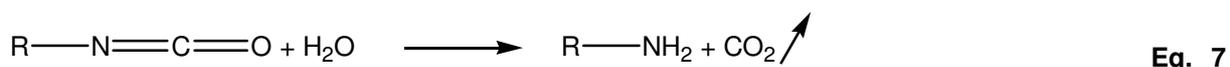
extrêmes, les solvants peuvent même réagir avec l'isocyanate, comme dans le cas de diméthylformamide, diméthylacétamide et diméthylsulfoxyde¹³.

Notons également que les solvants polaires peuvent favoriser les réactions secondaires^{6, 14, 15}.

I.1.2 Mécanismes réactionnels entre un alcool et un excès d'isocyanates, réactions secondaires.

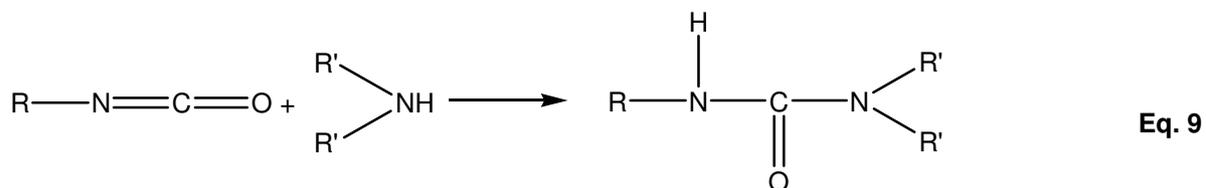
a. Réaction avec l'eau, formation d'urée

Lors des réactions NCO + OH, des réactions sont possibles avec l'eau susceptible d'être contenue dans les alcools ou les solvants de réaction, formant ainsi une urée disubstituée : (voir Eq. 7 et Eq. 8)



Tous les composés possédant des groupes NH sont potentiellement réactifs avec les isocyanates : les plus basiques d'entre eux sont en général les plus réactifs, à condition que l'encombrement stérique ne soit pas excessif.

Ainsi, les amines aliphatiques primaires sont extrêmement réactives à 0°-25°C, et donnent des urées disubstituées (voir Eq. 8). Les amines aliphatiques secondaires, ainsi que les amines aromatiques primaires, réagissent de façon similaire, même si leur réactivité est un peu plus faible



Ces réactions sont caractérisées par un effet catalytique prononcé de l'amine elle-même ainsi que de l'urée formée. L'urée peut d'ailleurs elle-même réagir avec un isocyanate, pour donner un biuret substitué (voir Figure I-1).

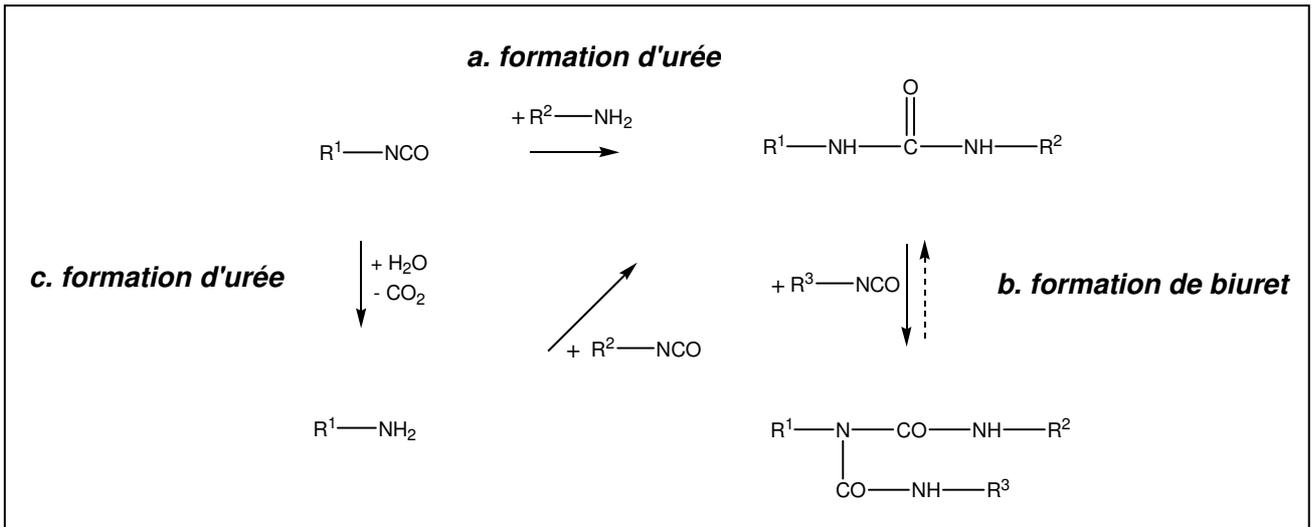


Figure I-1 : Réactions des fonctions isocyanate en présence d'eau.

A titre indicatif, des constantes de vitesse sont indiquées sur le Tableau 1.

Réactifs	$k \times 10^4$ (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹) à 25 °C	$k \times 10^4$ (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹) à 80 °C
phénylamine primaire	10-20	-
<i>n</i> -butanol	2-4	30
Eau	0,4	6
Diphénylurée	-	2
EtOCONH ₂	-	0,02

Tableau 1 : Valeur de la constante de vitesse pour la réaction du phényl isocyanate avec quelques agents nucléophiles¹.

b. Formation d'allophanates et d'isocyanurates

Suivant les conditions expérimentales (température, excès de réactif, solvant...), et en absence d'eau, d'autres réactions secondaires peuvent se produire lors de l'addition NCO+OH, donnant lieu à la formation d'allophanates et/ou d'isocyanurates. (voir Figure I-2). Il faut noter que la fonction isocyanurate peut se former soit par réaction de trois isocyanates, soit par réaction entre un allophanate et un isocyanate.

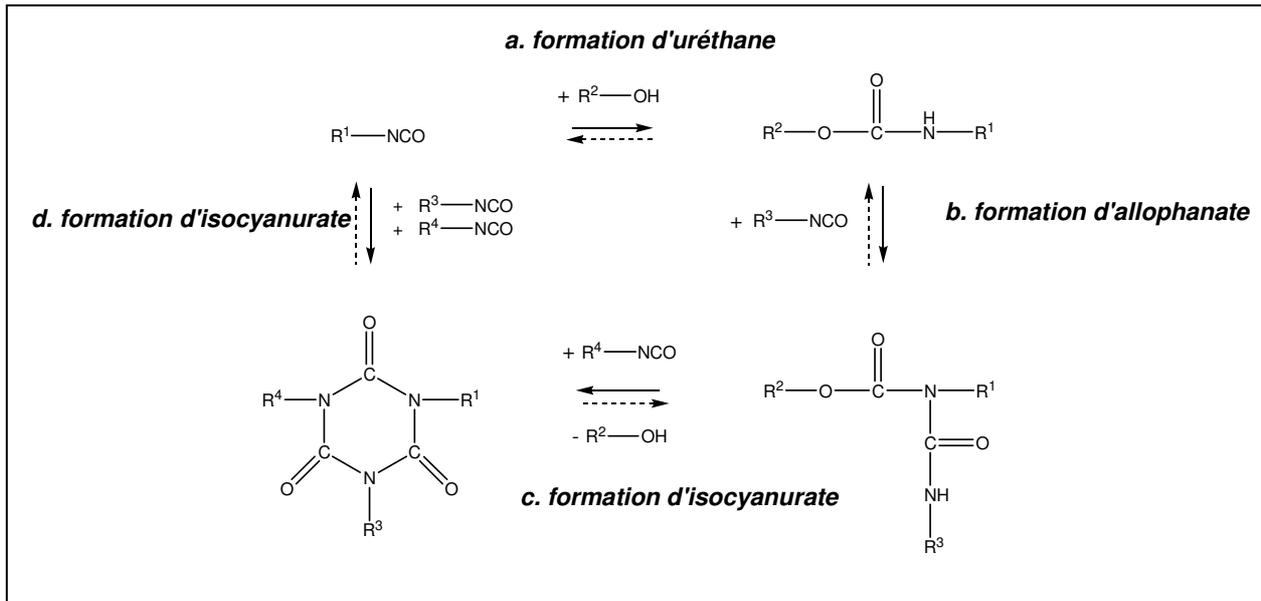


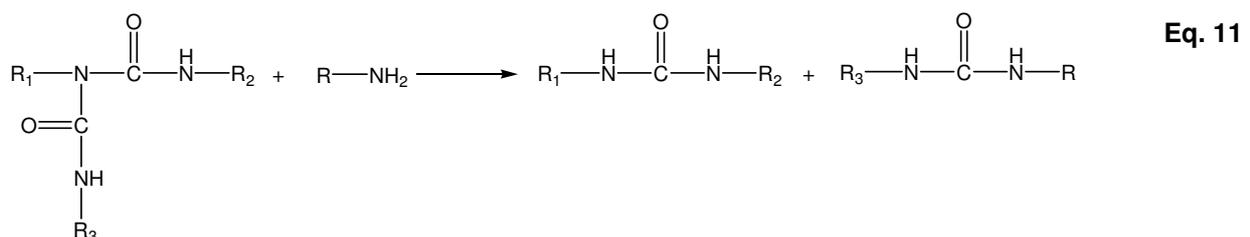
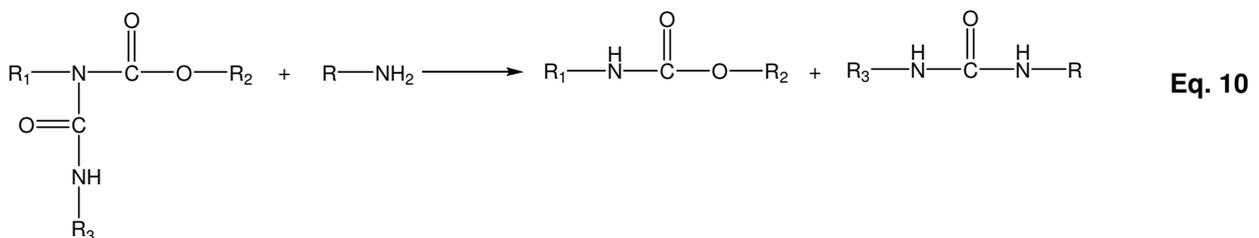
Figure I-2 : Différentes réactions entre les groupes NCO et OH.

i. Caractérisation des produits des réactions secondaires

La recherche d'allophanates et de biurets comme produits de réactions secondaires lors de réaction NCO+OH fait l'objet d'une bibliographie importante.

Kogon¹⁶⁻¹⁸ a été un des premiers à s'y intéresser en suivant par NIR la diminution d'une bande d'absorption à 6750 cm⁻¹ (vibration NH des uréthanes), et quantifie de façon indirecte la formation d'allophanate dans la réaction entre l'uréthane et un isocyanate aromatique.

Anzuino *et al.*⁶ ont suivi des réactions NCO + OH par titrage des isocyanates en faisant l'hypothèse que la déviation par rapport à une réaction de second ordre devait être attribuée à la présence d'allophanates. Grâce à la dégradation sélective de l'allophanate (Eq. 10) et du biuret (Eq. 11) par une amine primaire aliphatique, Furukawa et Yokoyama¹⁹ ont été en mesure de discerner ces espèces des uréthanes et urées.



Sumi *et al.*²⁰ ont montré que les liaisons urée, uréthane, allophanate et biuret possédaient chacune leur propre déplacement chimique en RMN du proton.

Des réseaux polyuréthane ont été dissous par Okuto²¹, par dégradation des liaisons allophanate et biuret avec une amine primaire aliphatique, ce qui lui a permis de suivre les produits de cette dégradation par RMN, et d'en retirer des informations quantitatives concernant la réticulation.

Spirkova *et al.*²² et Schwetlick *et al.*²³ ont utilisé la Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC), et identifié les produits de réaction grâce à des composés modèles. Cette méthode est aussi utilisée par Sebenik²⁴, couplée avec des analyses ¹³C RMN. Seul ce mode d'analyse est une façon directe de détecter et de quantifier les produits de réactions secondaires.

ii. Cinétique de réaction

De nombreuses études se sont intéressées à ces réactions secondaires dans un milieu solvant. Nous nous contenterons de l'état des lieux assez complet fait par Schwetlick et Noack²³, les réactions en solvant n'étant pas au cœur de nos travaux.

Pour différents ratios NCO/OH, à 50 °C dans l'acétonitrile, Schwetlick et Noack identifient trois réactions différentes selon les conditions : pour des ratios NCO/OH équimolaires, avec des catalyseurs tels que des amines tertiaires ou des carboxylates d'étain ou sans catalyseur, l'uréthane est le principal produit obtenu après réaction des isocyanates avec des alcools. Dans ces conditions, les constantes de vitesse sont telles que $k_a \gg k_b \approx k_c$, où k_a , k_b , k_c se réfèrent à la Figure I-2, soit respectivement pour la réaction de formation de la liaison uréthane, allophanate et isocyanurate. Toujours avec des ratios NCO/OH équimolaires, mais en présence de catalyseurs comme des amines, aminalcools, amidines ou des anions carboxylate, phénolate et alcoxyde, les constantes de vitesse sont $k_a < k_b \approx k_c$. Dans ce cas, les réactions secondaires sont prépondérantes par rapport à la réaction de formation de l'uréthane. Enfin, pour de hauts ratios NCO/OH, l'isocyanurate est le seul produit final de la réaction, via les liaisons uréthane et allophanate comme intermédiaires détectables.

Afin de mieux rendre compte de l'importance relative de la formation des produits secondaires par rapport à celle de l'uréthane, Anzuino *et al.*⁶ ont calculé le ratio allophanate/uréthane formé lors de la réaction MDI + 1-butanol dans le diméthylacétamide, DMAc.

T=10°C		T=50°C	
NCO/OH	Allophanate/uréthane x100	NCO/OH	Allophanate/uréthane x100
1,08	1,8	1,07	7,7
1,51	11,2	1,51	21,4
1,85	18,2	1,89	38,0

Tableau 2 : Influence du ratio NCO/OH sur le ratio allophanate/uréthane pour une réaction MDI+ 1-Butanol dans DMAc pendant 4 heures.

Le ratio allophanate/uréthane augmente avec le ratio NCO/OH et la température. On constate qu'en solvant, pour des températures faibles, la proportion d'allophanates formée est non négligeable.

En masse, pour des températures similaires (température ambiante), Sebenik *et al.*²⁴ indiquent qu'aucun produit secondaire n'est formé lors de la réaction entre du MDI et du diéthylène glycol, même pour des ratios NCO/OH=4. Cependant, à 90°C, les constantes de vitesse de formation d'allophanate sont trouvées supérieures lors de réactions en masse, par comparaison avec des réactions en solvant (dioxane). Pour arriver à ce constat, Spirkova et al.²² ont travaillé avec un excès de phénylisocyanate réagi avec du 1-butanol, en présence de dilaurate de dibutyl étain. Lors de ces réactions, des fonctions biuret sont identifiées, dont la constante de vitesse de formation est de 200 (en solution) à 20 fois (en masse) supérieures à celle de l'allophanate.

Lors d'études en masse à plus hautes températures (100-140°C), Kogon¹⁸ et Sebenik *et al.*²⁴ n'identifient pas de biurets et calculent des constantes de vitesse de formation de l'allophanate similaires (entre $1 \cdot 10^{-6}$ et $7 \cdot 10^{-5}$ L.mol⁻¹.s⁻¹). Des divergences apparaissent sur la formation des fonctions isocyanurate, puisque Kogon¹⁸ considère que l'allophanate n'est qu'un produit intermédiaire pour la formation d'isocyanurates, lorsque l'équilibre de la réaction entre un phénylisocyanate et un uréthane (NCO/uréthane = 12,6) est approché. A contrario, Sebenik *et al.*²⁴ dans leurs travaux montrent que les isocyanurates, lorsqu'ils sont présents, sont formés uniquement par la réaction des isocyanates.

Enfin, une étude plus récente²⁵ mettant en réaction du poly(propylène glycol) et du MDI à des températures entre 105 et 145°C, pour un ratio NCO/OH = 1,6 montre une augmentation sensible du taux d'allophanate formé si la température du milieu augmente : entre 1,8% à 108°C et 14,5% à 145°C. Cependant, l'identification des produits de réaction a été faite grâce à des analyses ¹H NMR, qui ne permettent pas d'infirmer ou de confirmer la présence éventuelle d'isocyanurates.

En conclusion, nous pouvons constater qu'aucune étude ne met en œuvre des réactions isocyanate + uréthane à haute température (>150°C). De plus, les conclusions ne sont pas toujours convergentes. Des différences importantes apparaissent entre des réactions en

solvant ou en masse. Il est difficile de conclure sur les conditions de formation de produits secondaires tel que le biuret, l'allophanate ou l'isocyanurate.

iii. Dissociation de la liaison allophanate

Peu d'auteurs se sont intéressés à la stabilité en température de cette liaison. Kogon²⁶ indique une augmentation de la constante de décomposition de l'allophanate, passant de $3,9 \cdot 10^3 \text{ sec}^{-1}$ à 132°C à $1,65 \cdot 10^4 \text{ sec}^{-1}$ à 150°C. Spirakova *et al.*²⁷ signalent l'accélération sensible de la dégradation des allophanates en présence d'eau et Lambour *et al.*²⁸ indiquent que certains allophanates commencent à se décomposer en isocyanates libres et uréthanes à partir de 100°C pour être complètement dissociés entre 160 et 170°C. Des méthodes indirectes de détermination de la concentration d'allophanate par dégradation avec une amine primaire sont utilisées par Yoshitake et Furukawa²⁹, qui étudient ainsi la densité de réticulation de réseaux polyuréthanes à différentes températures. Enfin, Koscielicka³⁰ observe une amélioration de la stabilité thermique du fait de la réticulation mais considérant que la stabilité est déterminée par la liaison la plus faible, elle indique que la réticulation par des liaisons allophanate ne sera pas le moyen approprié pour améliorer la tenue thermique du TPU.

La dissociation de la liaison uréthane sera discutée dans le paragraphe concernant la microstructure des TPUs (cf I.2.2.f.).

De nombreux travaux ont porté ces dernières années sur la microséparation de phases se produisant dans les polyuréthanes segmentés linéaires, produits par la réaction entre un oligomère hydroxylé avec un diisocyanate et un diol de faible masse molaire. Cette structuration à l'échelle nanométrique est évoquée dans le paragraphe suivant, en commençant par le rappel du concept de copolymères à blocs.

I.2 Microstructure des TPUs

I.2.1 Introduction sur les copolymères à blocs

a. Rappel sur les structures des copolymères à blocs

Les copolymères à blocs sont des macromolécules constituées de plusieurs segments de chaînes, ou blocs de polymères de nature chimique différente, liées de façon covalente. Les copolymères diblocs, qui correspondent à l'assemblage de deux chaînes A et B, constituent l'architecture la plus simple.

Les propriétés particulières des copolymères à blocs, et par conséquent leurs applications, reposent sur leur capacité à s'organiser à l'échelle nanoscopique. Ce phénomène appelé « **microséparation de phase** », est provoqué par la non-miscibilité entre les blocs, associée à l'existence d'un lien covalent qui empêche toute séparation macroscopique.

Si on considère le cas simple d'un copolymère dibloc AB, la non-miscibilité entre les espèces chimiques A et B peut être décrite par le paramètre d'interaction χ_{AB} . Lorsque χ_{AB} est positif, c'est-à-dire lorsque A et B présentent des interactions répulsives, la ségrégation des domaines A et B réduit l'enthalpie ΔH du système. Cependant, cette séparation de phases s'accompagne d'une perte d'entropie du système, due à la localisation du point de jonction des blocs à l'interface et à l'étirement des chaînes de manière à respecter l'uniformité de la densité. L'entropie est inversement proportionnelle à N, le nombre total de monomères : $\Delta S \sim N^{-1}$. C'est donc le produit χN qui contrôle l'état de ségrégation du système.

Si, pour une composition donnée, χN est supérieur à une valeur critique, alors le copolymère est dit ordonné. Des phases ordonnées, de type sphérique, cylindrique, lamellaire, etc... sont alors observées. Ces structures sont dépendantes de la composition et ont été observées dans de nombreux copolymères di ou triblocs.

Le paramètre χ est inversement proportionnel à la température, l'augmentation de celle-ci aboutit donc à la diminution du produit χN . Pour un système ordonné à basse température, à une certaine température correspond une valeur critique de χN et au dessus de cette température, soit pour $\chi N < \chi N_{\text{critique}}$, les phases ne sont plus microséparées et ne présentent plus d'ordre. Le passage d'un état ordonné à un état désordonné est appelé **Transition Ordre-désordre (ODT)** ou **Transition de microséparation de phase (MST)**. Nous utiliserons l'un ou l'autre de ces termes selon l'article évoqué. Cette transition est réversible. Leibler³¹ puis Matsen et Bates³² ont établi un diagramme de phase théorique à partir de χN_{critique} en fonction de la composition du copolymère (Figure I-3).

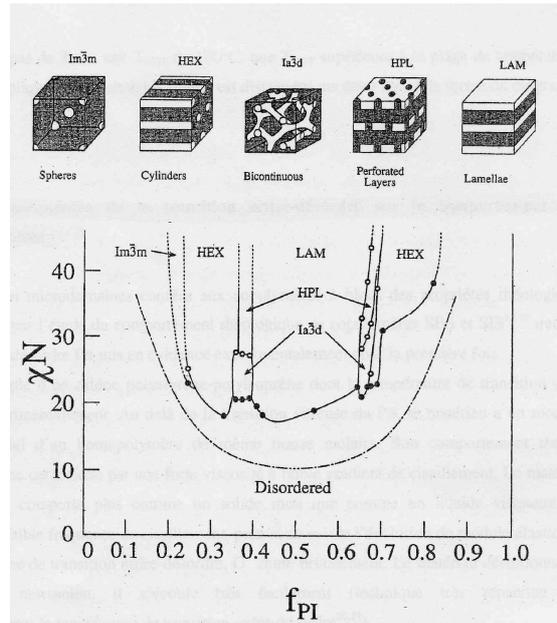


Figure I-3 : Diagramme de phases théorique établi par Matsen et Bates³² dans le cas d'un copolymère Poly(styrène-*bloc*-isoprène) en fonction de la fraction volumique de polyisoprène.

Pour un copolymère à blocs de composition donné, il sera intéressant de déterminer la température de transition ordre-désordre à partir de laquelle le matériau n'est plus microséparé. La structure microphasée étant périodique de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, les analyses de diffusion de rayons X aux petits angles seront donc tout à fait adaptées pour l'observation de la microséparation de phase et de sa disparition. Cette technique d'étude des changements structuraux dans les copolymères à blocs fait l'objet d'une littérature importante³³⁻³⁶, qui ne sera pas détaillée ici.

b. Etude rhéologique de la transition ordre-désordre.

Lorsque le copolymère à blocs se trouve à l'état ordonné, la microséparation des phases limite le mouvement des chaînes. Le matériau répond alors de façon élastique aux sollicitations imposées (comportement non Newtonien). S'il s'agit de sollicitations dynamiques en cisaillement par exemple, alors le module de conservation G' sera supérieur au module de perte G'' . A l'inverse, lorsque le copolymère est à l'état désordonné, les blocs sont mélangés, il n'y a donc plus aucune barrière énergétique pour que le matériau s'écoule (comportement Newtonien). G'' sera supérieur à G' . Il existe donc une température, lors du passage de l'état ordonné à l'état désordonné, à laquelle G' et G'' vont se croiser, ce qui se produit lors de la chute de G' .

Aussi l'observation de la chute de G' peut constituer une première façon de déterminer la température de transition ordre-désordre. Ainsi, Bates³⁷ observe sur plusieurs copolymères modèles une discontinuité de G' lors de la transition de microséparation de phase (déterminée par SAXS).

De plus, Rosedale et Bates³⁸ utilisent une superposition temps-température pour mettre en lumière une zone de transition où le comportement rhéologique du copolymère est intermédiaire entre l'état ordonné où G' et G'' suivent une loi puissance de type $\omega^{0.5}$ et l'état désordonné où G' et G'' suivent alors les lois classiques d'écoulement : $G' \sim \omega^2$ et $G'' \sim \omega$. Pour ce faire, ils tracent $\log G' = f(\log a_T \omega)$ tel que $\log a_T = (-C_1(T-T_0))/(C_2+T-T_0)$.

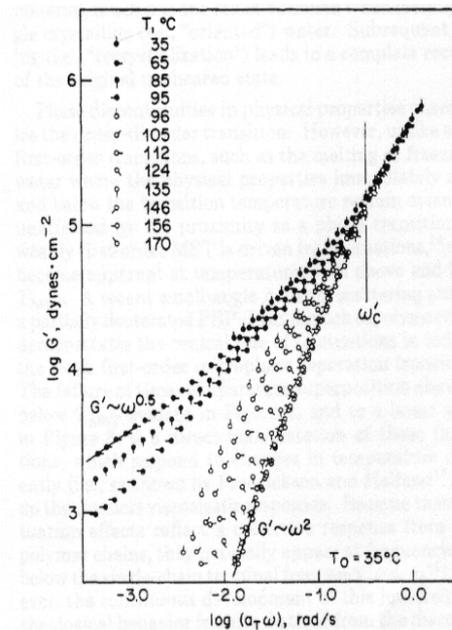


Figure I-4 : Tracé de $\log G'$ en fonction de la fréquence réduite pour un copolymère à bloc poly(éthylène-propylène)-poly(éthyléthylène), PEP-PEE. Les symboles vides et pleins correspondent respectivement aux états désordonnés et ordonnés. D'après réf³⁸

Dans le cas représenté sur la Figure I-4, il y a discontinuité des propriétés rhéologiques : $G' \sim \omega^{0.5}$ pour $T_c < 96^\circ\text{C}$ et $G' \sim \omega^2$ pour $T_c > 96^\circ\text{C}$, soit $T_c = T_{\text{MST}}$. Pour les auteurs, cette discontinuité est une conséquence naturelle de la nature de 1^{er} ordre de la transition de microséparation de phase. Ils considèrent que cette représentation de $\log G' = f(\log a_T \omega)$ pour $\omega < \omega_c$ est la méthode la plus précise et pratique pour déterminer T_{MST} .

Si la littérature est fournie sur la détermination de la T_{ODT} , moins d'articles décrivent le processus de microséparation de phases. Il est cependant intéressant d'observer, lors d'une trempe depuis $T > T_{\text{ODT}}$ suivie d'un recuit, l'organisation d'un copolymère à blocs. Winter et al³³ montrent par exemple l'augmentation de plus d'une décade de G' au cours de la structuration d'un copolymère tribloc poly(styrène-*b*-isoprène-*b*-styrène) (voir Figure I-5). Cette remontée de G' , qui décrit une courbe sigmoïde, ressemble à un processus de nucléation-croissance, avec une cinétique semblable aux cinétiques de cristallisation. Pour rappel, la Figure I-6 montre la corrélation entre l'augmentation du taux de cristallinité et l'augmentation de G' consécutive, suite à une trempe d'un échantillon semi-cristallin depuis $T_P > T_f$ jusqu'à une température inférieure à T_f . D'autres auteurs³⁸ ont observé le même

comportement rhéologique sur un copolymère dibloc non cristallin et la cinétique a été développée par Fredrickson et Binder³⁹ pour décrire le processus de séparation de phase comme un processus de nucléation-croissance, suivant par conséquent les lois d'Avrami.

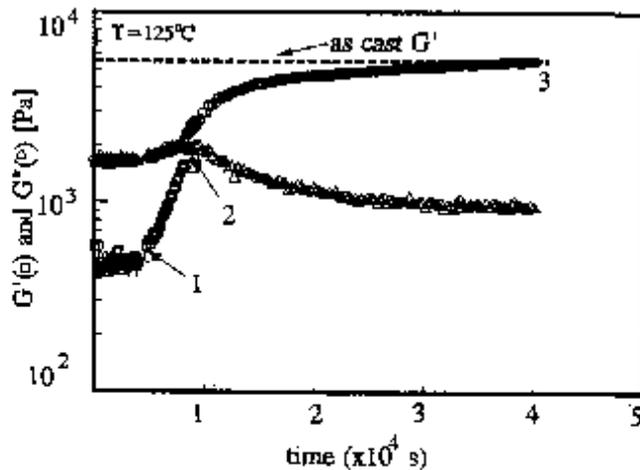


Figure I-5 : Module de conservation G' et module de perte G'' en fonction de la température à $T = 125^\circ\text{C}$ et $\omega = 0,1 \text{ rad/s}$. Le copolymère tribloc poly(styrène-*b*-isoprène-*b*-styrène) a été porté à une température supérieure à T_{ODT} puis redescendu à 125°C . D'après réf³³

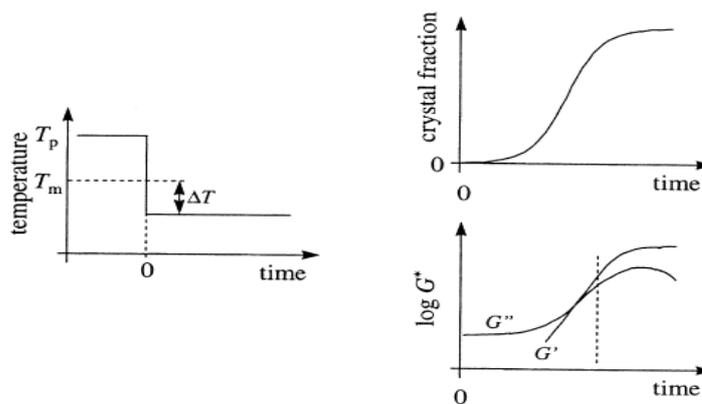


Figure I-6 : Schéma d'un traitement thermique typique dans une expérience de cristallisation et l'évolution de la fraction cristalline et des modules dynamiques en fonction du temps suite à ce traitement. D'après réf⁴⁰

Enfin, il me paraît important de noter que si le concept de gel physique est souvent cité dans des processus de structuration par cristallisation⁴¹, plus de précautions sont prises dans le cas des copolymères à blocs. Pour rappel, l'appellation gel physique est donnée par analogie au gel chimique, pour des polymères formant un réseau non pas à base de liaisons covalentes, mais à partir de mécanismes physiques, tel que la cristallisation ou la microséparation de phases⁴⁰ par exemple.

1.2.2 Microstructure des Polyuréthanes Thermoplastiques

a. *Mise en évidence de la transition de microséparation de phases dans les TPUs amorphes*

Les thermoplastiques polyuréthanes sont les produits de la réaction entre un oligomère hydroxylé (un macrodiol) avec un diisocyanate et un diol court, généralement appelé allongeur de chaînes.

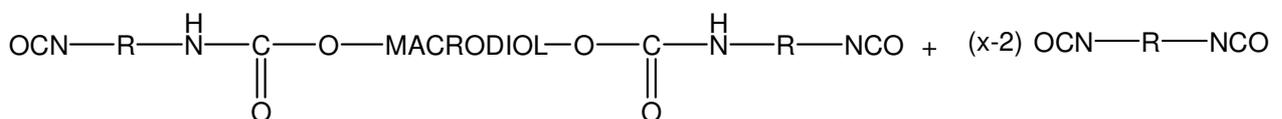
Le procédé industriel, pour des raisons pratiques, consiste le plus souvent à effectuer la polyaddition des trois composants en une seule étape (parfois en bi-vis). Cette méthode conduit à une très grande polymolécularité dans la longueur des chaînes macromoléculaires, à cause d'une différence de réactivité entre le macrodiol et l'allongeur de chaînes. Une synthèse en deux étapes évite ce paramètre supplémentaire et le choix d'un tel mode d'élaboration se justifie par un meilleur contrôle des propriétés.

Soit un prépolymère hydroxylé :



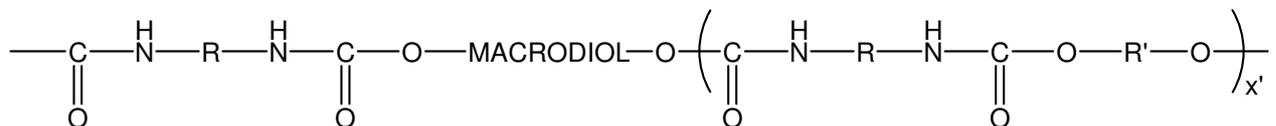
1° étape :

Réaction avec x moles de diisocyanate : $\text{OCN} - \text{R} - \text{NCO} \quad (x > 2)$



2° étape :

Allongement des chaînes avec un diol : $\text{HO} - \text{R}' - \text{OH} \quad (x' \text{ moles})$



où $1+x' = x$

En général, et plus particulièrement quand la synthèse est réalisée en deux étapes on obtient des segments souples (SS) et des segments rigides (SR) alternés.

L'immiscibilité thermodynamique entre les SR et les SS permet la microséparation de phases, entre une phase rigide et une phase souple, qui sont généralement au dessus et en-dessous de leur température de transition vitreuse respectivement, à la température

ambiante. Cooper et Tobolsky⁴² ont été les premiers à mettre en évidence la microséparation de phases des TPUs, qui permet un module relativement élevé ainsi qu'un allongement important à température ambiante du matériau. Lorsque le TPU subit un recuit à basse température après un passage à température élevée, les SR longs et courts sont exclus de la phase riche en SS tandis que pour des températures de recuit élevées, seuls les SR longs sont exclus alors que les SR courts sont dissous dans la phase riche en SS⁴³.

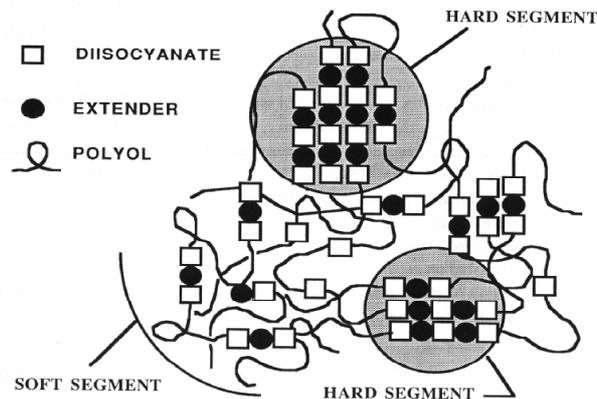


Figure I-7 : Schéma représentant des chaînes uréthane et la microséparation des segments rigides. D'après réf⁴⁴

La structure des copolyuréthanes couvre trois échelles : la plus petite est celle de la dimension chaînes-chaînes (quelques nanomètres) et concerne l'éventuelle cristallinité des SR. L'échelle intermédiaire est celle de la structure microphasée des SR. Il s'agit d'une période d'une dizaine de nanomètres en général et elle dépend de la longueur des blocs. La structure la plus grande concerne les sphérolites (ou lamelles, cylindres, fibrilles) du matériau cristallisable, qui couvrent des périodes de quelques microns⁴⁵.

Afin de faciliter l'attribution des phénomènes observés, Ryan *et al.*⁴⁶ ont étudié un TPU amorphe, contenant 50% de SR (mélange de 2,4' et de 4,4'-diphénylméthane diisocyanate et de butanediol) et 50% de SS (polyéther). Trois techniques différentes sont utilisées pour mettre en évidence la transition de microséparation de phases : DSC, SAXS et rhéologie. Par calorimétrie, ils vérifient la ségrégation de la microstructure, par des mesures simples de T_g et de ΔC_p , que nous détaillerons par la suite. Vers 150°C, ils observent un endotherme, qui ne peut être confondu avec un endotherme de fusion, puisque le matériau étudié n'est pas cristallin. En parallèle, les expériences rhéologiques montrent une chute de l'ordre d'une magnitude dans les valeurs de G'' sur un intervalle de température 148-163°C (Voir Figure I-8).

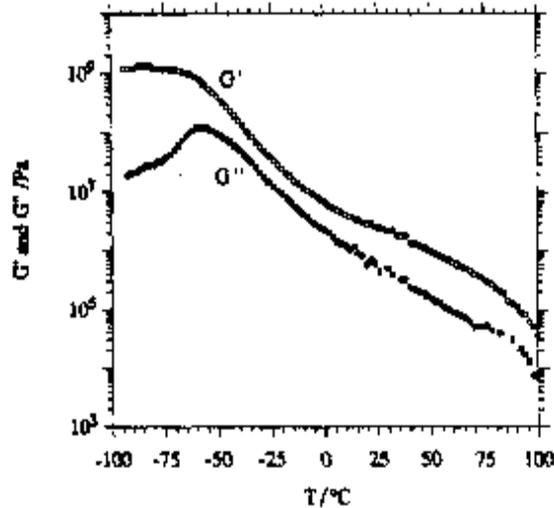


Figure I-8 : Module de conservation G' et module de perte G'' , dans l'intervalle de température -100 à 100 °C, pour un polyuréthane contenant 50% de SR. D'après réf⁴⁶

Grâce aux analyses SAXS, il est possible d'attribuer clairement ces phénomènes à la destruction de l'ordre dans le TPU, à la température de 150 °C, T_{ODT} . Cette étude est un exemple du comportement similaire des polyuréthanes thermoplastiques et des copolymères à blocs. Dans une étude précédente, concernant le suivi de la microséparation de phases lors de polymérisation par RIM (Reaction Injection Molding) de polyuréthanes, Ryan *et al.*⁴⁷ avaient poussé plus loin la comparaison en considérant le polyuréthane comme un mélange polymoléculaire de diblocs. L'hypothèse est faite d'un bloc souple, avec des segments de masse molaire constante, et d'un bloc rigide avec des segments dont la distribution de masse est gaussienne, du fait même de la méthode de synthèse. Les différents copolymères polyuréthane doivent se trouver sur un diagramme (voir Figure I-9), où la ligne solide représente la MST pour les copolymères diblocs.

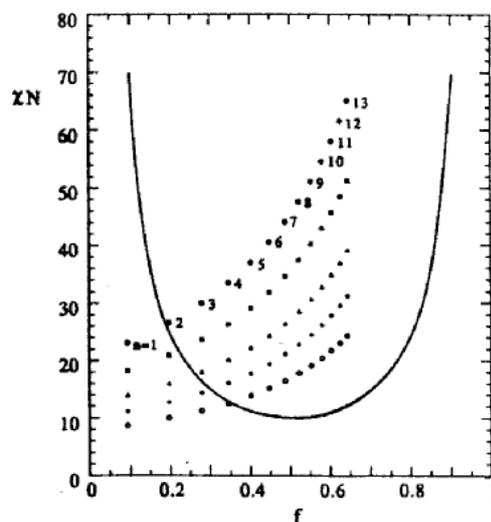


Figure I-9 : Position dans un diagramme de phase d'un dibloc uréthane hypothétique dont les SR sont constitués de nMDI à 25 °C (\bullet), 50 (\square), 75 (Δ), 100 (\diamond) et 125 °C (\circ), n variant entre 1 et

13. Les valeurs de χ sont calculées en utilisant les paramètres de solubilité à 25 °C et estimées pour les plus hautes températures, N est le degré de polymérisation normalisé au poly(oxypropylène), et 1-f est la fraction volumique de polyéther. La courbe solide est la transition de microséparation de phase de Leibler³¹, MST pour des copolymères diblocs. D'après réf.⁴⁷

Ainsi, à 25 °C, un TPU comportant des SR à 1 MDI ne sera pas microséparé. Tous les SR seront dissous dans la phase riche en SS. A la même température, un TPU comportant des SR de 2 MDI sera microséparé. Cependant, lorsque la température augmente, la longueur critique nécessaire à la microséparation de phases augmente et le TPU hypothétique comportant des SR de 2MDI verra disparaître sa MST s'il est porté de 25 °C à 50 °C. Ce schéma hypothétique est en accord avec les mesures effectuées lors de l'étude.

b. Différences avec les copolymères à blocs

Malgré ces analogies, des particularités propres aux uréthanes compliquent l'analyse de la microstructure des TPUs. Tout d'abord, il faut souligner que les SR sont susceptibles de cristalliser, aussi la morphologie sera-t-elle très sensible à l'histoire thermique du matériau.

De plus, les liaisons hydrogène vont jouer un rôle important dans les TPUs. En effet, le groupe N-H de la liaison uréthane peut servir de donneur de protons, tandis que de nombreux accepteurs se trouvent sur la chaîne, comme le carbonyle ou l'oxygène de l'uréthane pour les SR, et l'oxygène de l'éther du polyéther ou le carbonyle de l'ester du polyester pour les SS.

En outre, et contrairement à la plupart des copolymères à blocs, la longueur de chaînes des SR peut être variable. Le mode de synthèse des TPUs implique une distribution de Gauss des longueurs de séquences de SR. Cette distribution peut être modifiée, lorsque le matériau est chauffé au dessus de 150 °C, du fait de la réversibilité de la liaison uréthane. La polymolécularité des SR aura donc pour conséquence des longueurs et un nombre de blocs rigides variables (voir Figure I-7), et donc des transitions élargies.

Enfin, la transition entre un état désordonné et un état ordonné est appelée dans les copolymères à blocs transition ordre-désordre ou transition de microséparation de phase. Des auteurs comme Ryan *et al.*⁴⁶ ou Velankar et Cooper⁴⁸ se demandent s'il est réellement possible de dire que les TPUs possèdent une phase ordonnée, c'est-à-dire une phase avec un ordre à longue distance. Si les spectres obtenus par SAXS montrent un pic typique d'un copolymère à blocs microséparé, ceux-ci ne mettent en revanche jamais en évidence des pics d'ordre supérieur.

Aussi, si l'existence d'une MST est hors de doute, il est par contre difficile de se prononcer sur l'existence d'un ordre à longue distance dans les copolyuréthanes multiblocs. C'est pourquoi je choisirai de désigner le passage entre un état désordonné homogène et un état

ordonné avec microséparation de phases, **transition de microséparation de phase ou MST**. La transition inverse, de l'ordre vers le désordre, aura pour nom **transition de micromélange de phase ou MMT**, afin d'éviter toute ambiguïté.

c. *Etude des TPUs semi-cristallins*

Prenant acte du phénomène de microséparation de phases observé dans les TPUs, Camberlin et Pascault^{49, 50} ont cherché à évaluer la qualité et la cinétique de cette ségrégation. Pour cela, le changement de capacité calorifique ΔC_p au passage de la transition vitreuse T_g du domaine riche en segments souples est mesuré et comparé avec ΔC_p du segment souple initial, ce qui permet de déduire la quantité de SS contenus dans le domaine riche en SR. En général, seule la T_g de la phase souple peut être observée par DSC, puisque le ΔC_p associé aux segments rigides est souvent trop faible, notamment du fait de leur caractère semi-cristallin. Si le TPU est à l'état homogène (pas de MST), la T_g mesurée est largement supérieure à la T_g de la phase souple, et doit être en accord avec la valeur prédite par l'équation de Fox :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w^{SS}}{T_g^{SS}} + \frac{w^{SR}}{T_g^{SR}} \quad \text{Eq. 12}$$

où w^{SS} et w^{SR} sont les fractions massiques et T_g^{SS} et T_g^{SR} les transitions vitreuses des segments souples et rigides respectivement. Cette mesure permet donc de vérifier l'homogénéité éventuelle du TPU. De la même façon, plus la température de transition vitreuse de la phase souple est basse et proche de la T_g des SS purs, meilleure sera la microséparation de phases, c'est-à-dire que la phase souple contiendra peu de SR. Ainsi, la mesure de T_g indique la pureté de la phase souple. Notons que la T_g des SS purs n'est pas toujours facile à déterminer du fait de l'évolution des fins de chaînes avant et après réaction.

En analysant plusieurs TPUs "classiques" par DSC, Camberlin et Pascault peuvent ainsi conclure que le taux de ségrégation est lié au paramètre d'interaction χ entre les SS et les SR, tandis que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est fonction de la mobilité des chaînes. Ainsi, pour un TPU à base de 4,4'-méthylènebis(phényl isocyanate) et de butane diol (MDI/BDO) (30%wt) et de poly(oxytétraméthylène) (POTM) ($M_n = 2400$ g/mol) trempé depuis 200 °C jusqu'à 25 °C, ils déterminent un temps d'équilibre d'environ 10 minutes.

Toujours à partir d'analyses calorimétriques, souvent couplées avec d'autres techniques, Koberstein *et al.*⁵¹⁻⁵⁵ ont livré une étude très complète des pics endothermiques observés dans les copolymères polyuréthanes.

Les polyuréthanes étudiés par cette équipe sont constitués de segments durs à base de MDI et de 1,4-butanediol, tandis que les segments souples sont des poly(oxypropylène) diol de $M_n=2000$. Ils sont moulés sur une plaque à 180 °C et 3000 psi, puis portés à 240 °C, afin d'effacer l'histoire thermique des matériaux. Les thermogrammes de ces matériaux montrent

trois endothermes caractéristiques, similaires à ceux observés précédemment par Copper et Tobolsky⁴².

Le 1^{er} endotherme (T_I) apparaît à une température supérieure de 20°C à 40°C à la température de recuit de l'échantillon. La dépendance au temps de recuit que présente cet endotherme est concordante avec d'autres hypothèses, pour qui cet endotherme est associé à une réorganisation locale dans les microdomaines rigides. Son origine précise demeure mal-définie. Récemment, Chen *et al.*⁵⁶ se sont attachés à l'étude spécifique de cet endotherme pour arriver à la conclusion que celui-ci est dû à la relaxation enthalpique des SR amorphes. Cette étude apporte également une information intéressante puisque contrairement aux études précédentes où T_g de la phase riche en SR est extrapolée, cette transition est ici observable et trouvée vers 80°C, pour des SR MDI/BDO (69%wt).

Le second endotherme (T_{II}) est associé à la désorganisation de la structure en microdomaines qui a lieu à la température de transition de micromélange de phase (T_{MMT}). Cette interprétation est confirmée par les mesures de ΔC_p , de T_g des spécimens et par des expériences de SAXS-DSC. Pour un polyuréthane à 50% en masse de SR (MDI/BDO), sa valeur varie entre 185 et 200°C selon les températures de recuit. Cependant, et comme le montre le Tableau 3, les températures de pics des endothermes T_{II} et T_{III} augmentent avec la quantité de SR dans le polyuréthane, atteignant un plateau une fois le pourcentage de 50% dépassé.

	Température de pics endothermiques T_{II} et T_{III} (°C)	Nombre moyen de molécules MDI par segments rigides ^(a)
PU-20	125	1,7
PU-30	164, 175	2,8
PU-40	168, 181	4,2
PU-50	188, 205	6,2
PU-60	194, 210	9,2
PU-70	195, 209	14,1
PU-80	198, 211	24,0

(a) : d'après les calculs de Peeble, selon la stoechiométrie initiale.

Tableau 3 : Température des pics endothermiques T_{II} et T_{III} selon la quantité de SR du polyuréthane, PU-xx, où xx est égal au pourcentage en masse de SR MDI/BDO. (Réf.⁵¹)

Le troisième endotherme (T_{III}) provient de la fusion des microcristaux de segments rigides dispersés dans le matériau devenu homogène. Selon les températures de recuit, T_{III} varie entre 210 et 220°C pour un polyuréthane à 50% en masse de SR MDI/BDO. Sous toutes les conditions de recuit, l'endotherme T_{II} , s'il est observé, a lieu avant T_{III} . Ceci signifie que la désorganisation des domaines rigides ordonnés et/ou non cristallins précède la fusion des microcristaux des segments rigides dans le cas de TPU à base de MDI/BDO.

La dépendance des endothermes par rapport à la température de recuit peut être classée selon trois comportements. Pour les températures de recuit supérieures à T_{MST} , la cristallisation des segments rigides se produit au sein d'une « solution » homogène de segments souples et rigides. Le taux de cristallinité est alors contrôlé par la cristallisation à partir de cette phase homogène liquide et les températures endothermiques sont insensibles à la température de recuit.

Si la température de recuit est inférieure à T_{MST} , deux régimes se distinguent. A une température suffisamment supérieure à la T_g des domaines rigides (T_g d'un PU MDI/BDO sans macrodiol = 110°C^{57}), la cristallisation peut avoir lieu. La phase rigide est liquide mais la T_g est proche, la cristallisation est alors contrôlée par la diffusion, puisqu'une augmentation de l'enthalpie de l'endotherme est observée lorsque la température de recuit augmente. Le développement de la cristallinité est généralement accompagné par une élévation de T_{II} et T_{III} . La cristallisation à $T < T_{MST}$ se produit vraisemblablement à la périphérie des domaines préexistants. Enfin, pour des températures de recuit proches de la T_g des domaines rigides, l'endotherme T_{III} est faible, ce qui signifie que les SR ont très peu cristallisé et dans ce cas T_{II} et T_{III} sont constantes.

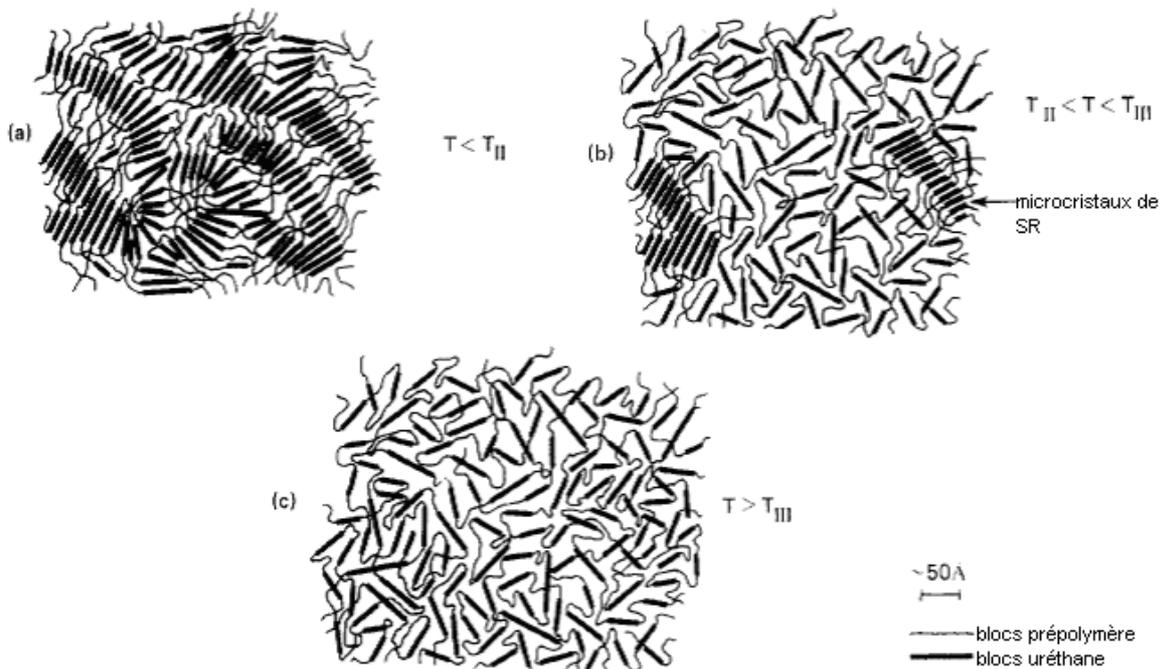


Figure I-10 : Modèle schématique des morphologies de polyuréthanes responsables des endothermes qui se produisent pendant des rampes en température en DSC : (a) en dessous de la température de transition de micromélange de phase ; (b) entre MMT et la température de fusion ; (c) au dessus de la température de fusion. Les domaines cristallins de SR sont signalés par une flèche. D'après réf.⁵²

Les résultats de Koberstein *et al.* indiquent l'augmentation de T_{MMT} et de T_f si la cristallinité de l'échantillon augmente. Ils utilisent le schéma représenté sur la Figure I-11 pour mieux expliquer le phénomène. En faisant l'hypothèse que ce sont préférentiellement les SR de taille moyenne qui auront la possibilité de cristalliser, alors il existe à une température de recuit, T_r donné, une longueur minimum N_D au delà de laquelle les SR sont dissous dans la matrice riche en SS. Seuls les SR de longueur entre N_D et N_C peuvent cristalliser. Si T_r augmente, alors la longueur critique de dissolution des SR (N_D) augmente, ainsi que la mobilité des chaînes, ce qui permet à des SR de plus grande taille de cristalliser. Aussi, la masse molaire moyenne des SR non cristallins augmente, ce qui aboutit à une élévation de T_{MMT} .

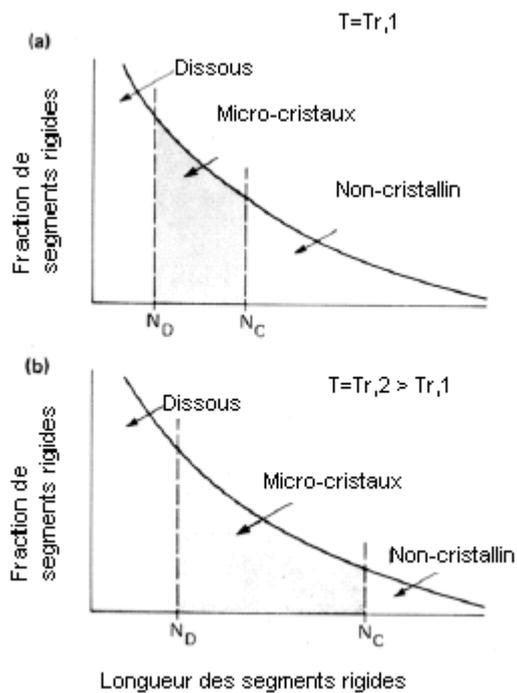


Figure I-11 : Hypothèse pour la répartition possible de la distribution des longueurs des segments rigides en fonction de la température de recuit pour le comportement de la région 2 (développement possible de la cristallisation). Les segments avec des longueurs inférieures à N_D sont dissous dans la microphase riche en SS. Les segments avec des longueurs comprises entre N_D et N_C ont la plus grande probabilité de cristalliser. La cristallisation des segments avec des longueurs supérieures à N_C est gênée par des contraintes morphologiques. D'après réf.⁵²

L'étude complète de Koberstein constitue une base pour beaucoup de travaux sur les copolyuréthanes. Ainsi, récemment, Saiani *et al.*^{58, 59} ont travaillé sur un TPU à base de MDI allongé MP-diol (2-méthyl-1,3-propanediol) comme SR, afin de diminuer les températures d'endothermes. En effet, comme nous l'avons souligné précédemment, les températures d'homogénéisation du TPU, choisies quelques dizaines de degré au-dessus des plus hauts endothermes, sont souvent au dessus de la température de réversibilité de la liaison uréthane. Analysant par DSC et SAXS ces matériaux, Saiani *et al.* ont mis en évidence un

processus en deux étapes lors de rampes en T°C : d'abord la fusion des SR cristallins puis le micromélange de phase des SR et des SS. Ce processus est inversé par rapport aux TPUs étudiés par Koberstein *et al.*, à base de MDI/BDO. Ainsi, l'ordre MMT puis fusion lors de rampes en température n'est pas inhérent à tous les TPU mais fonction de la nature chimique des SR.

Lors d'études de la microséparation de phases et de la cristallisation dans les TPUs semi-cristallins, l'accent a souvent été mis sur l'influence des liaisons hydrogènes⁶⁰⁻⁶³. Koberstein et Gancarz⁶⁰, en étudiant trois PU différents, ont tiré la conclusion que les liaisons hydrogène ne sont pas affectées par la fusion des SR cristallins, mais que les mesures d'absorbance en IR sont clairement liées aux transitions morphologiques de MMT. De la même façon, Yoon et Han⁶² ont constaté que l'évolution de la quantité de liaisons hydrogène avec le temps est tout à fait comparable à l'augmentation de G' pour un échantillon subissant un recuit dans un rhéomètre. Cependant, Bras *et al.*⁶¹, à partir de mesures couplées de FTIR et de SAXS, mettent en garde contre l'utilisation des liaisons hydrogène comme représentatives d'un ordre. En effet, ils constatent que la thermodynamique de microséparation de phases prime sur la cinétique de formation des liaisons H. Ils utilisent une image simple pour décrire la structure et les propriétés d'un TPU : « The microphase separation process closes the door on defining the structure ; the hydrogen bonds turn the key and lock in the structure. ». Aussi, le suivi de l'évolution des liaisons hydrogène par FTIR ne sera-t-il pas utilisé lors de l'étude présentée ci-après.

d. Compétition entre cristallisation et microséparation de phases

Une première approche approfondie de la cinétique de microséparation de phases a néanmoins utilisé la caractérisation par FTIR. Ainsi Lee *et al.*^{64, 65} ont analysé par DSC et FTIR un polyuréthane bien défini (3 ou 5 unités MDI par SR, BDO comme allongeur de chaînes, et PPO comme SS). Le processus de microséparation de phases, observé après une trempe depuis $T > T_{MMT}$ a été traité comme un processus de cristallisation, dans le sens où les données pouvaient être analysées en utilisant l'équation d'Avrami :

$$\frac{X_{\infty} - X_t}{X_{\infty}} = \exp(-Kt^n) \quad \text{Eq. 13}$$

où X_t et X_{∞} sont respectivement le taux de transformation au temps t et à la fin de la transformation, K est une constante et l'exposant n a des valeurs caractéristiques qui reflètent la dimension de la croissance ainsi que la nature de la nucléation et du processus de croissance. Des exothermes sont observés en DSC lors de recuits à différentes températures et l'évolution de l'enthalpie est similaire à l'évolution au cours du temps de l'absorbance IR du pic C=O lié par liaisons hydrogène. Les auteurs corrèlent ces exothermes à l'énergie dégagée lors de la formation de liaisons hydrogène type C=O...H-N à la place de liaisons moins stables du type N-H...O- (éther) lors de la microséparation de phases.

Cependant, trop peu de garanties sont données lors de cette étude sur l'absence de toute cristallisation des SR dans le même temps.

Pour pallier ce manque d'informations, Koberstein *et al.*⁶⁶ ont utilisé à la fois des analyses SAXS et WAXD, afin d'obtenir des indications à la fois sur la structure cristalline et sur la morphologie multiphase d'un TPU contenant 50% en masse de SR (SR= MDI/BDO, et SS=poly(oxypropylène), Mn=2000 g/mol). Ils décrivent alors la compétition entre cristallisation et microséparation de phases selon les températures de recuit, et ces constatations seront par la suite vérifiées par Ryan lors de mesures simultanées de SAXS couplé WAXD⁶⁷. Trois régions sont distinguées (voir Figure I-12) :

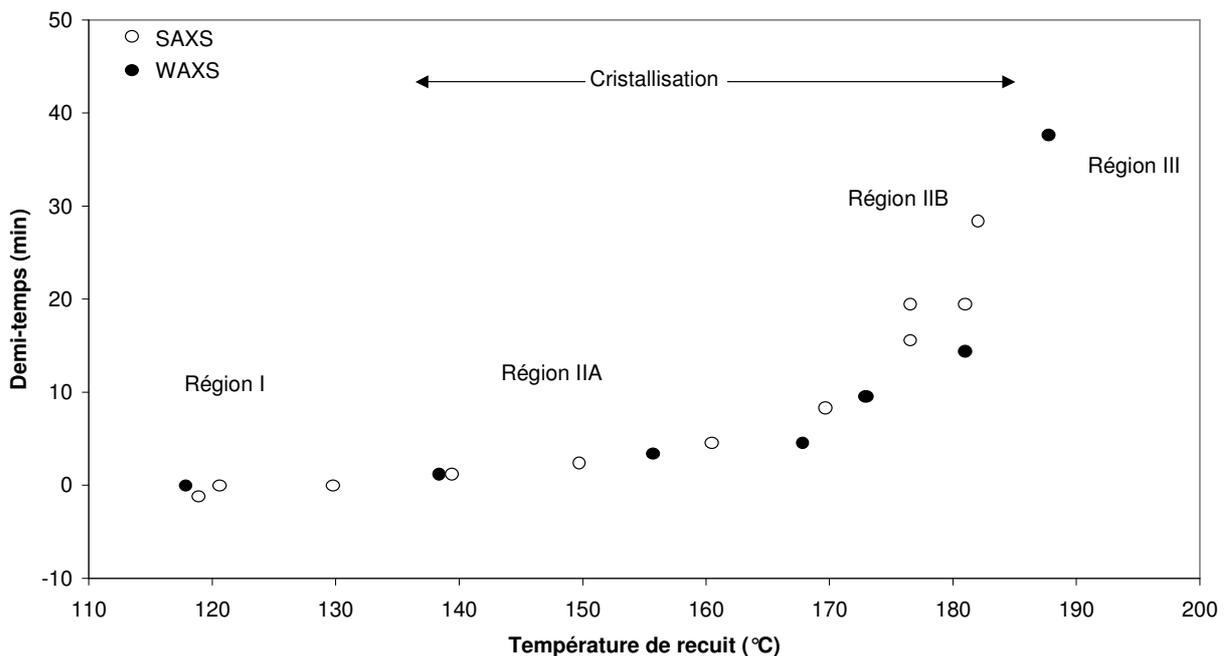


Figure I-12 : Demi-temps nécessaire au développement de la microstructure en fonction de la température de recuit lors de mesures en SAXS et WAXS. D'après réf.⁶⁶

- Région I : la microséparation de phases est rapide et aboutit à des microdomaines riches en SR amorphes, la cristallisation est absente (mais les SR amorphes sont susceptibles de cristalliser lors d'une montée en T°C postérieure à partir de la phase rigide en SR)
- Région II : la cristallisation et la microséparation de phases se produisent simultanément. Pour des T°C supérieures mais proches de T_{gSR}, la microséparation de phases est plus rapide. Pour des T°C inférieures mais proches de T_{MMT}, la cristallisation domine.
- Région III : les SR peuvent cristalliser à partir de la solution homogène de SS et SR.

La compétition entre les deux phénomènes est schématisée par Koberstein *et al.*⁶⁶ sur la Figure I-13.

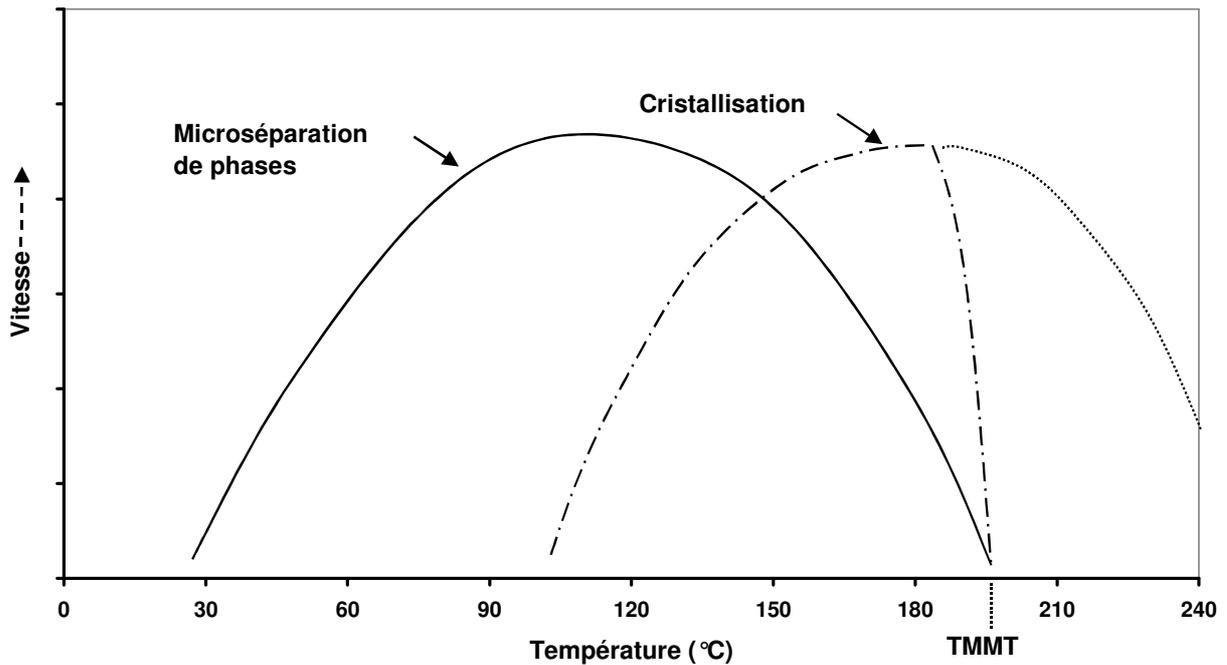


Figure I-13 : Schéma représentant la vitesse de microséparation de phases et de cristallisation en fonction de la température de recuit. D'après réf.⁶⁶

Pour un TPU se différenciant du précédent par la nature chimique et la masse molaire du SS (SS= PTOM/PPO de $M_n = 1\ 000\text{g/mol}$), Li *et al.*⁶⁸ par analyse SAXS déterminent une vitesse maximum de MST vers 80-107°C, en accord avec les résultats présentés précédemment. Ce pic de vitesse est justifié par la plus grande viscosité du système à des températures inférieures à 80°C, ce qui ralentit le processus de MST, tandis qu'à des températures supérieures à 107°C, la compatibilité entre les SR et les SS augmente. Dans le cas d'un polyuréthane MDI/BDO/PTOM, ces mêmes auteurs⁶⁹ modélisent la cinétique de MST par une équation de relaxation avec un seul temps de relaxation (voir Eq. 14) et l'équation d'Avrami.

$$X_t = (x_\infty - x_t) / (x_\infty - x_0) = \exp(-t / \tau) \quad \text{Eq. 14}$$

Les deux modèles décrivent bien les données expérimentales. Ils mettent en évidence également, à une température de recuit de 130°C, la diminution du temps de relaxation de 10^3 s à 64 s si la masse molaire du SS est divisée par deux ($M_n = 1\ 000$ et $2\ 000\text{g/mol}$).

La même équipe de recherche a souhaité dans une étude postérieure⁷⁰ s'intéresser à la formation des sphérolites et déterminent un intervalle de températures de recuit où leur croissance est mise en évidence. Alors que le maximum de la vitesse de transformation MST est trouvé pour une température de recuit de 107°C, il est nécessaire de recuire le TPU à 135-140°C pour obtenir les sphérolites les plus larges.

Enfin, dans une étude récente, Nichetti et Grizutti tirent des conclusions différentes à partir de mesures rhéologiques et calorimétriques. Le TPU analysé est constitué de MDI/BDO

comme SR et d'un polybutylèneadipate comme SS. Après avoir porté le matériau à haute température, puis refroidi à différentes températures de recuit, les auteurs mettent en parallèle les exothermes observés par DSC et des remontées de G' mis en évidence en rhéomètre. L'exotherme est attribué à la cristallisation des SR, après avoir tracé les données selon l'équation d'Avrami (voir Eq. 13). Deux étapes sont distinguées lors des remontées de G' , d'abord une croissance rapide, puis une lente augmentation. En rapprochant les deux techniques, la croissance rapide est attribuée à la cristallisation tandis que dans un deuxième temps, l'augmentation de G' serait due à la microséparation de phases. Enfin, lors de rampes en température post recuit, deux endothermes sont identifiés ; le plus bas en température est attribué à la MMT et son enthalpie augmente avec le temps de recuit. Le plus haut en température est constant vis-à-vis du temps de recuit et attribué à la fusion des microcristaux. Les conclusions tirées de ces travaux et reprises lors d'une étude rhéologique du gel physique se formant lors de la structuration du TPU⁷¹ sont les suivantes : après avoir été fondu, le TPU subit une cristallisation et une microséparation de phases durant des recuits. La cristallisation a lieu dans une courte échelle de temps tandis que la MST est caractérisée par des cinétiques plus lentes. Le gel critique est formé lorsque la première transformation, la cristallisation, est achevée.

Même s'ils sont cités dans d'autres travaux⁷², ces résultats peuvent être remis en cause au vu de la littérature citée précédemment. Tout d'abord de nombreuses études^{39, 73, 74} ont montré que la cinétique de la MST est similaire à des cinétiques de cristallisation, d'après l'équation d'Avrami. Aussi il sera difficile de distinguer les deux phénomènes par cette technique. De plus, si une remontée de G' a été maints fois observée lors de cristallisation de différents polymères^{75, 76} et corrélée à la formation d'un gel physique⁴¹, il ne faut pas omettre que de tels phénomènes ont également été observés lors de MST^{33, 38}. Enfin, une publication récente⁷⁷ souligne les différences importantes susceptibles de se produire lors du calcul des exposants d'Avrami à partir de données calorimétriques ou rhéologiques. Ainsi, pour de faibles fractions cristallines, les mesures rhéologiques sont directement liées au degré de cristallinité, par contre, aux fortes fractions cristallines, la proportionnalité n'est plus vraie (voir Figure I-14). Les modèles s'appuyant sur les mesures de modules semblent ne plus être adéquats, à partir du moment où le système passe d'une structure avec des cristaux dans une matrice amorphe à une structure comportant des domaines amorphes dans une matrice semi-cristalline. Ainsi, le changement abrupte de pente lors de l'évolution de G' , observé par Nichetti et Grizutti, pourrait n'être qu'un artefact de mesures, et non pas la manifestation de deux phénomènes successifs, cristallisation puis microséparation de phases.

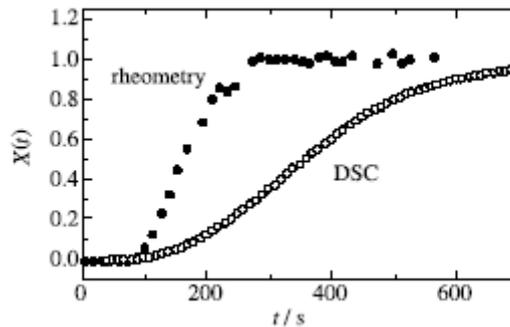


Figure I-14 : Taux de cristallinité en fonction du temps, déterminé par calorimétrie et rhéologie, lors d'un isotherme à 46°C depuis l'état fondu d'un copolymère poly(oxyéthylène-*b*-oxybutylène).

Notons en outre que l'attribution du pic de MMT est à prendre avec des précautions, puisque la température de pic est environ une vingtaine de degrés supérieure à la température de recuit. Il nous est donc difficile de le distinguer avec le pic T_1 observé par Leung et Koberstein⁵³ et d'autres auteurs, pic étant connu comme augmentant en enthalpie avec le temps de recuit. Aussi, la distinction entre les deux phénomènes (cristallisation et MST) et leurs cinétiques est-elle rendue difficile du fait de leur similitude.

e. Réversibilité de la liaison uréthane, effet de recuits prolongés

Dans la plupart des études citées précédemment, aucune indication n'est donnée concernant l'évolution des masses molaires des TPUs analysés. Certaines cependant signalent des changements non négligeables. En général, lorsque le TPU est porté à des températures supérieures à 200°C, une diminution de masse molaire est constatée : Si Saiani *et al.*⁵⁸ observent seulement 3% de perte de masse molaire après 1h à 220°C, Yoon *et al.*⁶² obtiennent par contre un rapport $M_w/M_{w0} = 0,4$, où M_w est la masse molaire d'un TPU injecté à 220°C et M_{w0} la masse molaire du TPU d'origine. Pour de longs temps de recuit, à des températures inférieures à 200°C, ces auteurs constatent en revanche une augmentation de la masse molaire. Ainsi, Saiani *et al.*⁵⁸ calculent un rapport $M_w/M_{w0} = 4,3$ pour un TPU recuit 70h à 160°C, tandis que peu de changements se produisent si la température de recuit est de 120°C. De même, après 60 min à 190°C, Yoon *et al.*⁶² constatent que le TPU étudié est devenu insoluble. La plupart du temps, les « conditions extrêmes » de recuit seront évitées et les changements observés sont considérés comme négligeables ou n'affectant pas les résultats.

Il est bien connu que l'utilisation des TPUs à très haute température est souvent limitée par leur tendance à se dégrader. Certains auteurs classent la stabilité des polyuréthanes selon le type de radical utilisé pour le diisocyanate et pour les diols. Ainsi, Yang *et al.*⁷⁸ donnent par exemple une température limite de stabilité thermique de certains de ces polymères (voir Tableau 4). Cependant, il faut noter que ces températures sont mesurées par une méthode dynamique et ne reflètent pas le comportement exact d'un polyuréthane. Cependant, la

tendance est confirmée par Matuszak et Frisch⁷⁹ qui indiquent que la vitesse de dégradation de TPUs à base d'isocyanate aromatique est 35 fois supérieure à celle de TPUs à base d'isocyanate cycloaliphatique.

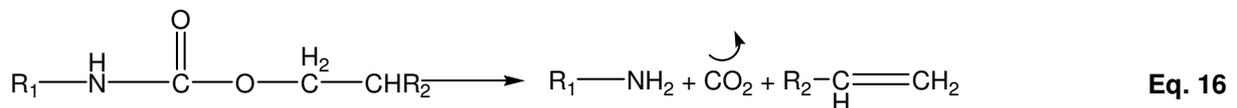
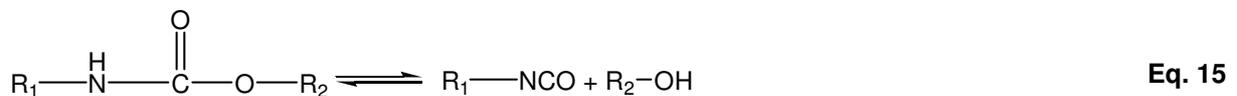
Type de groupe uréthane	Température limite de stabilité thermique
Alkyl-NH-CO-O-Alkyl	~ 250 °C
Aryl-NH-CO-O-Alkyl*	~ 200 °C
Alkyl-NH-CO-O-Aryl	~ 180 °C
Aryl-NH-CO-O-Aryl	~ 120 °C

* cas le plus courant avec un isocyanate aromatique (ex : MDI) et un polyol classique

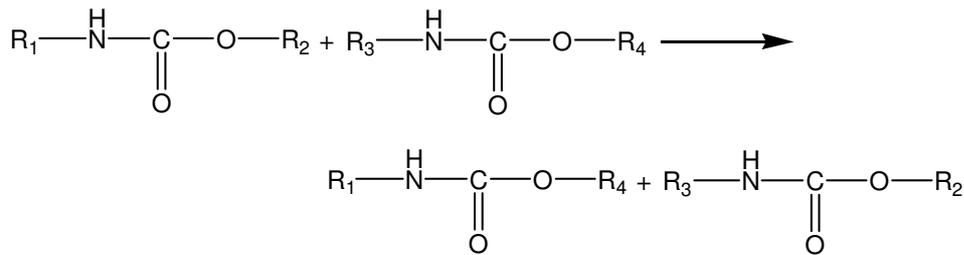
Tableau 4 : Température limite de stabilité thermique de différents types d'uréthane, d'après réf.⁷⁸

Lorsque la température appliquée aux polyuréthanes est très élevée, en général au delà de 250 °C, des réactions de type radicalaire ou ionique sont observées. Nous ne nous intéresserons pas à ces phénomènes, cependant nous pouvons noter que les analyses thermogravimétriques n'indiquent pas de perte de poids avant 300 °C, comme l'ont observé par exemple Lu *et al.*⁸⁰ sur un TPU à base de MDI/BDO et polyéther glycol.

Pour des températures plus faibles allant jusqu'à 200 °C, deux mécanismes principaux de dégradation thermique sont cités dans la littérature : la première réaction (voir Eq. 15) est une dépolymérisation, réaction inverse de celle de polyaddition qui redonne le diisocyanate et l'alcool correspondants. Cette réaction peut être appelée rétro-uréthanisation. Lorsqu'on refroidit, cette réaction est réversible, il est donc difficile de parler de dégradation. La seconde (voir Eq. 16) est une rupture de la liaison C–O de l'uréthane, qui entraîne la formation d'une amine primaire, d'une oléfine et de dioxyde de carbone, via un état de transition cyclique.



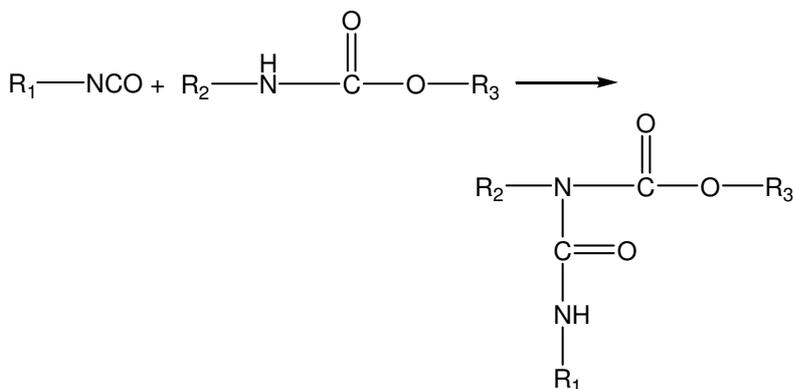
Pour les systèmes comportant des MDI comme base des SR, un phénomène de trans-uréthanisation peut également être observé⁸¹. (cf Eq. 17)



Eq. 17

En général, la réaction réversible de dépolymérisation (Eq. 15) est majoritaire. La décomposition de composés modèles MDI/BDO a été analysée et révèle leur dissociation thermique en isocyanate et en alcool libre. Ainsi Yang *et al.*⁷⁸ montrent par FTIR que le pic caractéristique des fonctions isocyanate apparaît progressivement pour des températures supérieures à 150°C. Ils mettent également en évidence la présence de butanediol libre par extraction suivie d'analyses par chromatographie liquide. Pour confirmer qu'aucun autre mécanisme de dégradation ne se produit, Yang *et al.* établissent une courbe d'étalonnage par chromatographie d'exclusion stérique avec des molécules modèles BDO-(MDI-BDO)_n de différents degrés de polymérisation et analysent par cette technique les échantillons dégradés (une simple montée en température en cellule DSC suffit, T_{max}= 250°C). La courbe GPC du produit dégradé indique qu'en plus du pic attribué au composé initial, de nombreux autres pics sont observés, qui correspondent à des molécules de masse molaire plus faible ou plus élevée. Ce mécanisme déjà observé par Camberlin *et al.*⁸² a été confirmé par de nombreux auteurs et relié au pourcentage de SR dans le TPU. Ainsi, Petrovic *et al.*⁸³ montrent que plus le TPU possède des pourcentages élevés en SS, et donc un nombre de liaisons uréthane plus faible, et plus les températures de dégradation seront élevées.

Il a été montré que la dégradation thermique des polyuréthanes se faisait principalement par dépolymérisation, ce qui entraîne la formation à haute température d'un segment terminé isocyanate d'un côté et terminé alcool de l'autre. Si rien d'autre ne se produit, la liaison uréthane se reforme à basse température lorsqu'on refroidit. A haute température, lors de recuits prolongés par exemple, il est possible que les segments terminés isocyanate ainsi créés réagissent avec les uréthanes et provoquent une réticulation chimique par formation de liaisons allophanate. C'est cette réaction (voir Eq. 18), qui est en général supposée pour justifier de l'augmentation de la masse molaire d'un TPU dans de nombreuses études.



Eq. 18

Ainsi Hu et Koberstein⁸⁴ corrélient lors d'une étude les changements de masses molaires avec leurs observations concernant la microstructure du TPU. Ils mettent en évidence un changement net au niveau des masses molaires pour un TPU soumis à des recuits au dessus de T_{MMT} ($M_w/M_{w0}= 1,2$) et des recuits à des températures inférieures à T_{MMT} ($M_w/M_{w0}=1,6$). L'augmentation de M_w est attribuée à la formation d'allophanates. La polymolécularité évolue peu. Il faut souligner que ces analyses de M_w se font à température ambiante. Le TPU a donc subi deux traitements : d'abord une chauffe suivie d'un refroidissement. Ce qui est mesuré est donc le résultat de réactions se produisant lors de ces étapes, il y a donc compétition lors du refroidissement entre la réaction de reformation de l'uréthane et la réaction de formation de l'allophanate.

Il se dégage de cette étude que si les branchements, via la formation d'allophanates, se produisent sur un matériau microstructuré, alors ces réactions se produisent lentement et sont limitées aux SR dissous dans la matrice riche en SS ou aux interfaces. Par contre, si ces branchements ont lieu dans le TPU désordonné, alors ces réactions se produisent rapidement et vont gêner considérablement la cristallisation. Festel et Eisenbach⁸⁵ observent également que ces réactions sont privilégiées dans les zones désordonnées.

Récemment, deux études ont cherché à prendre en compte cette dégradation à haute température du TPU dans des modélisations de l'écoulement du matériau. Ainsi Hentschel et Münstedt⁸⁶, suivis par Lu *et al.*⁸⁷ montrent que l'écoulement d'un TPU fondu peut être considéré comme un processus actif, dans lequel à la fois l'écoulement et la réaction de dégradation contribuent à l'énergie d'activation totale tel que : $E_a=E_\eta + 1,7\Delta H_{deg}$, où E_a et E_η désignent respectivement l'énergie apparente et l'énergie vraie d'activation d'écoulement, ΔH_{deg} étant l'enthalpie de dégradation. Ils indiquent également que la diminution de masse molaire due à la dissociation thermique de l'uréthane se produit rapidement et qu'un équilibre est établi après 5 minutes.

f. TPUs réticulés

Enfin, après avoir dressé l'état des lieux des connaissances sur la microstructure de thermoplastiques polyuréthanes, il me semble important d'évoquer différentes études concernant les polyuréthanes réticulés. Contrairement à la modification dont traite notre étude, la plupart des études porte sur des polyuréthanes réticulés lors de la synthèse. Cette réticulation peut être obtenue par différents moyens : excès d'isocyanates, utilisation de triol à la place de l'allongeur de chaînes, de macrodiols ou d'isocyanates trifonctionnels.

De nombreux articles relatent l'étude très complète qu'ont menée Dusek *et al.*⁸⁸⁻⁹⁰ sur le sujet. Les polyuréthanes étudiés sont synthétisés à partir de α,ω -dihydroxypoly(oxypropylène) (PPG, $M_n=1230$ g/mol) et de MDI en excès, à des températures variant entre 60 et 120°C. Il faut noter que les temps de réaction nécessaires pour obtenir des fractions insolubles constantes sont très longs (entre 5 et 21 jours). De plus, la méthode utilisée pour déterminer le pourcentage d'allophanate, est indirecte et ne distingue pas les

allophanates des biurets éventuellement formés (la méthode consiste en un dosage des allophanates dégradés par une amine¹⁹). Cependant, les résultats sont intéressants et montrent que pour de faibles excès d'isocyanate ($NCO/OH < 1,5$), le polyuréthane est réticulé, tandis que lorsque le ratio NCO/OH excède 2, alors le polyuréthane n'est plus réticulé. En effet, même si la structure est hautement branchée grâce aux allophanates et biurets, trop de chaînes sont terminées par un isocyanate pour permettre la gélification. De plus, comme indiqué sur la Figure I-15, les régions où le gel est possible décroissent si la température de réaction augmente du fait, postulent Dusek *et al.*, de la diminution de la stabilité des ponts allophanate et biuret.

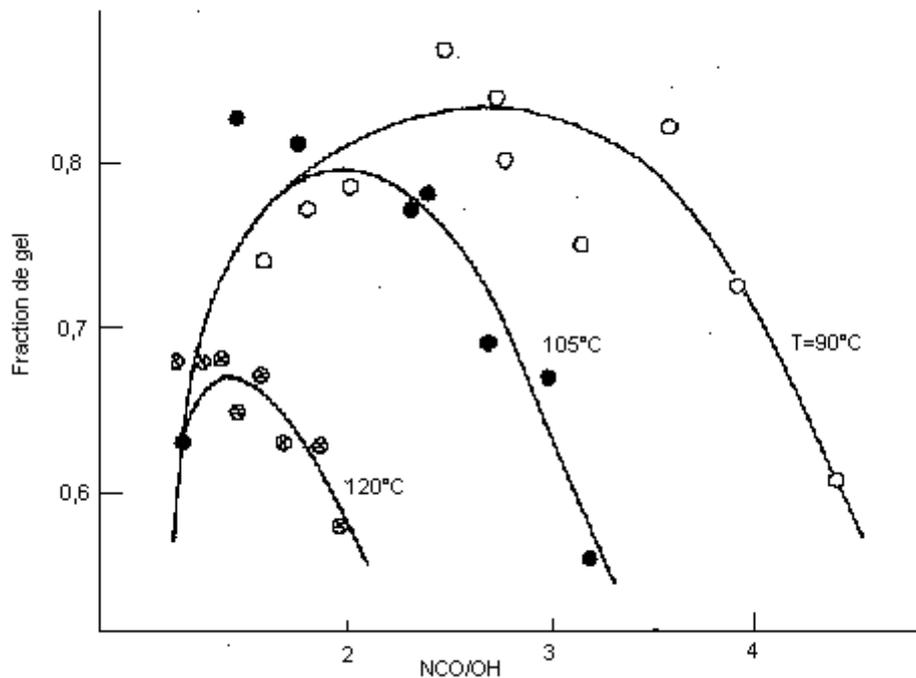


Figure I-15 : Fractions d'insolubles pour un polyuréthane MDI-PPG en fonction du ratio initial NCO/OH, pour différentes températures de réaction. D'après réf.⁸⁹

Cette réticulation a des répercussions sur la microstructure du polyuréthane et ses propriétés mécaniques. Cependant les conclusions des différentes études ne sont pas toujours concordantes. Ainsi, pour un polyuréthane à base de MDI/BDO et d'un polyester, synthétisé avec un excès de $NCO/OH=1,5$, Dimier *et al.*⁹¹ mesurent une transition vitreuse unique vers $-10^{\circ}C$, laissant supposer dès lors que le TPU n'est plus microséparé. Pour un matériau de départ similaire, Furukawa *et al.*⁹² constatent quant à eux une augmentation de T_{gSS} et une diminution de la température de fusion lorsque le degré de réticulation augmente. Ceci semble indiquer une diminution de la microséparation de phases lorsque le matériau est réticulé par excès d'isocyanates.

D'après Kothandaraman *et al.*⁹³, si la réticulation est la conséquence d'un excès d'isocyanates ou de l'introduction d'un triol comme réticulant, l'impact de celle-ci sur les

propriétés mécaniques est similaire. En général, on constate alors une concentration optimum (ou un ratio NCO/OH optimum) pour laquelle l'élongation et la contrainte à la rupture sont maximales^{94, 95}. Il semble que ces conditions idéales soient la conséquence d'une juste balance entre réticulation physique due à la MST et réticulation chimique.

Cet équilibre semble plus difficile à atteindre lorsque la synthèse du polyuréthane se fait à partir d'isocyanates polyfonctionnels. Avec ce mode de réticulation, en effet, il n'y a pas ou peu de microséparation de phases dans le polyuréthane^{96, 97}.

Enfin, si Spirkova⁹⁸ montre dans ces travaux l'amélioration de la tenue thermique à haute température d'un réseau polyuréthane à base d'isocyanurate, les autres études concernant les PUs réticulés ne font pas apparaître de gain à ce niveau.

Pour clore cette étude bibliographique, nous présentons avec plus de détails les modes de greffage de TPUs par des isocyanates.

I.3 Greffage des TPUs par des isocyanates

I.3.1 Modification chimique de TPUs

La structure particulière du TPU, ainsi que la variété des réactifs (nature chimique et masse molaire) et des stœchiométries pouvant être utilisés lors de la synthèse du matériau débouchent sur une grande palette de propriétés.

Les TPUs sont particulièrement recherchés pour des applications nécessitant un bon comportement en déchirure et traction ou une bonne tenue et résistance à l'abrasion. Cependant, ces propriétés mécaniques sont fortement mises à mal lorsque la température dépasse 70 à 80°C. L'idée de ce travail est donc de modifier chimiquement les TPUs en vue d'obtenir un polymère réticulable après transformation, c'est-à-dire un thermoplastique post-réticulable. A l'origine, il y a la volonté de maintenir les qualités physiques des TPUs, excellentes à température ambiante, à des températures plus élevées par un procédé chimique permettant la réticulation des chaînes polymères. Il s'agissait également d'avoir un matériau pouvant facilement être mis en forme, c'est-à-dire de conserver son caractère thermoplastique. Enfin, la modification devait être possible par un procédé industriel peu coûteux, l'extrusion réactive.

Mis à part la synthèse de certains TPUs^{99, 100}, l'extrusion réactive est à notre connaissance peu usitée pour la modification des TPUs. Cependant, des travaux utilisent des isocyanates comme réactifs, afin de provoquer des réactions secondaires, habituellement jugées indésirables. Dans notre laboratoire, Dassin *et al.*¹⁰¹⁻¹⁰³ ainsi que Dolmaire¹⁰⁴ ont utilisé cette modification pour améliorer les propriétés mécaniques du TPU à haute température, et également pour servir d'agent de couplage à d'autres réactifs. Les travaux de Bräuer *et al.*¹⁰⁵

montrent que la modification permet d'améliorer l'adhésion du TPU dans des mélanges avec du polyamide 6. Le principe de la modification est détaillé ci-après.

I.3.2 Système TPU + isocyanates

a. Etude en mélangeur interne de la réaction TPU + MDI

Le postulat à la base des travaux de Bräuer *et al.*¹⁰⁵, Dassin *et al.*¹⁰¹ et Dolmaire¹⁰⁴ est le suivant : si des fonctions isocyanate sont mises à réagir à haute température (température au dessus de la fusion du TPU), alors des fonctions allophanate vont se former par réaction entre les réactifs isocyanate en excès et les liaisons uréthane présentes dans le matériau (voir Figure I-16). Les polymères étant ramenés à température ambiante, les fonctions isocyanate greffés sur la chaîne TPU sont susceptibles de réagir avec les molécules d'eau présentes dans l'air pour former des amines, qui peuvent par la suite réagir avec d'autres fonctions isocyanate et ainsi former des ponts urées entre les chaînes (voir Figure I-17).

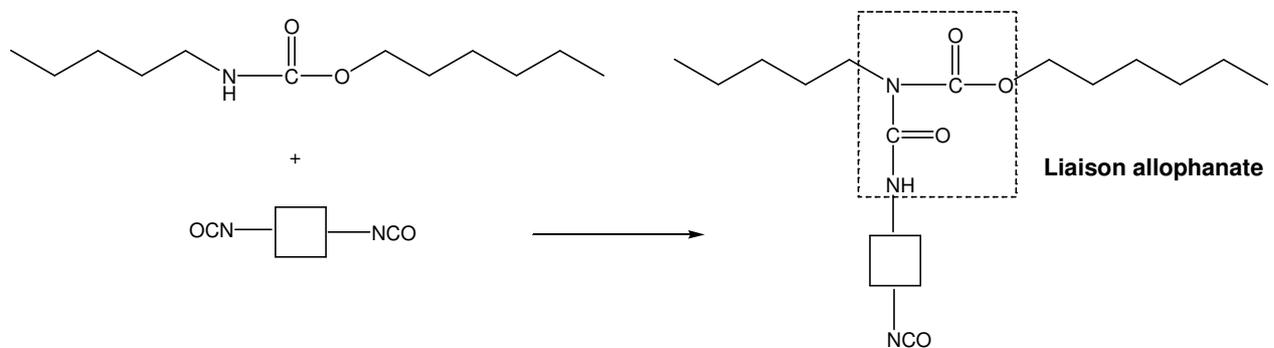


Figure I-16 : Formation d'une fonction allophanate par réaction entre une fonction uréthane et une fonction isocyanate.

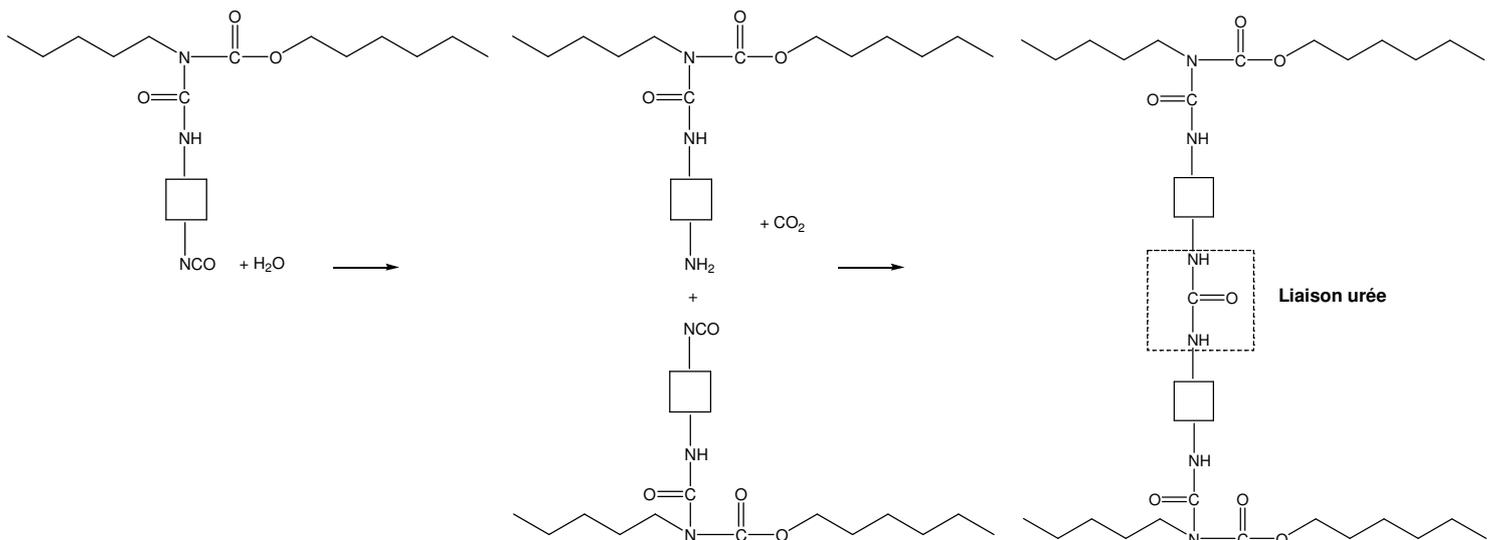


Figure I-17 : réaction d'hydrolyse d'une fonction isocyanate, suivie de la réaction de formation d'une fonction urée.

Partant de ces hypothèses, Dassin *et al.*¹⁰¹ étudient en mélangeur interne ces réactions sur un TPU à base de MDI/BDO et d'un segment souple polyester, le poly(adipate de butanediol, qui constitue 56% en masse du TPU.

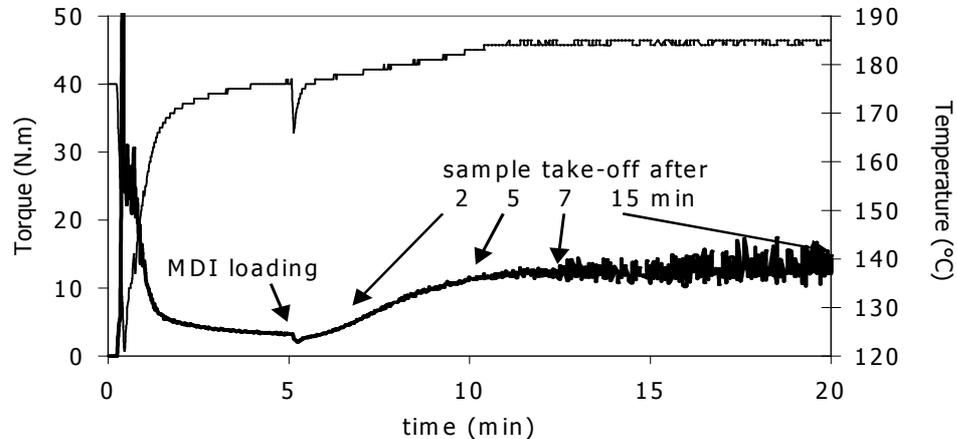


Figure I-18 : Variation du couple observée en mélangeur interne pour un mélange TPU + MDI tel que $[NCO]_0/[ur\acute{e}thane]_0=0,107$; 170°C ; 30 tr/min, d'après réf¹⁰¹

L'évolution du couple en mélangeur interne indique dans les 5 premières minutes le ramollissement du TPU à 170°C. A t=5min, le réactif MDI est introduit dans le milieu, dans des proportions telles que $[NCO]_0/[ur\acute{e}thane]_0=0,107$. Deux stades peuvent être distingués et le mécanisme réactionnel suivant supposé : dans les 5 premières minutes de réaction entre le MDI et le TPU, le couple ainsi que la masse molaire du TPU augmentent, du fait du greffage du MDI sur la chaîne via des liaisons allophanates. Dans un second temps, les fonctions isocyanates des molécules MDI greffées réagissent à leur tour avec des liaisons uréthanes, il y a alors divergence du couple et augmentation de Mw du TPU à l'infini, c'est à dire réticulation du TPU grâce aux ponts formés par le MDI. Les phénomènes observés en mélangeur interne sont bien entendus le résultat d'une compétition entre les réactions évoquées ci-dessus et la réversibilité des liaisons uréthanes.

Ces réactions dépendent de la température comme le montre la Figure I-19. On constate qu'à 190°C, Mw reste constant et il n'y a pas gélification du système. Ceci est dû à la réversibilité thermique de la liaison uréthane, qui implique réarrangements et coupures de chaînes à haute température. Alors que la balance entre les réactions de greffage et la rétro-uréthanisation (dissociation de la liaison uréthane pour reformer un isocyanate et un alcool) aboutit à 170°C à la réticulation du système, à 190°C en revanche, les coupures de chaînes sont vraisemblablement trop nombreuses pour permettre la percolation.

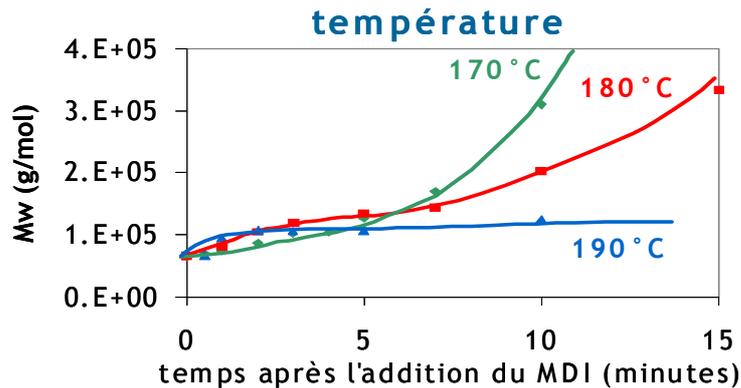


Figure I-19 : Evolution des masses molaires moyennes en masse en fonction du temps de réaction et de la température pour un système TPU avec MDI ($[NCO]_0/[ur\acute{e}thane]_0=0,107$; 30 tr/min). D'après réf.¹⁰¹

b. Etude par extrusion réactive de la réaction TPU + MDI

Ce système est transposable en extrusion réactive. Bräuer *et al.*¹⁰⁵ ont pour ce faire utilisé une extrudeuse bi-vis à des températures entre 175 et 210 °C, dans laquelle est introduit un TPU (aucune indication sur la composition chimique du TPU n'est donnée) en 1^o entrée puis du MDI. Des granulés sont alors obtenus, susceptibles de réticuler à l'air libre, pour atteindre un taux d'insolubles de 100% après environ 7 semaines. Des analyses par RMN proton des granulés modifiés indiquent la présence de faibles pics correspondant aux fonctions allophanate. De plus, les auteurs constatent une corrélation entre les concentrations en MDI introduit et les concentrations en urée mesurées par RMN proton. Aussi, le mécanisme de réticulation proposé est le même que celui représenté Figure I-16 et Figure I-17. Cependant, il faut noter que les analyses sont faites sur la partie soluble exclusivement et ne prennent pas en compte la possibilité de formation éventuelle de fonctions isocyanurate, détectables seulement par RMN carbone.

I.3.3 Système TPU, isocyanates, amino-silane et α,ω -dihydroxyPDMS

L'idée de greffer un silane sur la chaîne polymère s'inspire des procédés SIOPLAS^{®106} et MONOSIL^{®107}. Ces techniques permettent de greffer des organosilanes sur des polymères initialement linéaires à l'aide de peroxydes ou d'un rayonnement UV par exemple pour réticuler le polymère en question.

Dans les procédés cités, le vinyltriméthoxysilane (VTMO) est greffé sur une chaîne linéaire de poly(éthylène). Cette réaction s'effectue à l'aide d'un peroxyde introduit dans l'extrudeuse. D'autres systèmes ont été envisagés par ce procédé : le polypropylène¹⁰⁸, les

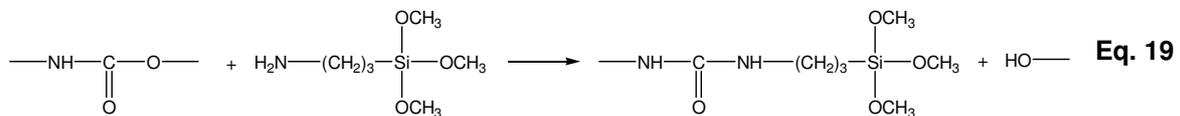
copolymères éthylène-propylène ou éthylène-propylène-diène^{109, 110} et également le PVC^{111, 112}.

En présence d'eau, les fonctions alcoyle du silane s'hydrolysent en silanols, permettant ainsi leur condensation pour former des motifs silsesquioxane. Le polymère devient alors réticulé. L'ajout d'un catalyseur dans ces systèmes est nécessaire pour obtenir des taux de réticulation suffisants et des cinétiques rapides. Les catalyseurs les plus souvent utilisés sont le dilaurate de dibutylétain ou un acide organique qui est incorporé pendant la modification par voie fondue.

Le greffage de VTMO sur un poly(uréthane) n'est pas possible malgré l'ajout d'un peroxyde. Par contre, des travaux¹⁰¹ ont pu montrer la faisabilité de greffage d'une famille d'organosilanes sur des chaînes polyuréthane selon un procédé original utilisant un diisocyanate et la réaction décrite précédemment.

a. Greffage du γ -APS sur un polyuréthane.

Dans un premier temps, Dassin *et al.*¹⁰¹ ont cherché à faire réagir le 3-amino-propyltriméthoxysilane (γ -APS) sur un TPU. Le système est certes réticulable sous conditions humides, mais le taux de réticulation ne dépasse pas 50%. En effet, une réaction d'échange entre le γ -APS et la liaison uréthane provoque une scission de la chaîne comme représenté par l'Eq. 19



Par conséquent, la nécessité d'utiliser un agent de couplage diisocyanate est claire. On suppose que la modification du TPU par le MDI en excès a abouti à un greffage de fonctions isocyanate sur la chaîne TPU. Celle-ci est alors susceptible de réagir avec l'amine du γ -APS introduit (voir Figure I-20).

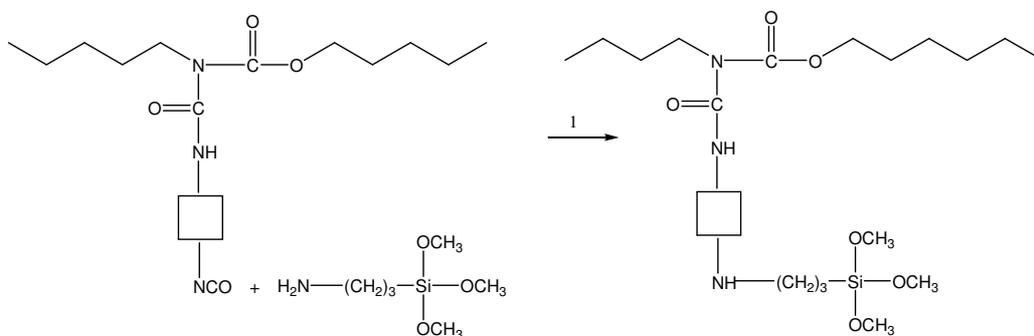


Figure I-20 : Hypothèse de greffage du γ -APS sur un TPU modifié avec du MDI.

Puis le silane est hydrolysé en présence d'eau (voir Figure I-21), pour donner des silanols qui peuvent se condenser pour aboutir à des silsesquioxanes. De ce fait, il est possible d'obtenir un réseau insoluble. La réticulation du système, une fois les amino-silanes introduits, dépendra de la teneur en humidité de l'atmosphère, on doit donc pouvoir obtenir un TPU auto-réticulable de manière contrôlée par hydrolyse douce et contrôlée.

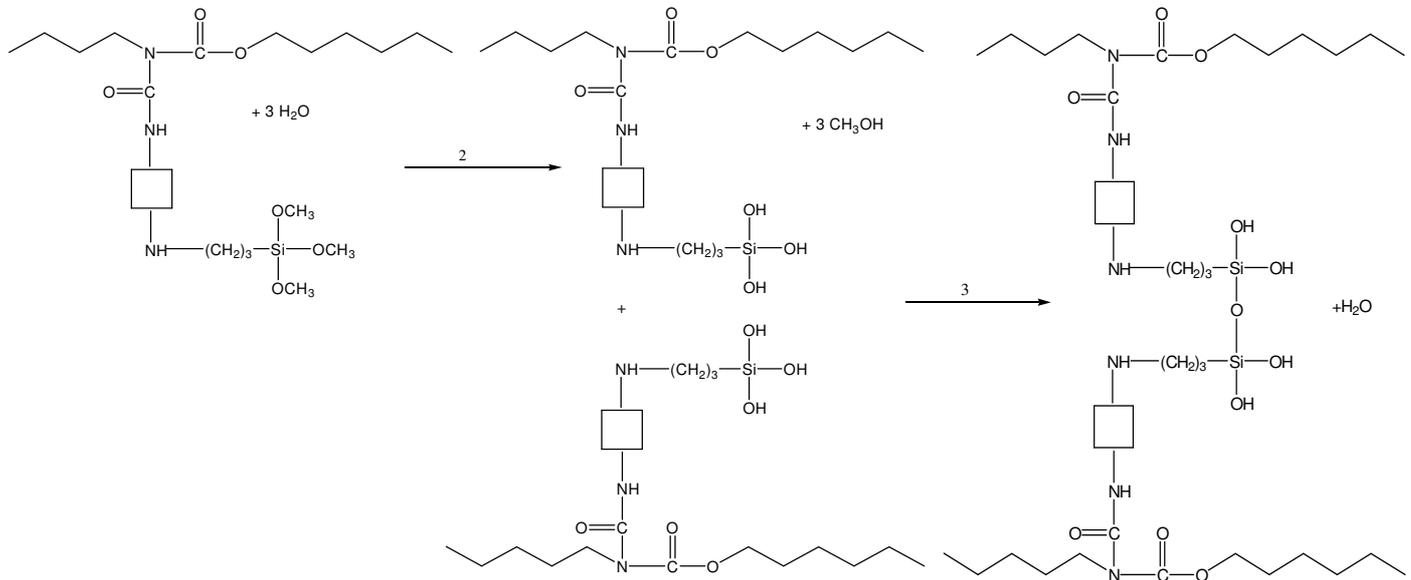


Figure I-21 : Réactions d'hydrolyse et de condensation du γ -APS greffé à partir d'un agent de couplage diisocyanate.

Il faut noter cependant que la dégradation des allophanates par les amines aliphatiques est bien connue puisque certains auteurs¹⁹ emploient cette réaction, menée dans des conditions précises, pour le dosage des allophanates dans un polyuréthane. Ils comptent en effet sur la coupure de ces dernières par l'amine introduite. Il est difficile d'exclure la possibilité de coupure de chaînes lors de l'introduction du γ -APS, même si les amines de structure proche du γ -APS montrent une réactivité moindre que les amines classiques telles que la n-butylamine.

Deux rapports sont définis dans l'étude de Dassin *et al.*¹⁰¹ : $r_1 = [\text{NCO}]_0 / [\text{uréthane}]_0$ et $r_2 = [\text{NCO}]_0 / [\text{NH}_2]_0$, c'est-à-dire r_1 le rapport de concentration entre les fonctions isocyanate introduites par le réactif MDI et la concentration de fonctions uréthane dans le polyuréthane de départ et r_2 le rapport entre la concentration de fonctions isocyanate introduites par le réactif MDI et la concentration de fonctions amine introduites par le réactif γ -APS.

Pour cette application, le MDI sera introduit en quantité optimale lorsqu'il y aura, greffage maximale d'isocyanates sans pour autant que se produise une gélification prématurée. Ainsi, les secondes fonctions isocyanate non réagies peuvent être consacrées au greffage de l'amino-silane. Un rapport r_1 optimal a été trouvé au environ de 0,1-0,11. De même, il a fallu chercher un bon rapport r_2 . En effet, si r_2 est trop faible, alors l'amine est en excès et ces

fonctions vont réagir lors des réactions de réarrangement et ainsi provoquer des coupures de chaînes. Si r_2 est trop grand, alors ce sera cette fois les isocyanates qui seront résiduels et ces fonctions vont provoquer une gélification prématurée du système. L'étude citée a donc conclu à des rapports $r_1=0,107$ et $r_2=2$ optimaux pour obtenir un TPU greffé amino-silane, par le biais du diisocyanate MDI, susceptible de réticuler de façon contrôlée en ambiance humide.

b. Système TPU, isocyanate, γ -APS et α,ω -dihydroxyPDMS.

Un tel système a été étudié récemment par Dolmaire¹⁰⁴. La réaction supposée de condensation du PDMS avec le γ -APS greffé au préalable sur les chaînes polyuréthane est présentée dans la Figure I-22. L'objectif du travail était de modifier un TPU en vue d'applications imper-respirantes, la volonté étant d'obtenir un matériau présentant des vitesses de diffusion de la vapeur d'eau rapides, un gonflement par l'eau plutôt limité et une tenue thermique améliorée. Pour ce faire, le TPU utilisé est constitué d'un segment souple de poly(oxyde d'éthylène), POE, qui est soluble dans l'eau. Par extrusion réactive, il a été possible de modifier le TPU, qui réticule grâce à la condensation de l' α,ω -dihydroxy-PDMS avec les silanols créés lors de l'hydrolyse du γ -APS. Il a donc été possible de créer un réseau de nature hydrophile/hydrophobe. Il a été montré que la réticulation améliorerait la tenue thermique, la compatibilité entre les phases riches en PDMS et celles riches en polyuréthane, le collage sur tissus poly(ester) lorsque l'adhésion est effectuée avant la réticulation.

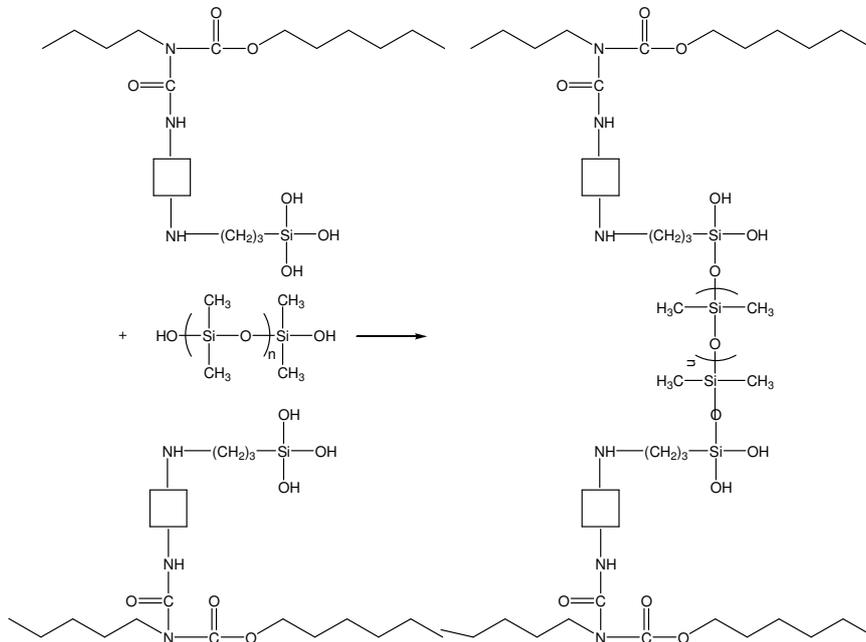


Figure I-22 : Réactions de condensation du γ -APS hydrolysé avec l' α,ω -dihydroxy PDMS.

I.4 Conclusion

Dans une première partie de cette bibliographie, nous avons évoqué la chimie des isocyanates. Celle-ci est primordiale pour la compréhension des mécanismes chimiques des polyuréthanes, puisqu'à la base de la création de la liaison uréthane, par suite d'une réaction isocyanate plus alcool. Lors de cette réaction, la forte réactivité des fonctions isocyanate a pour conséquence la possibilité de formation d'autres fonctions, dans des réactions dites secondaires. En présence d'eau ou d'excès d'isocyanates, des fonctions urée, biuret, allophanate ou isocyanurate principalement sont susceptibles de se former. Lors de la synthèse des polyuréthanes, ces réactions sont indésirables, aussi un certain nombre d'études a cherché à comprendre le mécanisme réactionnel complexe, afin de limiter autant que faire se peut la formation d'autres liaisons que les uréthanes. Ces recherches sont souvent limitées à de faibles températures ou en solvant, c'est pourquoi une première partie de notre étude s'attachera à comprendre le mécanisme réactionnel mis en jeu lors de la réaction d'un diuréthane modèle avec des fonctions isocyanate à haute température et en masse.

Après avoir rappelé les caractéristiques de microstructuration des copolymères à blocs, nous avons présenté les principales études concernant la microstructure des TPUs. Il est connu que les polyuréthanes segmentés linéaires ont la particularité de microséparer, pour former des microdomaines riches en segments rigides et d'autres riches en segments souples. La destruction de cet ordre, par élévation de température, entraîne des manifestations calorimétriques et mécaniques. La caractérisation de cette transition n'est cependant pas aisée, puisque la microséparation de phases peut être accompagnée de la cristallisation des segments rigides et que ces deux phénomènes vont interagir, donnant lieu à un grand nombre de morphologies du TPU selon l'histoire thermique du matériau. De plus, l'étude des transitions de micromélange de phase et de fusion est encore compliquée par l'occurrence d'un phénomène propre aux polyuréthanes, la réversibilité de la liaison uréthane se produisant dans la même gamme de température. La compréhension de la microstructure du matériau étudié est indispensable pour profiter au mieux de ses propriétés, c'est pourquoi un large chapitre de notre étude y sera consacré.

A partir de ce TPU de base, nous avons obtenu par extrusion réactive un TPU modifié, susceptible de s'auto-réticuler à température ambiante. Nous avons répertorié un certain nombre d'articles traitant de polyuréthanes dont la synthèse, dans des conditions particulières, aboutit à la réticulation du matériau. Les branchements entre les chaînes ont des conséquences plus ou moins marquées sur la microstructure du TPU et il sera intéressant au cours de l'étude du TPU modifié de comparer et de comprendre les répercussions de la réticulation sur la morphologie du TPU.

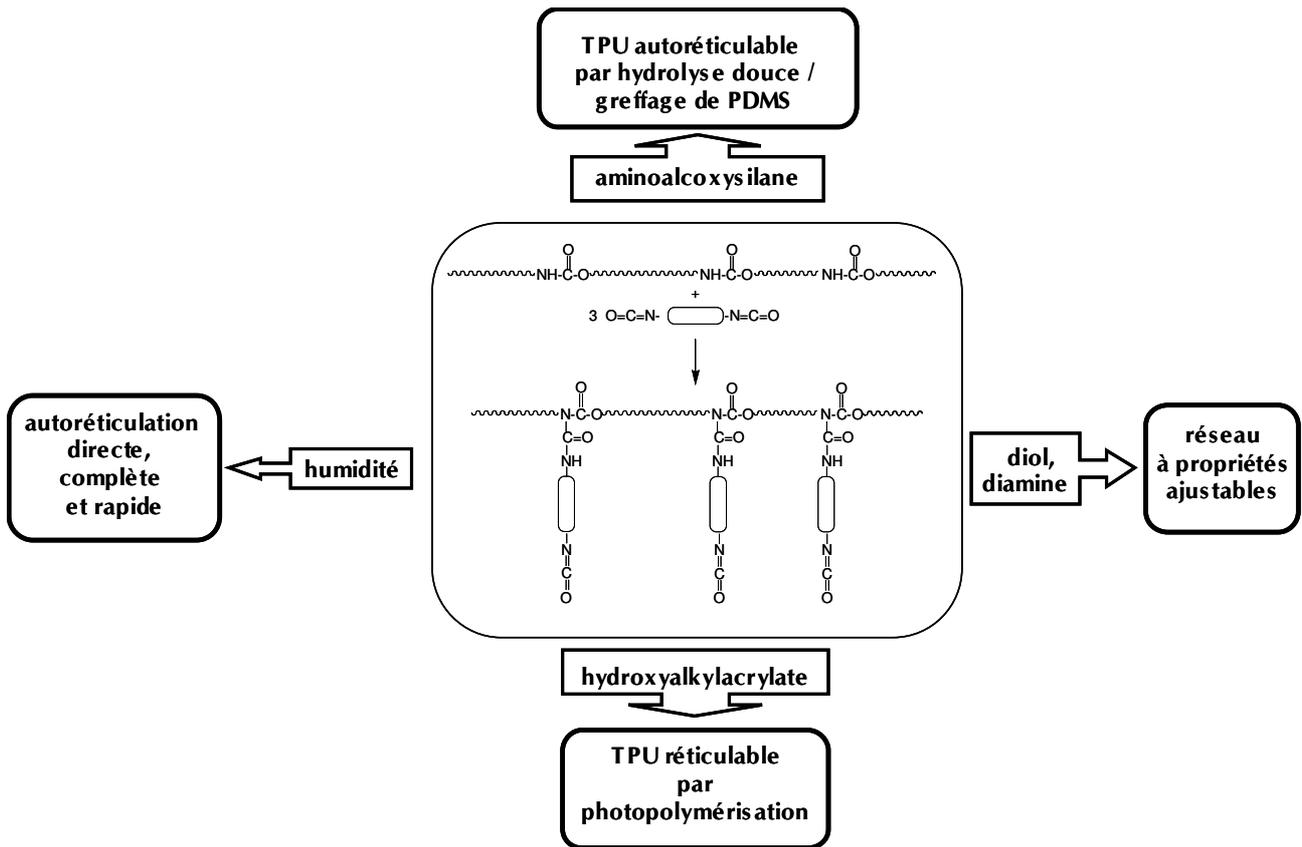


Figure I-23 : Schéma représentant les diverses possibilités de modification d'un TPU, à partir du greffage d'un diisocyanate.

Enfin, sur la Figure I-23 sont représentées les différentes formulations possibles de polyuréthane thermoplastiques élaborées depuis plusieurs années dans notre laboratoire et dont certaines ont été détaillées dans la bibliographie. De bonnes propriétés sont obtenues lors de ces modifications, cependant l'hypothèse de départ de greffage des fonctions isocyanate par le biais d'allophanates n'a jamais été vérifiée. Nous avons donc cherché lors de notre étude à mettre au point une méthode nous permettant l'analyse des TPU modifiés, la compréhension de la chimie mise en jeu et de sa répercussion sur la microstructure du TPU. Une fois ces phénomènes élucidés, nous serons en mesure d'optimiser la modification et d'envisager des suites prometteuses.

CHAPITRE II :

CARACTERISATION DU TPU UTILISE

Chapitre II : Caractérisation du TPU utilisé

Si le phénomène de microséparation de phase dans les TPUs est bien connu dans la littérature, il est en revanche plus difficile à mettre en évidence, en particulier pour des TPUs commerciaux. Afin de pouvoir analyser le TPU après modification, il nous a fallu dans un premier nous doter d'outils pour caractériser la microstructuration du TPU de base. Pour ce faire, et n'ayant pas la possibilité immédiate d'utiliser les techniques d'analyses de diffusion de rayons X aux petits angles, nous nous sommes inspirés de la méthode de Nichetti et Grizutti¹¹³ en particulier, intéressantes par l'utilisation combinée des techniques calorimétriques et rhéologiques. Nos résultats seront donc comparés à d'autres études plus poussées au fil des paragraphes. Dans un premier temps, nous présenterons les analyses calorimétriques et rhéologiques lors d'isothermes à différentes températures, puis nous montrerons l'influence des conditions de microstructuration sur les transitions calorimétriques et la tenue thermomécanique du matériau.

II.1 Partie expérimentale

II.1.1 Techniques et méthodes utilisées

Le TPU utilisé lors de cette étude se trouve initialement sous forme de granulés. Pour les mesures rhéologiques, des plaques de dimension 110*110*2 mm³ ont été pressées (2 min à 200°C). Afin de pouvoir comparer les résultats, ce sont des échantillons provenant de ces plaques qui seront utilisés lors des analyses calorimétriques, rhéologiques et par chromatographie d'exclusion stérique. Préalablement à toute analyse, les plaques de TPU sont laissées en étuve à 80°C, afin d'éviter toute trace d'humidité lors des expériences.

a. Résonance Magnétique Nucléaire

Les analyses de spectroscopie RMN haute résolution ont été réalisées avec un spectromètre Bruker DRX 400, opérant à 400 MHz pour les spectres ¹H et à 100,6 MHz pour les spectres ¹³C. Les spectres ont été obtenus avec une sonde 5mm-QNP à 298K. Le diméthylsulfoxyde deutéré, DMSO-d₆ a été utilisé comme solvant. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm par rapport à une référence interne, le tétraméthylsilane.

b. Chromatographie d'exclusion stérique

La chromatographie d'exclusion de taille (SEC : Size Exclusion Chromatography) a été utilisée pour mesurer la distribution de la masse molaire du TPU. Un appareil de type Waters muni d'une pompe 6 000 A, d'un injecteur U6k et d'une double détection (DéTECTEUR UV à λ=254nm et réfractomètre R401) a été employé. Les colonnes sont de type Waters (Styragel HR 5E). L'éluant est le tétrahydrofurane, THF, à un débit de 1ml/min à 20°C. Les valeurs des

masses molaires moyennes en nombre (M_n) et en masse (M_w) reportées par la suite ont été déterminées par rapport à un étalonnage polystyrène.

Il est important de noter que la solution dans laquelle les matériaux sont systématiquement dissous est un mélange de THF plus 0,5% en masse de di-*n*-butylamine. Les amines secondaires de la di-*n*-butylamine sont largement en excès par rapport aux éventuelles fonctions isocyanate, avec qui elles vont réagir. Ce faisant, l'échantillon est neutralisé et les éventuelles réactions susceptibles de se produire en solvant sont stoppées. Ce point sera détaillé dans le chapitre 3 de cette étude.

c. Calorimétrie

Deux appareils ont été utilisés pour mesurer les caractéristiques thermiques du TPU : un Mettler TC10A/TC15A et un Pyris 1 (Perkin Elmer). Les analyses ont été menées avec des capsules « standards » serties contenant 10 à 30 mg de produit, sous atmosphère inerte d'argon. La calibration de l'enthalpie est réalisée à partir d'indium, celle de la température à partir d'indium, de plomb et d'étain. Les vitesses de montée et descente en température seront indiquées pour chaque mesure.

Chaque expérience a été précédée d'un « blanc », c'est-à-dire qu'une capsule vide subit le même traitement thermique que le TPU. Le flux mesuré pour cette capsule est ensuite soustrait au flux mesuré pour le TPU.

d. Spectrométrie mécanique dynamique

L'analyse thermomécanique dynamique permet, en sollicitant un échantillon de façon périodique, de suivre l'évolution en fonction de la température du module complexe G^* , dont les parties réelles et imaginaires, G' et G'' , représentent les composantes élastiques et visqueuses, respectivement. On définit l'angle de perte par $\tan \delta = G''/G'$. Les mesures ont été effectuées au moyen d'un appareil Rheometrics RDA, la plupart du temps avec des mors circulaires de type plan-plan de diamètre 25mm et parfois avec des mors de torsion. Les échantillons utilisés mesurent 2mm d'épaisseur. Avec les mors plan-plan, la masse de l'échantillon utilisé est d'environ 20g. L'amplitude de déformation choisie pour satisfaire les conditions de linéarité est 0,45%, sauf indication contraire, pour des fréquences entre 1 et 100rad/s. Une option « d'autoadjustment » est appliquée, (application d'une force constante de 1mg sur l'échantillon) afin de compenser les effets de dilatation. L'incrément pour les montées en température est de 2°C/min imposé, 0,5°C/min mesuré. En mors de torsion, les échantillons sont des éprouvettes de type parallélépipédiques de dimension 2*6*20 mm³.

e. Mesure de viscosité en extrudeuse avec tête rhéologique

L'évolution de la viscosité de nos matières est mesurée au moyen de la tête rhéologique avec filière plate installée sur l'extrudeuse monovis Brabender du Centre de Recherche de Nexans, de diamètre 19mm, et de longueur 25xD (voir Figure II-1):

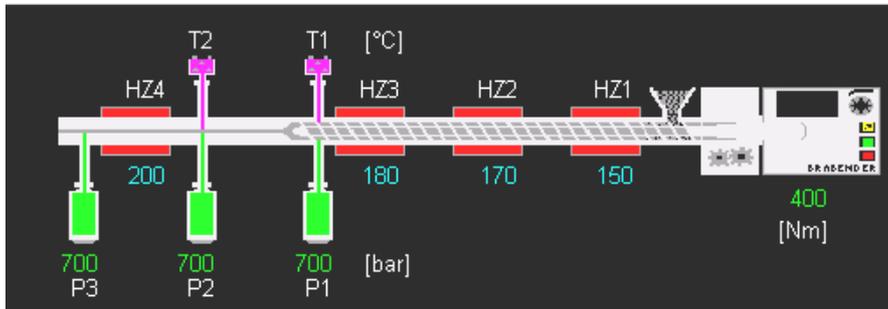


Figure II-1 : Extrudeuse monovis Brabender, avec différents capteurs de température et de pression.

Les valeurs de viscosité apparente sont calculées en utilisant les formules suivantes :

$$\tau = \frac{\Delta P \cdot H}{2 \cdot L} \quad (\text{Pa}) \quad \text{Contrainte à la paroi}$$

$$\dot{\gamma} = \frac{6 \cdot Q'}{B \cdot H^2} \quad (\text{s}^{-1}) \quad \text{Cisaillement à la paroi}$$

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (\text{Pa.s}) \quad \text{Viscosité apparente}$$

avec :

ΔP = différence de pression $P_2 - P_3$ (Pa)

H = Hauteur du capillaire (entrefer) = 0,2 cm

L = Longueur entre les jauges de pression de la filière = 10 cm

B = Largeur du capillaire = 1,8 cm

Q' = Débit Volumique (cm^3/s)

Les deux variables mesurées sont ainsi la perte de charge entre les deux sondes de pression P_2 et P_3 bordant le capillaire (voir Figure II-1) et le débit volumique de matière à l'état fondu, en prenant une masse volumique du TPU à $210^\circ\text{C} = 0,995\text{g}/\text{cm}^3$.

La correction dite de Rabinowitch qui tient compte du caractère pseudoplastique du polymère fondu n'est ici pas prise en compte.

II.1.2 Caractéristiques principales du TPU 58 888

a. Nature et composition chimique du TPU

Les polyuréthanes utilisés lors de cette étude sont des produits commerciaux fournis par Noveon, il s'agit de l'Estane 58 887 et de l'Estane 58 888. L'Estane 58 888 diffère de l'Estane 58 887 par la présence d'un antioxydant.

L'Estane 58 887 et l'Estane 58 888 ont été analysés par RMN ^1H et ^{13}C , ce qui nous a permis d'identifier la nature des différents produits utilisés pour leur synthèse :

- le diisocyanate est le 4,4'-méthylènebis(phényl isocyanate) (MDI)
- l'allongeur de chaînes est le 1,4-butane diol (BDO)
- le macrodiol est un polyéther, le poly(oxytétraméthylène) (POTM).

Si l'on considère que n est le degré moyen de polymérisation du POTM et p le nombre moyen d'unités MDI-BDO constituant le segment rigide, la structure proposée est la suivante :

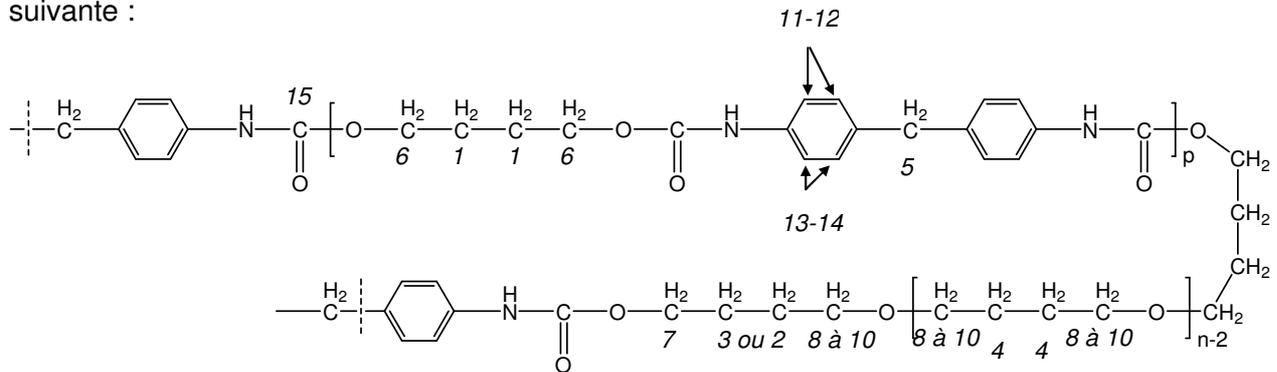


Figure II-2 : Structure de l'Estane 58 887 et de l'Estane 58 888 déterminée par analyse RMN. Les chiffres en italique sont utilisés pour désigner les différents carbones.

X et $1-X$ désignent respectivement les fractions molaires en motif « uréthane polyéther » et en motif « uréthane butanediol ».

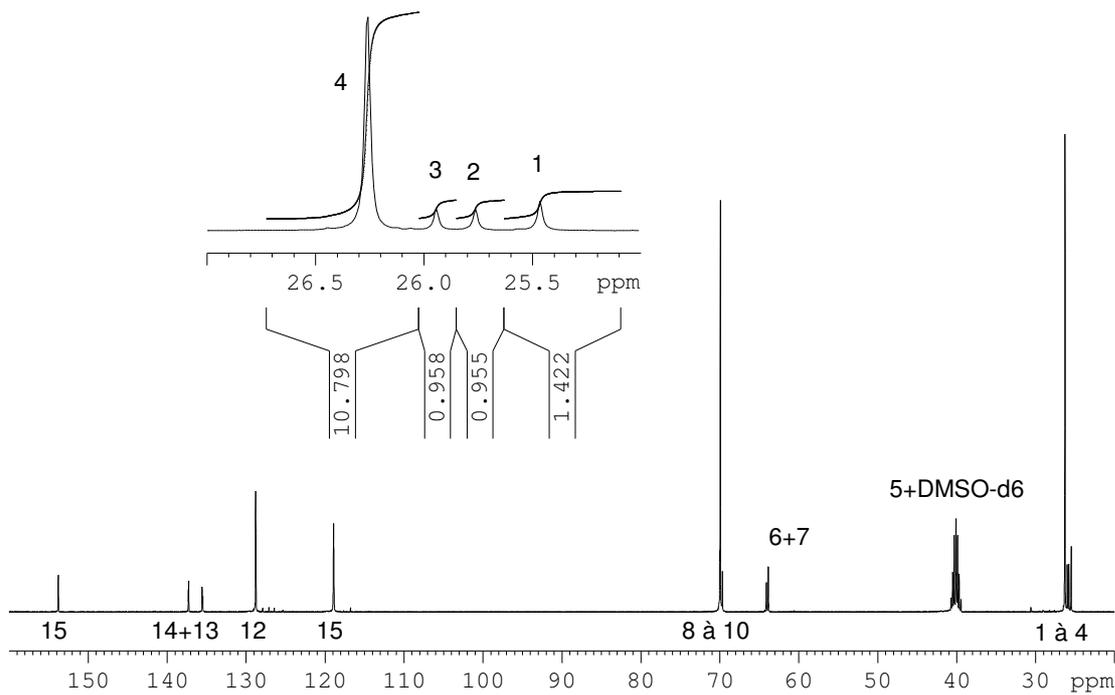


Figure II-3 : Spectre RMN ^{13}C du TPU 58 888, analysé dans le DMSO-d6.

Ces valeurs ainsi que n , degré de polymérisation moyen du POTM peuvent être obtenues à partir de la quantification par intégration des pics des spectres ^{13}C (voir Figure II-3, séquence powergate, angle de pulse= 70° et AQ+D1=4,44s). Le calcul est fait sur la base des intégrales des carbones dits externes ou des carbones dits internes. Les données utilisées sont regroupées dans le Tableau 5.

	Type de carbone	Intégration d'après Figure II-2	Intégration du pic 58 887	Intégration du pic 58 888	Calcul de X et n 58 887	Calcul de X et n 58 888
Carbone dits «internes»	4	$2(n-2)X$	8,84	10,801	$n=13,52$	$n=13,25$
	3	$2X$	0,93	0,958	$X=0,46$	$X=0,48$
	2	$2X$	0,92	0,955	$X=0,46$	$X=0,48$
	1	$2(1-X)$	1,45	1,423	$1-X=0,72$	$1-X=0,71$

Tableau 5 : Correspondances entre le type de carbone et les intégrations associés en ^{13}C .

Les résultats obtenus pour les deux TPUs sont assez proches.

Nous pouvons calculer alors les caractéristiques suivantes :

Caractéristiques	TPU 58 887	TPU 58 888
Masse molaire moyenne du POTM	≈ 1000g/mol	≈ 1000g/mol
% massique en SR	44 %	45,7 %
Masse équivalente uréthane Mu	346 g/mol	348 g/mol
Nombre moyen d'uréthanes par chaîne*	≈ 260	≈ 260

Tableau 6 : Caractéristiques du TPU ; * : avec étalonnage polystyrène

Le nombre moyen d'uréthanes par chaîne est calculé à partir de la masse molaire M_w déterminée par SEC, avec un étalonnage polystyrène. Il n'est donc vrai que dans la mesure où M_w mesurée par SEC est proche de la valeur réelle du TPU.

D'après cette quantification, les proportions moyennes pour le TPU 58 888 sont les suivantes: à 1 mol de POTM correspondent 2,48 mol de MDI et 1,48 mol de BDO, ce qui signifie que les SR sont composés en moyenne de 3 MDI et 2 BDO ou de 2 MDI et 1 BDO. Ceci représente des longueurs moyennes de SR faibles.

b. Distribution de masses molaires

L'Estane 58 887 et l'Estane 58 888 sont solubles dans le THF, ce qui permet leur analyse chromatographique. Il est alors possible de déterminer les masses molaires du TPU étudié, par rapport à un étalonnage polystyrène. Il est ici nécessaire de souligner la variation possible des valeurs expérimentales des masses molaires, sur toute la durée de l'étude. Aussi celles-ci ne sont-elles données qu'à titre indicatif, et chaque série de TPUs étudiés lors d'une campagne en SEC sera précédée par l'analyse renouvelée du TPU d'origine, afin de permettre des comparaisons à l'intérieur de cette même série d'analyse.

Estane 58 888	
\overline{M}_n (g/mol)	90 000
\overline{M}_w (g/mol)	180 000
$I_p = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$	2,0

Tableau 7 : Masses molaires moyennes du TPU 58 888, avec étalonnage polystyrène

c. *Caractérisations mécaniques*

Les Estane 58 887 et 58 888 ont été choisis pour leurs bonnes propriétés mécaniques, résumées ici par son fournisseur :

	Estane 58 887	Estane 58 888
Type	Ether	Ether
Densité	1,13	1,13
Dureté Shore	88 A	88 A
Contrainte à la rupture	45 MPa	38 MPa
Allongement à la rupture	610 %	640 %

Tableau 8 : Quelques caractéristiques mécaniques de l'Estane 58 887 et de l'Estane 58 888, d'après les fiches techniques « Europe-Asie » de Noveon.

II.2 Etude de la cristallisation et de la microséparation de phase dans le TPU 58 888

II.2.1 Analyse calorimétrique

Tout au long de cette étude, j'utiliserai la même nomenclature pour désigner les traitements thermiques appliqués au TPU.

- T^* représente la température d'homogénéisation
- t^* représente le temps pendant lequel le TPU est porté à la température d'homogénéisation
- $-q$ et q représentent respectivement la vitesse de descente et de montée en température
- T_r représente la température de recuit
- t_r représente le temps pendant lequel le TPU est porté à la température de recuit.

a. *Températures de transition vitreuse*

Dans un premier temps, le TPU est analysé en DSC, sans avoir subi de traitements thermiques, mis à part la mise sous presse à 200°C et l'étuvage à 80°C.

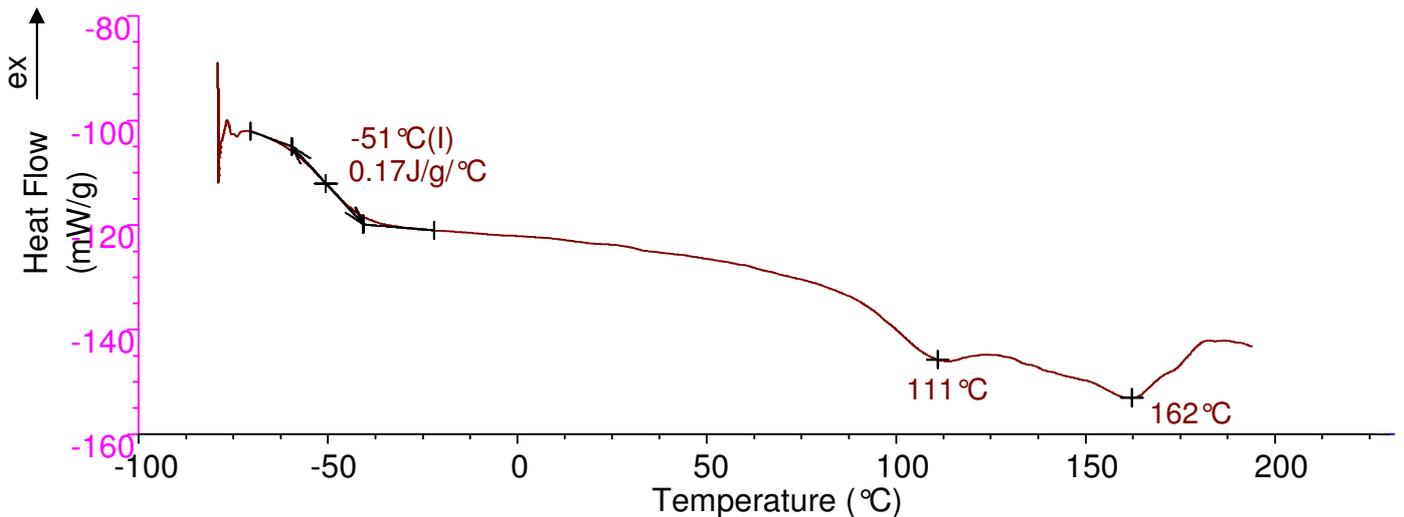


Figure II-4 : Thermogramme DSC $q=3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de l'Estane 58 888 pressé en plaque (2min à 200°C).

Lors de cette expérience sur le TPU de base, nous observons deux endothermes et une transition vitreuse. Les endothermes seront analysés dans la suite de l'étude.

La transition vitreuse est égale à -51°C . Elle correspond à la transition vitreuse d'un microdomaine riche en segments souples. En calculant la température de transition vitreuse du matériau dans l'état homogène, nous pouvons vérifier que le TPU est effectivement microséparé,

Pour ce faire, nous pouvons utiliser la loi de Fox (Eq. 20). En effet, s'il n'existe pas dans le TPU de microdomaines riches en SS et en SR, alors la T_g du TPU devra répondre à la loi des mélanges, comme un quelconque mélange homogène.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w^{SS}}{T_g^{SS}} + \frac{w^{SR}}{T_g^{SR}} \quad \text{Eq. 20}$$

où w^{SS} et w^{SR} sont les fractions massiques et T_g^{SS} et T_g^{SR} les températures de transition vitreuse des segments souples et rigides respectivement.

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, les analyses par résonance magnétique nous ont permis de déterminer $w^{SS}=0,54$ et $w^{SR}=0,46$. De plus, la littérature indique des valeurs de $T_g^{SR}=110^{\circ}\text{C}$ ⁵³.

La température de transition vitreuse du segment souple est susceptible de varier pour plusieurs raisons. Tout d'abord, la température de transition vitreuse d'un segment souple isolée diminue lorsque sa masse molaire diminue. Ainsi un segment souple POTM 1000 affiche une T_g de -94°C et POTM 2000 de -91°C . Fox et Flory¹¹⁴ ont d'ailleurs mis en

équation l'influence du poids moléculaire d'homopolymères amorphes, sur leur T_g : $T_g = T_{g\infty} - K/M_n$ avec M_n , masse moléculaire moyenne en nombre ; $T_{g\infty}$, température de transition vitreuse du polymère de masse infinie ; K, constante. $T_{g\infty}$ se chiffre à -90°C environ, valeur obtenue par extrapolation à M_n infinie de la droite traduisant la variation de la température de transition vitreuse d'une série d'oligomères POTM purs, en fonction de l'inverse de leur masse molaire en nombre M_n ¹¹⁵.

De plus, la température de transition vitreuse du segment souple inséré dans une chaîne polyuréthane augmente du fait de la réduction de mobilité des fins de chaînes. Les segments rigides terminant le segment souple peuvent être assimilés à des nœuds de réticulation, physique, et l'équation de Di Benedetto¹¹⁶ (Eq. 21) permet d'approcher quantitativement la contribution de cette réticulation sur la valeur de T_g .

$$\frac{T_g - T_{g\infty}}{T_{g\infty}} = \frac{(\varepsilon_x / \varepsilon_m - F_x / F_m) X_c}{1 - (1 - F_x / F_m) X_c} \approx \frac{1,2 X_c}{1 - X_c} \quad \text{Eq. 21}$$

avec T_g : température de transition vitreuse du polymère réticulé
 $T_{g\infty}$: température de transition vitreuse du polymère non réticulé de masse infinie
 X_c : fraction molaire d'unités constitutives réticulées dans le polymère
 $\varepsilon_x/\varepsilon_m$: Rapport des énergies de réseau des polymères réticulé et non réticulé, estimé à 1,2 par Di Benedetto.
 F_x/F_m : rapport des mobilités des polymères réticulé et non réticulé, sensiblement égal à zéro, puisque pour un segment de chaîne réticulé, on a $F_x \ll F_m$.

Le Tableau 9 rend compte de l'évolution de la température de transition vitreuse du segment souple du fait de la réticulation.

M_n (g/mol)	DP_n ⁽¹⁾	$X_c = 1/DP_n$	$T_g^{SS1} - T_{g\infty}$ ($^\circ\text{C}$) ⁽²⁾	T_g^{SS1} ($^\circ\text{C}$)	T_g^{SS0} ($^\circ\text{C}$) ⁽³⁾
1 000	13,9	0,072	17	-73	-94

Tableau 9 : Contribution sur la valeur de la T_g du segment souple, POTM suite à son insertion dans la chaîne PU.

- (1) DP_n : degré de polymérisation du segment souple de motif constitutif $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}-$
- (2) T_g^{SS1} : température de transition vitreuse du segment souple, du fait de son insertion dans la chaîne PU
- (3) T_g^{SS0} : température de transition vitreuse du segment souple pur.

En utilisant les valeurs suivantes : $w^{SS}=0,54$, $w^{SR}=0,46$, $T_g^{SR}=110^\circ\text{C}$ et $T_g^{SS}=-73^\circ\text{C}$, la température de transition vitreuse attendue pour un mélange homogène de SS et de SR est alors -17°C , soit plus d'une trentaine de degré au-dessus de la T_g mesurée.

La transition vitreuse décelée dans le TPU à basse température correspond donc à la T_g de la phase riche en segments souples. Le matériau est microséparé et présente deux phases, une phase riche en SS dont la T_g est égale à -51 °C et une phase riche en SR, dont la T_g n'est habituellement pas discernable par calorimétrie, du fait de la cristallisation des SR.

Pour ces proportions respectives de SS et de SR (46%), la morphologie attendue du TPU microséparé est une matrice riche en SS et des microdomaines riches en SR. Au-dessus de 50% en masse de SR, la phase riche en SR passe d'une morphologie discrète à continue⁵¹. La valeur de température de transition vitreuse du domaine riche en SS est d'une vingtaine de degré supérieure à la T_g du segment souple pur, ce qui signifie que des SR sont dissous dans la matrice riche en SS.

b. Choix d'une température d'homogénéisation

Comme souligné dans le chapitre I, les fortes liaisons intermoléculaires ainsi que la possible cristallisation des SR (et des SS dans certains cas) impliquent que l'histoire thermique du TPU aura une importance fondamentale. Afin de pouvoir démêler les différents phénomènes observés, il est nécessaire dans un premier temps d'effacer cette histoire thermique, en portant le matériau à haute température, c'est-à-dire au-dessus de 170 °C . Ce recuit à haute température préalable à toute analyse est une méthode fréquemment utilisée dans la littérature, à des températures et pour des temps de recuit néanmoins différents selon les auteurs. Un certain nombre d'entre eux ont vérifié qu'à ces températures élevées, le TPU est homogène, c'est-à-dire ne possède plus de microphases, ce qui est mis en évidence par plusieurs techniques dont la mesure d'une température de transition vitreuse dite mixte, lorsque le matériau est trempé depuis ces températures. C'est pourquoi je nommerai la température à laquelle le TPU est porté afin d'effacer son histoire thermique, température d'homogénéisation. Le Tableau 10 répertorie les conditions qui ont été choisies par différents auteurs (pour plus de précisions sur le TPU utilisé, se reporter à l'annexe 2).

Auteurs principaux	Type de SR	Température d'homogénéisation	Temps d'homogénéisation
Saiani, Higgins ⁵⁸	MDI/MP-diol	220 °C	2min
Koberstein ⁵³	MDI/BDO	240 °C	1min
Li ⁶⁸	MDI/BDO	220 °C	2-3min
Nichetti, Grizutti ¹¹³	MDI/BDO	175 °C	5min

Tableau 10 : Temps et température d'homogénéisation choisis par différents auteurs dans le but d'effacer l'histoire thermique du matériau. MP-diol = 2-méthyl-1,3-propanediol

Dans le cas des études menées par Koberstein *et al.*⁵³ et Saiani *et al.*⁵⁸, ces températures d'homogénéisation sont choisies respectivement 20 et 40 °C supérieures à la température du dernier endotherme observé. Ce faisant, le TPU est chauffé à des températures supérieures à 170 °C, qui est la température généralement admise à partir de laquelle les liaisons uréthanes deviennent réversibles. (voir I.2.2.e).

Il existe donc un paradoxe du TPU. En effet, il est impossible d'homogénéiser ce matériau sans provoquer une dégradation plus ou moins importante. Sur la Figure II-5 sont représentées les courbes obtenues par SEC sur des TPUs ayant subi un traitement thermique visant à effacer son histoire thermique. En DSC, le matériau est amené à très grande vitesse jusqu'à une température d'homogénéisation, T^* , pendant un temps t^* , puis redescendu à 50 °C/min jusqu'à 50 °C, pour être aussitôt prélevé, trempé dans l'azote liquide puis dissous dans une solution de THF +0,5% di-*n*-butylamine.

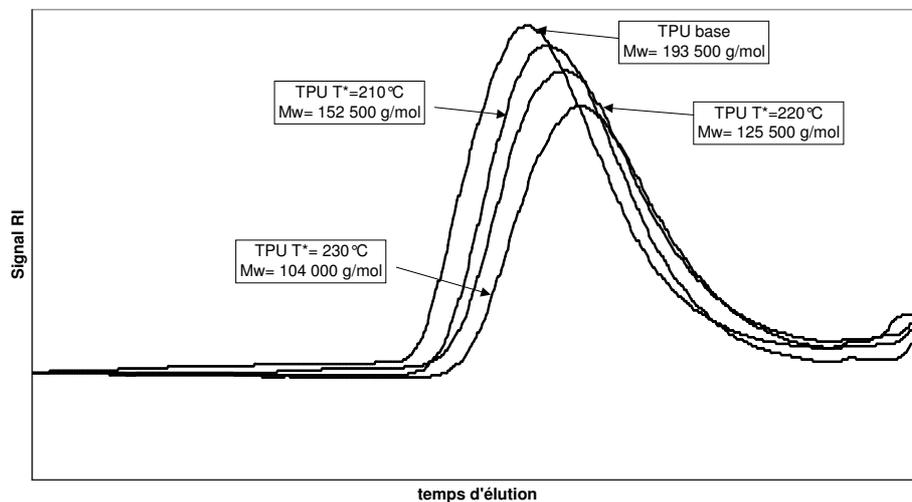


Figure II-5 : Courbe obtenue par GPC du TPU ayant subi différents traitements thermiques : $T^*=[210-230\text{ °C}]$; $t^*=3\text{ min}$; $-q=50\text{ °C/min}$; $T_r=50\text{ °C}$; $t_r=0\text{ min}$? (injections effectuées le même jour)

Force est de constater que le séjour de 3min à des températures entre 190 et 230 °C a suffi à dégrader le TPU, comme le montre le décalage des pics d'éluion vers les temps longs, c'est-à-dire les masses molaires faibles sur la Figure II-5. La détermination des masses molaires moyennes obtenues par cette analyse pour les différents TPUs nous permet de calculer un rapport M_w/M_{w0} , M_{w0} étant la masse molaire moyenne en masse mesurée pour un TPU n'ayant pas subi de traitements thermiques. La Figure II-6 nous présente l'évolution de ce rapport en fonction de la température d'homogénéisation à laquelle le TPU a été porté.

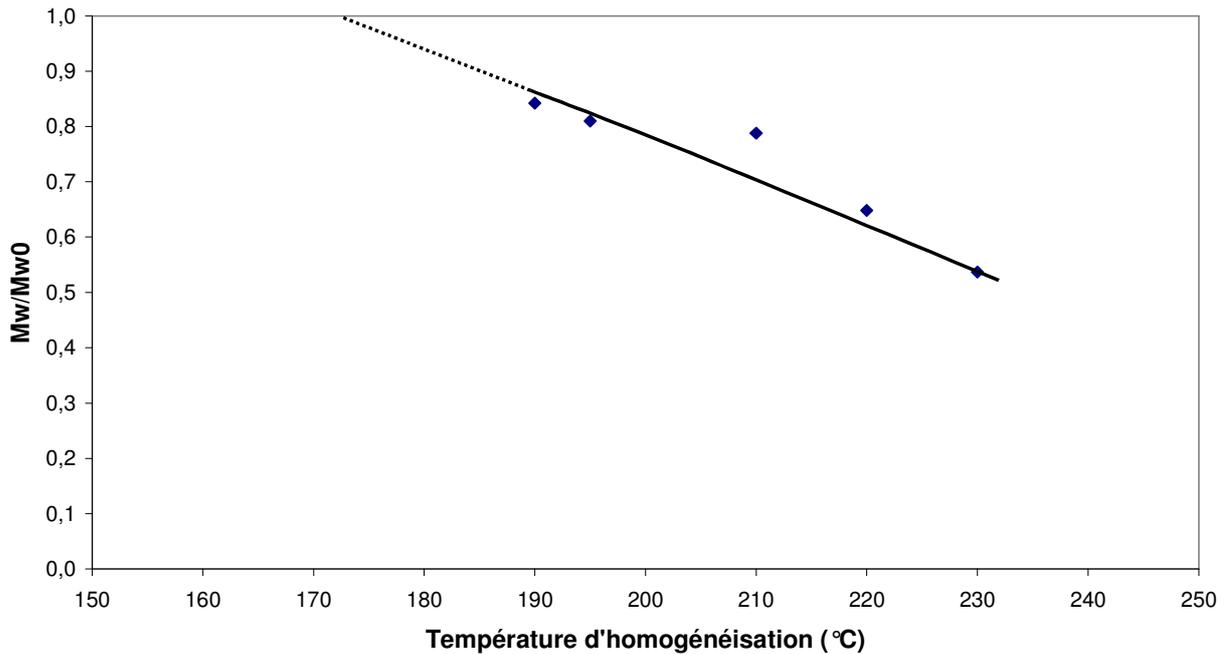


Figure II-6 : Evolution du rapport entre la masse molaire moyenne en masse du TPU ayant subi un traitement thermique sur la masse molaire moyenne en masse du TPU d'origine en fonction de la température d'homogénéisation T^* . $T^*=[190-230\text{ }^\circ\text{C}]$; $t^*=3\text{min}$; $-q=50\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$; $T_r=50\text{ }^\circ\text{C}$; $t_r=0\text{min}$

Quelle que soit la température d'homogénéisation entre 190 et 230°C, il y a dégradation du matériau. La réaction de dépolymérisation induit des réarrangements dans le TPU, qui eux seuls, ne doivent rien changer dans le matériau, puisque se reforme la distribution la plus probable. Nous supposons que des molécules sont évaporées, d'où une chute des masses molaires moyennes. Malgré la tendance affichée par la Figure II-6, il est difficile de choisir une température d'homogénéisation inférieure à 190°C, puisque, comme l'indique la Figure II-4, la fin du pic de l'endotherme le plus haut en température se produit vers 180°C.

Comme nous le verrons ultérieurement, les phénomènes observés diffèrent cependant peu selon la température d'homogénéisation, entre 190 et 220°C. La température d'homogénéisation $T^*=220\text{ }^\circ\text{C}$ a donc été choisie, pour nous permettre de comparer les résultats avec ceux obtenus pour un TPU modifié, plus stable à haute température comme nous le verrons plus tard.

c. Viscosité du TPU à l'état fondu.

Parallèlement à l'étude calorimétrique et rhéologique, nous avons cherché à connaître le comportement du TPU à l'état fondu, afin d'optimiser les conditions de mise en forme du matériau, et par la suite du TPU modifié.

Pour ce faire, les granulés d'Estane 58 888 sont passés dans une extrudeuse mono-vis comportant une tête rhéologique (voir II.1.1.e). Deux capteurs de pression sont situés sur cette tête. La viscosité apparente du TPU dans la vis est calculée grâce à la mesure de pressions et de débit volumique. A la sortie de la mono-vis, les échantillons prélevés sont dissous puis analysés par chromatographie d'exclusion stérique.

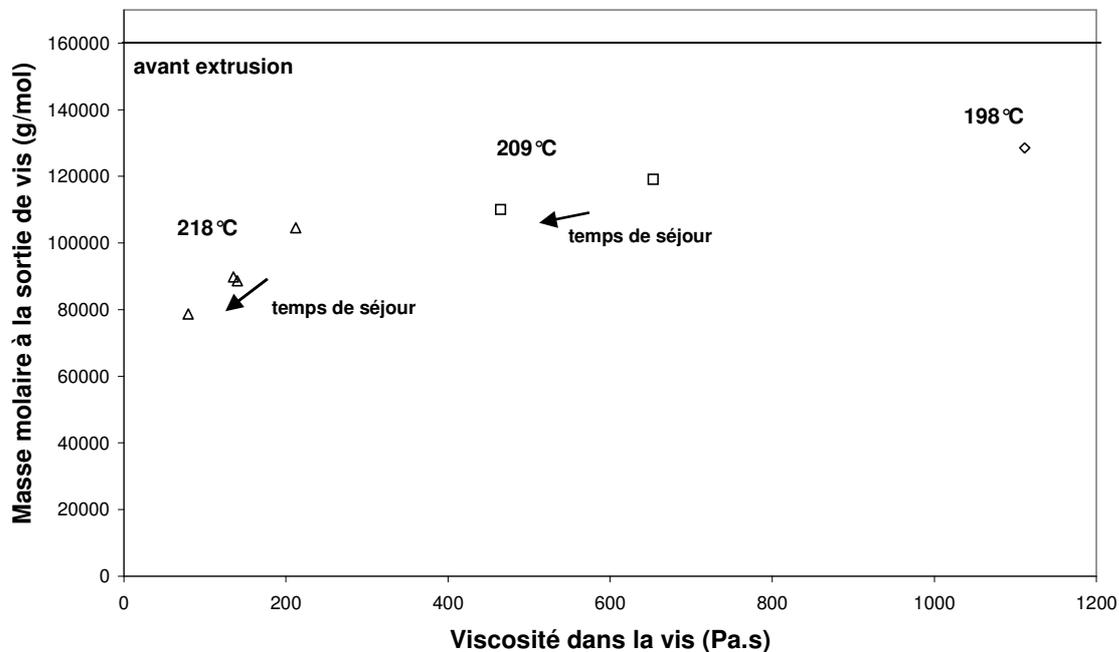


Figure II-7 : Evolution de la masse molaire moyenne en masse du TPU en fonction de la viscosité de la matière dans la vis, pour une température de vis de 218°C : Δ , 209°C : \square et 198°C : \diamond . La ligne en pointillé indique à titre comparatif la masse molaire moyenne en masse du TPU avant passage en mono-vis. Les temps de séjour varient entre 2 et 7min selon les essais effectués.

Les valeurs de viscosité mesurées sont reliées à la masse molaire moyenne en masse mesurée par SEC dans la Figure II-7. La viscosité du TPU dans la vis diminue avec l'augmentation de la température appliquée, phénomène qui peut être imputé à l'écoulement du matériau. Cependant, comme nous l'avons vu précédemment, la liaison uréthane est réversible à haute température. Cette réaction réversible peut s'accompagner de réactions secondaires de dégradation des isocyanates qui explique la chute de M_w . Ainsi, et comme cela a été souligné par Hentschel et Münstedt⁸⁶, ainsi que Lu *et al.*⁸⁷, l'écoulement du TPU fondu peut être considéré comme un processus actif dans lequel à la fois l'écoulement et la réaction de dégradation contribuent à l'énergie d'activation totale. Nous constatons sur la Figure II-7 que pour une même température matière, la masse molaire moyenne en masse du matériau diminue si le temps de séjour de celui-ci dans la vis augmente. Ceci est une mise en évidence de la dégradation du TPU à l'état fondu.

Cette dégradation peut être corrélée avec l'étude préliminaire menée en DSC pour le choix d'une température d'homogénéisation.

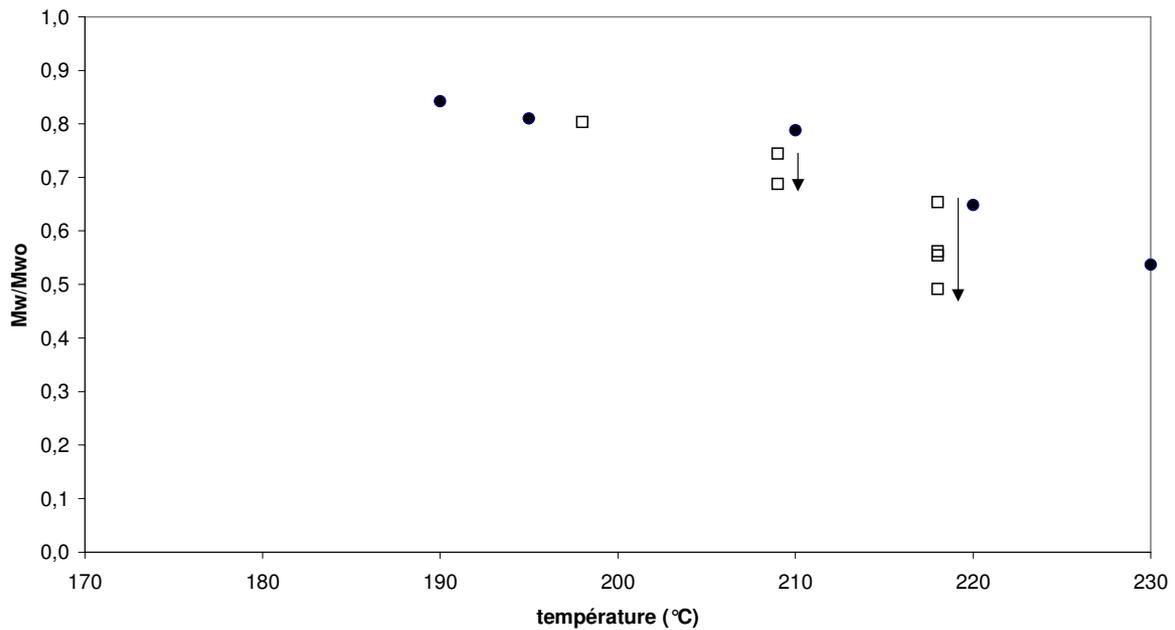


Figure II-8 : Comparaison entre M_w/M_{w0} du TPU ayant subi un traitement thermique en DSC (●) et M_w/M_{w0} du TPU extrudé en mono-vis (□) en fonction de la température d'homogénéisation T^* et de vis respectivement. En DSC : $T^*=[190-230\text{ °C}]$; $t^*=3\text{min}$; $-q=50\text{ °C/min}$; $T_r=50\text{ °C}$; $t_r=0\text{min}$. Les flèches indiquent l'augmentation du temps de séjour pour les échantillons passés en mono-vis (de 2 à 7min).

Les deux essais présentent des différences non négligeables. Le séjour à haute température en mono-vis est accompagné d'un cisaillement, de plus les temps de séjour sont différents, 3min pour l'étude en DSC, tandis que le TPU peut séjourner de 2 à 7 min en mono-vis à haute température, selon les essais. Cependant, on remarque que les évolutions du rapport de masses molaires moyennes en masse sont tout à fait comparables. La dégradation du TPU semble donc être le phénomène principal à prendre en compte lors de l'écoulement du TPU à l'état fondu.

d. Exothermes observés lors de descentes en température

Une fois le TPU porté pendant $t^*=3\text{min}$ à $T^*=220^\circ\text{C}$, il est redescendu en température jusqu'à T_r , température de recuit.

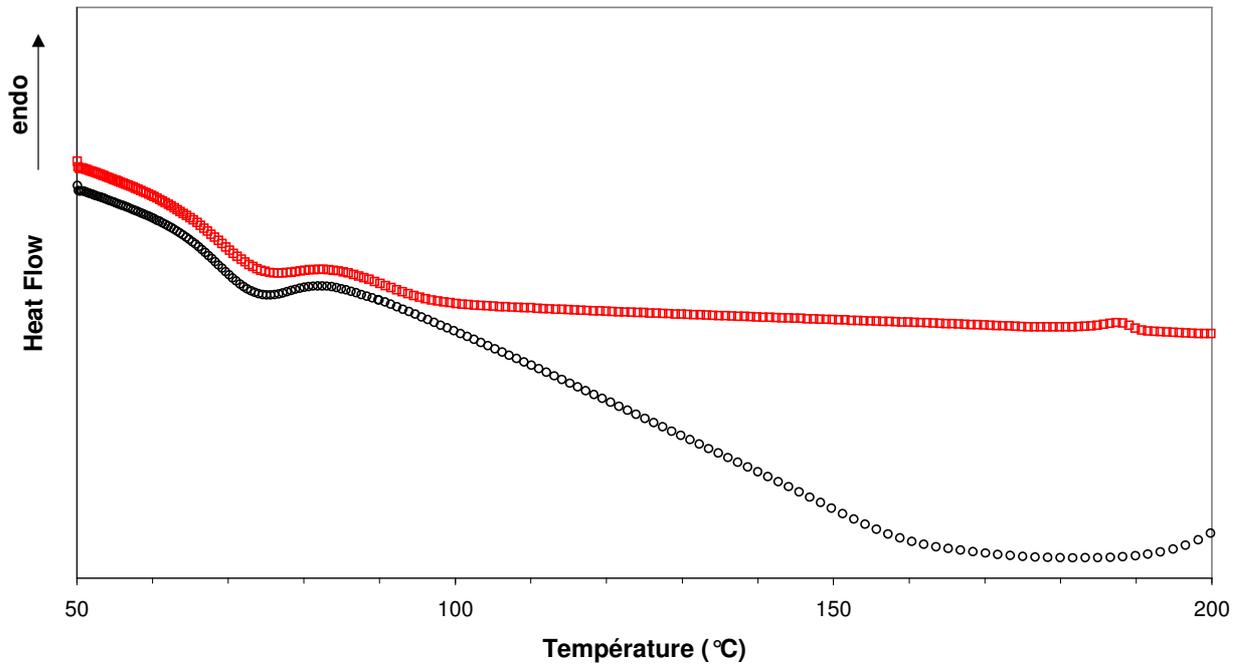


Figure II-9 : Descente en température du TPU depuis $T^*=220^\circ\text{C}$, $t^*=3\text{min}$ jusqu'à $T_r=50^\circ\text{C}$. \circ : $-q=50^\circ\text{C}/\text{min}$, \square : $-q=100^\circ\text{C}/\text{min}$

Selon la vitesse de descente en température, $50^\circ\text{C}/\text{min}$ ou $100^\circ\text{C}/\text{min}$, l'allure du flux thermique en fonction de la température est très différente. Afin d'identifier si cette différence est due à la mesure propre ou à des phénomènes se produisant lors de la descente, nous avons comparé $dT/dt=f(t)$ avec l'évolution du flux en fonction du temps.

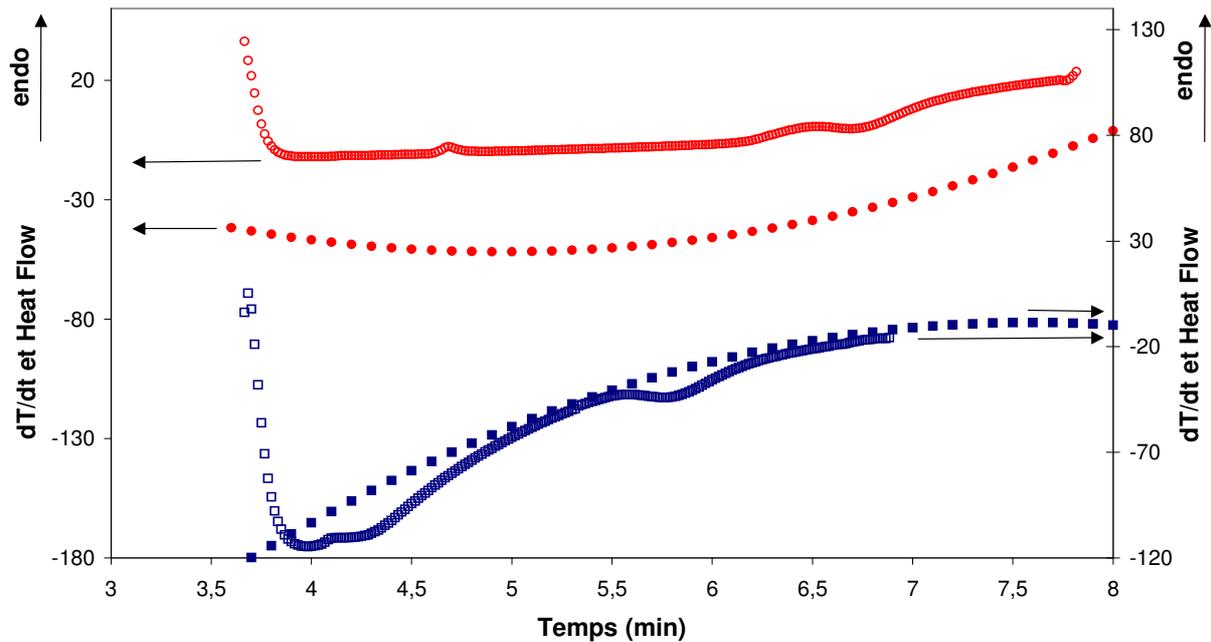


Figure II-10 : Flux thermique mesuré en DSC lors de descentes en température du TPU depuis $T^*=220^{\circ}\text{C}$, $t^*=3\text{min}$ et dérivée de $T=f(t)$ en fonction du temps. \circ : flux mesuré ; $-q=50^{\circ}\text{C}/\text{min}$; \bullet : dT/dt ; $-q=50^{\circ}\text{C}/\text{min}$; \square : flux mesuré ; $-q=100^{\circ}\text{C}/\text{min}$; \blacksquare : dT/dt ; $-q=100^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Le flux mesuré en DSC est proportionnel au produit $m.C_p.dT/dt$, où m désigne la masse de l'échantillon, C_p sa capacité calorifique et dT/dt est la dérivée de la température par rapport au temps. Les changements observés peuvent donc dans un premier temps être attribués soit à une variation de masse, soit à une variation de capacité calorifique C_p , soit refléter l'évolution de dT/dt au cours de l'expérience. La Figure II-10 montre la bonne corrélation entre l'évolution de dT/dt et celle du flux mesuré en fonction du temps, pour les deux vitesses utilisées. Les différences de pente observées lors de descente en température à différentes vitesses ne reflètent aucun changement calorifique du TPU, les deux vitesses peuvent donc être utilisées indifféremment.

Sur la Figure II-9, si la variation de la ligne de base est mise de côté, on constate un exotherme se produisant à la même température, quelle que soit la vitesse de descente assignée. Ainsi, même pour des vitesses de descente en température maximales ($100^{\circ}\text{C}/\text{min}$), la trempa n'est pas suffisante pour empêcher tout phénomène exothermique. Il est notable que la possibilité que des phénomènes se produisent lors des descentes en température n'a jamais été évoquée dans les études citées préalablement, qui utilisent pourtant des vitesses de descente en température plus faibles :

- Koberstein : $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$
- Saiani: $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$
- Grizutti: $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Dans le cas de notre étude, cet exotherme se produit à partir de 85°C pour des vitesses de refroidissement de $50\text{-}100^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Au-dessus de cette température, aucun phénomène

calorimétrique se produisant dans le TPU lors d'une redescente depuis l'état fondu n'est décelé.

-q (°C/min)	ΔH (J/g)	Onset de l'exotherme (°C)	Pic de l'exotherme (°C)
50	5,5	84	75
100	6,5	84	75
50 / 10 à partir de T=100°C	10	96	90
100 / 10 à partir de T=100°C	8,5	93	89

Tableau 11 : Caractéristiques calorimétriques de l'exotherme observé lors de descente en température depuis T*=220°C, t*=3min, à différentes vitesses de refroidissement.

Le Tableau 11 nous permet de souligner la dépendance du phénomène exothermique avec la vitesse de refroidissement. Ainsi, lorsque cette vitesse est diminuée, l'exotherme se produit à de plus hautes températures et engendre une variation d'enthalpie supérieure.

e. Exothermes observés pendant des recuits

Le TPU est porté à haute température à l'état fondu, puis redescendu jusqu'à une température de recuit, T_r . Il a été vérifié que les masses molaires moyennes en nombre et en masse ne varient plus lors des recuits quels que soient le temps de recuit, t_r et la température de recuit, T_r .

Pour $T_r=[85-100^\circ\text{C}]$, les analyses calorimétriques mettent en évidence un exotherme, qui commence dès le début du recuit (voir Figure II-11). L'exotherme se produit d'autant plus rapidement que T_r est basse. Ainsi, pour des températures de recuit supérieures ou égales à 120°C , un temps de recuit supérieur à 1h est nécessaire pour que soit complète la transformation mise en évidence par l'exotherme.

Lors des descentes en température, nous avons constaté l'apparition d'un exotherme démarré à 84°C , si $-q=50^\circ\text{C}/\text{min}$. Aussi, pour des $T_r=[50-90^\circ\text{C}]$, le phénomène exothermique est peu analysable en terme d'enthalpie et de vitesse, puisqu'il est représenté à la fois par l'exotherme lors de la descente et l'exotherme lors du recuit.

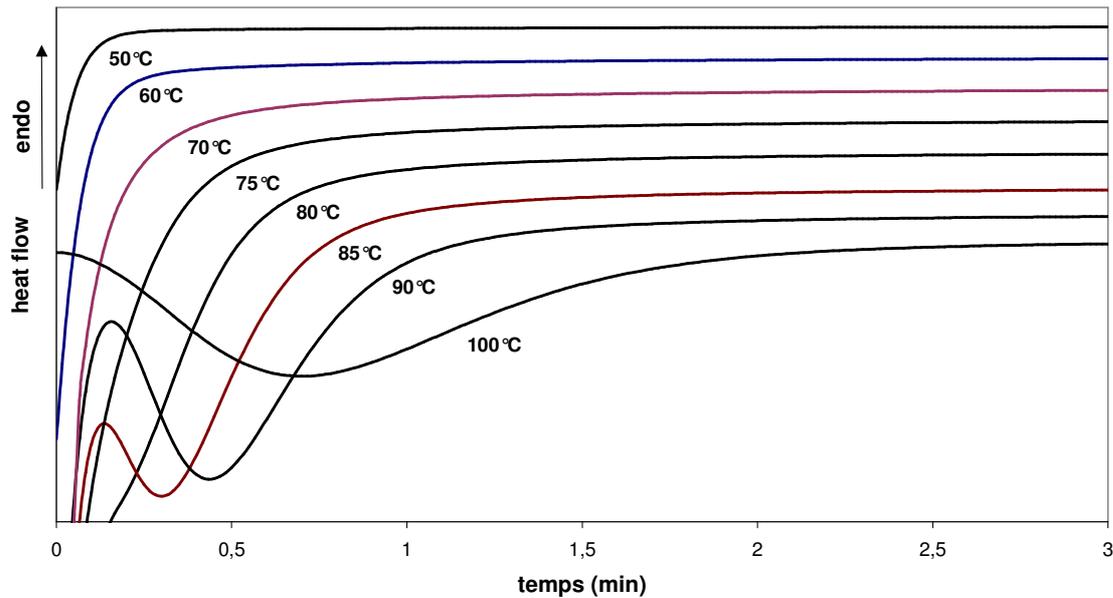


Figure II-11 : Flux mesuré en DSC lors du recuit pour des TPUs ayant subi le traitement thermique suivant : $T^*=220\text{ }^\circ\text{C}$; $t^*=3\text{ min}$; $-q=50\text{ }^\circ\text{C/min}$; $T_r=[50-100\text{ }^\circ\text{C}]$, indiquées sur la figure ; $t_r=15\text{ min}$. Seules les 3 premières minutes sont représentées ici.

La même mesure a été effectuée après différents traitements à une température d'homogénéisation T^* variable. La diminution de la masse molaire des TPUs, suite à un séjour à haute température, a pour conséquence une diminution de la viscosité du matériau. Ceci aboutit à une vitesse plus grande de la transformation et à une enthalpie plus élevée de l'exotherme, pour les T^* les plus élevées et à même temps de recuit, comme le montre la Figure II-12.

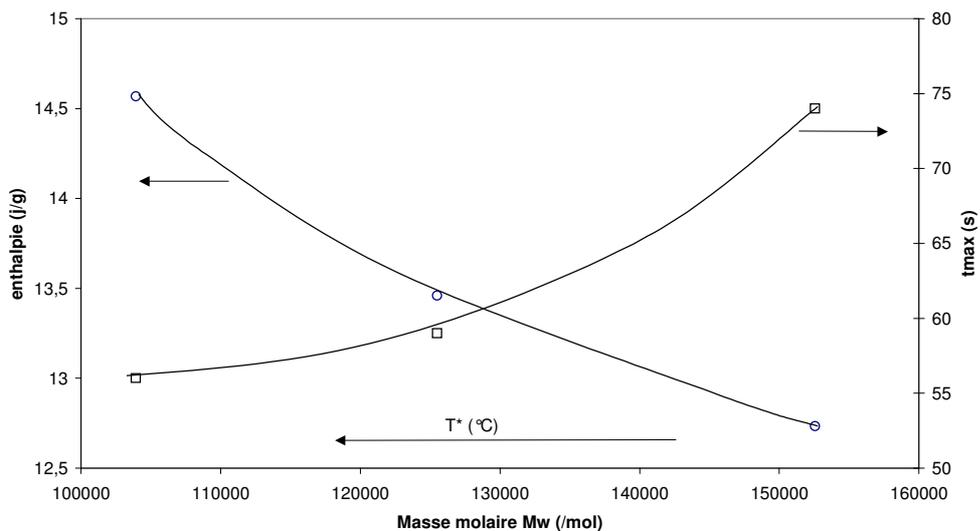


Figure II-12 : Variation de l'enthalpie et du temps du maximum de pic exothermique observé lors du recuit du TPU, en fonction de sa masse molaire moyenne en masse, différente selon T^* . $T^*=[210-230\text{ }^\circ\text{C}]$, $t^*=3\text{ min}$, $-q=50\text{ }^\circ\text{C/min}$, $T_r=50\text{ }^\circ\text{C}$, $t_r=0\text{ min}$.

Cependant, ces différences sont faibles, puisque pour des TPUs dont Mw varie de 104 000 g/mol à 157 000g/mol, l'écart d'enthalpie des exothermes représente moins de 6% et l'écart entre les temps du maximum moins de 4%.

f. Calcul du taux de transformation pour différentes températures de recuit

Pour des températures de recuit entre 100 et 120°C, l'exotherme est complet pour des temps de recuit inférieurs à 90 minutes et le temps zéro est clairement identifiable. Il est donc possible de calculer un taux de transformation : $\Delta H_t / \Delta H_{\max}$, où ΔH_t est l'enthalpie à un temps t pour les différents T_r et ΔH_{\max} est l'enthalpie totale pour $T_r=100^\circ\text{C}$.

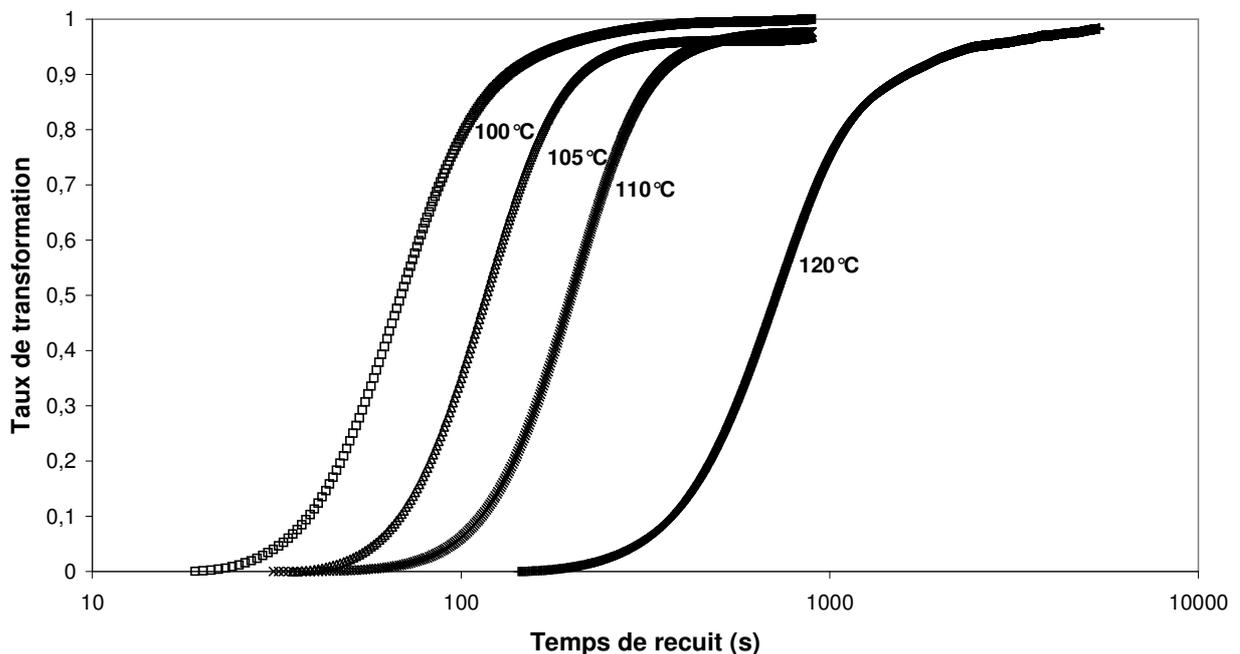


Figure II-13 : Taux de transformation $\Delta H_t/\Delta H_{\max}$ en fonction du temps de recuit, pour différentes températures de recuit indiquées sur la figure. $T^*=220^\circ\text{C}$, $t^*=3\text{min}$, $-q=50^\circ\text{C}/\text{min}$, $T_r=[100-120^\circ\text{C}]$, $t_r=[15-90\text{min}]$

Le taux de transformation décrit une courbe de type sigmoïde en fonction du temps de recuit. A chacune de ces températures de recuit, la transformation atteint un taux de 1, c'est-à-dire que dans ces conditions, la transformation atteint la même valeur après un certain temps.

Afin de mieux analyser cette transformation, nous avons cherché à tracer les données selon l'équation d'Avrami (Eq. 22), qui décrit une cinétique de transformation.

$$\frac{\Delta H_{\max} - \Delta H_t}{\Delta H_{\max}} = \exp(-Kt^n) \quad \text{Eq. 22}$$

où K désigne une constante de vitesse et n, nombre entier, un exposant du temps.

Le tracé de $\ln\left[-\ln\left(\frac{\Delta H_{\infty} - \Delta H_t}{\Delta H_{\infty}}\right)\right] = f(\ln t)$ ne présente pas de linéarité sur toute l'étendue du temps de recuit.

Néanmoins, il est possible d'isoler des parties linéaires, avec des pentes entre 3,5 et 3,8, ce qui correspond au paramètre n d'Avrami (voir Annexe 3).

Il est temps à présent de s'interroger sur la nature de cette transformation. Sachant que le TPU étudié peut connaître deux transformations structurales, une microséparation de phases entre microdomaines riches en SR et microdomaines riches en SS, et une cristallisation des SR, il est intéressant de chercher qu'elle est la transformation, qui induit les phénomènes exothermiques observés en calorimétrie.

Nous avons constaté que lorsque le TPU est redescendu à des températures de recuit supérieures à 85°C, alors la vitesse maximale de la transformation est obtenue pour cette température de 85°C. Pour des températures de recuit inférieures à 85°C, il nous est difficile de parler de la vitesse du processus, puisque l'exotherme a lieu lors de la descente, avec un pic exothermique vers 75°C. Il est donc possible de supposer une vitesse maximale de la transformation vers 75-80°C.

Si l'on se rapporte à la bibliographie, ces observations peuvent être comparées avec les résultats de Li *et al.*⁶⁸, qui, pour un TPU similaire à celui de cette étude (50% en masse de SR = MDI/BDO, SS = POTM-PPO, de Mn=1000g/mol), trouve par SAXS une vitesse maximale de microséparation de phase vers 80-107°C. Lee *et al.*⁶⁵ ont également observé un exotherme, attribué à la microséparation de phase, ce phénomène trouvant une vitesse maximale à 55°C, pour un TPU comportant des SRs avec 3 MDI par SR en moyenne.

Par contre, Nichetti *et al.*¹¹³ observent des exothermes pour $T_r=[80-90^\circ\text{C}]$, qu'ils attribuent à la cristallisation uniquement parce que le tracé d'Avrami exhibe une pente de 3.

Comme souligné dans le chapitre 1, la littérature indique que les deux phénomènes, microséparation de phases et cristallisation doivent suivre une cinétique obéissant aux lois dites d'Avrami. Aussi nous considérerons qu'il n'est pas possible de distinguer les deux phénomènes avec cet argument. Nous attribuerons donc les exothermes à un processus simultané de microséparation de phases et de cristallisation. Ces hypothèses sont en adéquation avec la littérature et seront détaillées ci-après.

II.2.2 Etude rhéologique

a. Remontée de G' au cours de recuits

Un traitement thermique comparable à celui appliqué lors de l'analyse calorimétrique présentée ci-dessus est appliqué au TPU lors de mesures rhéologiques. Le matériau est porté à $T^*=220^\circ\text{C}$ pendant $t^*=3\text{min}$ dans le rhéomètre, puis redescendu en température jusqu'à une température de recuit. La vitesse de descente en température dans le rhéomètre est moins précise que dans la DSC, cependant elle a été calculée de l'ordre de $50^\circ\text{C}/\text{min}$. Une fois le TPU à T_r , l'échantillon, entre deux mors plan-plan, subit des sollicitations dynamiques, à différentes fréquences et à une déformation choisie pour se situer dans le domaine linéaire du matériau aux températures étudiées.

La Figure II-14 montre un exemple, pour $T_r=120^\circ\text{C}$, de l'évolution de G' , G'' et $\tan\delta$ au cours de ce recuit. Il est possible d'observer plusieurs faits :

- Au début du recuit, le module de perte G'' est légèrement supérieur au module de conservation G' , il y a croisement de G' et G'' à un certain temps du recuit
- Dans des temps proches de ce croisement, G' entame une remontée assez prononcée pour atteindre une valeur d'équilibre supérieure à la fin du recuit
- Parallèlement à cette remontée, G'' exhibe un pic.
- Vers la fin de la transformation, l'angle de perte $\tan \delta$ converge vers une même valeur quelle que soit la fréquence de sollicitation. La Figure II-14 donne les valeurs pour trois fréquences différentes.

Ces phénomènes ont été observés pour toutes les températures de recuit testées, soit $T_r=[100-130^\circ\text{C}]$.

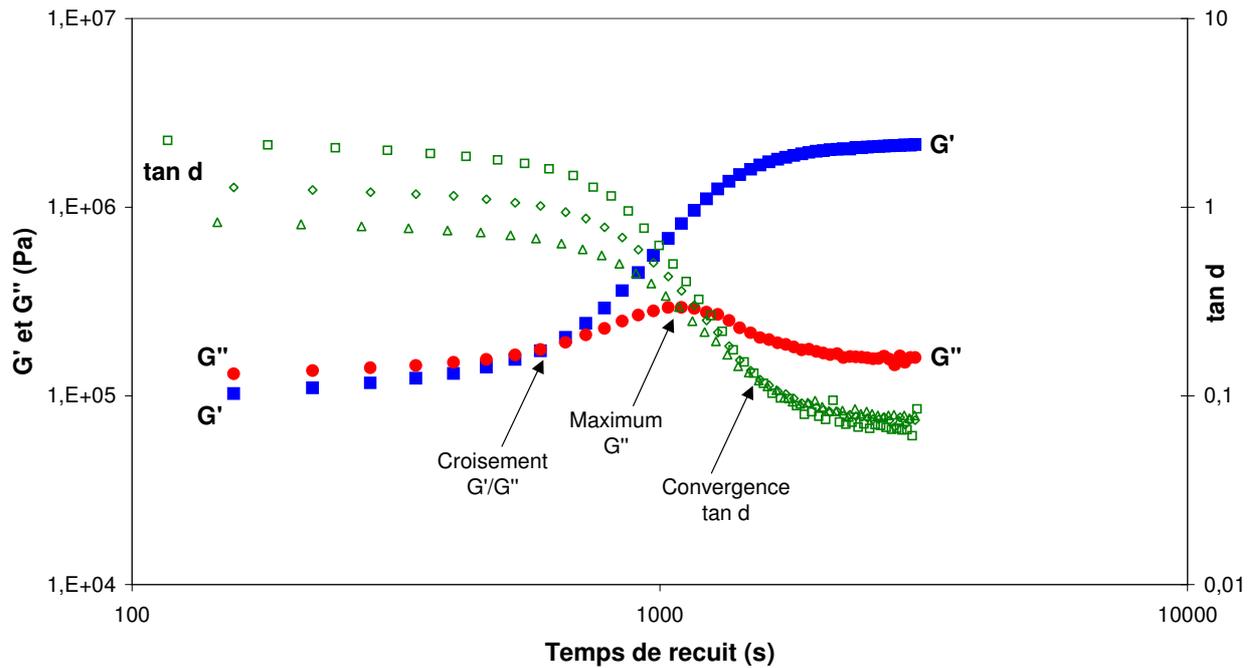


Figure II-14 : Evolution de G' , G'' et $\tan \delta$ au cours du temps de recuit à $T_r=120^\circ\text{C}$. $T^*=220^\circ\text{C}$, $t^*=3\text{min}$, $-q=50^\circ\text{C}/\text{min}$, $\epsilon=0,45$, ■ : G' et ● : G'' pour $\omega=10\text{ rad/s}$, Δ : $\tan \delta$ pour $\omega= 46,4\text{rad/s}$, ◇ : $\tan \delta$ pour $\omega= 10\text{rad/s}$, ○ : $\tan \delta$ pour $\omega= 1\text{rad/s}$.

Lors d'études portant soit sur le processus de microséparation de phases soit sur le phénomène de cristallisation, pour un matériau redescendu à une température de recuit après avoir été porté à haute température, des phénomènes similaires ont été observés, comme en témoignent les figures I-5 et I-6 du Chapitre I (voir I.2.1.b).

b. Comparaison entre les analyses calorimétriques et rhéologiques du TPU lors d'un recuit.

Si, pour une même température de recuit et des échantillons ayant subi le même traitement thermique, les temps caractéristiques de l'exotherme observé en DSC sont comparés avec l'évolution de G' en fonction du temps de recuit, alors les faits suivants peuvent être notés, comme signalé sur la Figure II-15 :

- Les temps correspondant au maximum du pic exothermique observé en DSC et les temps à partir duquel se produit la remontée de G' sont comparables pour une même température de recuit
- Les temps correspondant à la fin du pic exothermique sont comparables avec les temps de fin de la remontée de G' .
- Les temps de fin de remontée de G' sont précédés par la convergence de $\tan \delta$

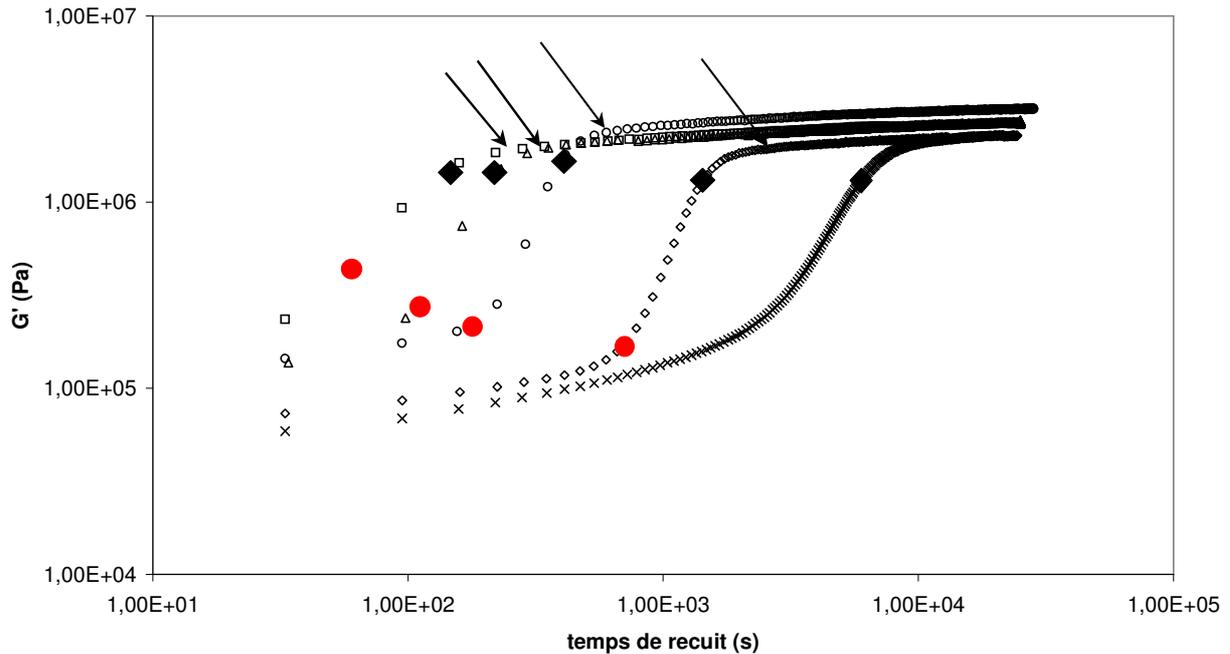


Figure II-15 : Evolution de G' au cours du temps de recuit à différentes températures de recuit. $T^*=220^\circ\text{C}$, $t^*=3\text{min}$, $-q=50^\circ\text{C}/\text{min}$, $\varepsilon=0,45$, $\omega=10\text{rad/s}$; \square : $Tr=100^\circ\text{C}$, Δ : $Tr=105^\circ\text{C}$, \circ : $Tr=110^\circ\text{C}$, \diamond : $Tr=120^\circ\text{C}$, \times : $Tr=130^\circ\text{C}$; sont indiqués sur la courbe : \bullet : temps correspondant au pic maximum de l'exotherme en DSC, \blacklozenge : temps de convergence de $\tan \delta$, \rightarrow : temps correspondant à la fin de l'exotherme en DSC.

Malgré ces corrélations, il ne faut pas perdre de vue les différences de ces deux techniques. Il ne s'agit pas ici d'expériences couplées rhéomètre/calorimètre mais d'analyses menées en parallèle, dans des conditions qui se veulent les plus proches possibles. Cependant, les échantillons sont de masse très différente dans les deux cas, de l'ordre de la vingtaine de mg en DSC, contre des échantillons de 1g environ en rhéomètre. Outre l'effet de masse, qui va induire des phénomènes vraisemblablement retardés dans l'échantillon plus important, il existe également des différences importantes dans le mode et la vitesse de refroidissement. Enfin, comme le montrent Kelarakis *et al.*⁷⁷ sur la Figure II-16 pour une cristallisation, les mesures rhéologiques peuvent donner des demi-temps de transformation différents à ceux obtenus par analyse calorimétrique. Aussi ne nous a-t-il pas paru raisonnable de corréler les différents temps caractéristiques, sinon pour tirer des tendances.

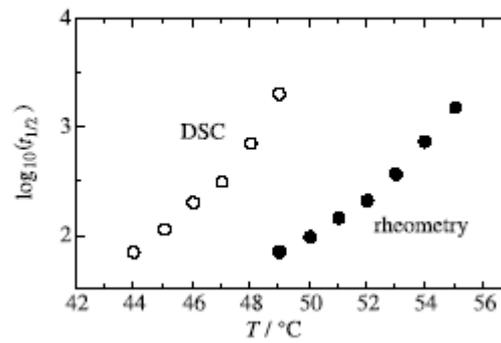


Figure II-16 : Demi-temps déterminés par DSC et rhéologie (indiqués sur la figure) pour la cristallisation d'un copolymère poly(oxyéthylène-*b*-oxybutylène) depuis l'état fondu. D'après réf.⁷⁷

Il s'avère cependant indéniable que les deux phénomènes observés, exotherme dans un cas, et remontée de G' dans l'autre, sont liés. Ainsi, nous pouvons affirmer que le gain des propriétés mécaniques observé dans le TPU lors d'un recuit depuis l'état fondu est la conséquence du phénomène exothermique observée en DSC que nous attribuons à partir des travaux de la littérature à un processus simultané de microséparation de phases et cristallisation.

Tout comme pour l'attribution du phénomène exothermique, il nous a semblé hasardeux de vouloir distinguer les deux transformations, MST et cristallisation. En effet et comme nous l'avons souligné précédemment, la même augmentation de module en recuit depuis l'état fondu est observée pour des matériaux soit semi-cristallins soit amorphes et microséparés. Ainsi, en l'absence de données concernant soit la cristallinité soit l'ordre du TPU, il ne nous paraît pas raisonnable de conclure à la prépondérance ou l'antériorité d'un phénomène par rapport à l'autre.

Ces analyses nous permettent cependant de mettre en évidence une structuration du TPU se produisant après avoir été porté à haute température. Que ce soit après la synthèse ou la mise en forme du matériau, celui-ci a la capacité de s'organiser en microdomaines microséparés et probablement cristallins pour les SR. La cinétique d'auto-organisation est d'autant plus rapide que la température à laquelle le matériau est redescendu est basse : 5 à 10 min sont nécessaires pour que la transformation soit quasi-complète à des températures de recuit entre 100 et 110°C, environ 45 min à 130°C. La diminution de la vitesse de transformation pour des températures de recuit croissantes et supérieures à 100°C est observée aussi bien par calorimétrie qu'en rhéologie. Ceci peut s'expliquer par l'affinité thermodynamique croissante entre segments rigides et segments souples, qui aboutit à la diminution de la vitesse de microséparation de phases. On rappelle que le paramètre d'interaction χ est inversement proportionnel à la température. Quelle que soit la température de recuit entre 100 et 130°C, les modules d'équilibre atteints à la fin de la transformation

sont comparables, ce qui signifie que le degré de microséparation de phases et le taux de cristallinité sont identiques pour ces températures.

Il est notable enfin qu'à la différence du phénomène observé par DSC, la transformation mise en évidence par la remontée de G' en rhéologie peut être séparée en deux phases : dans les premiers temps du recuit, une augmentation forte du module, puis dans un deuxième temps, une augmentation beaucoup plus douce. Ces deux étapes ont également été observées par Nichetti *et al.*¹¹³, qui ont utilisé ces données pour justifier leur postulat de cinétique rapide de cristallisation et lente de microséparation de phases. Nous supposons pour notre part que la cristallisation peut difficilement se produire dans les SRs indépendamment de la microséparation de phases (simple effet de concentration) et considérons que la remontée lente observée en rhéologie à la fin de la transformation peut s'expliquer par un effet de masse de l'échantillon. De plus, lors de la cristallisation depuis l'état fondu d'un copolymère poly(oxyéthylène-*b*-oxybutylène), Kelarakis *et al.*⁷⁷ ont montré des différences importantes entre les taux de cristallisation obtenus par les mesures rhéologiques ou calorimétriques. Comme cela a été détaillé dans le paragraphe 1.2.2.d (voir Figure 14), un changement de pente peut être observé dans l'évolution du taux calculé à partir des données rhéologiques et celui-ci ne correspond à aucun phénomène physique mais est la conséquence d'un artefact des mesures. Enfin nous pouvons encore citer Lee *et al.*⁶⁴ qui ont interprété le phénomène de microséparation de phases à partir du tracé des points d'Avrami (données tirées d'analyse IR) et obtiennent deux valeurs de l'exposant n (2 et 0,6), au vu du changement de pente se produisant. Ils ont fait l'hypothèse d'une croissance à deux dimensions suivie par un mécanisme contrôlé par la diffusion. Au vu de l'ensemble de ces éléments, il s'avère que l'occurrence de deux périodes lors de cette augmentation de G' ne peut être interprétée simplement.

c. Formation d'un gel physique

Dans les paragraphes précédents, le terme de convergence de $\tan\delta$ a été utilisé, et non pas celui de croisement de $\tan\delta$, habituellement usité. En effet, trois stades sont généralement observés pour l'évolution de $\tan\delta$ au cours du temps de recuit :

- Au début de l'isotherme, l'angle de perte mesuré pour des basses fréquences est supérieur à l'angle de perte mesuré pour les hautes fréquences
- A un certain temps t , appelé temps de convergence de $\tan\delta$, l'angle de perte devient égal ($\tan\delta \cong 0,1$) quelle que soit la fréquence de sollicitation
- A partir de ce temps de convergence, il n'y a pas véritable croisement de $\tan\delta$, c'est-à-dire que tous les angles de perte mesurés à haute fréquence ne sont pas toujours supérieurs aux angles de perte pour les basses fréquences. De plus, il faut noter la valeur particulièrement faible de $\tan\delta$ au point de convergence, $0,1 << 1$, ordre de grandeur de la valeur généralement observée pour ce type de phénomène.

Ainsi, le critère de croisement de $\tan\delta^{117}$, qui peut définir le moment où le système gélifie (gel chimique ou physique), n'est pas utilisable ici. Il faut noter qu'à notre connaissance, l'utilisation de caractérisation rhéologique a été peu utilisée pour les TPU^{46, 48, 62}. De plus, seuls Cossar *et al.*⁷¹ ont utilisé le terme de gel physique pour désigner la structuration dans les TPUs, ces auteurs n'ayant d'ailleurs pas employé le critère de croisement de $\tan \delta$.

Cependant, si G' et G'' sont représentés en fonction de la fréquence de la sollicitation (voir Figure II-17), à divers temps de l'isotherme, il est possible de se rendre compte qu'au début du recuit, G' et G'' ne sont pas indépendants de la fréquence. Ces modules diminuent si la fréquence ω diminue, et se croisent à une certaine fréquence. Par contre, l'évolution des modules en fonction de la fréquence est très différente à la fin de l'isotherme, puisque G' est alors indépendant de la fréquence et supérieur, sur tout l'intervalle de fréquence étudié, à G'' . Ce changement nous indique que le TPU est passé d'un comportement Newtonien à un comportement non Newtonien¹¹⁸. Pour ce faire, un gel physique s'est bien formé lors de l'isotherme. Les microdomaines riches en SR cristallisés agissent comme des nœuds de réticulation, c'est-à-dire que le mouvement des chaînes est limité. Le matériau répond alors de façon élastique aux sollicitations imposées. Il serait cependant intéressant d'étudier plus précisément les raisons pour lesquelles ce gel physique ne répond pas au critère de croisement de $\tan \delta$. Notre objectif étant surtout de décrire et préciser les phénomènes, nous n'avons pas cherché à pousser plus loin cette analyse.

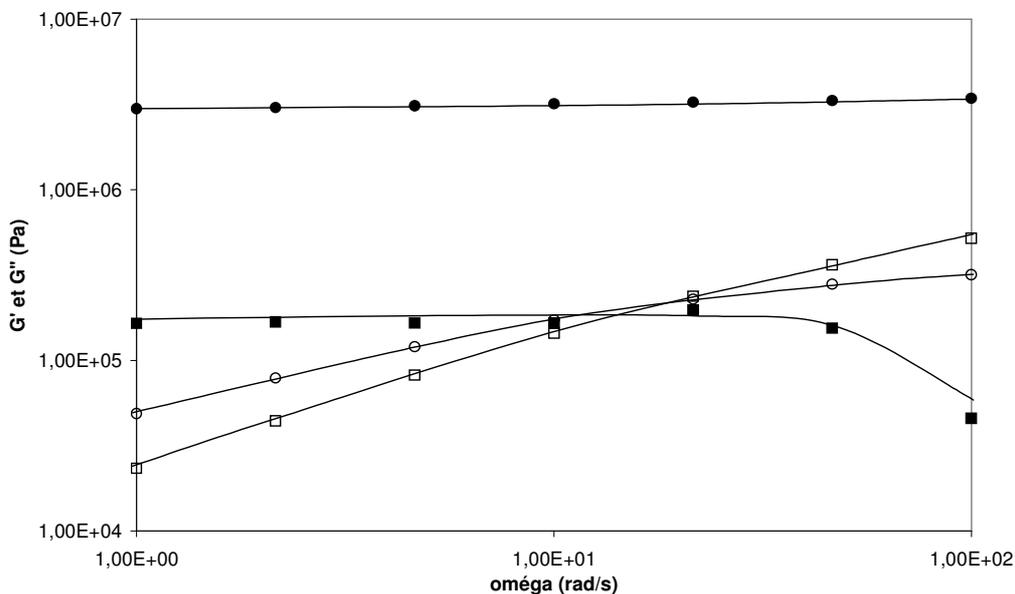


Figure II-17 : Evolution de G' et G'' (Pa) en fonction de la fréquence de sollicitation ω (rad/s), $T^*=220^\circ\text{C}$, $t^*=3\text{min}$, $-q=50^\circ\text{C}/\text{min}$, $T_r=110^\circ\text{C}$, $t_r=166\text{min}$, $\epsilon=0,45$, $\omega=[1-100\text{rad/s}]$, \circ : G' et \square : G'' en début de recuit ; \bullet : G' et \blacksquare : G'' en fin de recuit.

II.3 Etude des transitions observées dans le TPU 58 888

II.3.1 Analyse calorimétrique

a. Endothermes observés

Après avoir porté à haute température le TPU afin d'effacer son histoire thermique, puis avoir observé, à différentes températures de recuit, sa réorganisation, l'échantillon à présent structuré subit une rampe en température. La vitesse de rampe choisie est 10°C/min, pour des échantillons ayant subi un traitement de recuit à différentes températures T_r pendant 15min. Les thermogrammes obtenus sont représentés Figure II-18.

Trois pics endothermiques sont identifiés :

- T_I , à une température d'environ 20°C au-dessus de la température de recuit qu'a subi le matériau.
- T_{II} , sur un intervalle de température entre 150 et 160°C suivant T_r
- T_{III} , sur un intervalle de température entre 163 et 168°C suivant T_r .

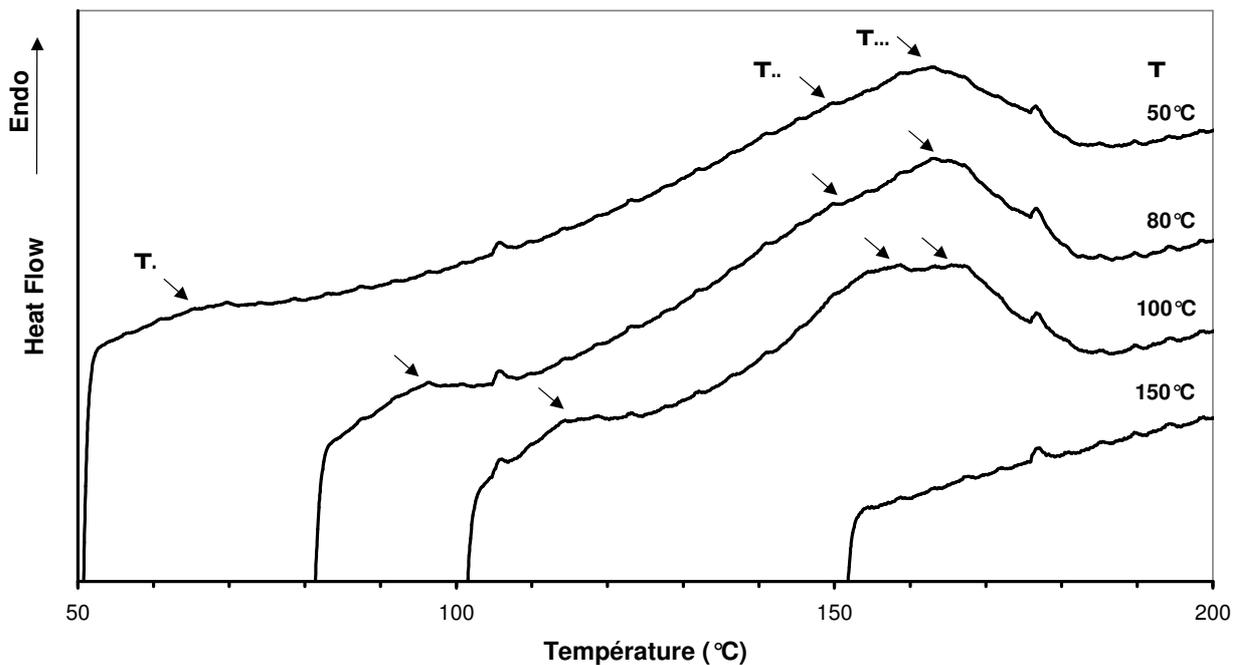


Figure II-18 : Thermogrammes DSC obtenus pour le TPU, après avoir subi un traitement thermique : $T^*=220^\circ\text{C}$, $t^*=3\text{min}$, $-q=50^\circ\text{C}/\text{min}$, T_r indiquées sur la figure, $t_r=15\text{min}$, $q=10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Nous nous intéresserons peu au premier endotherme. Malgré sa présence observée dans toutes les études se consacrant aux transitions dans le TPU, l'origine de cet endotherme, appelé souvent endotherme de recuit, reste assez mystérieuse. Certains auteurs l'associent à des réorganisations locales dans les microdomaines rigides. Il varie linéairement avec la température de recuit et l'enthalpie de cet endotherme augmente avec le temps de recuit.

Nous avons représenté sur la Figure II-19 les températures des pics T_{II} et T_{III} observés en fonction de la température de recuit. Une discontinuité importante de ces valeurs est observée vers 80°C. Ainsi, si le TPU subit un isotherme de recuit à des températures T_r inférieures à 80°C, T_{II} et T_{III} sont constants quel que soit T_r , à des valeurs respectivement de 150°C et 163°C. Si le recuit se produit à $T_r > 80^\circ\text{C}$, alors T_{II} augmente brusquement de 150 à 160°C et T_{III} croît régulièrement avec T_r , de 166 à 168°C. Les endothermes observés lors de ces rampes en température reflètent l'organisation mise en place lors du recuit, elles en sont la contre-image.

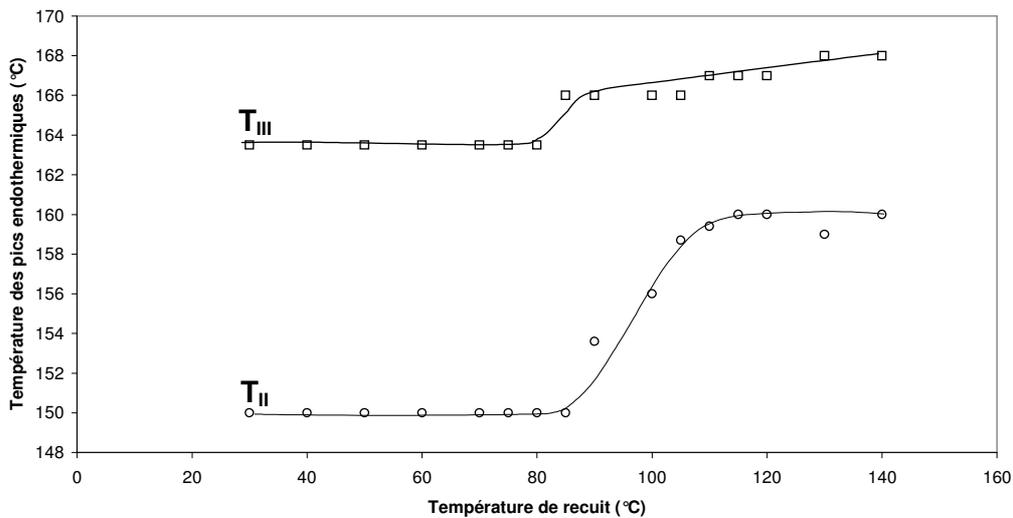


Figure II-19 : Evolution de la température des endothermes T_{II} et T_{III} en fonction de la température de recuit T_r appliqué au TPU. $T^*=220^\circ\text{C}$, $t^*=3\text{min}$, $-q=50^\circ\text{C}/\text{min}$, $T_r=[30-140^\circ\text{C}]$, $t_r=15\text{min}$, $q=10^\circ\text{C}/\text{min}$. O T_{II} et \square T_{III}

b. Influence de la vitesse de montée en température sur les endothermes

Pour un TPU ayant subi le même traitement thermique (T_r et t_r) , nous avons fait varier la vitesse $+q$ de montée en température. Les thermogrammes obtenus après un recuit à 105°C sont représentés Figure II-20. A plus grande vitesse, les endothermes sont mieux distingués, cependant, quelle que soit la vitesse imposée, les phénomènes observés sont les mêmes.

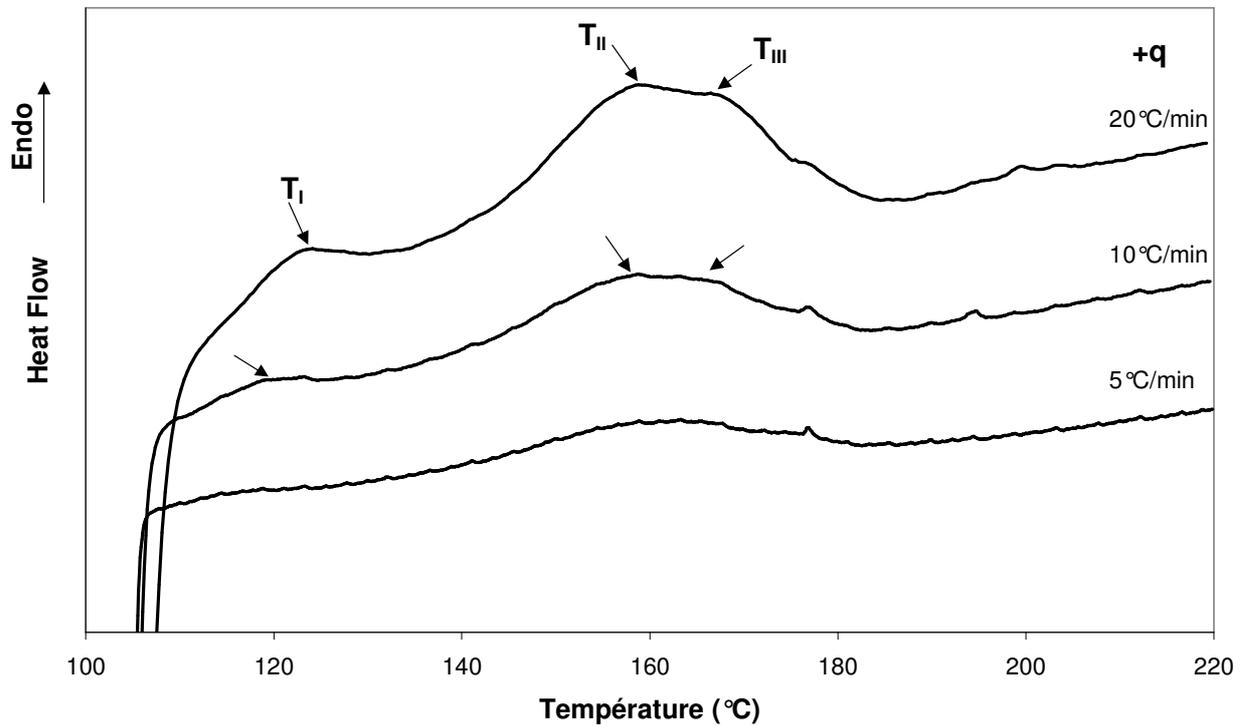


Figure II-20 : Thermogrammes DSC obtenus pour le TPU à différentes vitesses de rampe, après avoir subi un traitement thermique : $T^*=220^\circ\text{C}$, $t^*=3\text{min}$, $-q=50^\circ\text{C}/\text{min}$, $T_r = 105^\circ\text{C}$, $t_r=15\text{min}$, $q=5$, 10 ou $20^\circ\text{C}/\text{min}$, comme indiqué sur la figure.

L'absence de dépendance de la forme globale des signaux à la vitesse imposée nous indique que le pic de plus haute température n'est pas le résultat de la fusion-recristallisation du pic de plus basse température, mais doit être attribué à un autre phénomène. Dans le cas d'une fusion-recristallisation, le second pic n'aurait pas le temps de se former à $20^\circ\text{C}/\text{min}$, comme ceci a été observé pour certains TPUs⁵⁴.

c. Origine des endothermes observés

Au regard de la littérature, nous pouvons attribuer les endothermes observés de la façon suivante :

- $T_{II} = T_{MMT}$, c'est-à-dire la transition de micromélange des phases riches en segments rigides dans la matrice riche en segments souples.
- $T_{III} = T_f$, c'est-à-dire la fusion des cristaux de SR.

Sur la Figure II-21, nous rappelons les schémas représentant l'organisation du TPU selon la température à laquelle est placé l'échantillon, d'après les hypothèses de Koberstein et Russell⁵².

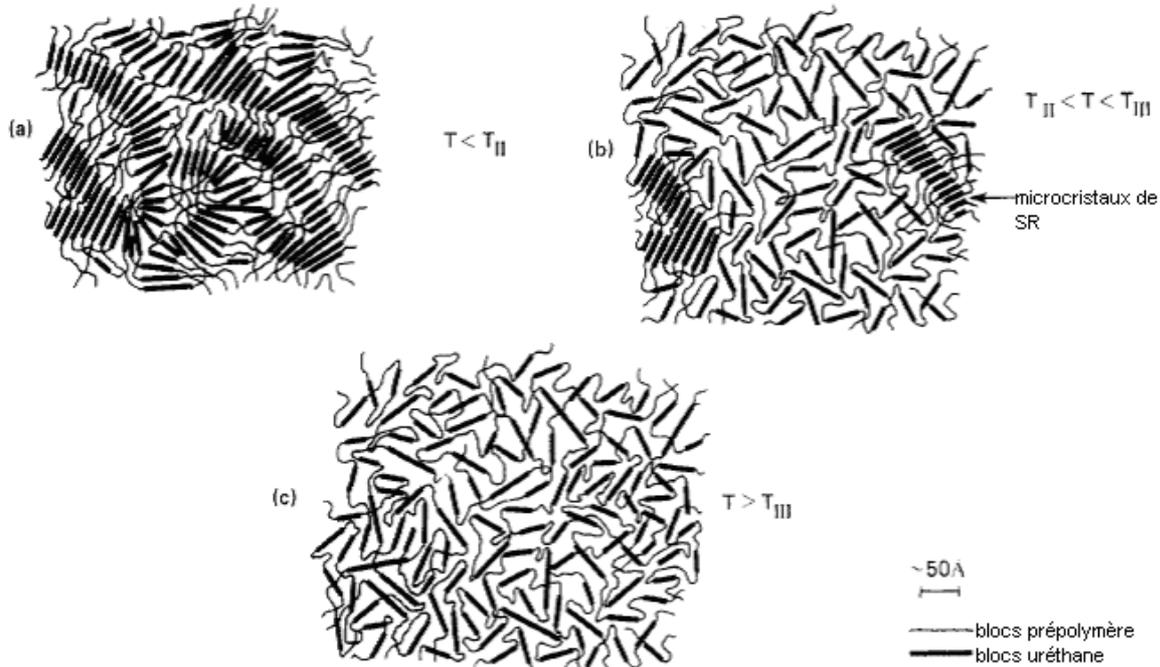


Figure II-21 : Modèle schématique des morphologies de polyuréthanes responsables des endothermes qui se produisent pendant des rampes en température en DSC : (a) en dessous de la température de transition de micromélange de phase ; (b) entre MMT et la température de fusion ; (c) au dessus de la température de fusion. Les domaines cristallins de SR sont signalés par une flèche. D'après réf.⁵²

Le premier constat que nous pouvons faire en comparant ces hypothèses avec la bibliographie est que les températures de ces endothermes sont basses. D'après Kolodziej *et al.*¹¹⁹, la cristallisation, dans un TPU de type MDI/BDO, peut se produire sous forme de sphérolites biréfringentes et bien ordonnées (type II, $T_f = 228^\circ\text{C}$) ou sous forme de sphérolites non biréfringentes (type I, $T_f = 213^\circ\text{C}$). Les études de Koberstein montrent des températures de fusion dans la même gamme de température.

Cependant, d'autres études montrent également des températures de fusion plus basses, comme Ryan⁶⁷ vers 170°C ou Nichetti et Grizutti¹¹³ vers 140°C (sous réserve qu'il s'agisse vraiment d'une fusion de microcristaux et non d'une transition de microséparation de phases.). De plus, et comme évoqué dans le paragraphe II.1.2, les segments rigides de l'Estane 58 888 sont courts, comportant entre 2 et 3 MDI. D'après Koberstein *et al.*⁵⁵, la longueur minimum pour permettre la microséparation de phases des SR est de 3 à 4 MDI par segments rigides. L'Estane 58 888 possède donc des longueurs de SR limites pour microséparer et très inférieures aux TPU étudiés généralement, dans le but de bien mettre en évidence les phénomènes. Nous pouvons supposer que ces SR de petites longueurs

vont former des microcristaux de plus bas point de fusion (voir Tableau 3, paragraphe I.2.2.c).

Pour Koberstein *et al.*⁵⁵, la longueur de SR de 3 à 4 MDI est également minimale pour la formation de cristaux type II, c'est à dire des conformations cristallines avec chaînes repliées. Les cristaux type I ont été reliés à une conformation avec chaînes étendues. Blackwell *et al.*¹²⁰ ont montré que les SR MDI/BDO cristallisent initialement dans des conformations repliées mais que des cristaux de type chaînes étendues se développent lors de recuit ou d'élongation. Cependant le sujet demeure controversé dans la littérature. Ainsi, pour Eisenbach *et al.*^{45, 121, 122}, les TPU à base de MDI/BDO cristallisent uniquement sous forme étendue. De plus, ils considèrent que la température de fusion de domaines riches en SR cristallisant sous forme de chaînes étendues est supérieure à T_f de domaines riches en SR cristallisant sous forme de chaînes repliées, contrairement aux indications de Koberstein *et al.* Une étude plus récente¹²³ s'intéresse plus précisément à ces deux conformations, grâce à des modélisations, mais n'aboutit pas à des conclusions précises quant à l'attribution des deux formes cristallines trouvées. Ainsi, en l'absence d'analyses par rayons X de la structure cristalline de nos échantillons, nous prendrons en compte ici l'existence possible de deux conformations cristallines différentes dans le TPU, sans pour autant faire des hypothèses sur sa nature, étendue ou repliée.

Il reste cependant incontesté par les études citées préalablement que le comportement cristallin de polyuréthanes MDI/BDO est très dépendant du mode de préparation et du traitement thermique de l'échantillon analysé.

Au vu de l'ensemble de ces éléments et de nos résultats expérimentaux, nous suggérons les schémas suivant pour la microséparation de phases et la cristallisation. Nous distinguerons deux régions selon la température de recuit T_r , au-dessus ou en dessous de 80 °C.

Le TPU est porté à l'état fondu, puis redescendu en température rapidement ($-q=50$ °C/min). Comme l'indiquent différents auteurs^{54, 68}, la vitesse maximale de microséparation de phases dans un TPU MDI/BDO se situe vers 80-100 °C. C'est pourquoi vers ce domaine de températures, nous constatons lors de la descente en température une transition exothermique vers ces températures. Cette transition correspond à la microséparation de phases, qui aboutit à la formation de microdomaines riches en segments rigides dans une matrice riche en segments souples. Une fois ces microdomaines formés, pour des températures de recuit inférieures ou voisines à la température de transition vitreuse du domaine riche en SR, soit environ 80 °C, la cristallisation des SR n'est plus possible, puisque le mouvement des SR est très limité.

Lorsque l'échantillon est remonté en température après recuit, nous pouvons observer la destruction de l'ordre établie lors de l'isotherme. Dans le cas d'échantillon ayant subi un recuit à T_r inférieure à 80 °C, la transition de micromélanges de phases a lieu à 150 °C. Nous supposons que lors de la remontée en température, une fois la T_g des SR dépassée, les SR

ont la possibilité de cristalliser à l'intérieur des domaines rigides⁶⁷, dans une conformation que nous nommerons de type A. Les microcristaux formés lors de la rampe en température fondent à une température de 163°C.

Lorsque le TPU est redescendu depuis l'état fondu à des températures de recuit T_r supérieures à 80°C, alors nous supposons que l'exotherme de recuit reflète à la fois la microséparation de phases et la cristallisation des SR, puisque T_r est supérieure à la température de transition vitreuse du domaine rigide. Ce processus simultané de microséparation de phases et cristallisation est d'autant plus ralenti que la température de recuit est élevée, du fait de l'affinité croissante entre les SR et les SS. Ce traitement de recuit permet une meilleure cristallisation des SR, dans une conformation que nous nommerons de type B.

Comme cela est expliqué par Koberstein (voir 1.2.2 b), l'augmentation de la cristallinité de l'échantillon s'accompagnera, lors d'une remontée en température, de l'augmentation de T_{MMT} et de T_f , ce que nous avons observé. Ainsi, T_{MMT} augmente dans notre cas de 150 à 160°C tandis que T_f atteint rapidement 167°C, lorsque T_r varie entre 100 et 130°C.

Enfin, il est possible que nous assistions dans l'Estane 58 888 à une transformation cristallographique lorsque le temps de recuit est augmenté. En effet, nous avons constaté une diminution de T_f pour des temps de recuit supérieurs à 15min, signifiant possiblement le passage d'une conformation cristalline type A à une conformation cristalline type B.

d. Influence de la température d'homogénéisation sur les endothermes observés

Nous avons vu précédemment que selon la température d'homogénéisation appliquée au TPU, le matériau se dégrade plus ou moins, ceci étant mis en évidence par une diminution des masses molaires moyennes de l'échantillon. Cette diminution de M_n et M_w aboutit à une chute de la viscosité, et nous avons remarqué que ceci a pour conséquence l'augmentation de la vitesse et de l'enthalpie de la transformation exothermique.

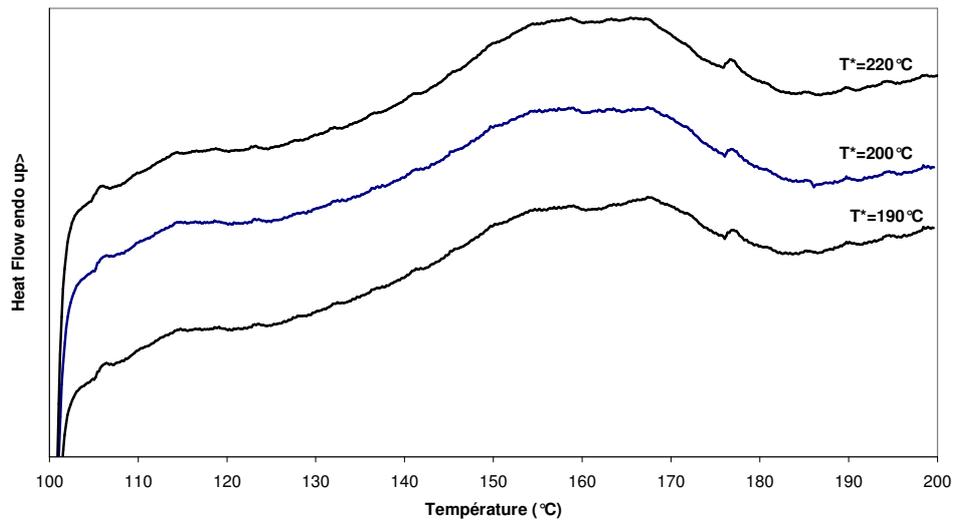


Figure II-22 : Thermogrammes de TPU après des traitements thermiques identiques, à l'exception de T^* , température d'homogénéisation, indiquée sur la figure. $T^*=[190-220\text{ °C}]$, $t^*=3\text{min}$, $-q=50\text{ °C/min}$, $T_r=100\text{ °C}$, $t_r=15\text{min}$, $q=10\text{ °C/min}$.

Lors des rampes en température depuis une même température de recuit, mais pour des échantillons ayant été portés à T^* différents, les pics endothermiques et l'enthalpie de ces transformations restent inchangés quelle que soit la température d'homogénéisation à laquelle le TPU a été porté. Ainsi, les phénomènes exothermiques et endothermiques sont similaires pour différents T^* entre 190 et 220°C, malgré la chute des masses molaires plus ou moins importante du matériau. Cette conclusion n'est valable que dans le domaine de M_n et M_w étudié, car on peut imaginer qu'une baisse plus forte connaît des répercussions notables.

II.3.2 Etude rhéologique.

a. Conséquences rhéologiques du micromélange de phases et de la fusion

Nous avons observé, grâce à l'étude calorimétrique, que l'Estane 58 888 avait la possibilité de se microstructurer après avoir été porté à haute température et nous avons constaté la destruction de la microséparation de phase et la fusion des microcristaux vers 150-170°C. Ces phénomènes peuvent être corrélés avec le comportement thermomécanique du TPU.

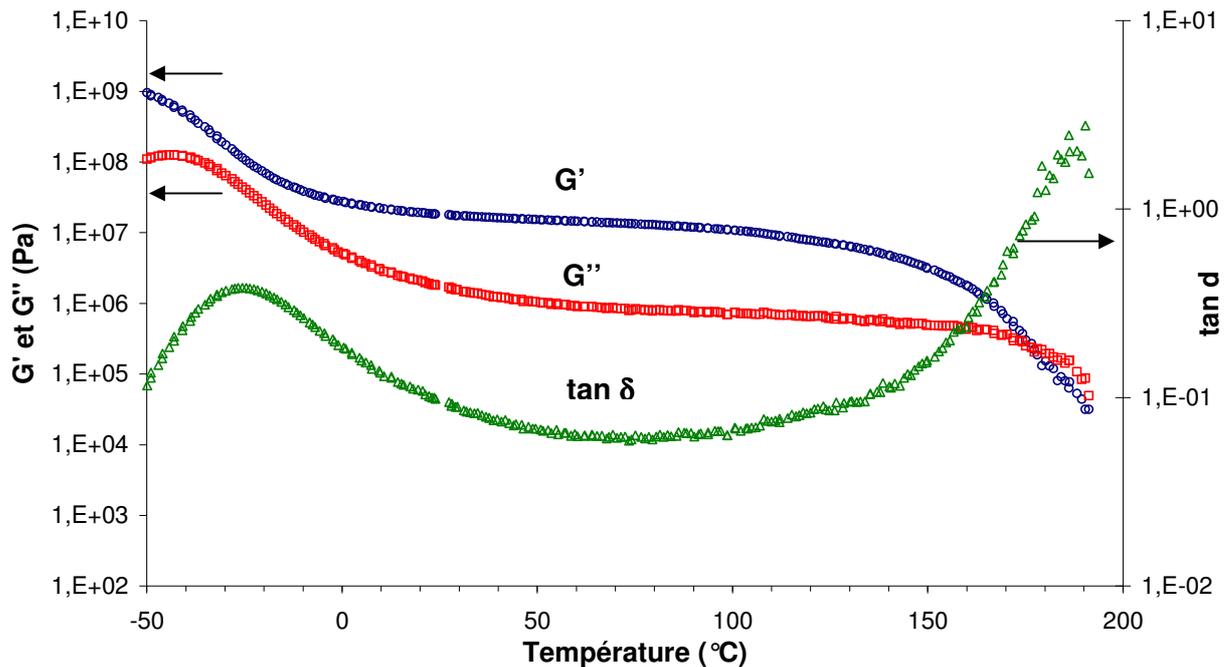


Figure II-23 : Evolution de G' (O), G'' (□) et $\tan \delta$ (Δ) en fonction de la température. Le TPU a été mis sous presse à 200°C, refroidi à l'air ambiant puis a subi un recuit à 80°C. $\omega=6,28$ rad/s, $\epsilon=0,45$, $+q=0,5$ °C/min. L'échantillon est placé entre des mors de torsion

Ainsi, et comme la Figure II-23 le montre, nous pouvons observer une première chute de G' entre -60 et -10 °C, correspondant à la transition vitreuse du microdomaine riche en SS. Cette transition est mise en évidence par un pic de $\tan \delta$ à -24 °C, correspondant à T_α . L'écart entre cette température T_α et la température de transition vitreuse T_g mesurée en DSC est habituel, car T_α dépend non seulement de la vitesse de montée en température et également de la fréquence de sollicitation¹²⁴.

Sur l'intervalle de température 0-130°C, les valeurs de module G' sont stables, c'est le plateau caoutchoutique. Vers 140-150°C s'amorce la chute de G' . Or, l'étude calorimétrique nous a indiqué que la structuration du TPU est détruite vers 150°C, du fait du micromélange de phases puis de la fusion des SR. Ces phénomènes se manifestent mécaniquement par la chute de G' lorsque l'organisation microstructurale est détruite. Cette corrélation a été maintes fois observée dans la littérature, nous citerons par exemple Ryan et al.⁴⁶ (voir Figure I-8, paragraphe I.2.2.b.). Nous pouvons noter que le module de perte G'' commence à chuter plus tardivement, vers 160°C et ne semble pas affecté par les transitions vers 140-150°C.

b. Destruction du gel physique.

Une corrélation assez étroite est également trouvée entre l'intervalle de température des transitions endothermiques (150-163°C pour un TPU recuit à $T_r=80$ °C) et l'intervalle de température pendant lequel nous observons une convergence de $\tan \delta$ pour un TPU ayant

subi un traitement thermique similaire (seules les vitesses de montée et descente en température différent). Ceci est montré par la Figure II-24 :

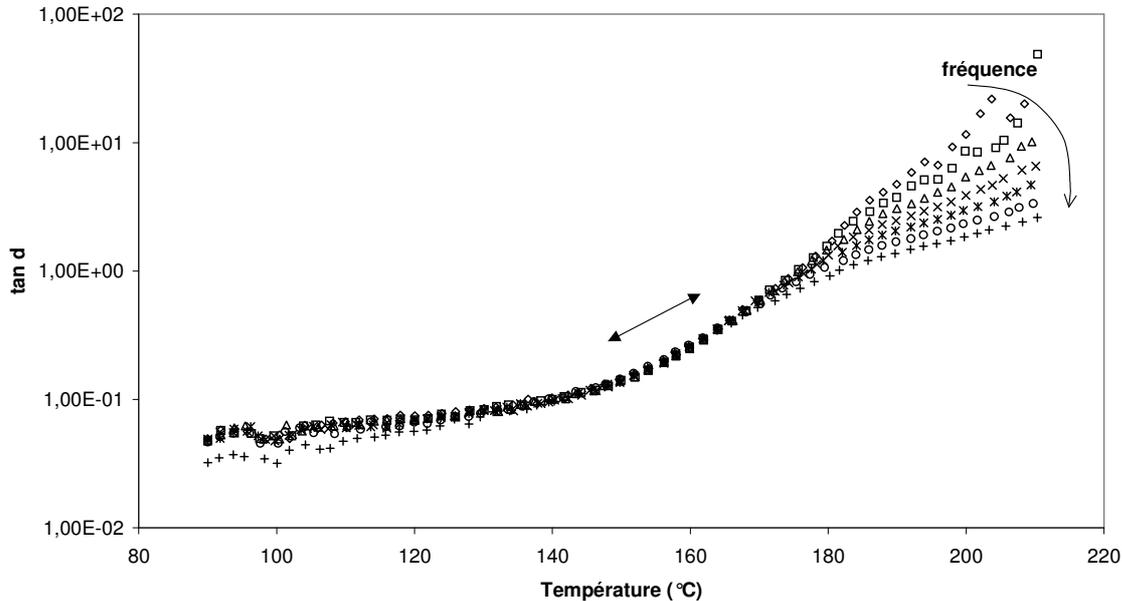


Figure II-24 : Evolution de $\tan \delta$ en fonction de la température. $T^* = 220^\circ\text{C}$, $t^*=3\text{min}$, $q=0,50^\circ\text{C}/\text{min}$, $T_r=80^\circ\text{C}$, $t_r= 15\text{min}$, $q=0,5^\circ\text{C}/\text{min}$. La sollicitation se fait dans des mors plan-plan (25mm), pour une déformation $\varepsilon=0,45$, en multifréquence $\omega=[1-100 \text{ rad/s}]$

De 80 à 140°C, les valeurs de $\tan \delta$ sont proches quelle que soit la fréquence de sollicitation. Elles deviennent égales sur l'intervalle 152-164°C, puis divergent pour des températures supérieures à 164°C.

Nous avons constaté, dans le paragraphe II.2.2.c, grâce à l'étude de l'évolution des modules en fonction de la fréquence de sollicitation, et pour différents temps de recuit, la formation d'un gel physique. En effet, les microdomaines de SR cristallisés peuvent agir comme des nœuds de réticulation physique, limitant le mouvement des chaînes et de ce fait, le TPU répond de façon élastique aux sollicitations.

Même si le critère habituel de croisement de $\tan \delta$ n'est pas tout à fait applicable ici, nous pouvons considérer que la convergence, suivie de la divergence de l'angle de perte est un bon indicateur de la destruction du gel physique. Ceci d'autant plus que l'intervalle de température pendant lequel est observé cette convergence correspond exactement à l'intervalle de température où se produit le micromélange de phases et la fusion des SR.

Ainsi, les transitions endothermiques T_{MMT} et T_f sont à l'origine de la destruction du gel physique dans le TPU, mis en évidence par une convergence de l'angle de perte entre 152 et 164°C.

II.4 Conclusion

L'étude de la microstructure du TPU 58 888 par analyse calorimétrique et rhéologique nous a permis de mettre en évidence quelques caractéristiques du matériau utilisé. Dans un premier temps, nous avons observé les effets de T^* , température d'homogénéisation, à laquelle il est nécessaire de porter le TPU pour effacer son histoire thermique. Nous avons constaté que la dégradation du TPU induite par ce séjour à haute température est augmentée au fur et à mesure que T^* croît. Ceci a pour conséquence la diminution de la viscosité du matériau et donc l'augmentation de la vitesse et de l'enthalpie de la transformation qui est mise en évidence par un exotherme en DSC. Cependant, pour $T^*=[190-220^\circ\text{C}]$, les phénomènes exothermiques et endothermiques observés sont similaires.

Nous avons pu noter également l'importance de la réaction de dégradation sur l'écoulement du TPU. En effet, la chute de viscosité mesurée en mono-vis est fortement liée à la chute de M_w du TPU. Quantitativement, cette chute de M_w est similaire pour le TPU en statique ou en dynamique

Les phénomènes exothermiques observés en calorimétrie et rhéologie sont attribués à l'organisation du matériau par un processus simultané de microséparation de phases entre des microdomaines riches en segments rigides et des microdomaines riches en segments souples et de cristallisation des segments rigides. La destruction de cette structuration est mise en évidence lors de rampes en température suivant le recuit, par des pics endothermiques à la température de micromélange de phases, T_{MMT} et à la température de fusion des segments rigides, T_f .

Selon la température de recuit, T_r , imposée au TPU depuis l'état fondu, les phénomènes observés ne sont pas identiques. Nous avons pu observer une nette différence si la température de recuit est inférieure ou supérieure à 80°C . Pour des basses températures de recuit, une partie de la transformation se produit lors de la descente en température depuis l'état fondu, et les températures de pic des endothermes observés lors de la remontée en température après le recuit depuis T_r sont respectivement 150°C et 163°C pour T_{MMT} et T_f . Si $T_r > 80^\circ\text{C}$, alors la transformation se produit principalement pendant l'isotherme de recuit et lors de la remontée en température, les destructurations se produisent à $T_{\text{MMT}}=[154-169^\circ\text{C}]$, $T_f=[166-168^\circ\text{C}]$. Dans ce cas, le taux de cristallinité obtenu lors des recuits est vraisemblablement supérieur puisque la température de recuit, T_r est supérieure à la température de transition vitreuse des microdomaines riches en segments rigides, d'où cette augmentation de T_{MMT} et de T_f lorsque le matériau ainsi structuré est réchauffé.

Lors de cette étude, nous avons observé les effets de la microséparation de phases/cristallisation sur les propriétés mécaniques du TPU. Si un même cycle thermique est appliqué en rhéologie et en calorimétrie, il est possible de corrélérer l'organisation du matériau, mise en évidence par un exotherme en DSC, avec une remontée de G' , module

d'élasticité lors des isothermes à différents T_r . Nous avons pu mettre en évidence que cette structuration s'accompagnait également de la formation d'un gel physique. Ainsi la formation de microdomaines riches en segments rigides cristallisés renforce le caractère élastomère du TPU et permet un gain de module au plateau caoutchoutique.

Enfin, nous avons constaté l'importance de la présence du gel physique sur les propriétés du matériau à haute température. Lors de rampes en $T^\circ\text{C}$, il est possible de corréler le pic endothermique lié au micromélange de phases en DSC avec la chute de G' en RDA. Ainsi la destruction du gel physique du fait de l'homogénéisation du matériau aboutit à l'écoulement du matériau.

CHAPITRE III :

CHIMIE DE LA MODIFICATION

Outre la dissociation de l'uréthane et la formation d'allophanates et d'isocyanurates, d'autres réactions peuvent se produire que nous prendrons en compte lors de nos analyses couplées RMN/Maldi-Tof. Il faudra également distinguer l'état du milieu réactionnel à haute température et lors de l'analyse. En effet, les mesures ne sont pas faites in-situ, mais les échantillons sont trempés pour des analyses à température ambiante. Ainsi, il faudra prendre en compte les éventuelles réactions se produisant lors de la redescende en température. Enfin, un soin particulier sera apporté à la mise au point des conditions d'analyse, rendues délicates du fait de la grande réactivité des isocyanates.

III.1 Partie expérimentale

III.1.1 Techniques analytiques

a. Résonance Magnétique nucléaire

Les analyses de spectroscopie RMN ont été réalisées avec un spectromètre Bruker DRX 400, opérant à 400 MHz pour le proton ^1H et à 100,6 MHz pour le carbone ^{13}C . Les spectres ont été obtenus avec une sonde QNP de 5mm à 298K. Le diméthylsulfoxyde deutéré, DMSO- d_6 ainsi que le chloroforme deutéré, CDCl_3 ont été utilisés comme solvants. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm en référence au tétraméthylsilane interne.

b. Chromatographie d'exclusion stérique

La chromatographie d'exclusion de taille (SEC : Size Exclusion Chromatography) a été utilisée pour suivre l'évolution des produits de réaction. Un appareil de type Waters muni d'une pompe 6 000 A, d'un injecteur U6k et d'un réfractomètre a été employé. Les 2 colonnes sont de type Waters (Styragel HR 5E). L'éluant est le tétrahydrofurane, THF, à un débit de 1ml/min à 20°C. La calibration des colonnes est faite en référence à des étalons polystyrène.

c. Spectrométrie de masse MALDI-TOF

Les spectres ont été obtenus grâce à un appareil MALDI-TOF Voyager-DE STR (Applied Biosystems). Les échantillons sont dissous dans du THF ou du DMSO et mélangés avec du Dithranol comme matrice et de l'iodure de sodium (NaI) comme agent cationique (10/1/1, v/v/v). 1 μL de cette solution est déposé sur la cible et évaporé à sec. La détection est assurée par un détecteur à galettes de microcanaux. Le mode réflectron a été utilisé.

Le principe de l'analyse est le suivant : le polymère est dispersé dans une matrice susceptible d'être volatilisée. Lors de l'analyse, il y a désorption des polymères qui sont alors ionisés pour les rendre sensibles à l'action du champ électrique. Il y a alors séparation des polymères en fonction de leur masse molaire obtenue au travers du temps de vol qui leur est nécessaire pour aller de la cible au détecteur.

III.1.2 Matériaux utilisés

a. Le MDI

Le 4,4'-méthylènebis(phényl isocyanate), MDI, est un diisocyanate aromatique (voir Figure III-2). Il est fourni par Huntsman (Suprasec 1100) et contient environ 98% de 4,4'-méthylènebis(phényl isocyanate) et environ 2% de 2,4'-méthylènebis(phényl isocyanate). Sa température de fusion est $T_f=38\text{ }^\circ\text{C}$ et sa masse molaire est $M=250\text{g/mol}$. A $200\text{ }^\circ\text{C}$, la pression de vapeur saturante du 4,4'-MDI atteint 700 Pa^{125} . La vaporisation du diisocyanate n'est donc pas susceptible de se produire aux températures étudiées, à pression atmosphérique.

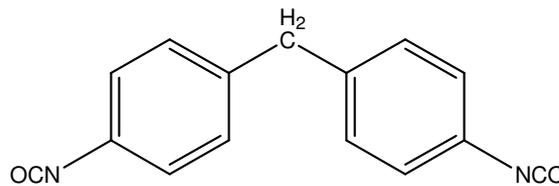


Figure III-2 : Formule chimique du MDI

Les fonctions isocyanate étant très réactives, le MDI peut réagir avec lui-même pour former des dimères ou urétidions (voir Figure III-3).

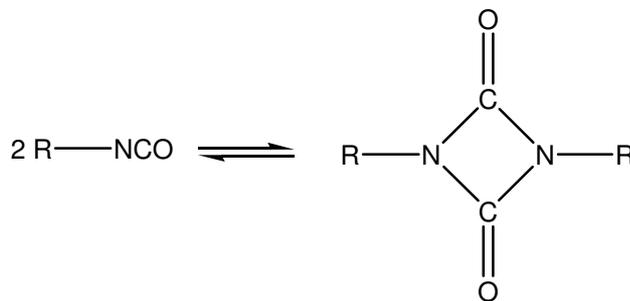


Figure III-3 : Formation de dimères par réaction entre deux fonctions isocyanate

La réaction de formation du dimère est réversible et ce composé pourra se décomposer à plus ou moins haute température selon l'isocyanate à la base de sa formation¹²⁶. Cependant, si de telles espèces sont formées dans le réactif MDI, la masse équivalente en fonction isocyanate diminue, ce qui pose un problème pour les stœchiométries de réaction. Il est donc nécessaire de prendre garde au mode de conservation du MDI.

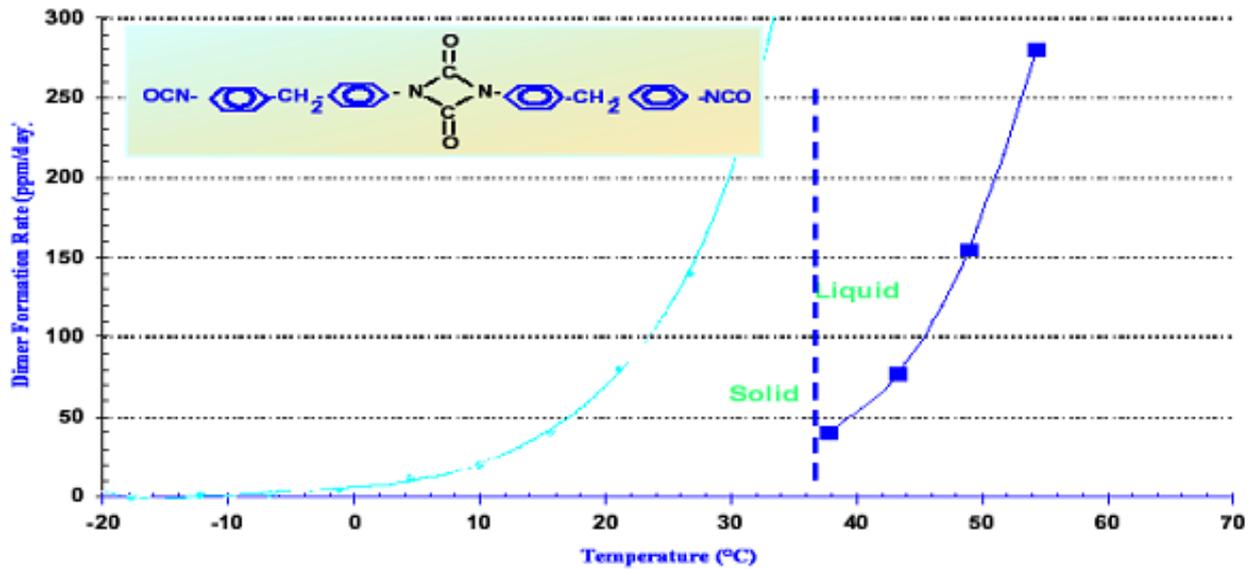


Figure III-4 : Taux de formation de dimères en fonction de la température. Courbe fournie par le fournisseur Hunstman.

Ainsi, et comme le montre la Figure III-4, la vitesse de formation de dimères est fortement accélérée si la température de conservation est augmentée. Le passage de l'état solide à l'état liquide implique également la formation d'un nombre important de dimères.

Pour éviter cette réaction, le MDI sera conservé à -4°C , et décongelé pour son utilisation au maximum deux fois.

b. Le trimère d'IPDI

Le trimère du diisocyanate d'isophorone est un triisocyanate aliphatique disponible sous forme de granulés à la température ambiante. Il est fourni par Degussa (Vestanat T 1890/100). Ce produit est obtenu par addition de l'isophorone diisocyanate (IPDI) comme le montre la Figure III-5.

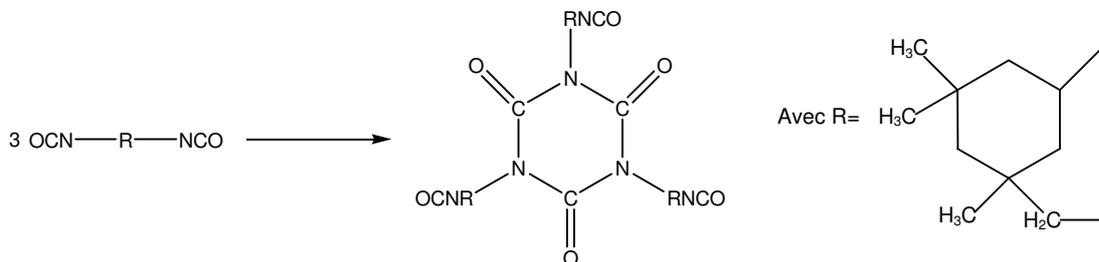


Figure III-5 : formation du trimère d'IPDI par condensation de l'isophorone diisocyanate

Il s'agit d'un produit amorphe, avec une température de transition vitreuse $T_g=70^{\circ}\text{C}$. La masse équivalente en fonction isocyanate est de 243g/eq. Sa fonctionnalité est supérieure à

3, puisque le produit est formé non seulement par des trimères mais également des pentamères, heptamères et des oligomères de plus haute masse molaire. Ce point sera détaillé dans le paragraphe III.3.2.a.

c. Synthèse d'une molécule modèle, OMO

Pour simplifier l'étude de la réactivité de l'uréthane avec des polyisocyanates à haute température, un composé modèle a été utilisé. Ceci permet d'éviter le comportement complexe des macromolécules et de faciliter la caractérisation des produits de réaction. Lu *et al.*¹²⁷ ont étudié récemment les réactions entre des uréthanes et différents composés monofonctionnels à haute température. Les groupes fonctionnels étudiés lors de ce travail sont des amines secondaires et primaires, un hydroxyle, un acide, une anhydride et un époxyde, mais pas d'isocyanate.

Nous avons choisi de synthétiser la même molécule modèle, appelée OMO. Il s'agit du dioctyl 4,4'-méthylène bis(phényl carbamate), provenant de la réaction entre du MDI et du *n*-octanol (voir Figure III-6)

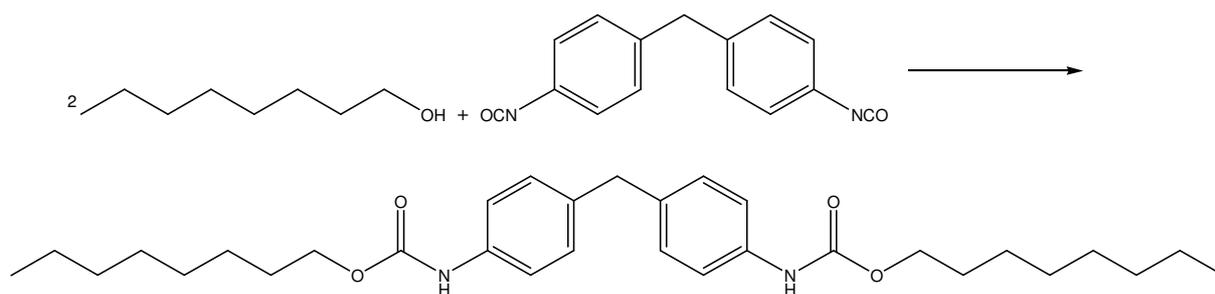


Figure III-6 : Formation du diuréthane modèle OMO par réaction entre deux molécules d'octanol et une molécule de MDI.

L'octanol est fourni par Riedel-deHaën. Le MDI est fourni par Hunstman (voir paragraphe III.1.2.a). Afin d'éviter toute contamination par l'eau présente dans l'air, l'octanol est prélevé à l'aide d'une seringue et introduit dans un réacteur. Le MDI est ajouté en défaut, tel que le ratio des fonctions alcool apportées par l'octanol et des fonctions isocyanate apportées par le MDI soit le suivant : $[OH]/[NCO]=20$. La réaction a lieu sous argon, à 55°C, pendant 12h, sous agitation mécanique.

A la fin de la réaction, un liquide blanc homogène est obtenu. Il est filtré sous vide une première fois, afin d'éliminer l'octanol en excès. Le solide blanc obtenu après cette étape est transféré dans un bécher et rincé plusieurs fois avec du méthanol, afin de supprimer toute trace d'alcool ou d'urées résiduelles. Le produit est alors séché une nuit sous vide.

Dans un deuxième temps, le solide est recristallisé dans de l'éthanol, puis de nouveau filtré et séché. Le composé obtenu est pur. Sa masse molaire est $M=510\text{g/mol}$. Il est caractérisé par SEC avec un jeu de colonnes petites masses, DSC, RMN ^1H et ^{13}C et MALDI-TOF..

La fusion du matériau est observée par DSC (voir Figure III-7) et indique pour les différentes synthèses

- $T_f(\text{onset})=117,5\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ et $T_f(\text{pic})=120\pm 1,5\text{ }^\circ\text{C}$.

Pour comparaison, Lu *et al.*¹²⁷ obtenait un composé avec une température de fusion entre 117 et 119°C.

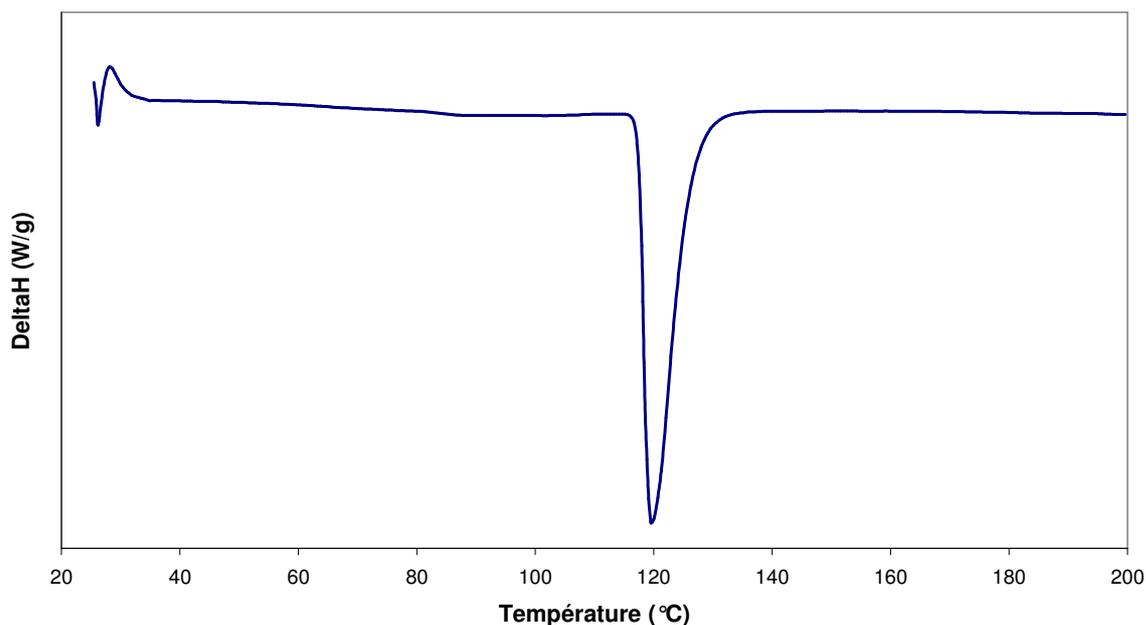


Figure III-7 : Thermogramme DSC obtenu pour le diuréthane modèle OMO.

La Figure III-8 représente le spectre RMN ^1H du composé obtenu en solution dans le DMSO- d_6 . Préalablement, la pureté des réactifs, MDI et octanol, avait été vérifiée par RMN.

Les pics caractéristiques sont conformes à l'espèce attendue (voir Figure III-6) et au composé obtenu par Lu *et al.*¹²⁷

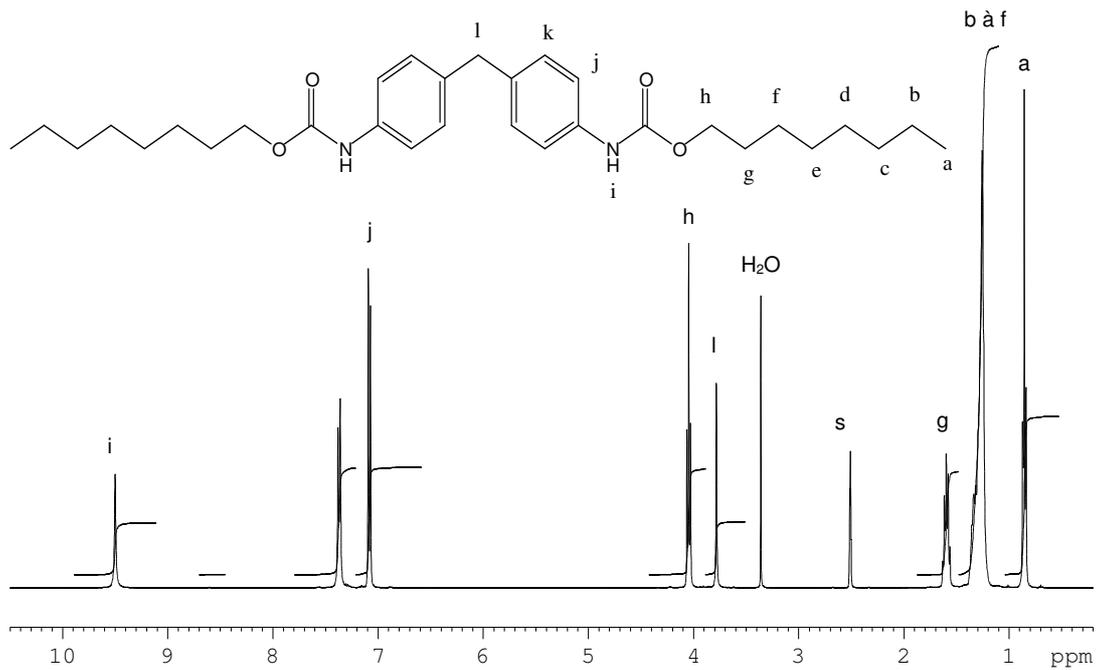


Figure III-8 : Spectre ^1H RMN du diuréthane modèle OMO. (s : résidu protoné du solvant)

III.1.3 Modification du diuréthane modèle

a. Mélange en réacteur

Le diuréthane OMO est mélangé avec du MDI ou du TIPDI dans un réacteur à des températures entre 160 et 210°C. La réaction a lieu sous argon et pour différents ratios isocyanate/uréthane, i/u. A différents temps de réaction, des échantillons sont prélevés et trempés dans un bain de glace, afin de stopper la réaction.

b. Neutralisation des produits obtenus

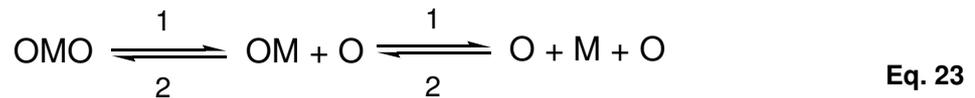
Une partie des prélèvements est ensuite dissous dans une solution de THF avec 0,5% en masse d'amine secondaire (di-*n*-butylamine ou diéthylamine). Les amines secondaires doivent réagir et neutraliser les isocyanates résiduels en formant des urées. Les échantillons neutralisés ou non sont ensuite analysés par SEC, RMN et MALDI-TOF.

III.2 Mise au point des conditions d'analyse

III.2.1 Dissociation de l'uréthane

a. Stabilité de l'uréthane

La réversibilité de la liaison uréthane à haute température a été évoquée précédemment (voir étude bibliographique et étude de la microstructure du TPU)



Ainsi, à haute température, le diuréthane OMO est susceptible de se dissocier en un monouréthane, OM plus une molécule d'alcool, voire en deux molécules d'alcools et une molécule de MDI, comme indiqué ci-avant (voir Eq. 23).

L'OMO seul est porté en température à 180°C, pendant une heure, sous argon et à pression atmosphérique. Après retour à la température ambiante, il est de nouveau analysé par SEC et le chromatogramme ne montre pas de différence, avant et après le séjour à haute température.

Cependant, après une expérience similaire à 210°C, le chromatogramme (voir Figure III-9) indique une chute de la concentration d'OMO ainsi que l'apparition de très petits pics de plus grande masse molaire. De plus, de l'octanol est identifié sur les parois du réacteur après la réaction.

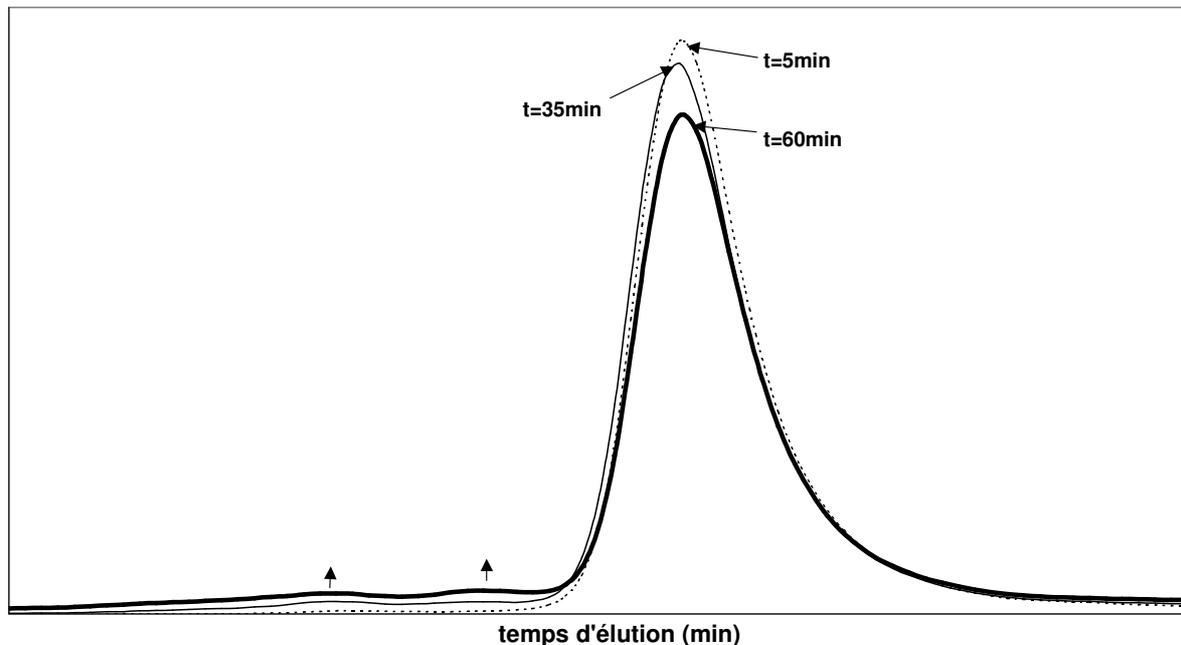


Figure III-9 : Chromatogrammes SEC de prélèvements à différents temps de l'OMO porté à 210°C

b. Mécanismes

Ainsi, et comme cela est représenté schématiquement sur la Figure III-10, de l'octanol est vaporisé à 210°C ($T_{\text{ébullition}}=196^{\circ}\text{C}$ à pression atmosphérique, d'après le fournisseur). La stœchiométrie entre les fonctions isocyanate et alcool dans le milieu n'est donc plus respectée. Lors du refroidissement du prélèvement, non seulement les liaisons uréthane vont se reformer, mais du fait de l'excès d'isocyanates, il y aura probablement formation d'autres liaisons (allophanate). La quantité finale d'OMO reformée est donc inférieure à la quantité initialement introduite.

Par contre, à 180°C, même si toutes les molécules d'OMO sont dissociées, les fonctions alcool et isocyanate restent dans le même rapport stœchiométrique. Pendant le refroidissement, la réaction $\text{NCO} + \text{OH}$ est favorisée et l'OMO est reformé entièrement. Si la molécule modèle étudiée avait été de degré de polymérisation supérieur, alors lors de la reformation, des molécules avec une redistribution de différents degrés de polymérisation auraient pu être obtenues, comme cela est le cas dans les études citées dans le chapitre I. (paragraphe 1.2.2.e) de Yang *et al.*⁷⁸ et Camberlin et Pascault⁸². Ici, le seul enchaînement possible est celui de départ, c'est pourquoi aucune différence n'est observée sur le chromatogramme SEC. Ces deux comportements sont schématisés dans la Figure III-10.

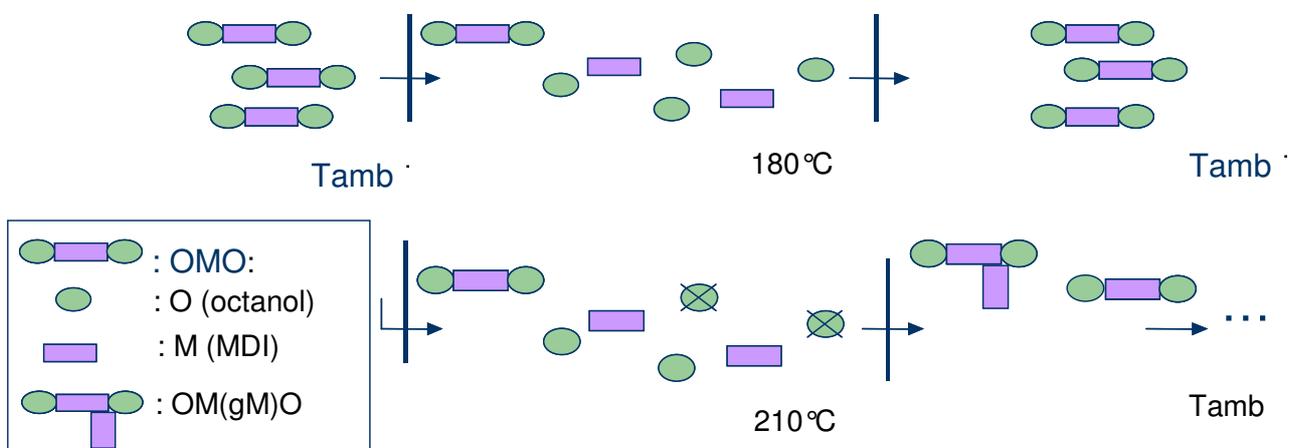


Figure III-10 : Schéma simplifié représentant l'état des diuréthanes à différentes températures.

De plus, après avoir fait séjourné la molécule modèle OMO à 200°C pendant 60 minutes, Lu *et al.*¹²⁷ ont montré que la disparition des fonctions uréthane est seulement de 1%. Lors de notre étude, la température de réaction ne dépassera pas 200°C, aussi l'évaporation de l'octanol est très limitée (pas de trace en fin de réaction) et l'analyse des produits de réaction ne sera donc pas parasitée par des espèces formées par l'OMO seul, comme c'est le cas à 210°C. Il ne faudra cependant pas négliger le phénomène de dissociation, qui se produit dès que la température du milieu excède 170°C, comme cela est montré dans la littérature. Ce phénomène devra donc être pris en compte à chacune de nos expériences.

III.2.2 Méthode pour l'analyse des produits de réaction

a. Réactions en milieu solvant

Lorsqu'un excès de fonctions isocyanate est mis à réagir avec des fonctions alcool, les études^{6, 13-15, 23} ont montré que les réactions secondaires étaient favorisées en milieu solvant. Aussi, le choix du solvant pour l'analyse RMN d'échantillons contenant des isocyanates résiduels est-il important.

En calculant les constantes de vitesse pour les réactions primaires et secondaires, les résultats d'Anzuino *et al.*⁶ vérifient l'hypothèse de la formation d'allophanates, dans le diméthylacetamide (DMAc), sans catalyseur et à des températures entre 10 et 30°C. Il a également été montré que le ratio allophanate/uréthane augmente lorsque le ratio [NCO]/[OH] ainsi que la température sont augmentés.

En outre, l'isocyanate seul n'est pas stable dans le DMAc. Ainsi Matsui *et al.*¹³ a montré que la trimérisation des fonctions isocyanate, connue pour être favorisée par des catalyseurs acides ou métalliques, pouvait se produire à 40°C dans le solvant, en l'absence de tout catalyseur. Cela suppose que le DMAc, un solvant légèrement basique, peut encourager la réaction de cyclisation, en étant lui-même un catalyseur.

b. Analyses d'échantillons non neutralisés

Dans un premier temps de l'étude, les analyses RMN de solutions contenant un excès de fonctions NOC sont effectuées sur des échantillons non neutralisés, avec du DMSO-d₆ comme solvant d'analyse. Ces échantillons proviennent de prélèvements effectués à différents temps lors d'une réaction entre la molécule modèle, OMO et le MDI. Les fonctions isocyanate du MDI et uréthane de l'OMO sont en stœchiométrie ($i/u=1$) et la température de réaction est ici de 192°C.

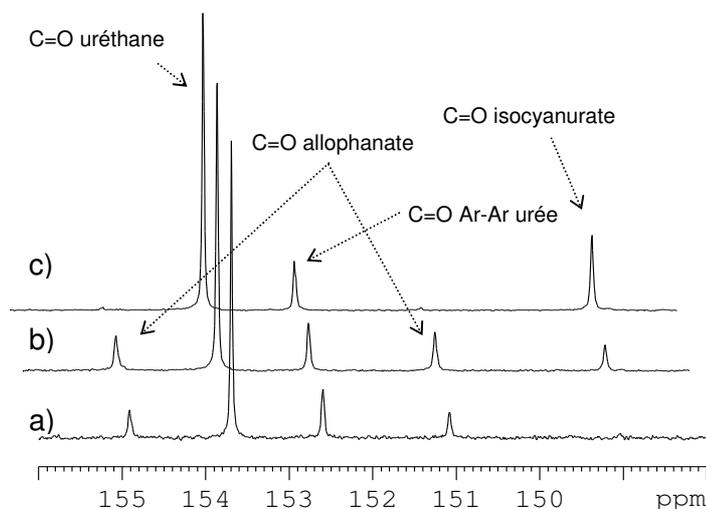


Figure III-11 : Zoom de la région des carbonyles dans un spectre RMN ¹³C (DMSO-d₆) d'un échantillon non neutralisé, prélevé lors d'une réaction entre OMO et MDI, $i/u=1$, 192°C, $t=60$ min. a) temps d'acquisition = 28min, b) temps d'acquisition = 3h47min, c) après 5 jours.

Dans la région des carbonyles du spectre ^{13}C RMN d'un échantillon non neutralisé (voir Figure III-11b), il est possible d'identifier des fonctions isocyanurate, par un pic de résonance à 149,03 ppm. D'après la littérature^{24, 128} et les analyses préalables sur les réactifs, les quatre autres pics sont attribués aux groupes C=O de l'uréthane, de l'allophanate et d'une urée aryl-aryl. Les déplacements chimiques des carbonyles de ces fonctions sont résumés dans le Tableau 12.

Fonctions	Déplacements chimiques des C=O (ppm)
Isocyanurate	149,03
Allophanate	151,06 et 154,88
Urée aryl-aryl	152,57
Uréthane	153,67

Tableau 12 : Déplacements chimiques des signaux des carbonyles C=O des différentes fonctions identifiées sur un spectre RMN ^{13}C , DMSO-d₆. Echantillon OMO+ MDI, i/u=1, 192°C, t=60min.

c. Evolution des produits de réaction en milieu solvant

Le premier réflexe serait de considérer ces fonctions identifiées par RMN comme les produits de la réaction entre la molécule diuréthane OMO et le diisocyanate MDI. Cependant, une étude plus détaillée montre que les échantillons évoluent très rapidement (en moins d'une heure) dans le DMSO-d₆, à température ambiante, et sans catalyseur. Ces réactions en solvant aboutissent à la disparition des fonctions allophanate et à l'apparition de fonctions isocyanurate, comme le montrent les spectres à différents temps d'acquisition, c'est-à-dire pour des échantillons ayant séjourné plus ou moins longtemps dans le solvant. (voir Figure III-11). On remarque l'absence de fonctions isocyanurate dans l'échantillon n'ayant pas évolué (temps de séjour court en solvant).

Afin d'affiner notre constat, des analyses ont été effectuées sur un mélange OMO + MDI n'ayant pas réagi. Nous avons comparé les spectres ^1H RMN réalisés avant et après une acquisition ^{13}C RMN. De cette façon, nous avons pu mettre en évidence la formation d'allophanates par réaction des uréthanes avec les isocyanates, dans le DMSO-d₆, à 25°C. En effet, les pics caractéristiques des fonctions allophanate sont absents dans le spectre ^1H RMN réalisé avant l'acquisition du spectre ^{13}C , mais apparaissent dans le spectre proton réalisé après. Ainsi, le temps requis par l'acquisition RMN ^{13}C (plusieurs heures) est suffisant pour que se forment des allophanates. De plus, le spectre RMN ^{13}C indique également la présence de groupes isocyanurate. Cette espèce identifiable uniquement sur le spectre carbone est présente pour le mélange OMO + MDI, mais absente dans les spectres des

réactifs analysés séparément. La formation d'isocyanurates se fait donc ici par le biais des fonctions allophanate mais pas par addition du MDI.

Au vu de ces éléments, nous pouvons conclure que des réactions se produisent dans le DMSO-d6 lors de l'analyse du mélange diuréthane OMO et diisocyanate MDI, qu'ils aient ou non réagis entre eux préalablement. Ces réactions aboutissent à la formation de fonctions allophanate, qui semblent être des produits intermédiaires à la formation d'isocyanurate, comme cela a pu être déjà observé par Schwetlick et Noack²³ dans l'acétonitrile à 50 °C, pour des hauts ratios [NCO]/[OH].

Le caractère polaire du solvant peut être responsable des réactions secondaires relativement rapides qui se produisent, comme l'évoquent Anzuino *et al.*⁶ et Matsui *et al.*¹³. Il est nécessaire de souligner l'incompatibilité entre le temps requis pour l'acquisition des spectres ¹³C RMN et l'évolution rapide des produits de réaction non neutralisés dans le DMSO-d6. Contrairement à ce qui est indiqué dans la littérature¹²⁹, cette méthode d'analyse est inappropriée pour des produits aussi réactifs que les isocyanates, en particulier dans le cas de mélanges.

d. Méthode adoptée

Afin de nous assurer complètement de la non évolution des produits de réaction lors de l'analyse, nous avons choisi de travailler avec des échantillons neutralisés. De plus, nous avons préféré l'usage de CDCl₃. Ce solvant est moins polaire, et nous avons vérifié que les produits, même non-neutralisés, n'évoluaient pas au cours de l'analyse dans le CDCl₃. Malheureusement, avec ce solvant, les signaux des protons NH sont peu exploitables, car leurs déplacements chimiques sont très proches de ceux des protons aromatiques.

La méthode utilisée est donc la suivante :

- Analyses RMN ¹H dans le DMSO-d6 sur des échantillons neutralisés. Du fait de la neutralisation et du court temps d'acquisition nécessaire, nous sommes assurés de la non évolution des produits.
- Analyses RMN ¹³C dans le CDCl₃ sur des échantillons neutralisés. Du fait de la neutralisation et du caractère inerte du solvant, le produit ne peut évoluer, même pour un long temps d'acquisition.

Enfin, lors de la mise au point de la méthode, nous avons procédé à l'analyse comparative des spectres d'échantillons neutralisés ou non, obtenus dans les conditions citées précédemment. Nous avons ainsi vérifié que la neutralisation par des amines secondaires ne dégrade pas les produits de réaction.

III.3 Caractérisation des produits de réaction entre des polyisocyanates et un diuréthane modèle

III.3.1 Réaction entre le diuréthane OMO et un diisocyanate aromatique, le MDI

a. Analyse par chromatographie d'exclusion stérique

Comme cela a été détaillé dans le paragraphe III.1.3, les réactions entre OMO et MDI ont été faites à des températures entre 170 et 200 °C, sous argon. Les échantillons sont prélevés, aussitôt introduits dans une fiole fermée et trempés dans un bac de glace puis une partie des prélèvements est dissous dans des solutions de THF contenant des amines secondaires. Pour l'analyse par SEC de la réaction OMO + MDI, la diéthylamine sera préférée à la di-*n*-butylamine, de masse molaire plus importante. En effet, la réaction de la di-*n*-butylamine avec les espèces comportant des NCO libres va impliquer une augmentation de la masse molaire de ces molécules, d'où un décalage du pic en SEC. Un chevauchement moindre des pics peut être obtenu grâce à la diéthylamine.

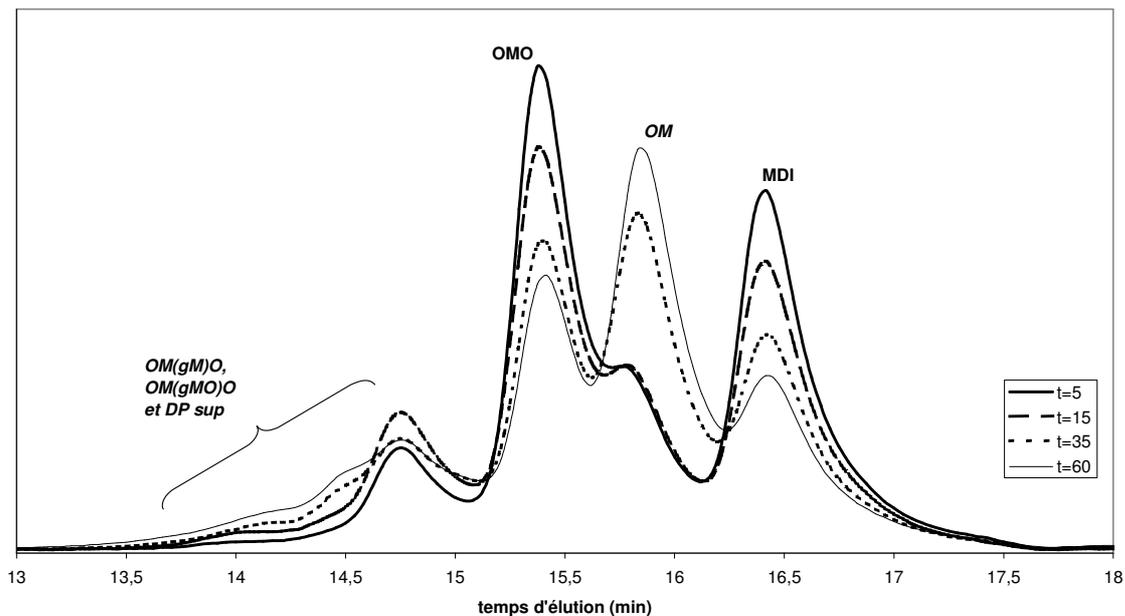


Figure III-12 : Chromatogrammes SEC de différents prélèvements de la réaction OMO + MDI, $i/u=1$, 192 °C, dissous dans une solution de THF+ diéthylamine. Les temps de réaction sont indiqués sur la figure.

La Figure III-12 nous montre l'évolution des pics obtenus par SEC pour les prélèvements à différents temps lors d'une réaction à 192 °C, entre OMO et MDI telle que le ratio $[NCO]/[ur\acute{e}thane]=i/u=1$. Les pics correspondant aux réactifs OMO et MDI sont identifiés et diminuent au cours de la réaction. Des hypothèses signalées en italique sur la Figure III-12 ont été faites. Ainsi le pic de masse intermédiaire entre le MDI et l'OMO peut correspondre à un monouréthane, appelé OM. Celui-ci proviendrait de la dissociation de l'OMO en OM ou de

la dissociation de l'OMO en octanol/MDI/octanol et la recombinaison d'une liaison uréthane. Il est nécessaire d'avoir à l'esprit qu'à haute température, on peut faire l'hypothèse d'une entière dissociation de l'uréthane. Dans ces conditions le ratio $i/u=1$ est transformé en un ratio $[NCO]/[OH]=2$. La réaction $NCO + OH$ se produira donc en excès d'isocyanates lorsque les échantillons seront refroidis.

Des pics de plus haute masse molaire sont également identifiables sur le chromatogramme SEC. D'après la littérature, ces pics peuvent être attribués à composés possédant des fonctions isocyanurate, allophanate, urée ou biuret. Pour identifier ces produits de réaction, une combinaison des analyses RMN 1H et ^{13}C ainsi que de la spectroscopie MALDI-TOF a été utilisée.

b. Identification des produits de réaction par RMN

Sur la Figure III-13 est représentée une partie des spectres RMN 1H et ^{13}C obtenus pour un échantillon de OMO + MDI, après 1h de réaction à 192°C ($i/u=1$). Qualitativement, les mêmes pics ont été identifiés quelle que soit la température de réaction, entre 170 et 200°C, et la stœchiométrie, variant entre $i/u=[0,5, 1]$. Les spectres représentés ici sont donc donnés à titre d'exemple et les attributions peuvent être généralisées à l'ensemble des réactions OMO + MDI. Pour la qualification des produits formés lors de cette réaction, nous nous intéresserons tout particulièrement aux zones des résonances C=O en carbone et des NH en proton.

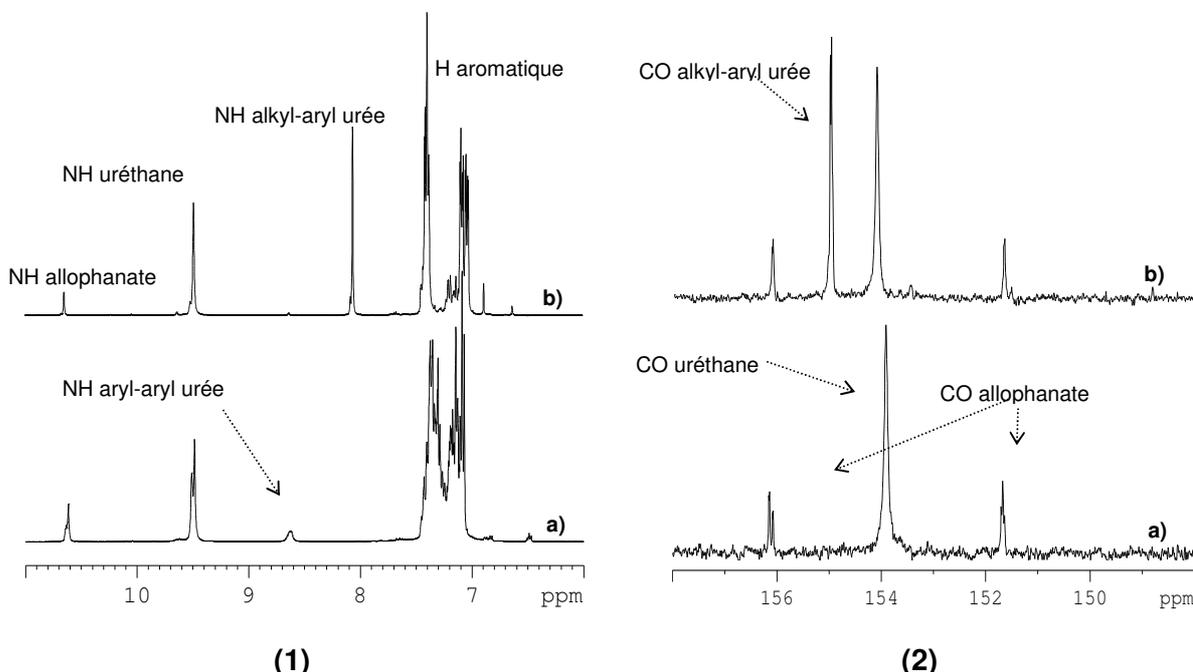


Figure III-13 : Zoom des spectres RMN : (1) 1H (région des NH, DMSO-d₆) et (2) ^{13}C (région des C=O, CDCl₃) pour un prélèvement d'une réaction OMO + MDI, $i/u=1$, 192°C, $t=60$ min. a) échantillon non neutralisé, b) échantillon neutralisé avec de la diéthylamine.

Dans la région des C=O du spectre RMN ¹³C, trois pics principaux sont repérables pour l'échantillon non neutralisé. Ils correspondent aux fonctions uréthane pour le pic à 153,91 ppm et aux fonctions allophanate pour les deux autres. Ces fonctions sont également caractérisées par leur pic NH dans le spectre ¹H RMN.

En plus de ces espèces, des pics caractéristiques d'urées sont identifiés. Il s'agit d'urées alkyl-aryl pour les échantillons neutralisés et d'urées aryl-aryl pour les échantillons non neutralisés. Les urées alkyl-aryl proviennent de la réaction entre les isocyanates et les amines secondaires, comme cela a pu être vérifié par l'analyse du MDI neutralisé. Il s'agit donc d'une indication directe du nombre de fonctions NCO libres à haute température, l'amine en excès réagissant avec la totalité des NCOs.

Dans les échantillons non neutralisés, ce pic est bien entendu absent, par contre un pic de faible intensité indique la présence d'urées aryl-aryl. Ces urées symétriques peuvent provenir de la réaction entre deux MDI, si une des fonctions NCO d'une des deux molécules a été hydrolysée. En effet, les fonctions NCO de l'échantillon sont susceptibles de réagir avec l'eau présente dans l'air ambiant, pour donner une amine primaire. La réaction entre une amine primaire et un isocyanate est très rapide et aboutit à la formation d'urées aryl-aryl. Cette espèce est présente en faible quantité dans l'échantillon analysé. De plus, il ne s'agit pas d'un produit formé lors de la réaction (absence d'eau à 170-200 °C) mais ultérieurement, lors du stockage.

Les déplacements chimiques des signaux de ces fonctions dans les solvants choisis sont résumés dans le Tableau 13.

Fonctions	Déplacements chimiques des NH (ppm)	Déplacements chimiques des C=O (ppm)
Uréthane	9,5	153,91
Allophanate	10,65	151,67 et 156,1
Urée aryl-aryl	8,53	153,5
Urée alkyl-aryl	8,05	155

Tableau 13 : Déplacements chimiques des signaux des NH et des C=O de différentes fonctions identifiées sur les spectres RMN ¹H (dans le DMSO-d6) et ¹³C (dans le CDCl₃), pour des échantillons OMO + MDI après réaction à T=170-200 °C.

Les analyses RMN nous permettent donc d'identifier les fonctions allophanate comme unique produit de réaction entre un diuréthane et un diisocyanate à haute température. Nous pouvons également affirmer qu'aucune fonction isocyanurate n'est formée lors de cette réaction.

c. Confirmation des attributions par MALDI-TOF

Par RMN, nous avons pu identifier les fonctions produites lors de la réaction étudiée. Par MALDI-TOF, nous pouvons recueillir des indications sur les molécules formées, par le biais de leur masse molaire.

Nous avons donc dans un premier temps listé les différents composés susceptibles de se trouver dans le milieu, c'est-à-dire des molécules comportant des allophanates, des isocyanurates, des biurets, des urées etc... Leur masse molaire a été calculée et incrémentée de la valeur de la masse atomique du cation Na^+ , qui ionise la molécule. Les petites molécules sont également susceptibles d'être ionisées par le cation H^+ , ce que nous avons pris en compte. Puis les masses molaires attendues ont été comparées avec les pics du spectre (voir Figure III-14).

Il faut noter cependant qu'à une même masse molaire peut souvent correspondre plusieurs molécules. L'étude comparée des échantillons neutralisés ou non nous permet de pallier cette incertitude pour un grand nombre d'espèces. En effet, lors de la neutralisation, les molécules portant un isocyanate résiduel vont voir leur masse molaire augmenter de la valeur de la masse molaire de l'amine secondaire. En corrélant les deux spectres, nous avons donc la possibilité d'identifier clairement les produits de réaction.

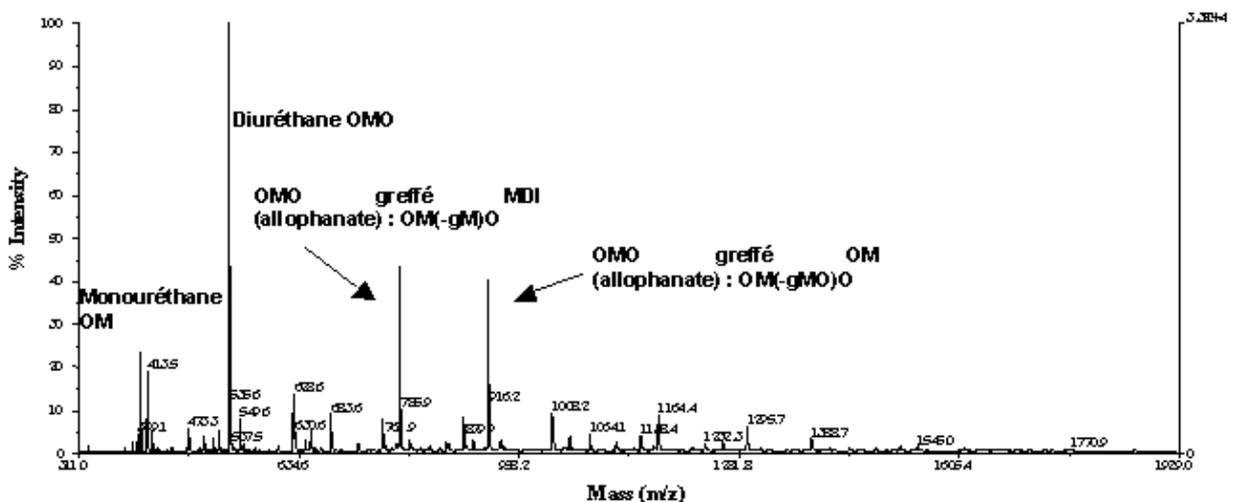


Figure III-14 : Spectre MALDI-TOF d'un prélèvement d'une réaction OMO + MDI, i/u=1, 192°C, t= 60min, non neutralisé.

Le Tableau 14 répertorie les attributions des pics principaux. O et M désignent respectivement l'octanol et le MDI, tandis que gM signifie greffé MDI par le biais d'une fonction allophanate et M* une molécule de MDI hydrolysé ayant formé une urée avec un autre MDI.

Nous constatons tout d'abord la formation de monouréthane OM, provenant de la dissociation de la liaison uréthane de l'OMO en présence d'excès d'isocyanate. Il s'agit d'une information supplémentaire, impossible à obtenir par RMN.

De plus, de nombreux composés de grandes masses molaires ont été identifiés comme des di-ou monouréthanes greffés. Ces molécules sont le résultat de réactions entre les liaisons uréthane et les isocyanates, donnant lieu à la formation de liaisons allophanate. Ces molécules peuvent elles-même réagir, avec des alcools dissociés par exemple, pour former des molécules ramifiées.

Ces résultats sont en accord avec nos hypothèses d'attribution sur le chromatogramme SEC.

<i>m/z</i> mesurés Echantillons non neutralisés	Attribution	Masses molaires (g/mol)	Masses molaires incrémentées Na ⁺ (g/mol)	<i>m/z</i> mesurés Echantillons neutralisés
	MDI	250	273	397,3 / 420,3
403,4	OM	380	403	454,4 / 476,4
497,4	MM*	474	497	643,5
533,6	OMO	510	533	533,5
627,7	OM*M	604	627	700,6
653,7	OM(gM)	630	653	800,6
757,9	OMM*O	734	757	
783,9	OM(gM)O	760	783	856,7
878	OM(gMM*)	854	877	
914,2	OM(gMO)O	890	913	913,8
1008,2	OM(gMM*)O	984	1007	
1034,2	OM(gM)(gM)O	1010	1033	1180
1138,4	OM(gMO)M*O	1114	1163	
1164,4	OM(gMO)(gM)O	1140	1163	1237,1
1295,7	OM(gMO)(gMO)O	1270	1293	1294,1

Tableau 14 : Principaux pics observés en Maldi-Tof pour des échantillons neutralisés ou non et leur attribution.

De plus, ces spectres ont été comparés avec ceux d'échantillons vieillissés dans le DMSO-d₆. Nous avons alors constaté la disparition de tous les pics attribués à des molécules portant des liaisons allophanate et l'apparition de nouveaux pics. Ceux-ci ont été attribués à des molécules portant des liaisons isocyanurate et la confirmation sur un échantillon neutralisé a été effectuée.

d. Produits de la réaction

Ainsi, les analyses RMN et MALDI-TOF aboutissent aux mêmes conclusions : lors de la réaction entre un diuréthane et un diisocyanate à haute température, seule la formation de liaisons allophanate est constatée après retour à la température ambiante. Aucune molécule identifiée par MALDI-TOF dans le produit de la réaction ne comporte de liaisons isocyanurate. Au vu de la stabilité thermique des fonctions allophanate mentionnée dans la littérature, la formation de ces liaisons à haute température peut paraître surprenante. De même, le fait qu'aucun isocyanurate ne soit formé va à l'encontre de l'idée généralement admise, puisque beaucoup d'auteurs considèrent l'allophanate comme un produit intermédiaire. Dans notre cas, ce mécanisme réactionnel a cependant uniquement été observé dans le DMSO-d₆, à température ambiante.

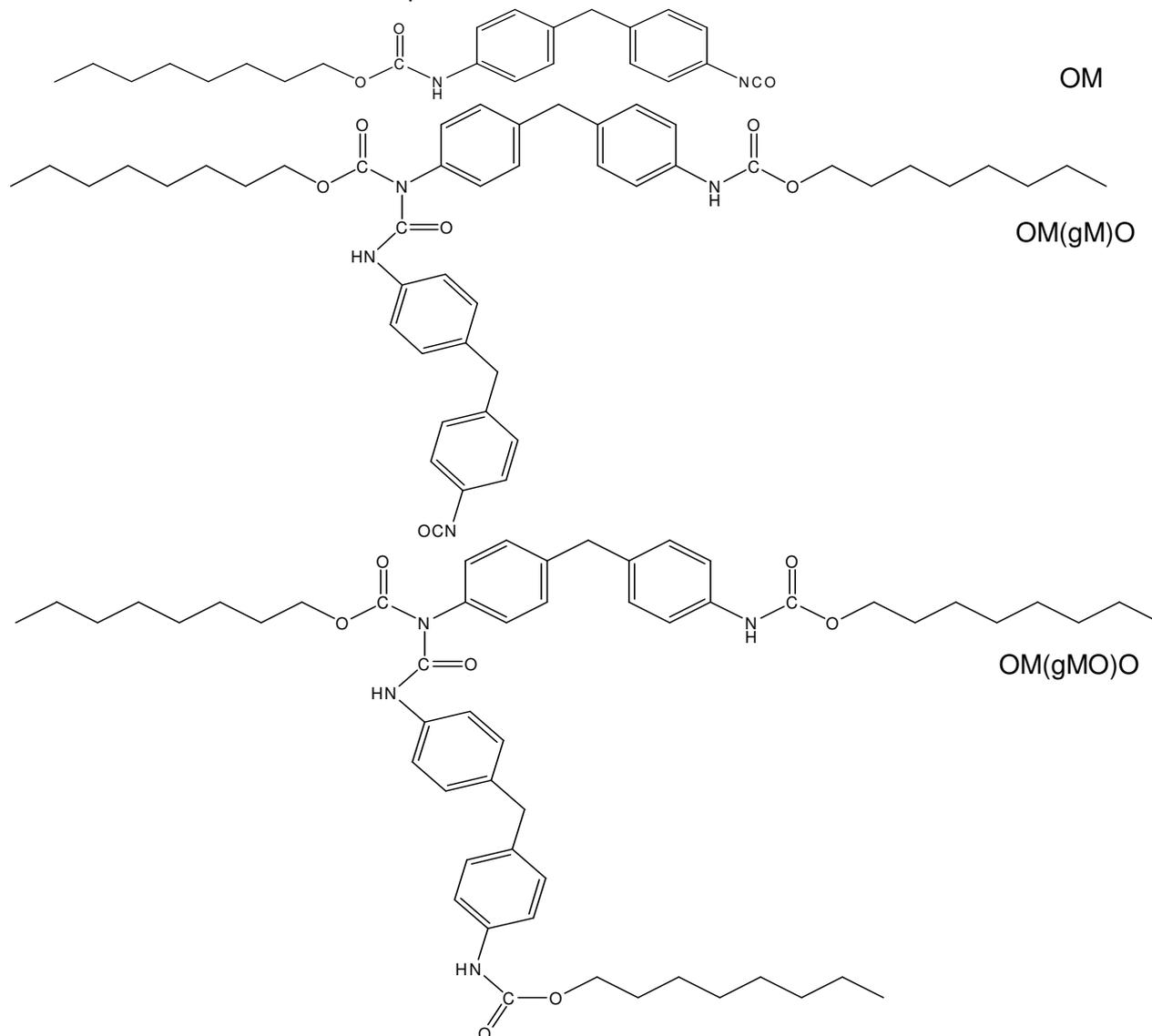


Figure III-15 : Schémas de différentes molécules formées lors de la réaction entre le diuréthane OMO et le MDI, $i/u=1$, $T=170-200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

III.3.2 Réaction entre le diuréthane OMO et un isocyanate cycloaliphatique, le tIPDI

a. Polyfonctionnalité du tIPDI

L'étude de la réaction entre le diuréthane OMO et le tIPDI est plus complexe, puisque le réactif est composé de plusieurs espèces. En accord avec une étude récente¹³⁰, nous avons constaté que le « trimère d'IPDI » est en réalité formé par de nombreux oligomères, non seulement des trimères, mais aussi des pentamères, des heptamères, etc..d'IPDI. Ceci est clairement mis en évidence par le spectre MALDI-TOF du produit (voir Figure III-16), composé de nombreux pics, dont les masses molaires correspondent à des oligomères d'IPDI.

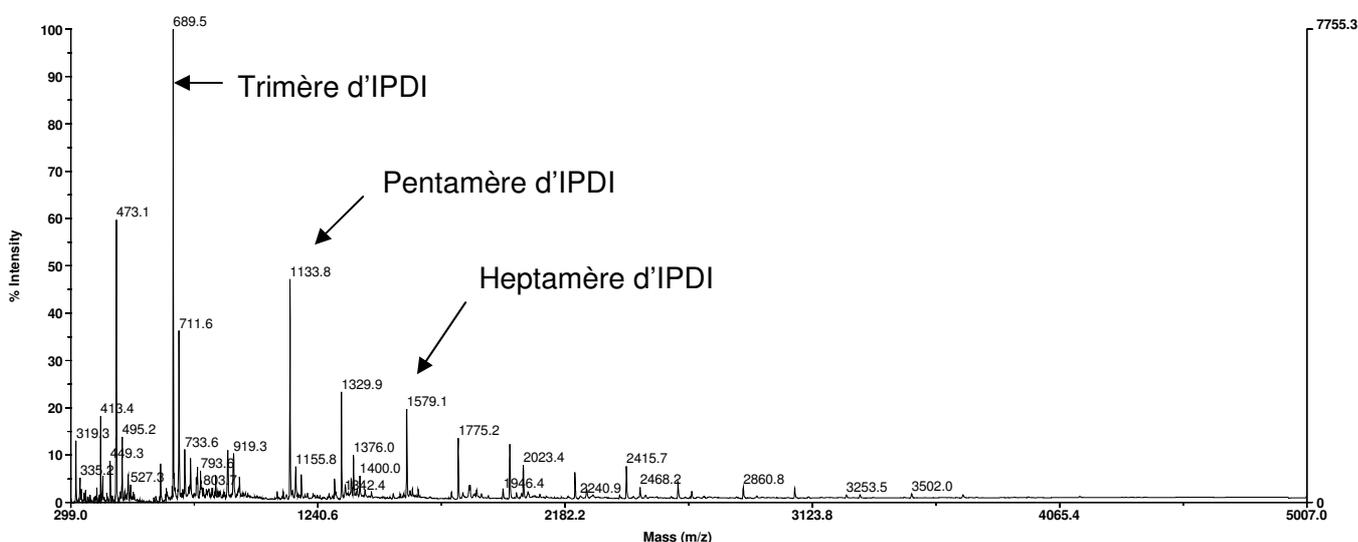


Figure III-16 : Spectre MALDI-TOF du tIPDI

De plus, de la même façon que l'IPDI, le tIPDI comporte deux fonctions isocyanate qui ne sont pas identiques. L'un des carbones, C₁₁, est directement relié au cycle et la fonction isocyanate à laquelle il appartient est cycloaliphatique (et portée par un carbone secondaire). L'autre carbone, C₁₂, est relié au cycle par l'intermédiaire d'un carbone primaire (C₉) et la fonction isocyanate à laquelle il appartient est aliphatique (voir Figure III-17). Aussi deux pics différents sont-ils identifiables sur le spectre RMN ¹³C. Quelques études¹³¹⁻¹³⁶ se sont intéressées à leur attribution respective et ont conclu, principalement en raisonnant à partir de la différence de réactivité des deux groupes, que C₁₂ est moins déblindé que C₁₁, c'est-à-dire que le déplacement chimique du signal du carbone NCO aliphatique est inférieur au déplacement chimique du signal du carbone NCO cycloaliphatique.

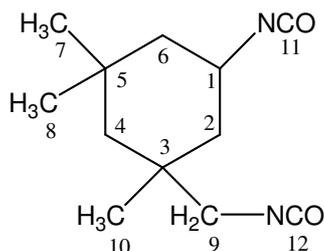


Figure III-17 : Schéma de la molécule d'IPDI, avec la notation adoptée pour les carbones.

Dans une molécule de trimère d'IPDI, une des deux fonctions NCO a réagi pour former une liaison isocyanurate, et il reste une fonction NCO non réagie pour chacune des trois molécules d'IPDI réagies (voir Figure III-5). Nous avons attribué les différents pics NCO identifiés dans le spectre RMN ^{13}C du tIPDI en accord avec la bibliographie (voir Figure III-18). Pour des raisons d'encombrement stérique, la fonction NCO cycloaliphatique est moins réactive que la fonction NCO aliphatique. C'est pourquoi l'intensité du pic C_{12} est inférieure dans le trimère d'IPDI.

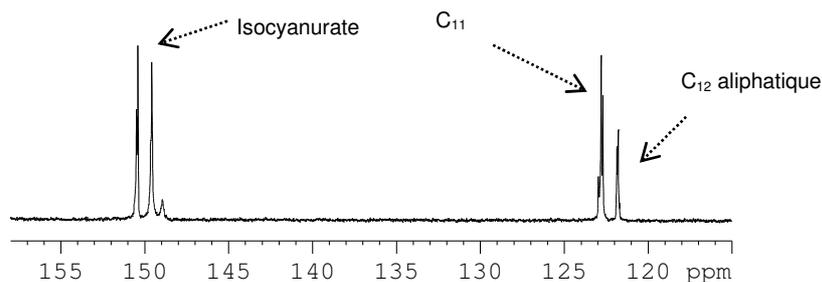


Figure III-18 : Zoom du spectre ^{13}C RMN du tIPDI (DMSO- d_6)

Dans cette Figure III-18 sont représentés également les pics correspondant aux fonctions isocyanurate, qui seront différents selon la nature des fonctions NCO ayant réagi pour les former.

b. Identification des produits de réaction par RMN

Du fait de la polymolécularité du tIPDI, de nombreux pics sont observés par SEC. De plus, le pic principal du tIPDI est proche de celui de l'OMO. Aussi, l'étude des chromatogrammes obtenus par SEC est-elle rendue difficile. Nous n'en rendrons pas compte ici.

Après la réaction entre le diuréthane OMO et le tIPDI, à des températures entre 170 et 200 °C et des ratios $i/u=[0,5-1]$ pendant 60min, le spectre ^{13}C RMN (voir Figure III-19) montre la présence de 5 pics principaux et 4 pics de plus faible amplitude dans la région des carbonyles (vers 150 ppm).

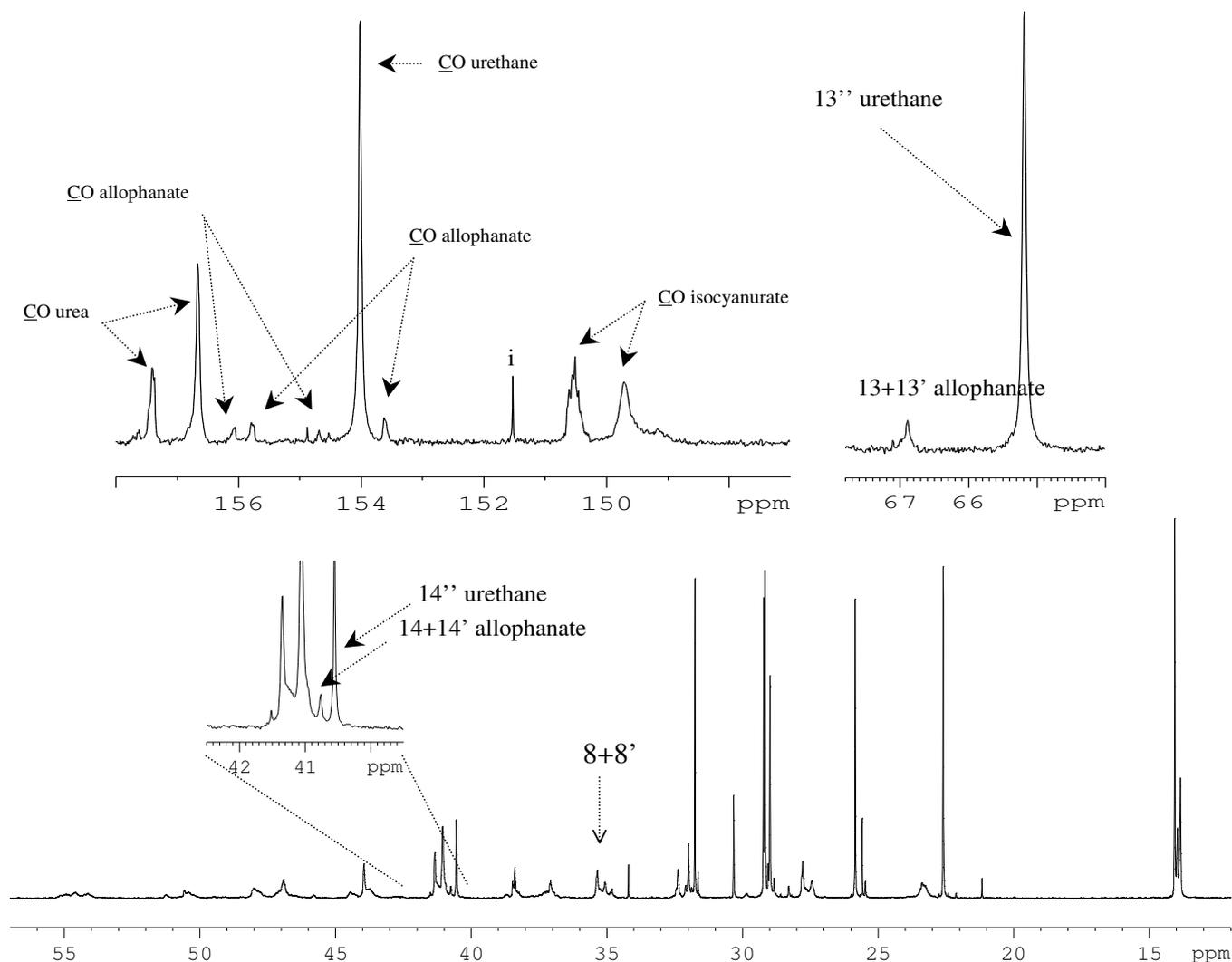


Figure III-19 : Spectre ^{13}C RMN (CDCl_3) de prélèvements de la réaction OMO + tIPDI, $i/u=1/2$, 170°C , pendant 60 min. L'échantillon a été neutralisé par de la diéthylamine. (i) : impuretés provenant du THF.

En accord avec la littérature^{24, 130, 133, 136}, ces signaux ont été attribués de la façon suivante :

Fonctions	Déplacements chimiques des C=O (ppm)
Isocyanurate	149,70 et 150,52
Allophanate	156,05 ; 155,77 ; 154,68 et 153,61
Urée alkyl-alkyl	156,66 et 157,40
Uréthane	154,08

Tableau 15 : Déplacements chimiques des signaux des carbones C=O des différentes fonctions identifiées sur un spectre RMN ^{13}C , CDCl_3 . Echantillon OMO+ tIPDI, $i/u=0,5$, 170°C , $t=60\text{min}$.

Selon la nature de l'isocyanate qui va réagir avec l'uréthane, deux fonctions allophanate différentes peuvent être obtenues (voir Figure III-20). Chaque fonction allophanate contient deux groupes carbonyle, l'un provenant de la liaison uréthane initiale, et l'autre de la fonction isocyanate ayant réagi. Les groupes C=O provenant de l'uréthane (C_{11b} et C_{12b} sur la Figure III-20) ont un environnement chimique très proche de ceux obtenus lors de la réaction OMO+MDI. Aussi leurs déplacements chimiques doivent-ils être proches de 156,10 ppm (valeur obtenue pour l'un des C=O allophanate dans OMO + MDI). En conséquence, nous faisons l'hypothèse que les pics à 155,77 ppm et 156,05 ppm correspondent à C_{11b} et C_{12b} .

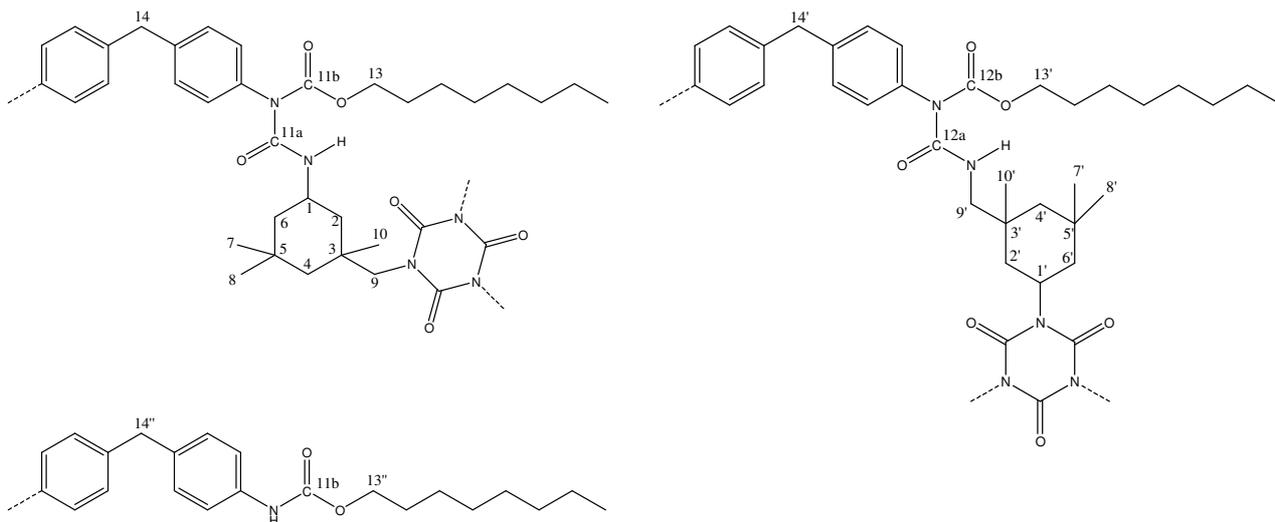


Figure III-20 : Schéma des deux différentes fonctions allophanate attendues après réaction de l'OMO avec le TlPDI. Est également représentée la fonction uréthane à l'origine des fonctions allophanate.

Les signaux à 153,61 et 154,68 ppm peuvent donc être attribués à C_{11a} ou C_{12a} . Il est intéressant de noter par ailleurs des valeurs d'intégrales semblables pour les pics à 155,77 et 153,61 ppm d'une part, et pour les pics à 156,10 et 154,68 ppm d'autre part. Ces couples de pics doivent donc appartenir à la même fonction allophanate.

Les fonctions allophanate sont également identifiables par des pics attribués aux groupements CH_2 affectés par l'environnement chimique. Il s'agit des carbones C_{13} , $C_{13'}$, C_{14} et $C_{14'}$, plus déblindés que les carbones $C_{13''}$ et $C_{14''}$ de l'uréthane. (voir Figure III-19 et Figure III-20).

Il est difficile pour cette réaction et par RMN de savoir si des fonctions isocyanurate ont été formées. En effet, les signaux des C=O correspondants sont supposés très proches de ceux du réactif TlPDI. Cependant, une exploitation quantitative des spectres ^{13}C RMN (mesurés avec une séquence inversegate découplée, un délai entre deux impulsions de 11,4 s et un angle d'impulsion de 70°) montre que le ratio entre l'intégrale des signaux des C=O isocyanurate et ceux des carbones 8+8' (voir Figure III-20, carbones non impliqués dans la

réaction) ne change pas de façon significative lors des réactions. Il n'y a donc pas de formation d'isocyanurate durant nos expériences.

c. Confirmation des attributions par MALDI-TOF

Par la même méthode que pour la réaction OMO + MDI, les différents pics identifiés par MALDI-TOF sont attribués aux molécules susceptibles de se former lors de la réaction OMO + tIPDI. Ces analyses confirment l'absence de molécules comportant des fonctions isocyanurate autres que celles portées par le tIPDI. Le Tableau 16 répertorie les différences espèces identifiées, la nomenclature est identique au paragraphe III.3.1.c. Le trimère, le pentamère et l'heptamère d'IPDI sont désignés respectivement par tl, pl et hl.

<i>m/z</i> mesurés Echantillons non neutralisés	Attribution	Masses molaires (g/mol)	Masses molaires incrémentées Na ⁺ (g/mol)	<i>m/z</i> mesurés Echantillons neutralisés
	OM	380	403	476,3
533,1	OMO	510	533	533,3
689,1	tl	666	689	908,7
757,2	OMM*O	734	757	
819,3	tIO	796	819	965,7
913,4	OM(gMO)O	890	913	
1043,5	OM*tl	1020	1043	1189
1133,5	pl	1110	1133	1427,1
1199,6	OM(gtl)O	1176	1199	1346
1329,7	OM(gtlO)O	1306	1329	1402
1459,8	OM(gtlO₂)O	1436	1459	
1553,8	OM(gtl*MO)O	1530	1553	
1664	OM(gpl)O	1620	1643	1427,1
1711	OM(gtlOMO)O	1686	1643	1783,3
1774,1	OM(gpIO)O	1750	1773	
1840,2	OM(gtlO₂MO)O	1816	1839	
2089,9	OM(ghl)O	2064	2087	
2156,2	OM(gpIOMO)O	2130	2153	
2221,1	OM(ghIO)O	2194	2217	

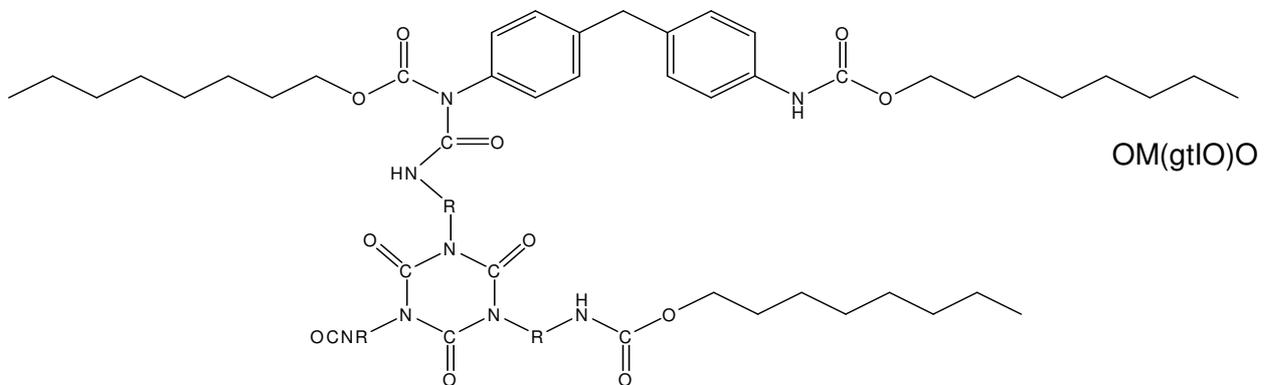
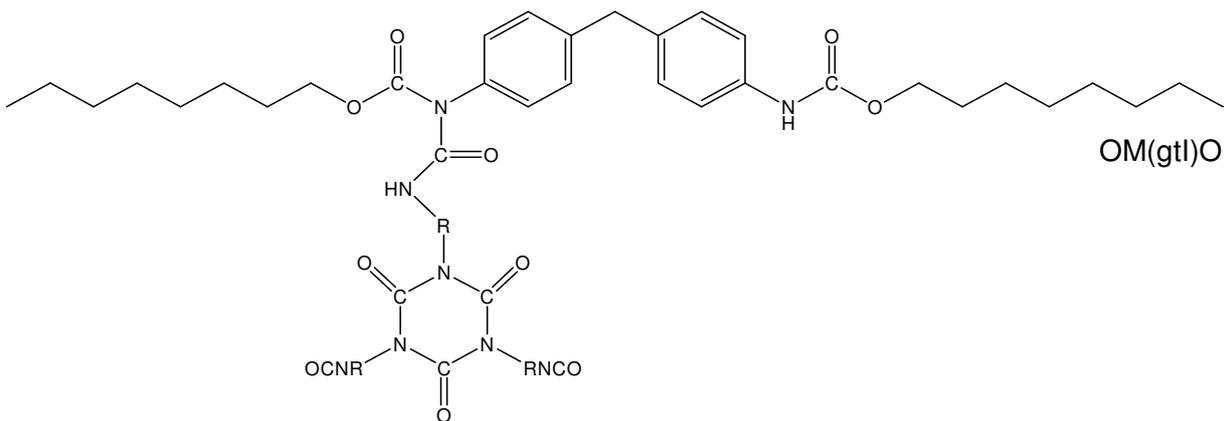
Tableau 16 : Principaux pics observés en MALDI-TOF pour des échantillons neutralisés ou non et leur attribution.

Ces attributions nous permettent de mettre en évidence la formation de diuréthanes greffés par le biais de fonctions allophanate. Ces molécules peuvent réagir avec des alcools dissociés. La dissociation de la liaison uréthane à haute température est également mise en évidence par la présence d'espèces comme OMM*O, tIO, OM(gMO)O etc...Cependant, on constate que l'espèce OM n'est pas toujours identifiable (pic absent dans le spectre de l'échantillon non neutralisé) et le pic correspondant à la molécule neutralisée est très faible en intensité. Même si l'analyse MALDI-TOF n'est pas quantitative, ceci constitue une différence importante avec la réaction OMO + MDI, comme nous l'évoquerons dans le paragraphe III.3.3.b.

Enfin, on peut noter que les différents oligomères de l'IPDI réagissent également avec le diuréthane, donnant lieu à des molécules de grande masse molaire.

d. Produits de la réaction

Lorsqu'un diuréthane modèle est mis à réagir à haute température en stœchiométrie avec le polyisocyanate tIPDI, le produit de la réaction à température ambiante est constitué principalement des molécules représentées ci-dessous :



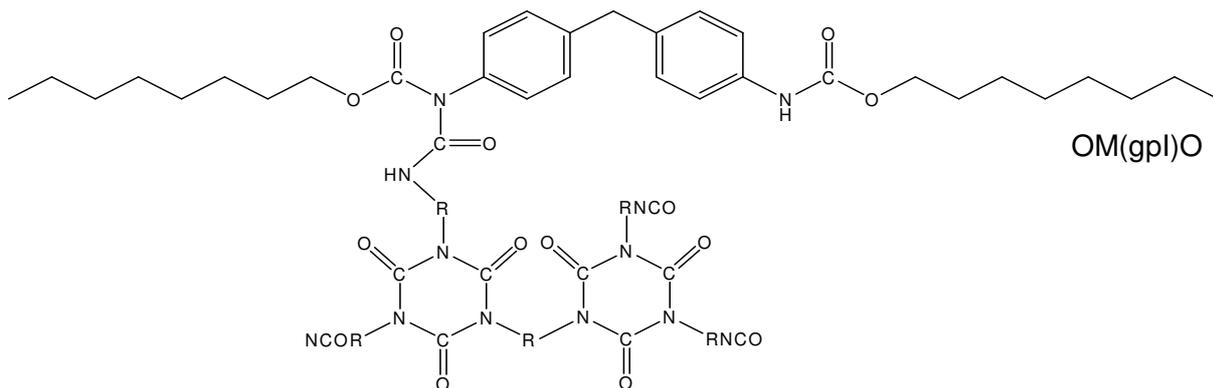


Figure III-21 : Schéma des principales molécules obtenues après réaction entre l'OMO et le tIPDI à $T=[170-200\text{ }^{\circ}\text{C}]$, pour $i/u=[0,5-1]$.

III.3.3 Comparaison des réactions entre un diuréthane et différents polyisocyanates

a. Quantification de l'évolution des produits de réaction par SEC

Pour chaque réaction, des prélèvements ont été faits et analysés par SEC. Dans les courbes obtenues (voir Figure III-12), les hauteurs de pics de chacune des espèces ont été mesurées. D'après les conclusions des analyses MALDI-TOF, le premier pic de plus haute masse molaire par rapport à l'OMO a été attribué à OM(gM)O.

Ces hauteurs de pics sont représentatives des concentrations des espèces et permettent la comparaison de l'évolution des molécules pour différentes conditions de réaction. Elles sont normalisées par rapport à la hauteur h_0 du pic de l'OMO à un temps zéro de réaction. Cette h_0 est déterminée grâce à un étalonnage des hauteurs de pics de l'OMO par rapport à sa concentration dans la solution.

Des courbes ont été tracées et rendent compte de l'évolution de OMO, OM et OM(gM)O en fonction du temps de réaction, pour différentes températures et stœchiométries imposées. Ces courbes sont représentées ci-dessous.

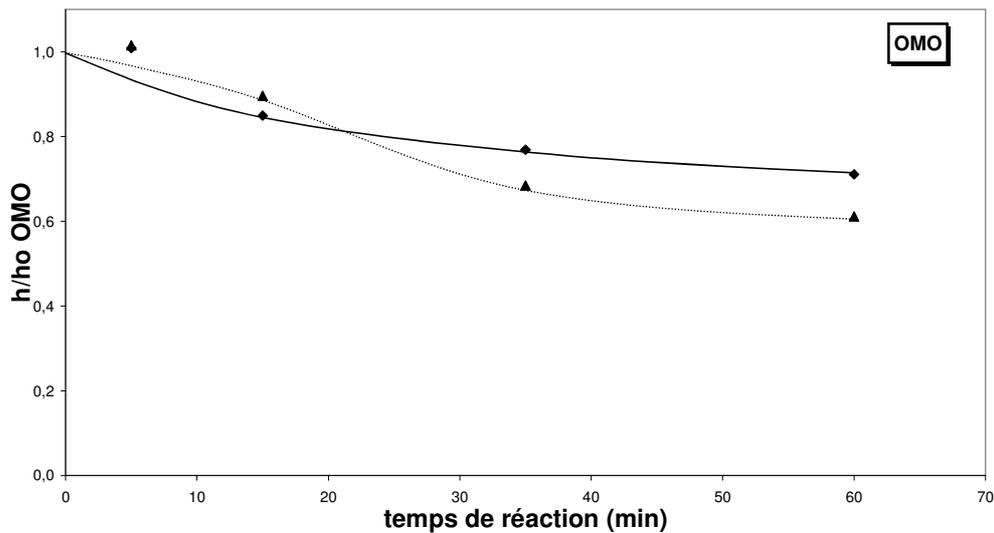


Figure III-22 : Evolution des pics attribués aux molécules OMO observés en chromatographie phase liquide. Prélèvements à différents temps lors de réaction OMO + MDI, $i/u=1$, à 168°C :◆ et 192°C :▲.

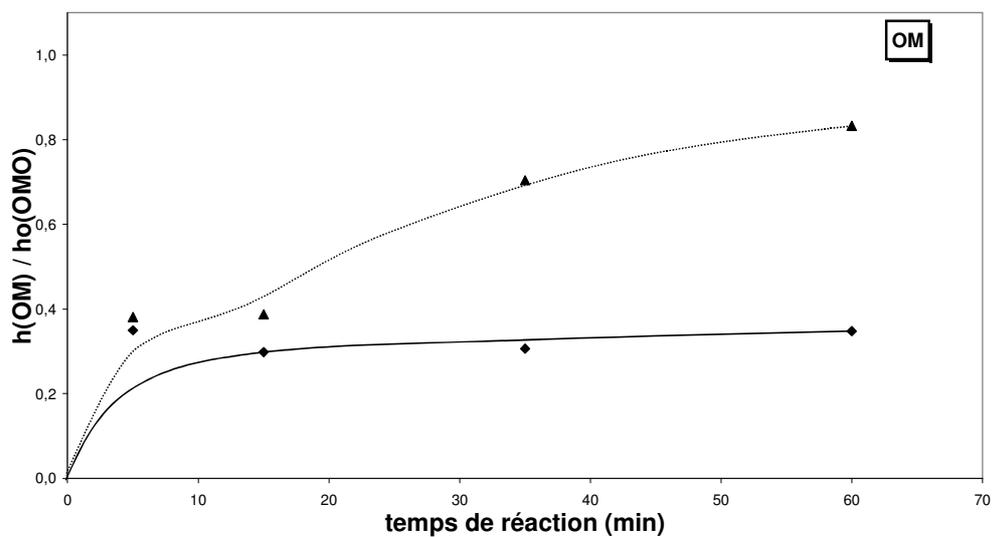


Figure III-23 : Evolution des pics attribués aux molécules OM observés en chromatographie phase liquide. Prélèvements à différents temps lors de réaction OMO + MDI, $i/u=1$, à 168°C :◆ et 192°C :▲.

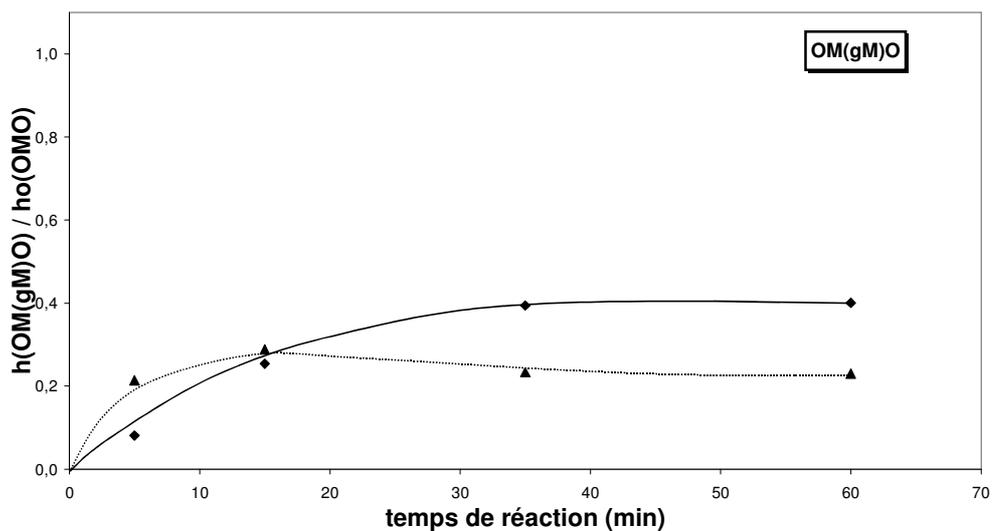


Figure III-24 : Evolution des pics attribués aux molécules OM(gM)O observés en chromatographie phase liquide. Prélèvements à différents temps lors de réaction OMO + MDI, $i/u=1$, à 168°C : ◆ et 192°C : ▲.

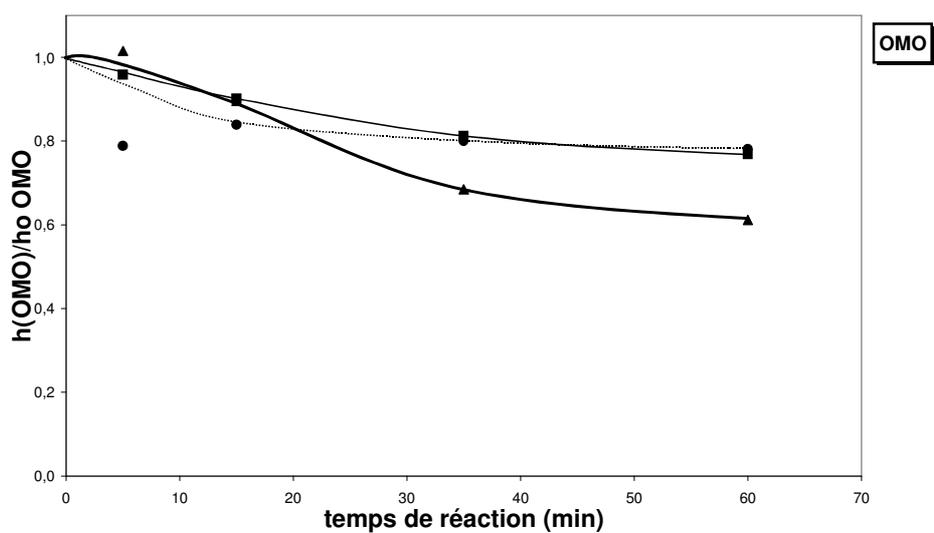


Figure III-25 : Evolution des pics attribués aux molécules OMO observés en chromatographie phase liquide. Prélèvements à différents temps lors de réaction OMO + MDI, $i/u=1$, 192°C : ▲ ; $i/u=1/2$, 192°C : ■ et $i/u=1/9$, 196°C : ●.

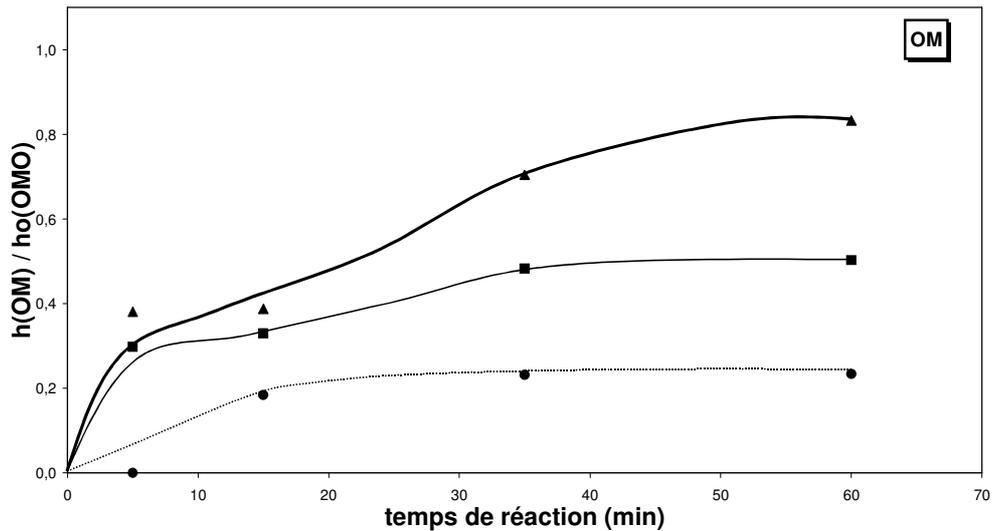


Figure III-26 : Evolution des pics attribués aux molécules OM observés en chromatographie phase liquide. Prélèvements à différents temps lors de réaction OMO + MDI, $i/u=1, 192^\circ\text{C}$: ▲ ; $i/u=1/2, 192^\circ\text{C}$: ■ et $i/u=1/9, 196^\circ\text{C}$: ●.

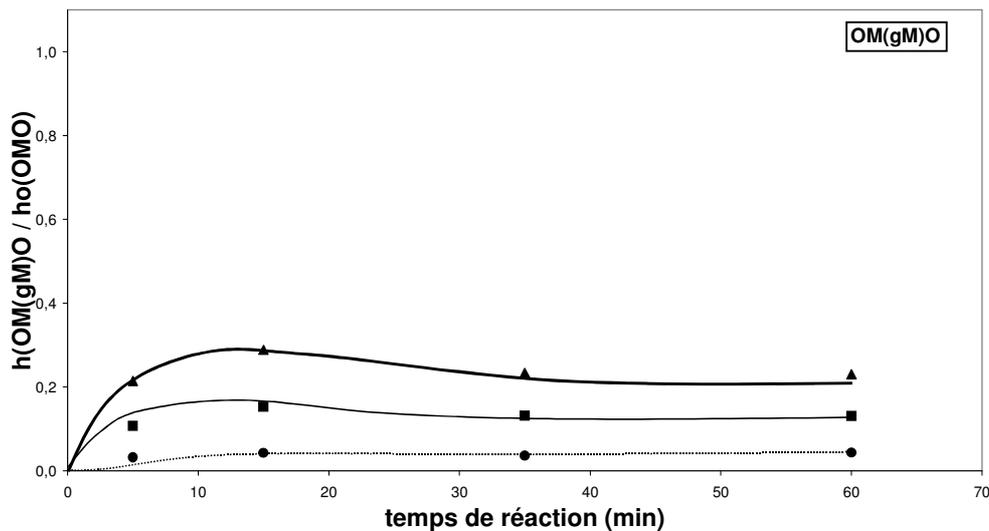


Figure III-27 : Evolution des pics attribués aux molécules OM(gM)O observés en chromatographie phase liquide. Prélèvements à différents temps lors de réaction OMO + MDI, $i/u=1, 192^\circ\text{C}$: ▲ ; $i/u=1/2, 192^\circ\text{C}$: ■ et $i/u=1/9, 196^\circ\text{C}$: ●.

Les observations suivantes peuvent être faites si l'évolution des proportions relatives de ces molécules est comparée selon la température de réaction, pour $i/u=1$:

- Le réactif OMO disparaît plus rapidement si $T_{\text{réaction}}$ augmente
- Le produit de réaction OM(gM)O voit sa quantité augmenter régulièrement au cours du temps pour $T_{\text{réaction}}=168^\circ\text{C}$. Par contre à $T_{\text{réaction}}=192^\circ\text{C}$, il y a augmentation puis diminution de sa concentration dans le milieu. Il est probable que suite à des réactions, les molécules OM(gM)O soient transformées en molécules de plus grande

masse molaire, comme par exemple OM(gMO)O ou OM(gM)(gM)O, molécules dont la présence a été confirmée par les analyses MALDI-ToF.

- L'évolution la plus marquante est celle de l'OM puisqu'on trouve deux fois plus d'OM après 60 minutes de réaction à 192 °C, par rapport à 168 °C.

Si les réactions sont comparées pour une température peu différente (192 et 196 °C) mais des stœchiométries variables (i/u variant de 1/9 à 1), alors nous constatons, si l'apport en isocyanates dans le milieu baisse (i/u diminue):

- La consommation d'OMO est réduite. On ne note pas de différences entre $i/u=1/2$ et $i/u=1/9$.
- De moins en moins d'OM et d'OM(gM)O sont produits lors de la réaction.

Ces tendances sont conformes aux attentes. Les réactions qui aboutissent à la formation d'OM et d'allophanates semblent donc favorisées par un apport d'énergie calorifique et de réactif.

Pour pouvoir comparer l'évolution de deux espèces différentes en utilisant les résultats de cette analyse, il est nécessaire de s'assurer que les réponses du détecteur réfractomètre sont les mêmes, c'est-à-dire que les espèces possèdent le même indice de réfraction.

Nous faisons l'hypothèse simplificatrice que deux réactions principales se produisent dans le milieu réactionnel, soit :



$$[\text{OMO}]_0 = [\text{OMO}]_t + \frac{1}{2} [\text{OM}]_t + [\text{OM(gM)O}]_t + \dots,$$

$$\text{soit } 1 = [\text{OMO}]_t/[\text{OMO}]_0 + \frac{1}{2} [\text{OM}]_t/[\text{OMO}]_0 + [\text{OM(gM)O}]_t/[\text{OMO}]_0 + \dots$$

où les indices 0 et t indiquent le temps zéro ou le temps t de réaction respectivement.

Nous avons alors tracé $[\text{OMO}]_t/[\text{OMO}]_0 + \frac{1}{2} [\text{OM}]_t/[\text{OMO}]_0 + [\text{OM(gM)O}]_t/[\text{OMO}]_0$ en considérant que les hauteurs de pics obtenues par SEC sont proportionnelles aux concentrations et comparables entre elles. Quels que soient les temps de réaction et les températures de réaction (sauf 168 °C), la somme $[\text{OMO}]_t/[\text{OMO}]_0 + \frac{1}{2} [\text{OM}]_t/[\text{OMO}]_0 + [\text{OM(gM)O}]_t/[\text{OMO}]_0$ est trouvée supérieure à 1. Or rien ne se perd ni ne se crée. Il est impossible que la somme de quelques espèces formées à partir d'OMO soit supérieure à la concentration initiale du réactif. En conséquence, nous pouvons conclure que les indices de réfraction des différentes espèces sont différents. Aussi n'est-il pas possible de faire des analyses quantitatives à partir des résultats SEC.

b. Quantification de l'évolution des produits de réaction par RMN

Il nous a été possible en revanche de suivre l'évolution en fonction du temps de la quantité d'urées, d'uréthanes et d'allophanates produits ou consommés lors de la réaction grâce à

l'exploitation quantitative des signaux de la région carbonyle des spectres ^{13}C RMN (voir Figure III-28 et Figure III-29).

Pour obtenir ces pourcentages, nous avons pris en compte les intégrales des pics C=O pour chacune des espèces uréthane, allophanate et urée aryl-alkyl. L'éventuelle présence d'urées aryl-aryl est négligée dans ce calcul. Pour normer ces valeurs, nous avons utilisé les intégrales du pic correspondant au CH_2 pontant les deux cycles aromatiques du MDI (voir Figure III-2) et du pic C_8 du trimère d'IPDI. Ces deux groupements sont inertes lors de la réaction et peuvent être considérés comme une indication fiable des quantités d'isocyanates et d'uréthanes présentes initialement. Sachant que la formation d'une fonction allophanate nécessite la réaction d'une fonction uréthane et d'une fonction isocyanate, la somme des pourcentages ne sera pas égale à 100.

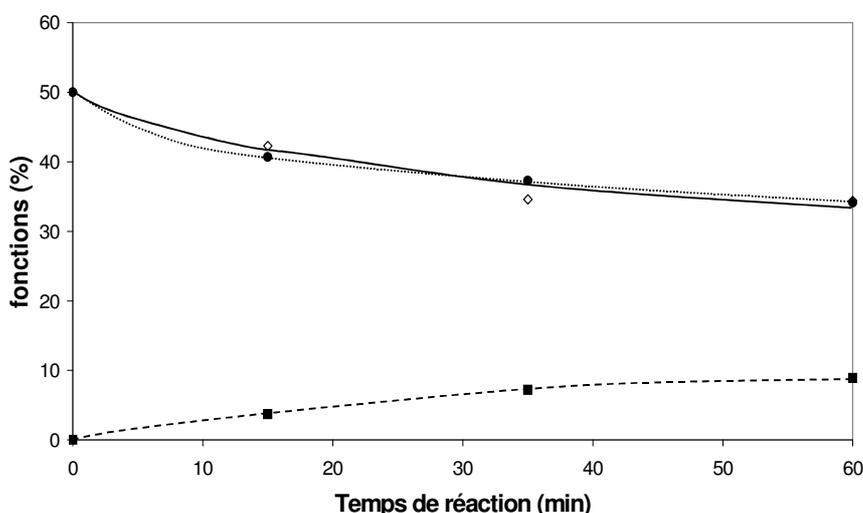


Figure III-28 : Evolution en fonction du temps des quantités relatives des fonctions isocyanate (●), uréthane (◇), et allophanate (■) présentes lors de réaction OMO + MDI à 170°C, $i/u=1$.

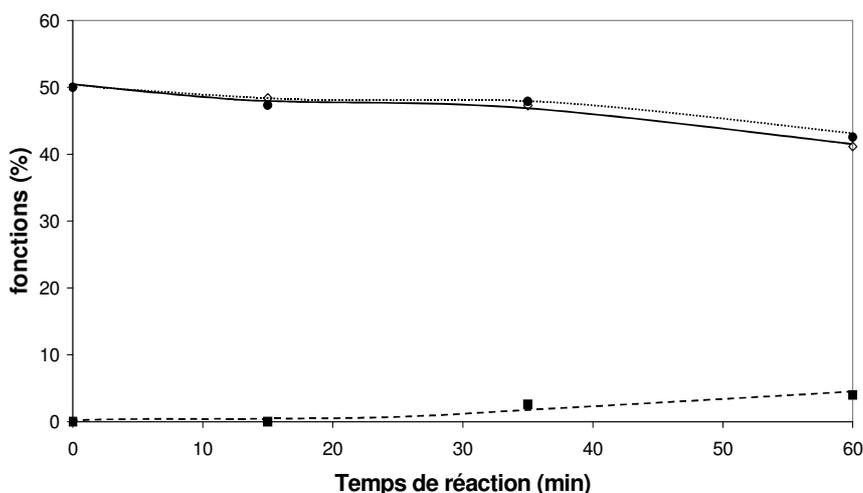


Figure III-29 : Evolution en fonction du temps des quantités relatives des fonctions isocyanate (●), uréthane (◇), et allophanate (■) présentes lors de réaction OMO + tIPDI à 170°C, $i/u=1$.

Nous constatons que les fonctions isocyanate et uréthane sont consommées à la même vitesse lors des réactions. Il y a formation d'une quantité assez faible de fonctions allophanate, qui représente environ 10% des fonctions en présence après une heure de réaction entre l'OMO et le MDI à 170 °C. Ceci implique la réaction de 20% des fonctions uréthane et des fonctions isocyanate initialement présentes dans le milieu. Dans le cas d'une réaction OMO + tIPDI dans les mêmes conditions de stœchiométrie et de température, le taux de fonctions allophanate obtenu est encore plus faible. Des expériences à 200 °C montrent que la quantité d'allophanates produits par la réaction OMO+ tIPDI augmente avec la température.

Dans l'étude de la modification d'un TPU par un polyisocyanate, il nous faudra garder en tête la faible production de fonctions allophanate lors de réaction à haute température, pour un taux équimolaire d'isocyanates et d'uréthanes et durant des temps de réaction longs.

c. Comparaison des chromatogrammes SEC des deux réactions

La principale différence observée entre les réactions OMO + MDI et OMO + tIPDI est la quantité de monouréthane OM mise en évidence lors des analyses.

En MALDI-TOF, l'espèce OM n'est pas toujours observée lors de la réaction OMO + tIPDI. De plus, même si cette analyse n'est pas quantitative, une comparaison des intensités de pics peut être faite lorsqu'une même molécule est étudiée. Dans le cas de l'OM, et pour des mêmes conditions de réaction et d'analyse, le pic est négligeable lors de la réaction OMO + tIPDI par rapport à la réaction OMO + MDI.

De la même façon par SEC (voir Figure III-30), nous constatons que beaucoup plus de monouréthane OM est produit quand le MDI est mis à réagir avec l'OMO. Nous faisons l'hypothèse que le pic correspondant aux molécules OM est caché par le pic de l'OMO pour le mélange OMO + tIPDI.

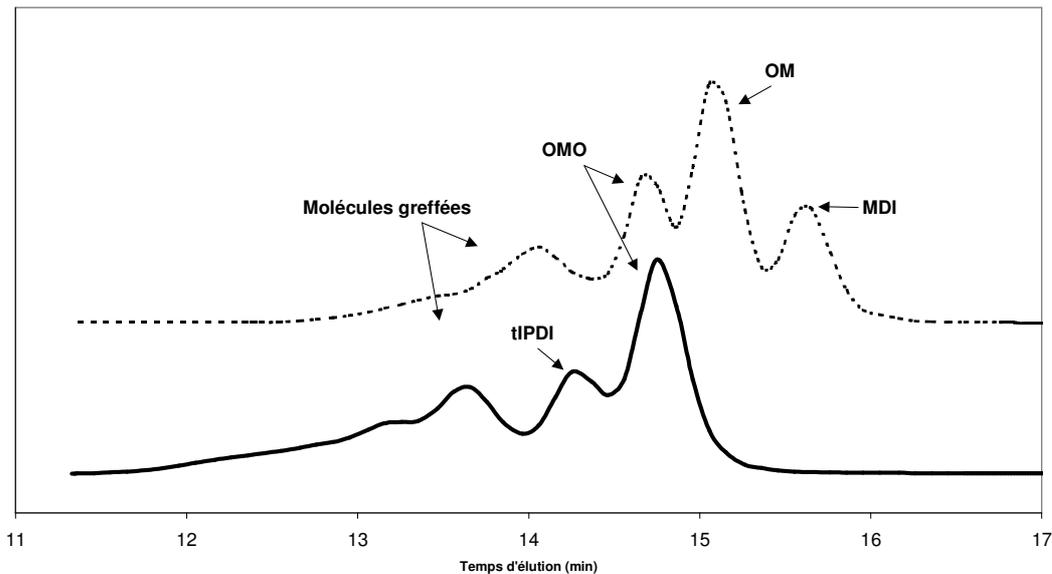


Figure III-30 : Chromatogrammes de mélange OMO + MDI (- - -), $i/u=1$, 200 °C, 60 min et d'OMO + tIPDI (—), $i/u=1$, 200 °C, 60 min.

d. Hypothèses

Il est connu que les isocyanates aromatiques sont plus réactifs que les isocyanates aliphatiques ou cycloaliphatiques¹.

Ceci peut expliquer les deux comportements différents observés ici. Ainsi, du fait de la différence de réactivité, le diuréthane OMO, lorsqu'il est mis à réagir avec un isocyanate cycloaliphatique et aliphatique, dans notre cas le tIPDI, va former moins de liaisons allophanate que s'il réagit avec un isocyanate aromatique, ici le MDI. Ce fait a été vérifié par nos analyses quantitatives.

De la même façon, nous pouvons supposer que la probabilité de réaction du tIPDI avec les fonctions alcool formées lors de la dissociation de la liaison uréthane à haute température est faible. Ceci signifie que les fonctions isocyanate et alcool provenant des molécules OMO initiales vont rester en quasi stœchiométrie durant la réaction. De cette façon, presque toutes les liaisons uréthane dissociées à haute température peuvent se reformer lors de la redescente en température. Tout se passe comme si on chauffait le OMO seul, la liaison uréthane est réversible, se dissocie à haute température et se reforme lorsqu'on refroidit.

Ainsi, dans le cas de la réaction OMO + tIPDI et du fait que la plus grande partie des diuréthanes se reforment lors de la descente en température, peu de monouréthanes OM pourront être observés lors des analyses à température ambiante.

Cette différence de comportement va impliquer des conséquences importantes lorsque l'uréthane étudié appartient à une macromolécule. Il est possible de faire un lien entre l'étude

de la réaction à partir d'une molécule modèle et l'étude présentée au Chapitre 1, paragraphe I.3.2.a. En effet, il a été constaté lors de l'introduction de MDI dans un TPU à 170 °C que le système a la possibilité de réticuler. Cependant, cette réticulation n'est plus possible à des températures de réaction de 190 °C. La masse molaire du TPU, au lieu d'augmenter et diverger à l'infini comme c'est le cas lors de réaction à 170 °C, reste constante au cours de réactions à 190 °C, probablement du fait de la compétition entre le greffage de la molécule et sa dégradation. Par contre, lorsque le tIPDI est mis à réagir avec un TPU, le système réticule que ce soit à 170 ou 190 °C. La polyfonctionnalité du tIPDI peut être invoquée pour expliquer cette différence mais également la probabilité moindre de coupures de chaînes, puisque nous avons constaté lors de cette étude modèle que peu de OM se formait.

III.4 Conclusion

En préalable à l'étude de la formulation de Thermoplastiques Polyuréthanes modifiés à l'aide de polyisocyanates, il convient de maîtriser les différentes réactions chimiques mises en jeu : addition d'un isocyanate sur un uréthane mais aussi réversibilité thermodynamique de l'uréthane redonnant un isocyanate et un alcool. Pour ce faire, nous avons synthétisé, purifié et caractérisé un diuréthane modèle à partir de 4,4'-diisocyanatodiphénylméthane, MDI et de *n*-octanol. Ce composé a ensuite été mis en présence de quantités variables de MDI ou du trimère de l'isophorone diisocyanate, tIPDI, à des températures représentatives des conditions d'extrusion des TPU.

Cette étude précise et quantitative des produits de réaction par RMN ¹H et ¹³C ainsi que par spectrométrie de masse MALDI-TOF montre que contrairement à certaines observations de la littérature mentionnant des isocyanurates, on obtient exclusivement des allophanates lors de la réaction en masse entre un diuréthane et des di-ou polyisocyanates à haute température, en l'absence de catalyseur et après redescente en température.

Lors de la mise au point des méthodes d'analyse, nous avons mis en évidence la présence de fonctions isocyanurate. Cependant ces fonctions se forment uniquement en solvants polaires et ne constituent pas un produit de la réaction en masse. Ainsi, lors d'études de produits aussi réactifs, il est nécessaire de s'assurer de la neutralisation des fonctions libres et l'utilisation d'un solvant peu polaire est conseillé afin de ne pas fausser l'analyse.

Par MALDI-TOF, nous avons identifié les molécules se formant lors de la réaction à haute température et après retour à la température ambiante. Il s'agit de mono-ou diuréthane greffé par les molécules de di-ou polyisocyanates en excès, par le biais de fonctions allophanate. Ces molécules peuvent elles-même réagir, avec des alcools dissociés par exemple, pour former des molécules branchées. La réversibilité de la liaison uréthane à haute température est donc mise en évidence par la présence de ces molécules ainsi que de monouréthanes.

Les résultats obtenus par SEC nous ont permis de comparer l'évolution de la quantité des différentes espèces selon les conditions de température et de stœchiométrie imposées. Nous constatons que l'augmentation de la température du milieu réactionnel aboutit à une hausse des scissions de la liaisons uréthane, mise en évidence par la présence accrue de monouréthane lors de l'analyse à température ambiante. De plus, l'augmentation de la quantité de fonctions isocyanate permet la formation d'un plus grand nombre de molécules comportant des fonctions allophanate.

Enfin, la quantification par RMN des fonctions formées lors de la réaction et du refroidissement nous permet de montrer que le rendement de cette réaction est assez faible (environ 20% des isocyanates et des uréthanes sont transformés en allophanates), après une heure de réaction entre l'OMO et le MDI à 170°C, pour un rapport isocyanate / uréthane équimolaire. De plus, lorsque le polyisocyanate aliphatique et cycloaliphatique, le TIPDI, est réagi avec des uréthanes, une quantité moindre d'allophanates et de monouréthanes est formée, en comparaison avec la réaction OMO + MDI.

Au cours de cette étude, il a été montré que la combinaison entre les analyses RMN et MALDI-TOF pouvait constituer un puissant outil de caractérisation.

Ces résultats prouvent la possibilité de créer des nœuds de réticulation, par le biais de fonctions allophanate, formées à haute température, en faisant réagir des polyisocyanates avec un TPU. Cette modification, qui a été mise en œuvre par extrusion réactive, est l'objet de chapitre suivant.

CHAPITRE IV :

MODIFICATION CHIMIQUE DU TPU

Chapitre IV : Modification chimique du TPU

Préalablement à la mise au point de formulations Thermoplastiques Polyuréthanes modifiés, nous avons caractérisé le TPU appelé à être greffé. L'étude a intégré les aspects chimiques, pour connaître la nature et les proportions des différents produits le composant, pour s'intéresser dans un second temps aux organisations microstructurales, microséparation de phases et cristallisation, se produisant lors de recuits dans le copolymère. La réversibilité de la liaison uréthane à haute température et l'éventuelle dégradation qui s'en suit ont également été observées, lors des analyses rhéologiques et calorimétriques ainsi que dans les conditions de mise en forme, en extrudeuse mono-vis.

Grâce à un diuréthane modèle, nous avons étudié la réactivité de la liaison uréthane avec des fonctions isocyanate à haute température et en masse. Nous avons pu conclure à la formation exclusive de fonctions allophanate lors de ces réactions, en faible quantité cependant. La scission de la liaison uréthane à haute température, en présence d'excès d'isocyanates a également été mise en évidence, par la présence, parmi les produits de la réaction, de monouréthanes.

Ceci fait, il est possible de procéder aux études propres à la mise en œuvre de TPUs modifiés. La réaction devant aboutir aux greffages de fonctions isocyanate a été étudiée à trois échelles différentes : en réacteur, à partir d'un diuréthane, comme cela est rappelé précédemment, en malaxeur, afin d'observer les conséquences de la réaction sur un polyuréthane, et enfin en extrudeuse bi-vis, afin de coller aux réalités industrielles. Les granulés obtenus par ce dernier mode de transformation ont été étudiés par RMN, afin de comprendre les mécanismes réactionnels se produisant à haute température lors du mélange du TPU et de fonctions isocyanates. Grâce aux méthodes d'analyse mises au point lors de l'étude modèle, nous avons également suivi l'évolution des différentes fonctions observées par RMN lors d'un vieillissement des échantillons.

Lorsque la modification est réalisée sur le polymère, alors nous constatons la réticulation du produit modifié après quelques temps à l'air libre à température ambiante. Cette évolution doit être étudiée, afin de pouvoir conserver si besoin est, un matériau non réticulé, dans l'objectif de le mettre en forme. Dans notre cas, cette mise en forme a été réalisée dans une extrudeuse mono-vis. Ainsi, le caractère thermoplastique, c'est-à-dire l'aptitude à être transformé, reste intact dans un premier temps, puis, nous avons la possibilité, après la mise en forme, de conférer au produit les propriétés d'un réseau tri-dimensionnel. Les conditions pour réaliser ce TPU auto-réticulable, par le biais de l'extrusion réactive, sont présentées dans ce chapitre et corrélées avec les connaissances acquises lors des études précédentes. Nous rendrons également compte de tests et d'essais permettant d'évaluer le gain apporté

par la modification, tandis que l'effet sur les morphologies et les comportements des TPUs modifiés seront étudiés plus en détail dans le Chapitre V.

IV.1 Partie expérimentale

IV.1.1 Matériaux utilisés

Les TPUs utilisés lors de cette étude sont l'Estane 58 887 et l'Estane 58 888. Les polyisocyanates introduits pour la modification sont le MDI et le trimère d'IPDI. Les caractéristiques de ces différents produits ont été détaillées dans les chapitres précédents.

Pour exprimer la quantité des réactifs introduits, nous avons utilisé le pcr (pour cent par résine). Pour 100g de TPU, le fait d'ajouter x pcr de réactifs équivaut à l'introduction de x g de réactifs. Dans le Tableau 17 sont inscrits les ratios des fonctions isocyanate introduites sur les fonctions uréthane présentes pour 4pcr de MDI et 4pcr de tIPDI dans l'Estane 58 888 ou Estane 58 887 (masse molaire équivalente).

	4pcr de MDI	4 pcr de tIPDI
i/u	0,110	0,057

Tableau 17 : Rapport entre les fonctions isocyanate introduites sur les fonctions uréthane présentes, selon la nature du polyisocyanate introduit.

Le 3-aminopropyl triméthoxysilane ou γ -APS est fourni par Sivento. Il est liquide à température ambiante et sa formule chimique est représentée sur la Figure IV-1. Sa masse molaire est de 179 g/mol.

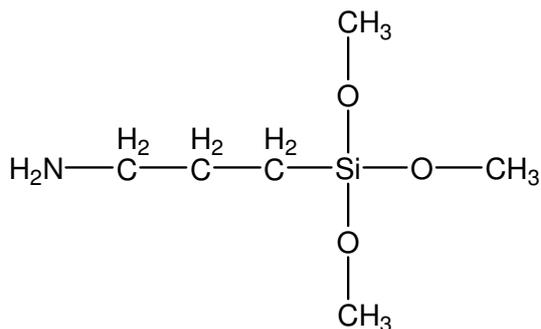


Figure IV-1 : Formule chimique du γ -APS

Le principal catalyseur utilisé est le dilaurate de dibutyl étain (DBTL) ou sel d'étain, fourni par Aldrich.

IV.1.2 Conditions d'extrusion

a. Compoundage par extrusion bi-vis

L'extrusion réactive des systèmes TPU + MDI et TPU + tIPDI a été menée en extrudeuse bi-vis de marque Werner ZSK 25, chez Noveon (anciennement Gemoplast, Frontonas-69 F). Les caractéristiques de l'extrudeuse sont les suivantes :

- Diamètre des vis : 34mm
- Entraxe : 21mm
- Longueur des vis : 1 220mm (L/D=36)

Le fourreau est composé de 12 modules et la filière est de type double jonc.

Les granulés sont introduits en trémie principale, à l'aide d'un doseur solide pondéral. Cet appareil est muni d'une pale de mélangeage dans la cuve de stockage des granulés, ce qui garantit l'homogénéité du réactif. En sortie de filière, le jonc est refroidi par trempe dans l'eau, puis granulé.

b. Mise en forme par extrusion mono-vis

Les granulés de TPU modifié sont ensuite mis en forme en monovis Brabender du Centre de Recherche de Nexans (Lyon-69 F), de diamètre 19mm, et de longueur 25xD. La mono-vis comporte trois zones de chauffe pour la vis et une zone pour la tête. La filière est plate.

Les granulés sont introduits dans une trémie d'alimentation, extrudés puis le matériau est recueilli sous forme de bandes en sortie de filière. La vitesse de rotation de la vis est variable selon le temps de séjour désiré.

Pour quelques essais qui seront précisés, une autre extrudeuse mono-vis a été utilisée chez Noveon. Son diamètre de vis est de 40 mm et le rapport L/D est égal à 20.

IV.1.3 Suivi des matériaux

a. Avancement de la réaction par SEC

La chromatographie d'exclusion de taille (SEC : Size Exclusion Chromatography) a été utilisée pour mesurer la distribution de la masse molaire du TPU, quantifier les réactifs résiduels et estimer le taux d'insolubles. L'appareil utilisé est le même que celui décrit au paragraphe II.1.1.b du chapitre II.

Les granulés sont dissous dans une solution de THF + 0,5% de di-*n*-butylamine, pour obtenir une concentration de 3g/L. Dans le cas où le TPU a été modifié avec 8pcr de MDI, et dans l'hypothèse où aucune fonction isocyanate du MDI n'a réagi, le rapport entre les fonctions

isocyanate et amine est $[NCO]/[NH]=5,4.10^{-3}$. L'amine est donc en fort excès et toutes les fonctions isocyanate sont dès lors neutralisées.

Grâce à des solutions étalon de tIPDI, les hauteurs de pic de ce réactif ont été corrélées avec la quantité de tIPDI présente dans l'échantillon analysé.

b. Mesure du taux d'insolubles

Avant chaque série d'analyses, le TPU non modifié est analysé par chromatographie d'exclusion stérique. A_0 est l'aire de son pic associé. A est l'aire du pic associé au TPU étudié.

La fraction d'insolubles F_{ins} est calculée à partir de la différence de ces deux aires, telle que :
$$F_{ins} = (A_0 - A) / A_0.$$

En effet, si le TPU est réticulé, seule sa fraction soluble peut être analysée par chromatographie. Sachant que l'aire du pic obtenu en SEC est proportionnelle à la quantité de matière en solution, alors la différence $A_0 - A$ est proportionnelle à la quantité de TPU insoluble.

Une autre méthode consiste à dissoudre les échantillons, de masse initiale m_i connue, dans du THF. La fraction insoluble est ensuite isolée, grâce à l'évaporation de la fraction soluble, et de nouveau pesée pour obtenir la masse finale m_f . La fraction d'insolubles est alors $F_{ins} = m_f / m_i$.

Il a été vérifié que les deux méthodes donnent des résultats similaires, et la première méthode a été choisie par mesure de commodité.

IV.2 Etude des mélanges réactifs

IV.2.1 Système TPU + tIPDI

a. Etude en mélangeur interne de la réaction TPU + tIPDI

De la même façon que Dassin *et al.*¹⁰¹ ont procédé à des essais préliminaires pour le mélange TPU + MDI, une étude en malaxeur est menée sur le mélange TPU (Estane 58 887) + tIPDI.

Lors de cette étude et comme en témoigne la Figure IV-2, des difficultés ont été rencontrées du fait de la mauvaise miscibilité du trimère d'IPDI avec le TPU. Le TPU est introduit dans le mélangeur à 170°C au temps zéro, puis le tIPDI (ici 4pcr) est introduit après 5min.

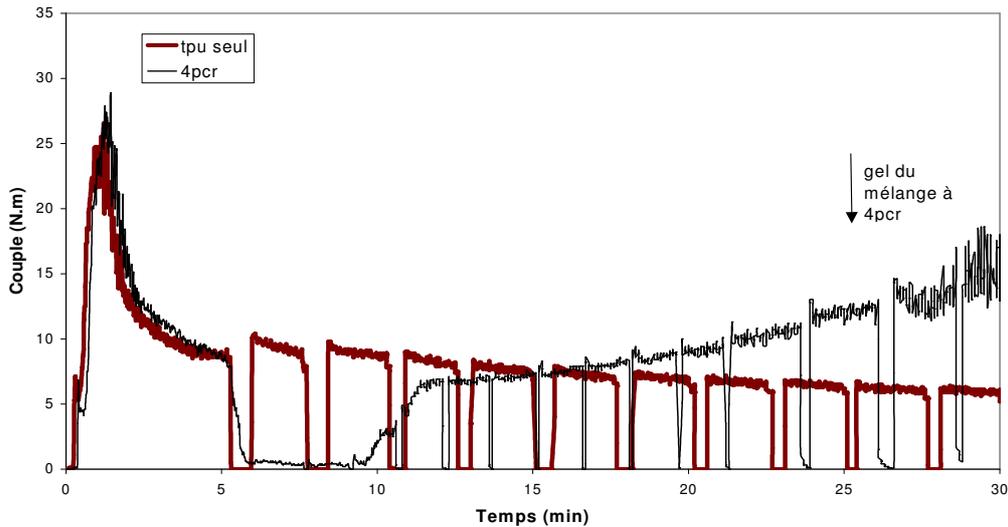


Figure IV-2 : Couple observé dans le mélangeur interne pour le TPU sans réactif et pour le TPU avec 4pcr de trimère d'IPDI ajouté à t=5min, soit $[NCO]_0/[uréthane]_0=0,057$; $T=170^{\circ}C$, $n=30tr/min$

Lors de l'étude de la modification d'un TPU par le MDI, Dassin *et al.* observe après l'introduction du réactif, l'augmentation progressive du couple, puis la divergence des valeurs qui se produit au moment du gel. Ici, après l'introduction du réactif dans le TPU fondu, on constate que le couple chute et reste à une valeur nulle durant 5 minutes. Ce phénomène est probablement dû à la lubrification des parois de l'enceinte et des pales du malaxeur par le trimère d'IPDI. Il existe donc un intervalle de temps pendant lequel l'homogénéisation du mélange se fait pas ou peu.

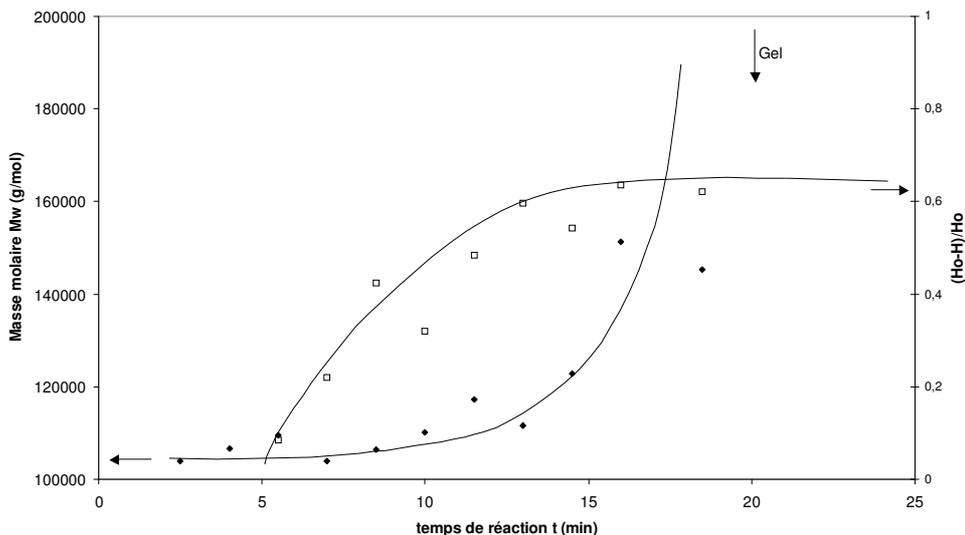


Figure IV-3 : Evolution des masses molaires moyennes en masse du TPU et de la consommation en trimère d'IPDI au cours du temps t pour le système TPU + 4pcr de trimère d'IPDI ($[NCO]_0/[uréthane]_0=0,057$; $T=170^{\circ}C$, $30 tr/min$)

L'analyse par SEC des échantillons prélevés au cours de la réaction puis refroidis nous indique deux périodes (voir Figure IV-3):

- les 10 premières minutes de réaction durant lesquelles M_w reste quasi constante, tandis que la consommation en trimère d'IPDI est forte.
- Après 10 minutes de réaction, M_w du TPU augmente fortement et des fractions d'insolubles apparaissent, tandis que la consommation de trimère d'IPDI atteint une valeur d'équilibre d'environ 60% de sa quantité initiale.

Aussi, de la même façon que pour la modification d'un TPU avec du MDI, il y a probablement deux stades de réaction, d'abord le greffage du trimère d'IPDI puis la réticulation du système à haute température. La modification avec le trimère d'IPDI présente une différence importante puisque le système ne semble pas souffrir d'une augmentation de la température de réaction et est susceptible de réticuler à 190 °C et même 230 °C.

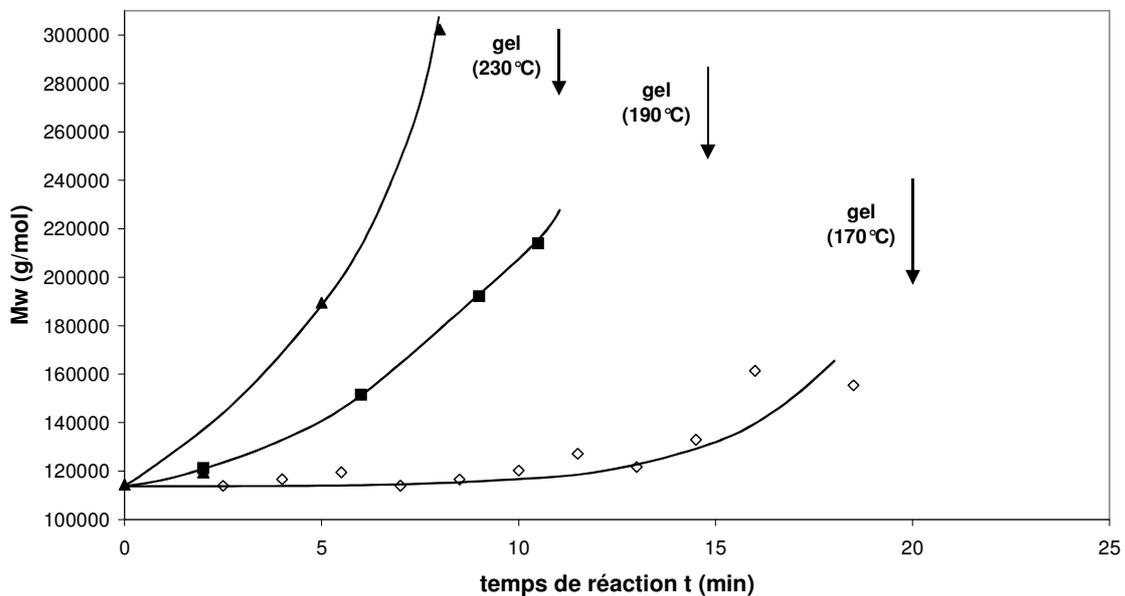


Figure IV-4 : Evolution des masses molaires M_w du TPU au cours du temps de réaction pour des systèmes TPU + 4pcr tIPDI, à différentes températures. ($[NCO]_0/[ur\acute{e}thane]_0=0,057$, 30 tr/min). $T=170^\circ C$ (◇), $T=190^\circ C$ (■), $T=230^\circ C$ (▲). L'apparition d'insolubles est indiquée par la flèche pour ces différents systèmes.

Ainsi et de même que le MDI, le trimère d'IPDI est susceptible de réagir et de greffer des fonctions isocyanate sur les chaînes polyuréthane probablement par la création d'une liaison allophanate. Le système TPU + tIPDI semble plus hétérogène que le système TPU + MDI, puisqu'il existe un laps de temps durant lequel le trimère d'IPDI ne se mélange pas avec le TPU. Cependant, le système forme également un réseau insoluble.

b. Conditions de modification par extrusion réactive

La modification des TPUs 58 887 et 58 888 s'est déroulée selon deux modes opératoires différents. Nous détaillerons tout d'abord les conditions dans lesquelles le compoundage a eu lieu dans un premier temps, puis nous soulignerons les modifications apportées au process.

Avant chaque extrusion, le TPU est séché pendant une nuit à 80°C, afin d'éviter toute trace d'humidité. Pour pallier la mauvaise miscibilité du tIPDI dans le TPU, évoquée au chapitre 1, paragraphe 1.3.2.b, les granulés de TPU sont mélangés, à sec, avec de l'huile silicone (0,8pcr). Une fois ceci fait, les granulés sont introduits dans un doseur Brabender pour être écoulés à un débit de 14,45kg/h en première entrée. Afin de satisfaire aux proportions de 4pcr, le tIPDI est introduit dans un autre doseur, à un débit de 0,585kg/h et guidé vers la zone 3 de la bi-vis.

Le profil de température est décrit par le Tableau 18. La vitesse de vis imposée est de 400tr/min, pour un débit de 15kg/h.

Introduction TPU ↓		Introduction tIPDI ↓			
Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Zone 5	Filière
190°C	190°C	190°C	190°C	190°C	220°C

Tableau 18 : Température des différentes zones composant la bi-vis lors de l'extrusion d'un mélange TPU + tIPDI selon le procédé A.

A la sortie de la filière, les joncs sont refroidis dans un bac d'eau, puis granulés. Les granulés obtenus sont ensuite séchés à 40°C avant d'être pressés à 200°C pendant 11min.

Le temps de séjour dans la vis a été mesuré à 20s.

Le procédé a par la suite été optimisé, afin de permettre un meilleur mélange du tIPDI. Nous appellerons la méthode décrite précédemment procédé A, et la seconde procédé B.

Dans ces nouvelles conditions (procédé B), le TPU, après avoir été préséché, est mélangé avec l'huile de silicone et le tIPDI, à sec, dans les proportions souhaitées. Le tout est alors introduit en 1^{ère} entrée. Le profil de température adopté est plus élevé, comme le montre le Tableau 19.

Introduction
TPU + tIPDI
↓

Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Zone 5	Filière
210°C	210°C	205°C	190°C	190°C	205°C

Tableau 19 : Température des différentes zones composant la bi-vis lors d'un mélange TPU + tIPDI selon le procédé optimisé B.

Une fois les joncs granulés, ils sont mélangés à un « processing-aid » puis séchés une demi-heure à 80°C. Le « processing-aid » est un mélange d'un TPU polyéther avec 20 pcr de cire, inerte vis à vis du TPU étudié.

c. Evolution du TPU modifié

Afin de faire varier le temps de réaction dans la vis, nous avons procédé à plusieurs passages dans la bi-vis. Après un premier compoundage dans les conditions citées précédemment (introduction du tIPDI en 3^e entrée), le TPU modifié, après séchage, est réintroduit dans l'extrudeuse. Le temps total de séjour du TPU dans la vis après ces deux passages est alors de 40s. Toujours après séchage des granulés alors obtenus, nous leur avons fait subir un troisième passage, soit un temps de séjour total dans la vis de 1min.

Les granulés sont ensuite conservés à l'air ambiant. Quel que soit le procédé choisi, et le nombre de passages (entre 1 et 3), les granulés de TPU modifié tIPDI ne présentent pas d'insolubles les premiers jours après le compoundage de ces matériaux. Ainsi il est possible de procéder à leur analyse au cours du temps de stockage à l'air libre par SEC.

Nous avons suivi l'évolution des masses molaires moyennes en masse ainsi que la consommation en tIPDI au fil du temps de stockage, présentées sur la Figure IV-5.

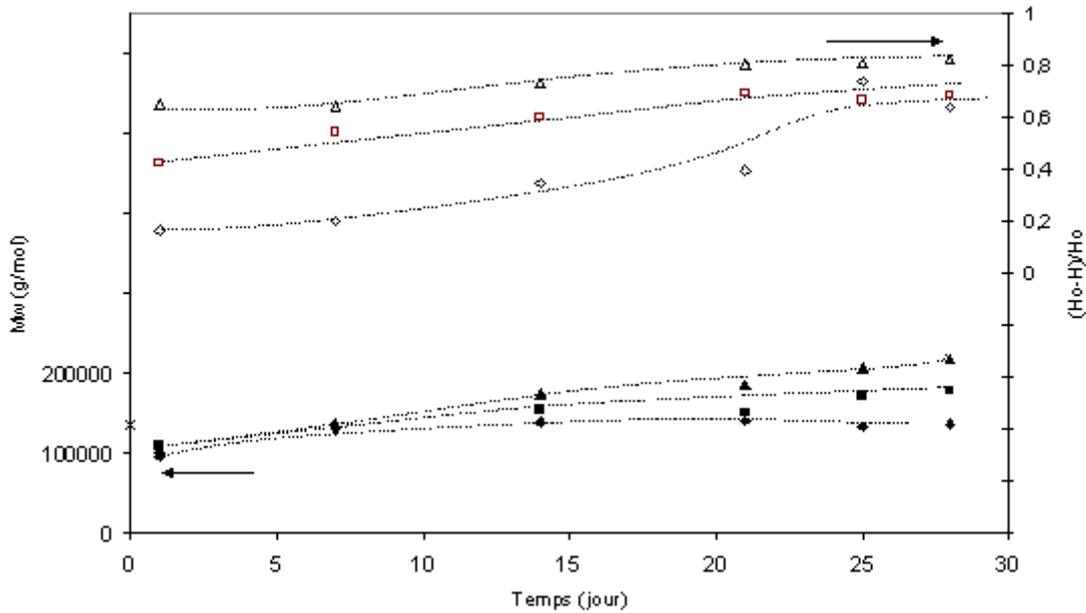


Figure IV-5 : Evolution de la consommation de trimère d'IPDI et de M_w du TPU au cours du temps de stockage. Consommation en tIPDI pour les TPUs ayant subi 1 : \diamond , 2 : \square et 3 : Δ passages en bi-vis. Les symboles pleins représentent M_w du TPU pour les mêmes échantillons. X : M_w du TPU avant extrusion.

Nous constatons tout d'abord que la masse molaire des TPUs modifiés tIPDI, un jour après l'extrusion, est inférieure à celle du TPU non modifié utilisé lors de cette étude. Le cisaillement, les hautes températures auxquelles le système est porté, ainsi que l'excès d'isocyanates dans le milieu sont trois facteurs qui peuvent expliquer la diminution de M_w du TPU lors de l'extrusion. Le TPU est donc dégradé lors de la modification.

A propos de l'état du TPU modifié un jour après l'extrusion, nous pouvons noter la proportionnalité entre la quantité de tIPDI consommé lors de l'extrusion et le temps de séjour du TPU dans la vis. De plus, quel que soit le type de granulés, cette consommation en molécules de tIPDI augmente au cours du stockage, de même que la masse molaire du TPU. Il est probable que des molécules ramifiées soient formées au cours du temps, ce qui est mis en évidence par cette augmentation de M_w . L'évolution du matériau est d'autant plus rapide que son temps de séjour dans la vis est important, c'est-à-dire que la réaction s'étant produite à haute température est avancée.

Si les granulés sont dissous environ 40 jours après le compoundage, alors des insolubles apparaissent dans la solution. Le matériau a autoréticulé à l'air libre.

Dans l'objectif de mieux contrôler la réticulation, l'idée de greffer un amino-silane par le biais du polyisocyanate a été proposée. Comme cela a été évoqué au paragraphe I.3.3, le greffage de vinyltriméthoxysilane par mélange direct avec le polymère par des voies connues^{108, 111, 137, 138} s'est avéré peu concluant. Dassin *et al.*¹⁰¹ et Dolmaire *et al.*¹⁰⁴ ont montré que le principe d'un agent de couplage diisocyanate est par contre convaincant. Par

des essais préliminaires en malaxeur, nous avons montré le possible greffage d'aminosilanes par le biais de polyisocyanates tels que le tIPDI.

d. Greffage de γ -APS

Suite aux essais préliminaires en malaxeur, le procédé suivant a été choisi. Il s'agit de mélanger à sec le TPU avec 4pcr de tIPDI et de les introduire dans le premier doseur. Dans le second doseur sera introduit le γ -APS (3-amino-propyltriméthoxysilane), dans un support de polyéthylène poreux, capable d'absorber 50% de son poids en liquide. Les proportions choisies sont $r_2=[NCO]_0/[NH_2]_0= 3, 2$ ou 1 , obtenues grâce aux réglages à différents débits en g/h du second doseur. Mis à part l'introduction du γ -APS, les conditions imposées sont identiques au process A (voir Tableau 20).

Introduction TPU + tIPDI ↓		Introduction γ -APS ↓				
Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Zone 5	Filière	
190 °C	190 °C	190 °C	190 °C	190 °C	220 °C	

Tableau 20 : Température des différentes zones composant la bi-vis lors de l'extrusion d'un mélange TPU + tIPDI + γ -APS.

Comme l'indique la Figure IV-6, la masse molaire du TPU chute d'autant plus en sortie de bi-vis que le taux d' amino-silane introduit est important. La différence est clairement marquée entre $r_2=1$ d'une part et $r_2=2$ et 3 d'autre part. Les mêmes observations ont été faites lors de l'étude de la réaction en malaxeur. Ainsi, pour $r_2=1$, la quantité d'amine résiduelle, qui va provoquer des coupures de chaînes à haute température, est très importante.

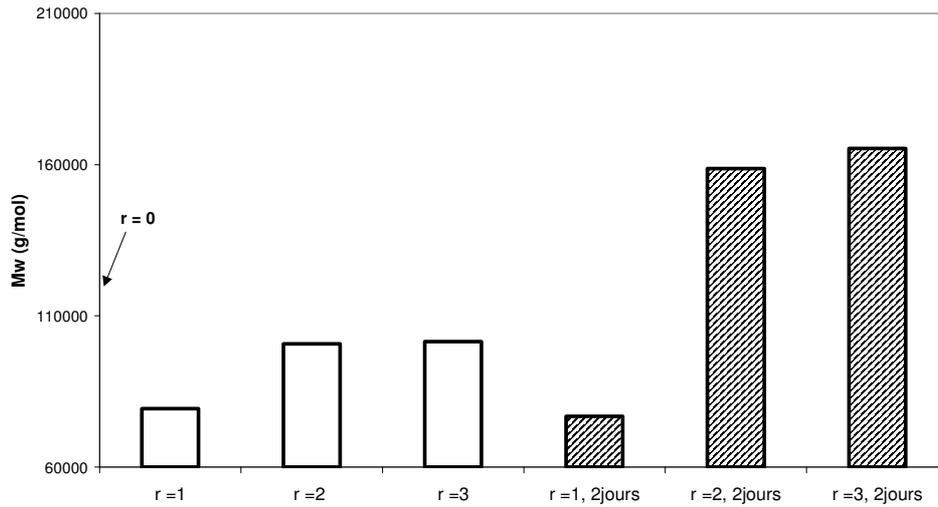


Figure IV-6 : Masse molaire moyenne en masse du TPU modifié 4pcr tIPDI et γ -APS selon les ratios $r=[[\text{NCO}]_0/[\text{NH}_2]_0$. En blanc, M_w des granulés en sortie de bi-vis, en hachuré, M_w des granulés après deux jours à l'air libre. La flèche indique M_w d'un TPU modifié 4pcr tIPDI sans γ -APS, en sortie de bi-vis.

Malgré cette dégradation, le matériau est susceptible de réticuler, comme le montrent les fractions d'insolubles obtenues pour le TPU modifié 4 pcr de tIPI et γ -APS ($r=[1-3]$) plongé dans l'eau pendant deux jours (voir Figure IV-7). Le taux de réticulation mesuré croît avec la quantité d'amino-silane introduit dans le TPU. Aussi, le mécanisme de réticulation est-il vraisemblablement celui d'hydrolyse et de condensation du γ -APS greffé à partir d'un couplage polyisocyanate.

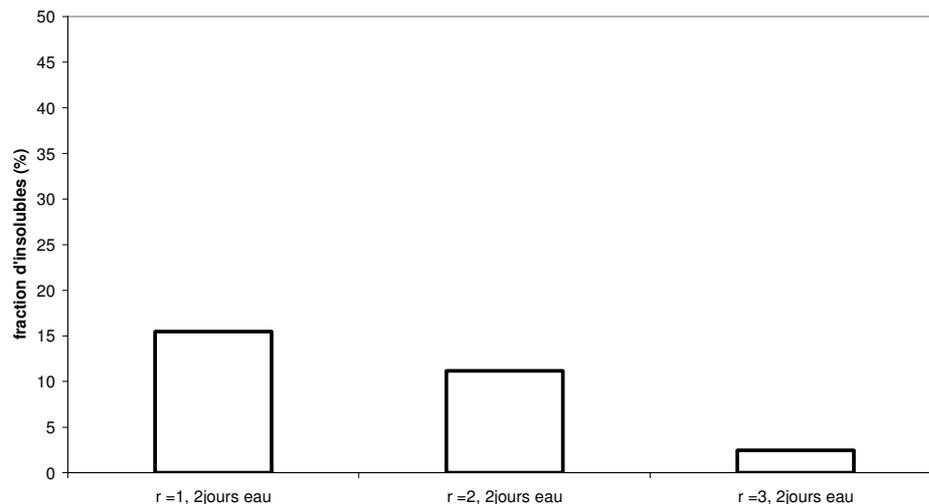


Figure IV-7 : Taux d'insolubles du TPU modifié 4pcr tIPDI et γ -APS selon les ratios $r=[[\text{NCO}]_0/[\text{NH}_2]_0$. Les granulés ont séjourné 2 jours en solution aqueuse.

Il est cependant nécessaire de posséder plus de données sur ce mode de greffage, en particulier connaître le taux maximum de réticulation et la vitesse de réticulation à l'air libre, en présence d'une humidité contrôlée.

De plus, une piste à développer est celle de la modification par un agent polyisocyanate-aminosilane. Lors de cette étude, nous avons fait réagir le tIPDI et le γ -APS ensemble, puis introduit le nouveau réactif obtenu (solide à température ambiante) dans le TPU à haute température en malaxeur. Le comportement du système est identique avec un mélange TPU + tIPDI et γ -APS introduit séparément. Pour des raisons pratiques, l'utilisation de tIPDI modifié γ -APS peut être intéressante, car un seul réactif est à introduire. Il serait nécessaire d'étudier le « compoundage » de TPU modifié par cet agent, en particulier au niveau de la dégradation du matériau, que l'on suppose plus faible en l'absence de fonctions amine.

e. Introduction de catalyseur

Par l'ajout d'un catalyseur dans la bi-vis, nous avons cherché à accélérer la réaction se produisant à haute température. Nous avons vu dans le paragraphe précédent que l'avancement de la réaction à haute température a un impact sur la vitesse d'autoréticulation, aussi le catalyseur aura-t-il également une influence sur cette vitesse.

Dans un premier temps, nous avons choisi d'introduire du sel d'étain (dibutyl dilaurate d'étain) directement lors de la modification par extrusion réactive. Deux « masterbatches différents » ont été utilisés, le premier à base de polyéthylène comportant 1% de sel d'étain, et le second à base d'un mélange polyéthylène/EVA, contenant 0,38pcr de sel d'étain. Selon les différents essais, la proportion de catalyseur dans le TPU a varié entre 8 et 50ppm, introduit lors du premier ou du second passage en bi-vis.

Ces essais avec un catalyseur à base d'étain se sont tous soldés par des échecs. Le TPU s'avère impossible à extruder en présence de sel d'étain, même en très faible quantité. La matière gonfle en sortie de filière. La réaction de réticulation est probablement instantanée et génère un problème d'écoulement

IV.2.2 Système TPU + MDI

a. Conditions de modification par extrusion réactive

Les granulés de TPU, après avoir été séchés à 80°C pour éviter toute trace d'humidité, sont mélangés à sec avec le MDI, dans les proportions souhaitées. Le mélange est introduit dans la vis, en 1° entrée par un doseur Brabender, à un débit de 15kg/h.

La mise au point du procédé a permis d'arriver aux conditions optimales exposées ci-dessous. Les températures de consigne sont les suivantes :

Introduction
TPU + MDI

Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Zone 5	Filière
200 °C	200 °C	200 °C	190 °C	190 °C	205 °C

Tableau 21 : Température des différentes zones composant la bi-vis pour l'extrusion de TPU + MDI.

La vitesse de vis imposée est de 350tr/min. Selon le pourcentage de MDI introduit (entre 4 et 8pcr), les paramètres mesurés varient légèrement :

- Couple entre 57 et 60%
- Pression matière entre 19 et 21 bars
- Température matière entre 204 et 209 °C.

A la sortie de la vis, les joncs sont refroidis dans un bac d'eau, granulés puis séchés à 80 °C. Des plaques sont obtenues par pression à 190 °C pendant 2min.

Afin de faciliter la mise en forme des granulés modifiés, par extrusion mono-vis, 3pcr de processing aid, l'ABD, sont ajoutés. L'insertion de ce processing-aid a lieu indifféremment avant ou après l'extrusion en bi-vis et n'implique pas de modification chimique sur le TPU modifié.

b. Comparaison de l'évolution des TPUs modifiés MDI et tIPDI

Lors d'une même campagne d'extrusion, l'évolution des TPUs modifiés au cours du stockage est comparée. Les TPUs modifiés tIPDI sont obtenus suivant le process B (voir Tableau 19) et les TPUs modifiés MDI de la façon décrite ci-dessus.

Un essai de modification par un mélange constitué de 2pcr de MDI et 2pcr de tIPDI (noté 4 MDI/tIPDI) est également effectué dans les conditions du procédé B. L'extrusion est possible dans ces proportions mais pour 4pcr MDI et 4pcr tIPDI, une partie du mélange est agglutinée à l'entrée de la vis. Du fait de l'augmentation de viscosité, le mélange n'est vraisemblablement pas assimilé par la zone de transport de la vis.

Un jour et une semaine après l'extrusion, les granulés sont dissous et analysés par SEC. Ceux-ci ont été conservés sans précaution particulière de stockage afin de constater leur évolution à l'air libre. Les masses molaires M_w de la partie soluble de la solution ainsi que le taux d'insolubles pour chaque espèce sont représentés Figure IV-8 et Figure IV-9.

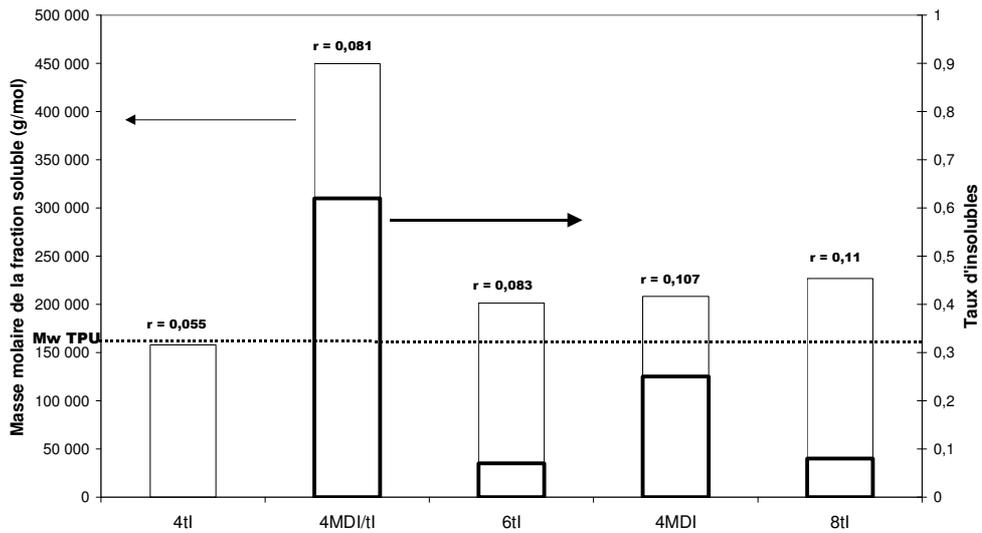


Figure IV-8 : Masse molaire Mw de la fraction soluble et taux d'insolubles pour différents TPU modifiés MDI, tIPDI ou MDI/tIPDI, un jour après le compoundage. Le ratio $r=[\text{NCO}]_0/[\text{uréthane}]_0$ est indiqué sur le graphe. Les TPUs sont ici désignés par un chiffre représentant le pourcentage en pcr de réactif introduit, et par le nom du réactif utilisé.

Les masses molaires ne sont données ici qu'à titre indicatif et n'ont pas de signification lorsque le TPU présente une fraction d'insolubles.

Nous pouvons constater d'après ces analyses la très rapide évolution des TPUs modifiés MDI/tIPDI. Cette synergie entre les deux réactifs rend incontrôlable son stockage et cette option ne sera pas retenue dans nos applications.

Si les fractions d'insolubles de TPU + MDI ou TPU + tIPDI sont comparées, nous observons que celles-ci ne dépassent pas 10% lorsque le réactif est le tIPDI, alors que pour des ratios isocyanate/uréthane comparables ($r = 0,107$ et $r=0,11$), le TPU modifié par 4pcr de MDI atteint après un jour une fraction d'insolubles supérieure à 20%.

Les mêmes constatations peuvent être faites après une semaine d'évolution à l'air libre. Tandis que le taux d'insolubles des TPUs modifiés tIPDI évoluent peu, la fraction d'insolubles du TPU + 4pcr MDI passe de 25 à 90%.

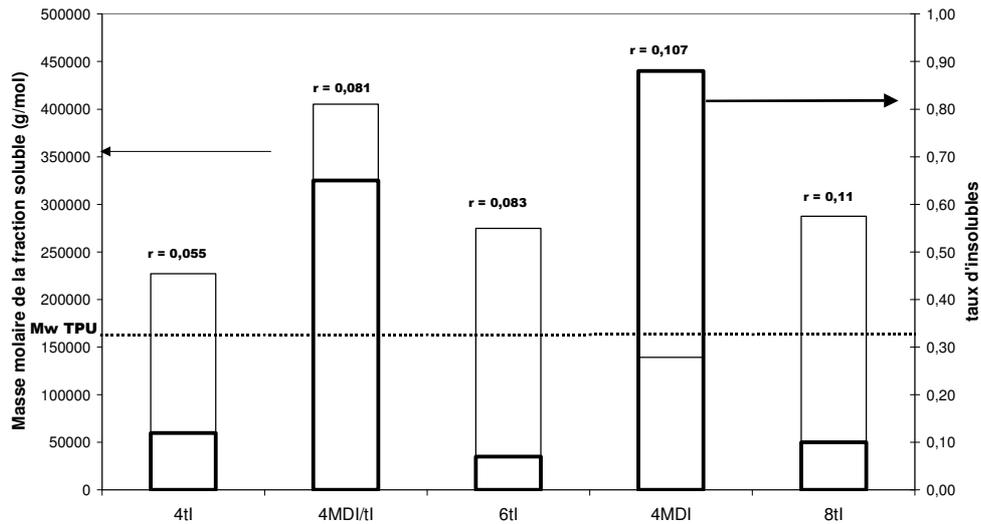


Figure IV-9 : Masse molaire M_w de la fraction soluble et du taux d'insolubles pour différents TPU modifiés MDI, tIPDI ou MDI/tIPDI, une semaine après le compoundage (stockage à l'air libre). Le ratio $r = \frac{[NCO]_0}{[uréthane]_0}$ est indiqué sur le graphe.

c. Mode de conservation

Pour pallier l'évolution indésirable des TPU modifiés MDI lors du stockage, la méthode consistant à sécher les échantillons après le compoundage, puis à les conserver en sacs et seaux étanches semble opérationnelle pour garder sans évolution les TPU modifiés MDI. Ainsi il a été vérifié qu'aucun changement de M_w du TPU modifié MDI n'était observable après plus de 15 jours dans ces conditions de stockage.

De cette façon, nous avons la possibilité d'une part de conserver les granulés non réticulés avant la mise en forme et d'autre part de procéder aux analyses en l'absence de toute évolution des échantillons. Ceci nous permet d'étudier l'influence du taux de MDI introduit dans le TPU, dans des conditions identiques à ce que nous avons à la sortie de la bi-vis.

d. Influence du taux de MDI introduit

Grâce à l'attention particulière réservée à la conservation des matériaux, les granulés sont entièrement solubles et n'ont peu ou pas évolué depuis leur sortie de la bi-vis. La mesure de la masse molaire peut alors donner une indication de la modification subie dans la vis par le TPU. Sur la Figure IV-10 nous pouvons constater que le taux de MDI introduit n'a que peu d'influence sur la masse molaire du TPU à la sortie de la bi-vis. Dans tous les cas, celle-ci chute d'environ la moitié de sa valeur, du fait du cisaillement, de la température élevée et de l'excès d'isocyanates dans le milieu. La seule différence visible entre les pourcentages étudiés réside en la quantité de MDI résiduel, supérieure dans le cas d'un TPU modifié par 8pcr de MDI.

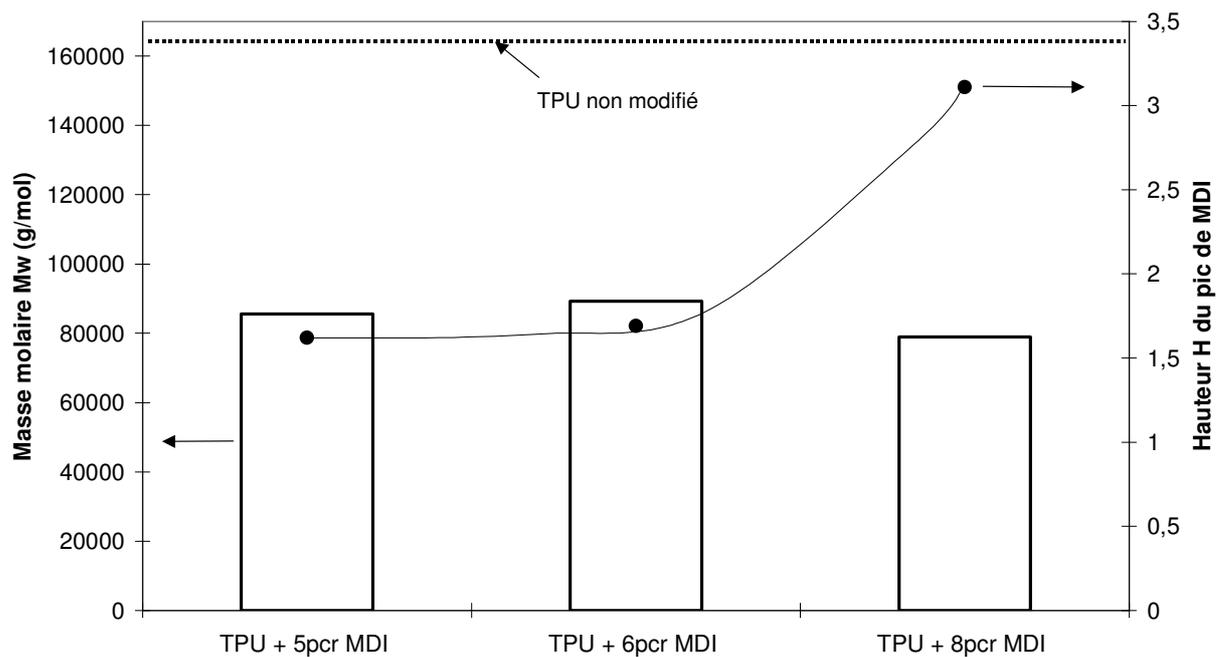


Figure IV-10 : Masse molaire des TPUs modifiés 5, 6 et 8 pcr de MDI. La hauteur du pic correspondant au MDI résiduel est indiquée sur la figure pour chacun des échantillons.

IV.2.3 Caractérisation de la modification par RMN

a. Mode d'analyse

Les TPUs analysés ont été modifiés par 8pcr de MDI, par extrusion réactive, dans les conditions décrites ci-dessus. Ils ont été conservés en bocal hermétique afin de s'assurer de leur non-évolution vers la réticulation du système. Ils sont dissous dans une solution de THF + diéthylamine, mis à évaporer sous vide puis analysés dans le CDCl_3 en RMN ^1H et ^{13}C , conformément à la méthode mise au point lors de l'étude sur molécule modèle. Dans le chloroforme, le polymère greffé forme un gel gonflé. Ce gel est chauffé à 60°C pour l'analyse.

Certains granulés de TPU + 8pcr MDI sont laissés à l'air libre pendant 4 et 12h. Après ce laps de temps, ils ne sont plus entièrement solubles dans le THF + diéthylamine. La fraction soluble est analysée en RMN ^1H dans le DMSO-d_6 , qui permet une meilleure analyse des résonances des protons NH. Nous rappelons que le temps d'acquisition en RMN proton est suffisamment court pour que l'évolution du produit analysé dans le solvant puisse être négligée.

b. Identification des produits de réaction

Le spectre obtenu lors de l'analyse d'un TPU + 8pcr de MDI dans CDCl_3 est représenté sur la Figure IV-11.

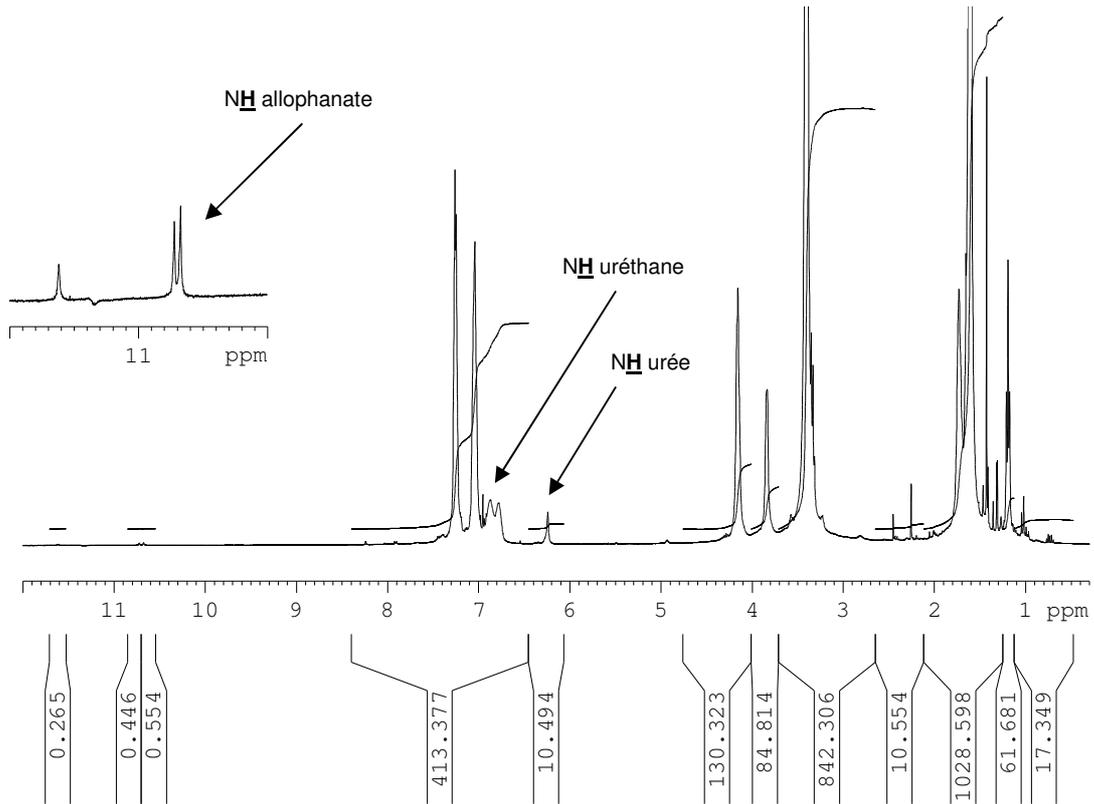


Figure IV-11 : Spectre RMN ¹H d'un échantillon TPU + 8pcr MDI, neutralisé par la diéthylamine, analysé dans le CDCl₃. Un zoom de la zone entre 10 et 12 ppm est également présenté.

Comme cela était observé lors de l'analyse de l'OMO, les NH des fonctions uréthane résonnent à des fréquences très proches de celles des protons aromatiques : 6,87 et 6,78 ppm. Dans le TPU étudié, deux liaisons uréthane sont en effet présentes et proviennent de la réaction entre le MDI d'une part, et le 1,4 butane diol (allongeur de chaînes) ou le poly(oxytétraméthylène), POTM (macrodiol) d'autre part.

Le signal à 6,24 ppm correspond aux NH des urées non symétriques formées lors de la neutralisation par la diéthylamine.

En plus des signaux caractéristiques du TPU, deux petits pics sont identifiés à 10,72 et 10,67 ppm. Sachant que le NH des fonctions allophanate mis en évidence lors de l'analyse de la réaction OMO + MDI résonne à 10,85 ppm dans CDCl₃ à température ambiante, ces signaux peuvent correspondre aux deux NH allophanate susceptibles de se former lors de la réaction avec le MDI.

Le très faible signal à 11,62 ppm n'a pas été interprété.

Cette analyse indique que les fonctions allophanate sont certainement l'unique produit de réaction entre le MDI et le TPU comme cela a été montré sur le modèle OMO+ MDI. Cependant, le signal caractéristique des NH correspondants est de faible intensité, et le

spectre ^{13}C RMN du même échantillon n'a pas pu confirmer la présence de cette fonction. Il faut ajouter que le spectre carbone ne révèle pas non plus la présence de fonctions isocyanurate.

c. Bilan de la réaction en extrudeuse et comparaison avec l'étude modèle

Les résultats qui suivent sont tirés en partie de l'intégration des signaux des NH labiles, les calculs ne sont donc donnés ici que pour dégager des tendances car il est intéressant d'avoir une idée de la quantité de fonctions uréthane et isocyanate ayant réagi. Nous avons de plus préalablement vérifié sur les produits modèles OMO + MDI que les résultats quantitatifs obtenus à partir des spectres proton étaient cohérents avec les déterminations quantitatives faites à partir du spectre carbone.

Pour tirer cette information, nous pouvons nous intéresser à l'ensemble de pic comprenant les protons aromatiques ainsi que les protons des fonctions uréthane et urée. L'intégrale totale de ces pics est égale à 413,4 pour une fonction allophanate. Si on se réfère aux CH_2 pontant les cycles aromatiques du MDI (groupement méthylène bisphényl), on doit avoir pour ces deux protons huit protons aromatiques. Le pic correspondant à ce groupement est à 3,83 ppm et possède une intégrale de 84,8 (normalisé pour une intégrale des fonctions allophanates égale à 1). Une estimation de l'intégrale des protons aromatiques est donc obtenue indirectement en multipliant l'intégrale des CH_2 par 4, soit $84,8 * 4 = 339,2$. Lors de l'étude modèle, nous avons vu que dans le cas des échantillons neutralisés, il n'y avait que très peu voire pas d'urées symétriques dans le milieu. Dans le cas du TPU modifié, qui comporte beaucoup moins de fonctions isocyanates susceptibles de réagir, nous négligerons donc dans ce calcul ces fonctions, non identifiables sur le spectre ^1H obtenu en CDCl_3 . Le nombre de fonctions uréthane peut alors être calculé en soustrayant $413,4 - 339,2 = 74,2$. Si nous faisons le rapport $1/74,2$, nous pouvons estimer à 1,3 % le nombre de fonctions uréthane qui ont réagi pour former un allophanate.

De plus, sachant que le rapport i/u est dans le cas d'une modification par 8pcr de MDI égal à 0,223, 100% de réaction des NCO en allophanate conduirait à 1 allophanate pour 2,7 groupements méthylène bisphényl. Or les données expérimentales donnent un rapport $1 / 42,4$, nous pouvons donc conclure que le pourcentage de réaction des isocyanates en allophanates est évalué à 6,5%.

Si la réactivité du MDI est comparée entre la réaction sur molécule modèle et la réaction en extrusion réactive, alors nous parvenons à des valeurs comparables. En effet, nous avons vu lors de l'étude sur la molécule modèle que 20% des isocyanates introduits ont réagi après 60 min à 170°C lorsque le ratio imposé est $i/u=1$. Sachant que lors de l'extrusion réactive, $i/u=0,223$, nous devrions obtenir pour un même rendement que dans l'étude modèle, $0,223*0,2= 4,5\%$ de fonctions isocyanates réagies. Or nous avons évolué à 6,5 % le pourcentage de réaction des isocyanates en allophanates. Ainsi, malgré le temps court, la réaction en bi-vis aboutit à la formation d'une quantité d'allophanates dans des proportions

comparables à celles de l'étude sur molécule modèle comparativement à la quantité initiale de fonctions isocyanate introduites.

Enfin, nous avons vu au chapitre II (paragraphe II.1.2.a.) qu'il est possible, d'après les masses molaires mesurées par SEC, d'estimer un nombre moyen d'uréthanes par chaînes de 250. Si nous prenons en compte le résultat précédent, alors nous pouvons évaluer à moins de 4 le nombre de greffons allophanate-MDI. Il apparaît de cette façon qu'un nombre très limité de liaisons allophanate est formé lors de la réaction en bi-vis de l'uréthane avec les 8pcr de MDI introduits. Ce faible nombre de greffons par chaînes est susceptible de créer des ponts entre les macromolécules et suffit pour aboutir à la réticulation totale du système, après réaction à l'air libre durant quelques jours.

d. Evolution à l'air libre du TPU greffé MDI

Les mêmes échantillons (TPU + 8pcr MDI) sont laissés à l'air libre pour un vieillissement de quelques heures. Ils sont dissous dans une solution THF + diéthylamine et la fraction soluble est ensuite séchée et analysée en RMN ¹H dans le DMSO-d6.

Les signaux des protons NH uréthanes, allophanates, urées symétriques et urées non symétriques sont tous identifiés à l'aide des spectres des molécules modèles. Ils sont également quantifiés et comparés en normant à 100 la somme des signaux des uréthanes et des urées. La contribution des pics correspondant aux NH allophanates est très faible et a été négligée dans ce calcul.

Rappelons que les urées symétriques proviennent de la réaction de deux fonctions isocyanate dont une a été hydrolysée par l'eau de l'atmosphère pour donner une amine. Les urées non symétriques proviennent des fonctions isocyanate ayant été neutralisées par l'amine secondaire présente en large excès dans le THF.

Vieillessement à l'air	NH uréthane (%)	NH urée symétrique (%)	NH urée non symétrique (%)	Total NH urées (%)
	85,3	2,5	12,2	14,7
4h	84,9	3,8	11,3	15,1
12 h	85,6	7,8	6,6	14,4

Tableau 22 : Pourcentages relatifs des groupes NH de différentes fonctions calculés à partir des spectre RMN ¹H (DMSO-d6) d'échantillons de TPU + 8pcr MDI, vieillis ou non à l'air.

Comme le montre le Tableau 22, le pourcentage relatif à l'ensemble des NH urées est constant quel que soit le temps de vieillissement de l'échantillon. Il en est de même pour les pourcentages relatifs des NH uréthane. Initialement, le rapport i/u est égal à 0,223 et doit

diminuer jusqu'à 0,21 en considérant les réactivités respectives de l'uréthane et de l'isocyanate. Il est ici trouvé en faisant le rapport du total des NH urées et des NH uréthanes à 0,18, soit une diminution de 6% environ par rapport à la valeur attendue, ce qui est de l'ordre de grandeur de l'incertitude sur la détermination des valeurs de l'intégrales.

Qualitativement et quantitativement, le seul changement observé sur les spectres des échantillons concerne les fonctions urées. L'évolution se traduit lors du vieillissement par l'augmentation du nombre de fonctions urée symétrique et la diminution du nombre de fonctions urée non symétrique. Ceci signifie qu'il y a de moins en moins de fonctions NCO résiduelles dans le milieu avant la neutralisation. Ces fonctions se sont transformées en amines pour ensuite réagir avec d'autres fonctions NCO résiduelles.

Nous ignorons si ces fonctions NCO résiduelles appartiennent ou non à des molécules de MDI greffées sur les chaînes TPU, mais nous constatons cependant qu'il s'agit de la principale réaction se produisant à l'air libre dans le matériau. Ce sont donc vraisemblablement ces réactions qui aboutissent à la réticulation du système puisque les échantillons vieillis présentent des fractions d'insoluble contrairement à l'échantillon non vieilli. Ceci nous permet donc de confirmer nos hypothèses de réticulation par formation de ponts urées entre les chaînes. Ces réactions sont présentées sur la Figure I-16 et Figure I-17 du paragraphe I.3.2.a.

IV.3 Mise en forme par extrusion mono-vis

IV.3.1 TPU modifié tIPDI

a. Conditions de mise en forme

Des essais préliminaires ont été effectués sur une extrudeuse mono-vis, chez Noveon. Le profil de température adopté varie entre 180 et 190°C, pour des vitesses de rotation entre 45 et 55tr/min. Lors de ces essais, nous avons mis en évidence la possibilité de mettre en forme les granulés de TPU modifié 4pcr tIPDI, même si ceux-ci ont subi 2 ou 3 passages en bi-vis. Dans ce cas cependant, il existe un risque non négligeable de réticulation dans la vis.

Ainsi, tant que le matériau n'est pas réticulé, il est possible de lui faire subir un séjour à haute température, pour lui donner la forme souhaitée. Cette extrusion, qui devrait être une simple opération de mise en forme a pour conséquence de réactiver la réaction de greffage, et donc, dans un deuxième temps d'accélérer l'auto-réticulation à température ambiante.

Des extrusions à haute température (230°C) ont été menées sur des TPU greffés tIPDI et passés 2 ou 3 fois en bi-vis. Grâce à l'introduction d'un « processing-aid » à base de cire, les granulés sont extrudables et les bandes obtenues sont susceptibles de réticuler lors du stockage. Cependant, afin de s'assurer que la dégradation subie par le TPU à ces hautes températures n'est pas dommageable, des caractérisations mécaniques sur ces produits seraient nécessaires.

Dans un deuxième temps, des essais d'optimisation de la mise en forme ont été effectués sur une monovis Brabender du Centre de Recherche de Nexans

Pour l'extrusion de granulés de TPU + 4pcr tIPDI, le profil de température optimal est décrit par le Tableau 23.

Profil de température :				
170 °C	190 °C	220 °C	220 °C	
Vitesse imposée :		Temps de séjour :		
20 tr/min		3min18		
Paramètres mesurés :				
T ₁ = 218 °C	T ₂ = 218 °C	P ₁ = 267bar	P ₂ = 221,6bar	P ₃ = 68,9bar

Tableau 23 : Paramètres imposés et mesurés lors de la mise en forme par extrusion mono-vis de TPU + 4pcr tIPDI.

Les zones de chauffe et les différents capteurs permettant de mesurer les températures et pressions dans la vis sont indiqués sur la Figure 1 du paragraphe II.1.1.e.

Dans ces conditions de mise en forme, la bande sortant de la filière est d'un bel aspect, sans infondus ni insolubles. Les bandes sont alors conservées à l'air pour analyses et caractérisations mécaniques au cours du temps.

La mise en forme de TPUs modifiés par 6 et 8pcr tIPDI est plus difficile. En effet, des insolubles peuvent facilement apparaître dans la bande, du fait de la réticulation du matériau dans la vis. Les meilleures conditions sont décrites dans le Tableau 24 et le Tableau 25. Malgré nos efforts, le procédé n'est cependant pas optimal, puisque des irrégularités subsistent dans le matériau final. Ces bandes sont néanmoins exploitables pour les caractérisations souhaitées.

Profil de température :			
180 °C	205 °C	222 °C	222 °C
Vitesse imposée :		Temps de séjour :	
35 tr/min		2min10	
Paramètres mesurés :			
T ₁ = 219 °C	T ₂ = 221 °C	P ₁ = 332bar	P ₂ = 254bar
		P ₃ = 77bar	

Tableau 24 : Paramètres imposés et mesurés lors de la mise en forme par extrusion mono-vis de TPU + 6pcr tIPDI

Profil de température :			
180 °C	190 °C	200 °C	210 °C
Vitesse imposée :		Temps de séjour :	
60 tr/min		1 min20	
Paramètres mesurés :			
$T_1 = 200\text{ °C}$	$T_2 = 208\text{ °C}$	$P_3 = 84\text{ bar}$	

Tableau 25 : Paramètres imposés et mesurés lors de la mise en forme par extrusion mono-vis de TPU + 8pcr tIPDI

Ainsi, afin d'obtenir le meilleur aspect de bandes, il est nécessaire pour les forts pourcentages de tIPDI d'augmenter les températures de chauffe. En effet, du fait de la réaction se poursuivant dans la mono-vis, les pression dans la vis augmentent. Comme le fait d'extruder à de basses températures de chauffe implique également une hausse de la pression dans la vis, fort pourcentage de réactif et basse température seront deux éléments incompatibles lors de la mise en forme des TPUs modifiés.

Pour diminuer cette pression, il est nécessaire d'augmenter la température pour faire chuter la viscosité du matériau. Cependant, cette augmentation de température s'accompagne d'une augmentation de la réactivité des isocyanates, aussi le temps de séjour dans la vis doit-il être diminué autant que faire ce peut, pour éviter la formation d'insolubles. Ceci explique les vitesses importantes imposées lors de l'extrusion des TPUs +6 et 8pcr de tIPDI.

b. Evolution des bandes au cours du temps

Les taux d'insolubles sont mesurés au cours du temps de stockage pour les bandes dont la mise en forme a été décrite dans le paragraphe précédent. L'évolution pour les différentes espèces à l'air libre est décrite par la Figure IV-12.

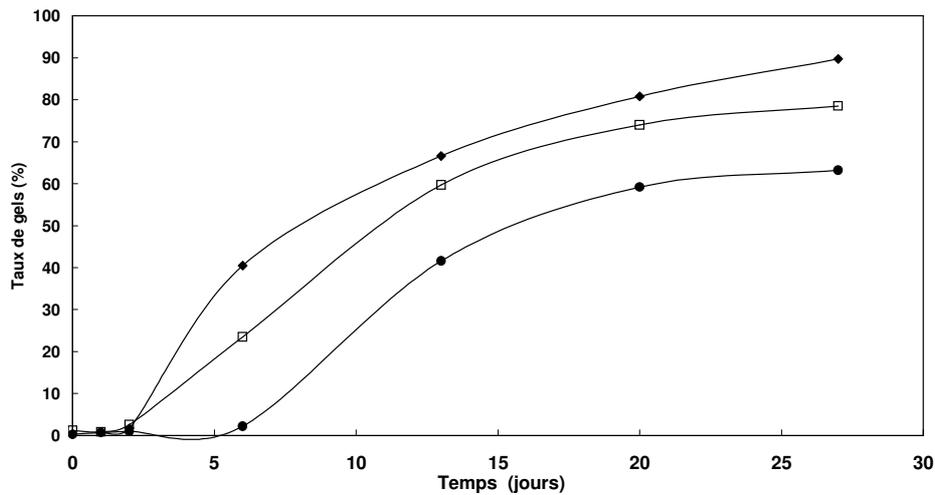


Figure IV-12 : Evolution du taux d'insolubles de bandes TPU + 4 (●), 6 (□) et 8 (◆) pcr de tIPDI au cours du temps à l'air.

De façon pratique, il est souhaité que l'auto-réticulation se produise le plus rapidement possible, après la mise en forme, pour que le matériau présente un intérêt pratique.

La vitesse d'auto-réticulation est d'autant plus rapide que le taux de tIPDI initial introduit est important. Ainsi, après une trentaine de jours de stockage, le TPU + 8pcr tIPDI présente un taux d'insolubles de 90% contre environ 60% pour le TPU + 4pcr tIPDI.

Cependant, du point de vue de l'application, ce temps de latence de un mois n'est pas acceptable.

c. Caractéristiques mécaniques

Lors des études préliminaires d'extrusion mono-vis décrites dans le paragraphe IV.3.1.2, des bandes de TPU non modifié et de TPU modifié par 4pcr tIPDI et réticulé ont été conservées pour mener des essais de fluage comparatifs. Les éprouvettes sont placées en étuve à 80 et 100°C, et une charge, variable selon la contrainte que l'on souhaite appliquer, est fixée à leurs extrémités. Au cours du temps, des mesures d'allongement sont faites et les courbes suivantes sont obtenues (voir Figure IV-13 et Figure IV-14).

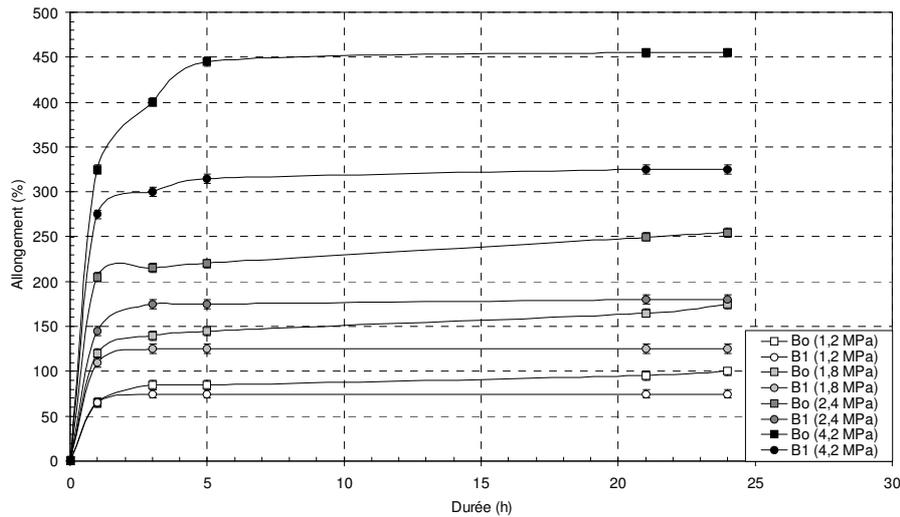


Figure IV-13 : Test de fluage à 100 °C pour des bandes de TPU sans modification (Bo) et de TPU + 4pcr tIPDI (B1), pour différentes contraintes appliquées.

Les mesures d’allongement à chaud nous indiquent une nette diminution de l’allongement du TPU modifié. De façon attendue, la réticulation induit une augmentation de la rigidité du matériau. En revanche, le temps nécessaire pour atteindre le plateau est toujours le même, quelle que soit la contrainte et que le TPU soit ou non modifié.

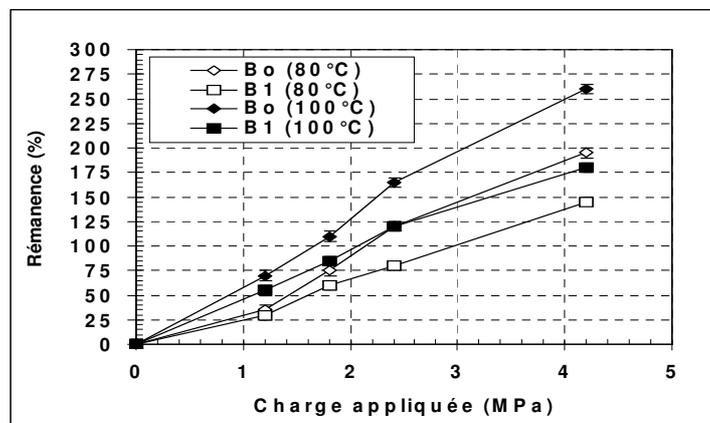


Figure IV-14 : Evolution de la rémanence en fonction de la charge appliquée, par des TPU modifiés 4pcr tIPDI (B1) et non modifiés (Bo), à 80 °C et 100 °C.

Concernant la rémanence du matériau, la Figure IV-14 indique que la bande modifiée se comporte à 100 °C comme la bande non modifiée à 80 °C. Ce TPU ayant une utilisation dans les câbles, il est appelé à être enroulé et déformé lors de son utilisation. Aussi une rémanence minimale est-elle recherchée, c’est-à-dire qu’il est souhaitable qu’après déformation, le produit retrouve sa forme initiale (rémanence zéro). La modification du TPU par du tIPDI et la réticulation du système permettent donc de réduire la rémanence du matériau.

Outre de bonnes propriétés à la température maximale d'utilisation (80-100°C), il est souhaité que le matériau présente de bonnes caractéristiques à haute température. Des essais de fluage à haute température (175-200°C) ont donc été menés sur le TPU modifié. Il s'agit d'échantillons provenant de l'extrusion mono-vis optimisée (voir fin du paragraphe IV.3.1.a).

Les tests effectués sont appelés « Hot Set Tests » et consistent en des mesures d'allongement et de rémanence pour des échantillons subissant un fluage à chaud sous contrainte de 0,2 MPa pendant 15min. Ces essais sont renouvelés à différents temps de stockage et corrélés avec le taux de réticulation.

Lorsque le TPU modifié 8tIPDI présente un taux de réticulation inférieur à 60%, alors le test à 175°C échoue, c'est-à-dire que l'allongement du matériau est supérieur à 500% et que l'échantillon touche le fond de l'étuve avant que soit achevée la durée de 15 min fixée pour ce test. Il en est de même pour le TPU sans modification et pour tous les « Hot Set Tests » à 200°C. Cependant, lorsque le TPU modifié est suffisamment réticulé (plus de 60%), alors le matériau ne flue plus autant pendant le test à 175°C et il est possible de mesurer à la fin des 15min l'allongement et la rémanence de l'échantillon.

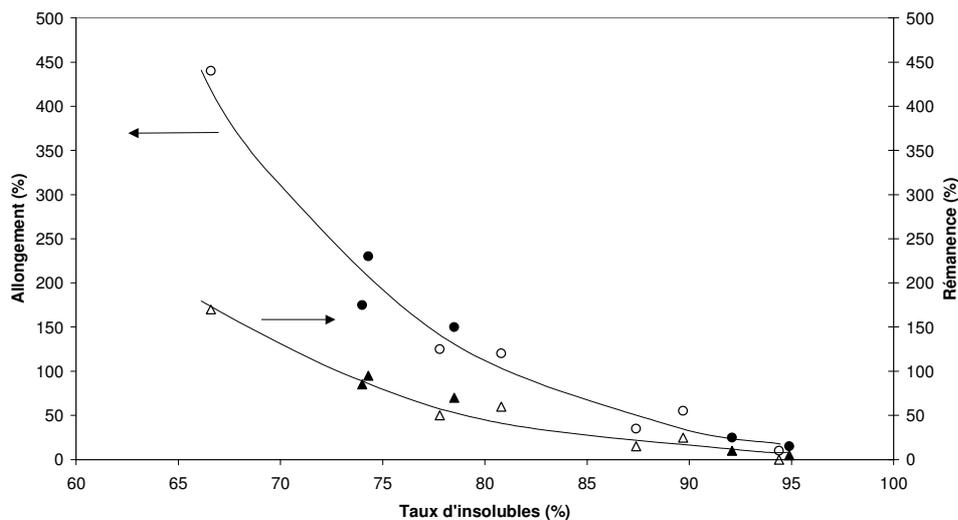


Figure IV-15 : Allongements et rémanences mesurés lors de « Hot Set Tests » à 175°C pour des échantillons de TPU + 6pcr tIPDI (● et ▲) et TPU + 8pcr tIPDI (○ et △). Les symboles ● et ○ désignent l'allongement et les symboles ▲ et △ la rémanence.

La Figure IV-15 met en évidence le lien entre le taux de réticulation et les paramètres mesurés. Plus le matériau présente une fraction d'insolubles importante, plus son allongement et sa rémanence à haute température diminuent.

Ainsi, le TPU modifié tIPDI et suffisamment réticulé présente des propriétés à moyenne et haute température intéressantes pour son application industrielle.

IV.3.2 TPU modifié MDI

a. Conditions de mise en forme en fonction du pourcentage de MDI

Dans un premier temps nous avons cherché les meilleures conditions d'extrusion pour les granulés TPU + 6pcr MDI. Celles-ci sont trouvées lorsque les paramètres indiqués par le Tableau 26 sont imposés :

Profil de température :			
170 °C	180 °C	190 °C	200 °C
Vitesse imposée :		Temps de séjour :	
20 tr/min		2min30	
Paramètres mesurés :			
$T_1 = 184\text{ °C}$	$T_2 = 197\text{ °C}$	$P_3 = 42\text{ bar}$	

Tableau 26 : Paramètres imposés et mesurés lors de la mise en forme par extrusion mono-vis de TPU + 4pcr MDI

Pour des températures de chauffe inférieures à celles imposées pour le TPU + tIPDI, nous obtenons un aspect de bandes très satisfaisant. Le produit est donc plus fluide que le TPU modifié tIPDI. LesTPUs + 5 et 8 pcr de MDI ont également été mis en forme dans des conditions similaires. Selon le pourcentage de MDI, des variations de température ou de vitesse de vis ont été utilisées, afin d'obtenir le meilleur aspect possible.

Si ce seul critère d'aspect est pris en compte, nous pouvons observer que le profil à partir duquel nous avons varié : 170-180-190-200 °C, 20tr/min convient bien pour un pourcentage de 6pcr de MDI.

Pour les TPU + 5 pcr de MDI, il est nécessaire de baisser le temps de séjour ou d'augmenter les températures de chauffe, pour éviter qu'une partie des granulés ne traversent la vis sans avoir été fondus.

Pour les TPU + 8pcr de MDI, le profil est un peu trop haut en température car le pourcentage élevé de MDI rend très fluide la matière. Avec ce pourcentage, il est nécessaire d'imposer une vitesse de vis supérieure ou égale à 60 tr/min, puisque dans le cas contraire il y a formation d'insolubles dans la bande.

Ainsi, une différence importante de comportement à la mise en forme est observée entre les TPUs modifiés par le MDI ou par le tIPDI. Alors que pour les forts pourcentages de tIPDI, la pression dans la vis augmente, du fait vraisemblablement de la réaction de formation d'allophanates se poursuivant, le contraire se produit pour les forts pourcentages de MDI, probablement à cause de la dissociation de la liaison uréthane et allophanate à ces

températures. Ce constat est en accord avec les conclusions de l'étude sur modèle qui montrent que les coupures de chaînes sont en nombre plus important lorsque le diuréthane est réagi avec le MDI plutôt que le tIPDI. Ce point sera discuté plus largement dans le chapitre suivant.

En dissolvant une partie des bandes aussitôt à la sortie de la mono-vis, nous avons la possibilité de connaître la masse molaire des différentes espèces avant leur évolution vers la réticulation. Ces données sont représentées sur la Figure IV-16 pour les différents pourcentages de MDI et les différents profils d'extrusion.

Nous pouvons constater que la masse molaire M_w des différents échantillons augmente assez peu durant l'extrusion mono-vis, et ce d'autant moins que le profil de vis est mieux adapté au matériau. Notre critère d'aspect est donc bien relié à des caractéristiques physiques et chimiques optimales. Cette augmentation de M_w , malgré le cisaillement subi par le TPU, laisse supposer que la réaction de greffage des fonctions NCO du MDI sur les chaînes du TPU se poursuit dans la vis.

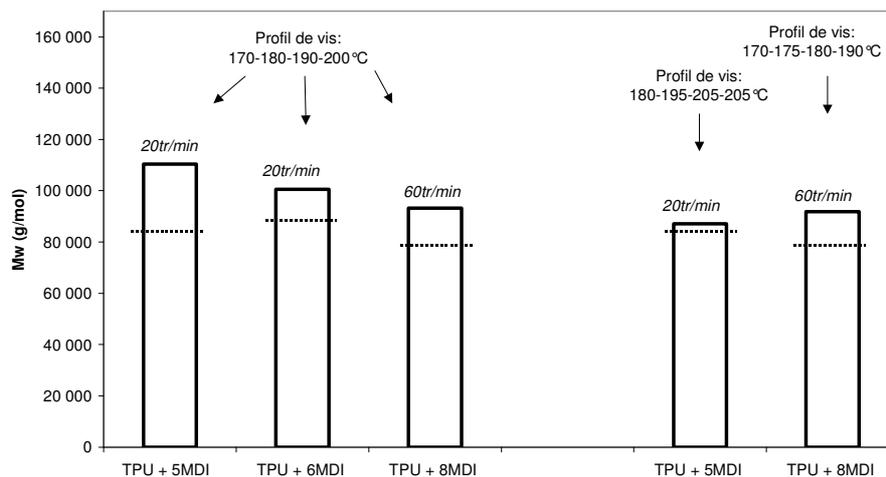


Figure IV-16 : Masse molaire M_w mesurée en sortie de mono-vis des bandes obtenues dans les conditions optimales pour TPU + 5, 6 et 8 pcr de MDI. En pointillés sont indiquées les masses molaires M_w des granulés avant extrusion mono-vis.

b. Evolution des bandes

Les bandes obtenues lors de l'extrusion dans les conditions les plus adaptées sont conservées et leur évolution au cours du stockage est étudiée.

Si on compare la Figure IV-17 avec la Figure IV-12 du paragraphe IV.3.1.b., il est notable que la vitesse de réticulation des TPUs modifiés MDI est très supérieure à celle des TPUs modifiés tIPDI.

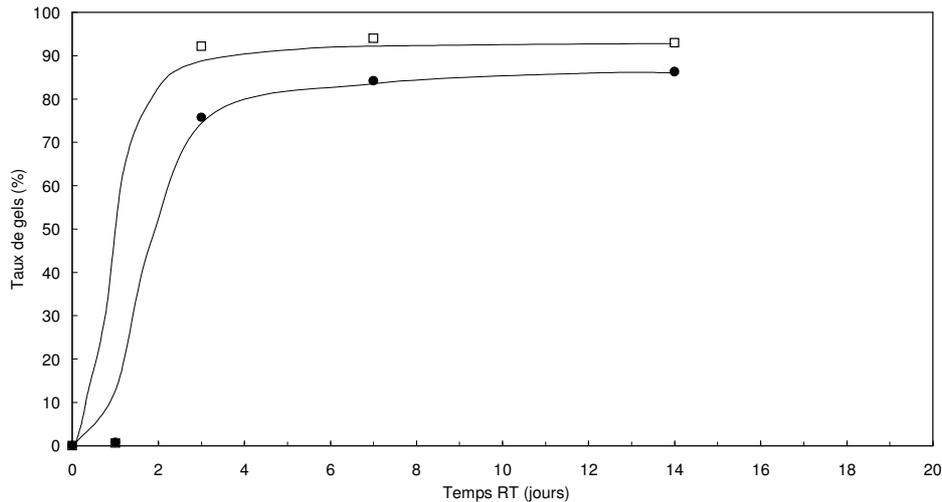


Figure IV-17 : Evolution du taux d'insolubles de bandes TPU + 4 (●) et 8 (□) pcr de MDI au cours du temps de stockage à l'air ambiant.

Ce paramètre ajouté à une meilleure conservation des granulés de TPU modifié MDI durant le stockage précédant la mise en forme nous invite à privilégier la modification des TPUs par le diisocyanate MDI.

c. Caractéristiques mécaniques

Les mesures d'allongement et de rémanence lors de « Hot Set Tests » à 175°C donnent des valeurs tout à fait satisfaisantes pour les applications visées. Ainsi, après seulement 7 jours à l'air libre, le TPU + 8 pcr de MDI présente un taux de réticulation de 94% et montre un allongement de 60% et une rémanence de 30% après 15 minutes à 175°C. Ces valeurs atteignent respectivement 30 et 20% pour un taux maximal de réticulation de 98%.

IV.4 Conclusion

Lors de cette étude, nous avons procédé à la modification chimique d'un TPU par des polyisocyanates, le 4,4'-méthylènebis(phényl isocyanate),MDI et le trimère d'isophorone diisocyanate, tIPDI. Les conditions optimales pour modifier le TPU par extrusion réactive en bi-vis ont été déterminées au fil des essais et adaptées selon le réactif utilisé. Nous sommes parvenus à introduire de 4 à 8pcr de MDI ou de tIPDI.

Une piste intéressante de greffage d'amino-silane a été entrouverte. Si du γ -APS est introduit en plus des polyisocyanates dans la bi-vis, l'amine de celui-ci peut réagir avec les fonctions résiduelles des polyisocyanates greffés. La réticulation du TPU modifié γ -APS, qui se fera dans ce cas par hydrolyse-condensation de l'amino-silane, est alors plus contrôlable.

Les granulés de TPU modifiés par des polyisocyanates évoluent au cours du temps. Aux premiers jours à l'air libre, nous observons une augmentation de la masse molaire moyenne en masse du TPU et une diminution de la quantité de réactif résiduel. Par la suite, des fractions d'insolubles apparaissent dans le matériau.

Grâce à l'analyse RMN de ces granulés, nous avons vérifié que des fonctions allophanate sont créées lors de l'extrusion réactive. De la même façon que lors de l'étude de la réaction modèle entre un diuréthane et un polyisocyanate, il s'agit de la seule fonction que nous avons identifiée comme produit de la réaction entre le TPU et le MDI à haute température. La réactivité du MDI avec les liaisons uréthane est faible et comparable pour les deux échelles d'étude (réaction avec un diuréthane ou un polyuréthane). Ceci aboutit à un nombre très limité de liaisons allophanate par rapport aux liaisons uréthane présentes dans le TPU.

Les analyses d'échantillons modifiés et laissés à l'air libre humide indiquent l'augmentation du nombre d'urées provenant de la réaction entre deux fonctions NCO du MDI, l'une d'elles ayant préalablement réagi avec l'eau. Cette évolution est la seule observée dans le granulé, ceci tend donc à confirmer les hypothèses de réticulation par formation de ponts urée entre les chaînes, les nœuds de réticulation étant formés par les liaisons allophanate.

Les granulés de TPU modifiés obtenus par extrusion réactive sont appelés à être mis en forme par extrusion mono-vis, aussi avons-nous déterminé les profils de vis adaptés aux différents pourcentages et aux différents réactifs utilisés. Les bandes ainsi obtenues ont été analysées au cours du temps de stockage. Il s'avère que la vitesse d'auto-réticulation est proportionnelle au pourcentage de réactif introduit lors du compoundage. De plus, la réticulation se produit beaucoup plus rapidement dans le cas d'une modification par le MDI que par le tIPDI.

Enfin, certaines caractéristiques mécaniques des bandes modifiées ont été étudiées. Comparées avec le TPU d'origine, les bandes modifiées tIPDI présentent un allongement et une rémanence très inférieure à 80 et 100°C, ce qui est souhaitable pour les applications visées. De plus, à haute température (175°C), la tenue thermique est fortement améliorée par la modification puisque si le matériau est suffisamment réticulé, les bandes présentent une déformation 10 fois inférieure au TPU d'origine.

CHAPITRE V :
CARACTERISATION
MICROSTRUCTURALE DES TPUS
MODIFIES

Chapitre V : Caractérisation microstructurale des TPUs modifiés

Nous avons pu vérifier grâce à l'étude chimique du TPU modifié par le MDI et non réticulé (mélange réactif en sortie de bi-vis) que lors de l'étape d'extrusion réactive en bi-vis, une partie des molécules de MDI sont greffées par le biais de fonctions allophanate sur les chaînes du TPU. Lors de la redescente en température et du recuit à température ambiante suivant cette modification, plusieurs phénomènes sont susceptibles de se produire.

En effet, une fois le MDI greffé sur les chaînes, il est possible qu'aient lieu :

- La microstructuration du matériau en microdomaines riches en SR dans une matrice riche en SS, comme nous l'avons constaté sur le TPU de départ
- La réticulation du TPU, par la formation de ponts urée, comme le montrent les analyses RMN des TPUs greffés et laissés un certain temps à température ambiante.

Selon les vitesses respectives des processus, la structure finale et donc les propriétés du matériau seront différentes. C'est l'étude de ces évolutions que nous allons présenter dans les paragraphes qui suivent.

La nomenclature utilisée est identique au chapitre II. Nous distinguerons le TPU modifié MDI selon qu'il est entièrement réticulé, c'est-à-dire qu'il présente 100% d'insolubles ou partiellement réticulé, x % d'insolubles. Le taux d'insolubles est vérifié par analyse SEC, selon la méthode présentée au paragraphe IV.1.2.b. Nous préciserons quand le TPU étudié est modifié tIPDI, dans les autres cas, il s'agira de TPU modifié avec 4pcr de MDI. Comme pour l'étude de la microstructure du TPU, le mélange réactif TPU + 4pcr MDI en sortie de bi-vis et ramené à température ambiante, a été pressé (2min à 190°C) à la sortie de l'extrusion bi-vis, et ce sont les plaques obtenues qui sont analysées en DSC, SEC et rhéomètre. Laissez à l'air libre à température ambiante, ces échantillons sont réticulés lors des analyses.

V.1 Etude de la cristallisation et de la microséparation de phases du TPU modifié par le MDI

V.1.1 Analyse calorimétrique

a. Températures de transition vitreuse.

Dans un premier temps, le TPU modifié par 4pcr de MDI, pressé et réticulé après un séjour à l'air libre, est analysé en DSC.

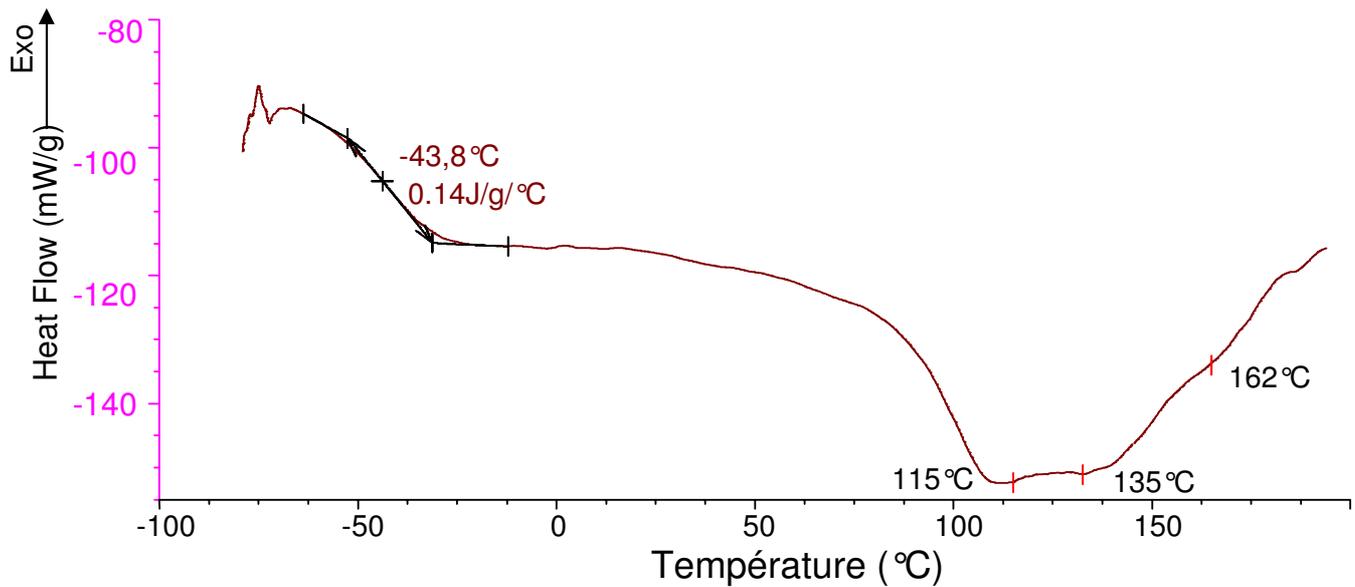


Figure V-1 : Thermogramme DSC (3°C/min) du TPU+4pcr MDI, pressé en plaque et réticulé.

Les transitions endothermiques observées lors de cette analyse sont larges et plusieurs pics semblent présents. Nous nous intéresserons ultérieurement à ces endothermes. L'information principale de ce thermogramme est la température de transition vitreuse, à -43,8°C. Si on se réfère au paragraphe II.2.1.a de notre étude, nous constatons que cette T_g est supérieure d'environ 7°C à la température de transition vitreuse observée pour le TPU initial (-51°C). Elle est inférieure d'environ 25°C à la température de transition vitreuse calculée par la loi de Fox pour un mélange homogène de SR et de SS.

Ceci signifie que le TPU réticulé est microséparé, puisque la T_g observée est celle d'un microdomaine riche en SS. C'est une première constatation importante puisque nous avons vu lors de l'étude bibliographique que pour un certain nombre de TPU_s réticulés, la microséparation de phases n'était plus observée. D'autre part, le degré de cette microséparation de phase est inférieur dans le cas du TPU réticulé par rapport au TPU de base. En effet, l'augmentation de la température de transition vitreuse du domaine riche en SS indiquerait que plus de SR sont dissous dans la matrice riche en SS. Ceci sera discuté ultérieurement.

b. Choix d'une température d'homogénéisation

De la même façon que pour le TPU non modifié, il est nécessaire avant toute analyse d'effacer l'histoire thermique du TPU. Nous avons donc regardé l'influence de T^* , température d'homogénéisation, sur le TPU modifié. L'échantillon de TPU + 4pcr MDI, qui a été pressé et laissé à l'air libre, est entièrement insoluble à température ambiante. Il est porté pendant 3min à haute température. Après avoir été refroidi à -50°C/min, il est placé dans le THF+di-*n*-butylamine, où il présente maintenant une fraction soluble qui peut être analysée par SEC.

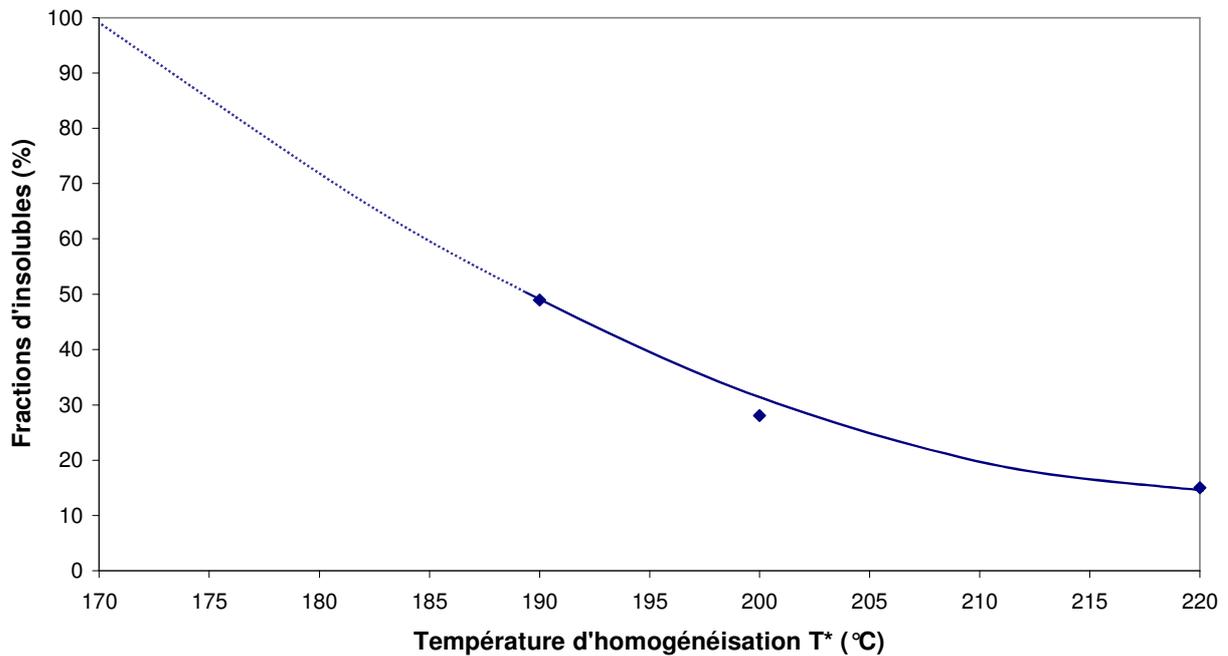


Figure V-2 : Evolution de la fraction d'insolubles d'un TPU modifié par 4pcr MDI et initialement entièrement réticulé à l'air, en fonction de la température d'homogénéisation à laquelle il est porté. Le traitement thermique subi est le suivant : $T^*=[190-220\text{ °C}]$, $t^*=3\text{min}$, $-q=50\text{ °C/min}$, $T_r=110\text{ °C}$, $t_r=0\text{min}$.

Nous voyons sur la Figure V-2 que la fraction d'insolubles du TPU modifié n'est plus de 100% et diminue lorsque T^* augmente. Ainsi, lorsqu'un TPU+MDI complètement réticulé à l'air libre est porté à haute température pendant 3min, nous observons qu'une partie du gel est détruit. Nous imputons ce phénomène à la réversibilité thermodynamique des liaisons uréthanes et allophanates, qui permet la destruction d'une partie du gel.

De la même façon que nous avons mis en évidence le paradoxe du TPU (inévitable dégradation du matériau aux températures nécessaires pour l'homogénéisation), nous sommes ici confronté au paradoxe du TPU réticulé. Pour étudier la microstructure du matériau réticulé, il est nécessaire dans un premier temps de le porter à haute température mais cette étape détruit partiellement la réticulation.

Nous avons donc choisi d'étudier en premier lieu un matériau porté à $T^*=220\text{ °C}$ et donc partiellement réticulé (environ 15% d'insolubles). La masse molaire de sa fraction soluble est environ deux fois supérieure à celle du TPU d'origine.

c. Exothermes observés

Lorsque le TPU réticulé est porté à 220 °C , puis redescendu à une température de recuit inférieure à 70 °C , alors il est possible de mettre en évidence lors de cette descente et pour

de faibles vitesses de rampe ($-q=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) un exotherme, de faible enthalpie et de maximum à $T=[75-80^{\circ}\text{C}]$. Le phénomène exothermique est observé à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ mais de trop faible amplitude pour être discerné à $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Si l'échantillon est redescendu depuis $T^*=220^{\circ}\text{C}$ à des températures de recuit supérieures à 70°C , des phénomènes exothermiques sont observés durant le recuit dans le TPU partiellement réticulé (voir Figure V-3). Pour une même température de recuit, ceux-ci sont cependant d'amplitude et de vitesse plus faibles que pour le TPU initial.

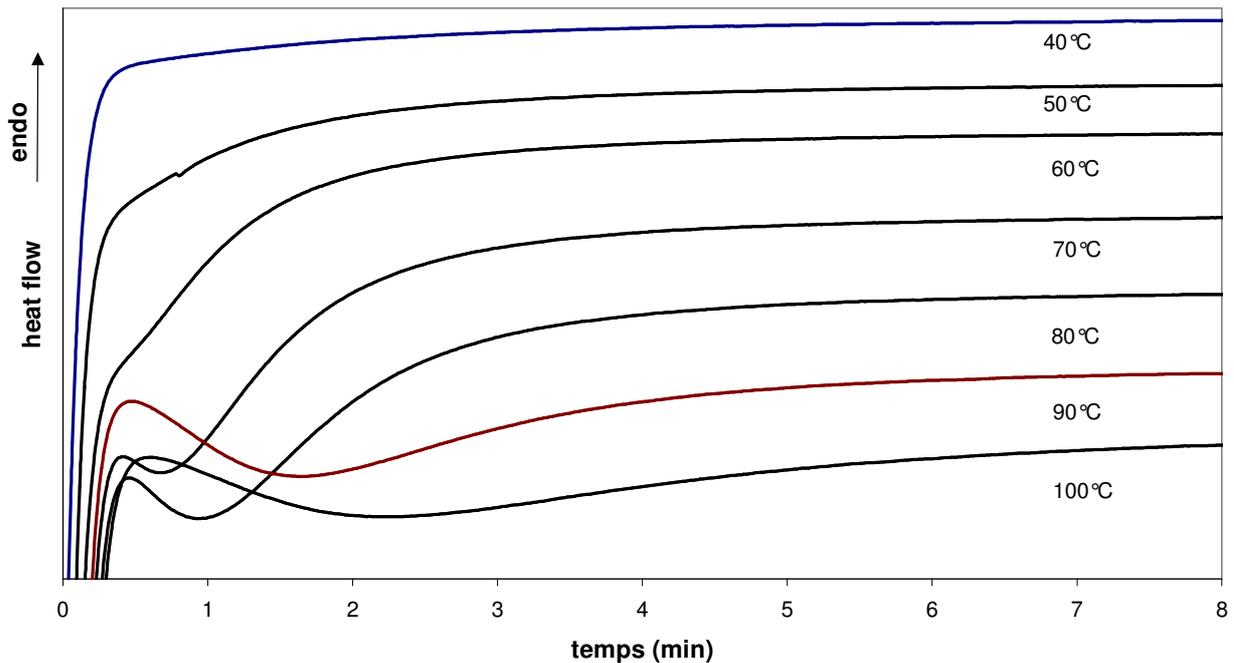


Figure V-3 : Flux mesuré en DSC pour des TPUs + 4pcr MDI ayant subi le traitement thermique suivant : taux de réticulation = 100%, $T^*=220^{\circ}\text{C}$, $t^*=3\text{min}$, $-q=50^{\circ}\text{C}/\text{min}$, taux de réticulation = 15%, $T_r=[40-100^{\circ}\text{C}]$, indiquées sur la figure, $t_r=15\text{min}$.

Ainsi, malgré la réticulation partielle du TPU, celui-ci a la capacité de se microstructurer. Cependant, étant donné la réticulation partielle et la grande valeur de M_w de la partie soluble du TPU modifié, ce matériau est plus visqueux. Les transformations structurales, microséparation de phases et cristallisation, se produisent donc plus lentement et pour un taux de transformation plus faible que dans le TPU d'origine.

Si le TPU réticulé est porté à différentes températures d'homogénéisation T^* , alors les thermogrammes obtenus en DSC indiquent des différences notables concernant les pics exothermiques (Figure V-4). Plus la température d'homogénéisation T^* diminue et moins l'exotherme est observable, jusqu'à disparaître pour $T^*=190^{\circ}\text{C}$. Le phénomène est beaucoup plus marqué que dans le cas du TPU d'origine. Deux raisons peuvent être invoquées pour expliquer ce constat : soit la température d'homogénéisation T^* est insuffisante pour homogénéiser le TPU, qui rappelons-le, est plus visqueux que le TPU d'origine. Dans ce

cas, l'organisation microstructurale du TPU modifié n'est pas totalement détruite à haute température et ne se reformera donc pas lors du recuit. L'autre explication prend en compte le taux de réticulation de l'échantillon. En effet, nous avons vu précédemment que le taux d'insolubles est d'autant plus faible que T^* est élevé. Nous pouvons ainsi supposer que pour $T^*=190^\circ\text{C}$, le taux de réticulation ($\sim 50\%$) après homogénéisation est resté trop élevé pour permettre la réorganisation du matériau. Ce débat sera tranché dans les paragraphes suivants.

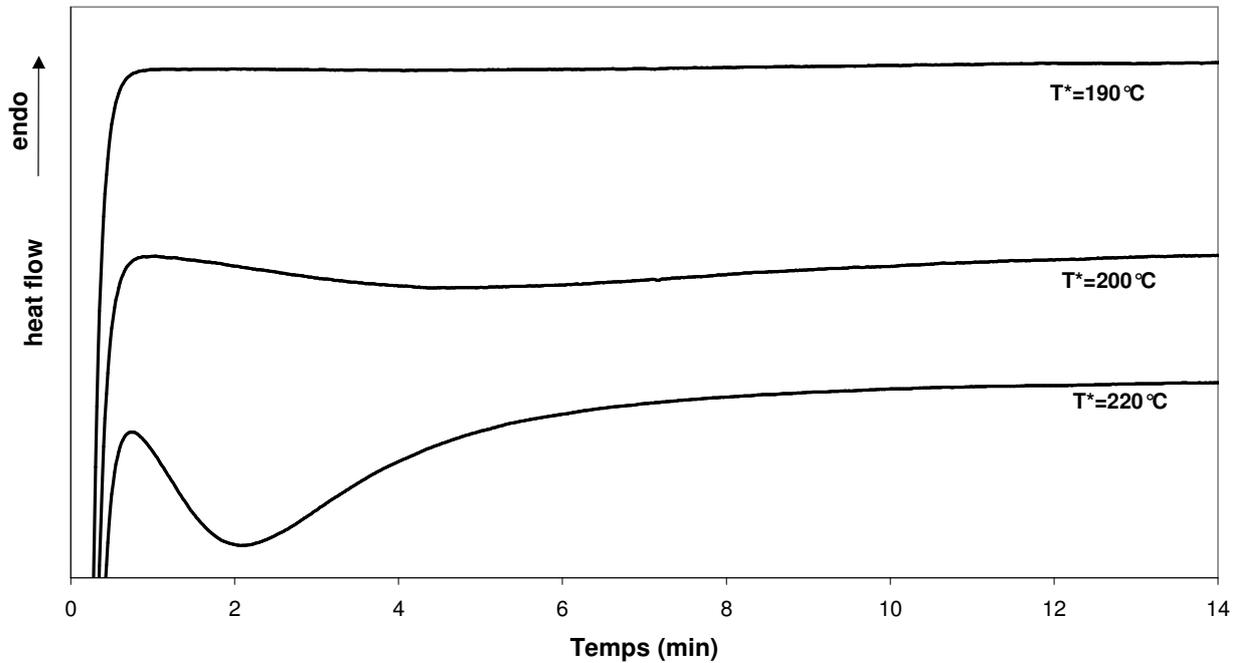


Figure V-4 : Flux mesuré en DSC lors de recuits à 100°C pour des TPUs + MDI ayant subi le traitement thermique suivant : taux de réticulation = 100%, $T^*=[190-220^\circ\text{C}]$ indiquées sur la figure, $t^*=3\text{min}$, $-q=50^\circ\text{C}/\text{min}$, taux de réticulation = 15%, $T_r = 100^\circ\text{C}$, $t_r=15\text{min}$.

d. Calcul du taux de transformation pour différentes températures de recuit

Nous avons représenté sur la Figure V-5 le taux de transformation $\Delta H_t / \Delta H_{\text{max}}$, où ΔH_t est l'enthalpie à un temps t pour les différents T_r et ΔH_{max} est l'enthalpie totale calculée pour le TPU à $T_r=100^\circ\text{C}$.

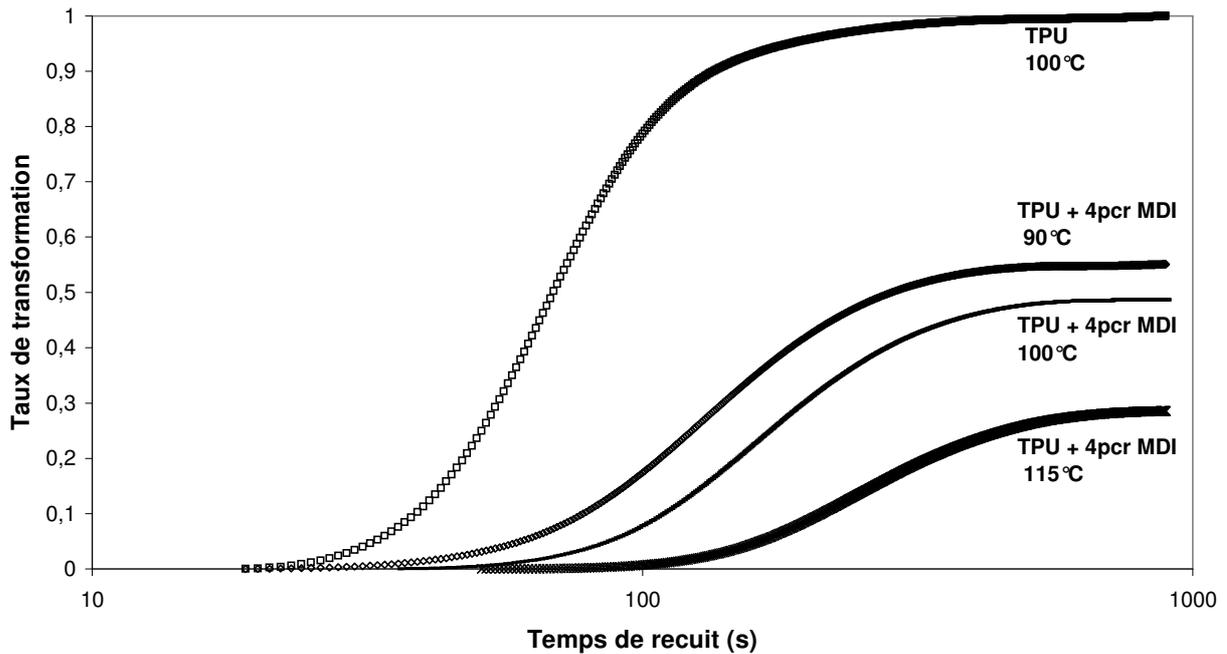


Figure V-5 : Taux de transformation $\Delta H_t/\Delta H_{max}$ du TPU et du TPU modifié en fonction du temps de recuit, pour différentes températures de recuit indiquées sur la figure. Le ΔH_{max} a été obtenu pour le TPU initial. Taux d'insolubles = 100%, $T^*=220^\circ\text{C}$, $t^*=3\text{min}$, $-q=50^\circ\text{C}/\text{min}$, taux d'insolubles = 15%, $T_r=[90-115^\circ\text{C}]$, $t_r=15\text{min}$.

Cette représentation nous permet de vérifier que la transformation exothermique est plus lente dans le cas du TPU partiellement réticulé. Elle est aussi moins complète car après 15 minutes de recuit, le taux de transformation est au mieux, pour $T_r=90^\circ\text{C}$, de 55%. Ce constat est en accord avec la mesure de de la transition vitreuse du domaine riche en segments souples, T_g^{DS} (voir paragraphe V.1.1.a), qui indiquait un degré de microséparation inférieur dans le cas du TPU modifié MDI en comparaison avec le TPU initial.

De la même façon que pour le TPU, le tracé des points selon l'équation d'Avrami nous indique une linéarité partielle de la courbe, avec des pentes entre 2,9 et 4 (voir Annexe 3).

e. Possibilité de structuration d'un TPU partiellement réticulé

Même si le phénomène exothermique se produisant durant le recuit est moins rapide et moins important pour le TPU partiellement réticulé, il est néanmoins similaire à celui que connaît le TPU. Ainsi, un TPU partiellement réticulé et de grande masse molaire a la possibilité de se microstructurer à T_r quelques minutes après homogénéisation et descente en température.

Or l'étude de l'évolution à l'air d'un TPU greffé par 4pcr de MDI en bi-vis nous a montré qu'après sa modification, quelques jours à l'air libre étaient nécessaires au TPU + MDI pour atteindre 100% d'insolubles.

Les deux phénomènes, transformations structurales et réticulation chimique, se produisent donc à deux échelles de temps très différentes, de l'ordre de la minute pour le premier, de l'ordre du jour pour le second. En considérant que l'étape de mélange réactif dans la bi-vis est assimilable à une étape d'homogénéisation du TPU accompagnée de réactions de greffage, alors nous pouvons conclure que l'organisation microstructurale du TPU greffé a lieu préalablement à la réticulation chimique si celle-ci se produit lors du stockage à l'air libre en présence d'humidité.

V.1.2 Etude rhéologique

a. Remontée de G' au cours de recuits

Le TPU modifié MDI, initialement réticulé, est placé entre les mors plan-plan du rhéomètre, porté à 220°C puis redescendu à une température de recuit, T_r . A T_r , le TPU modifié présente toujours une réticulation, mais le taux d'insolubles est passé de 100% à 15% suite au traitement thermique. De la même façon que pour l'étude rhéologique du TPU de base, l'échantillon est soumis à des sollicitations dynamiques lors du recuit à T_r . La Figure V-6 montre l'évolution de G' et G'' au cours du temps de recuit du TPU modifié et du TPU, pour une même température de recuit.

Sur la Figure V-6, nous pouvons remarquer que le module de conservation G' augmente au cours du recuit du TPU partiellement réticulé et ce pour toutes les températures étudiées, $T_r=[90-120^\circ\text{C}]$. Cependant, cette remontée est d'amplitude beaucoup plus faible que dans le cas du TPU sans modification. Elle est également beaucoup plus lente. De plus, il est important de noter qu'à tout moment du recuit, le module de conservation G' est supérieur au module de perte G'' , contrairement au recuit du TPU, pendant lequel G' et G'' se croisent.

Enfin, et sur l'intervalle de temps étudié, la valeur finale de G' pour le TPU modifié est très inférieure à la valeur finale de G' pour le TPU.

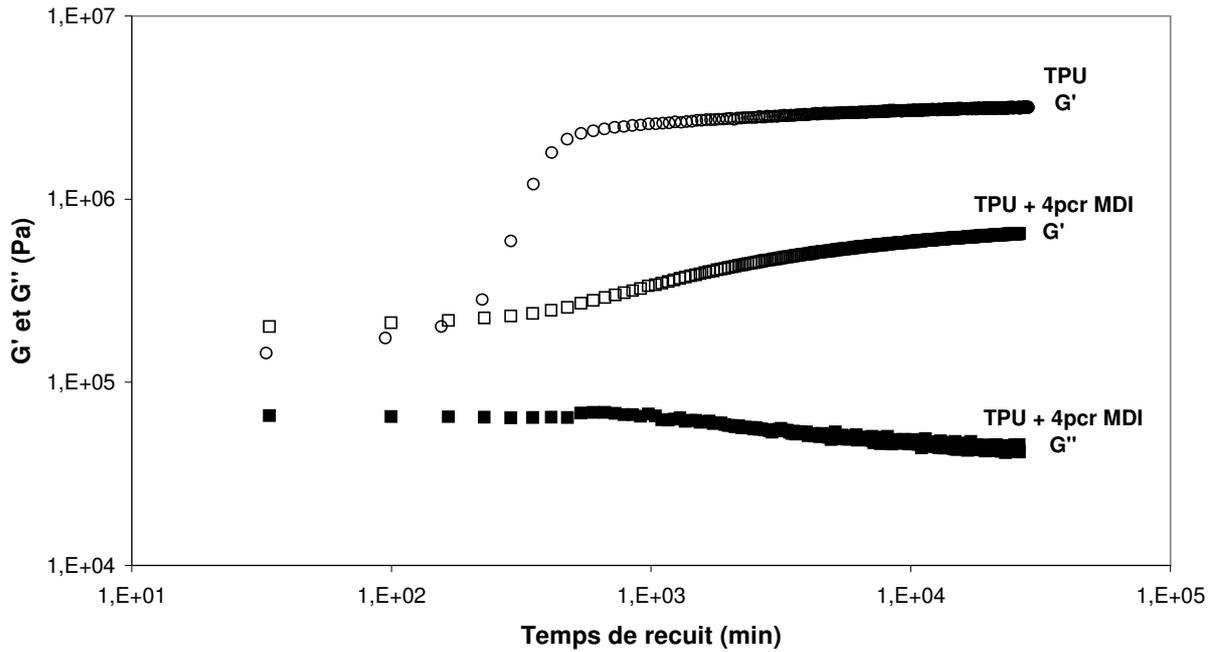


Figure V-6 : Evolution de G' et G'' au cours du temps de recuit à $T_r=110^\circ\text{C}$ pour TPU et TPU modifié MDI (taux d'insolubles = 15%). $T^*=220^\circ\text{C}$, $t^*=3\text{min}$, $-q=50^\circ\text{C}/\text{min}$, $\varepsilon=0,45$, $\omega=10\text{ rad/s}$. TPU : G' : \circ et G'' : \bullet , TPU +MDI : G' : \square et G'' : \blacksquare .

b. Comparaison entre les analyses calorimétriques et rhéologiques du TPU lors d'un recuit.

Si nous comparons les temps caractéristiques de l'exotherme observé en DSC avec la remontée de G' en rhéomètre, nous pouvons constater la même corrélation que dans le cas du TPU. Nous rappelons cependant que les différences en termes de refroidissement et de masse d'échantillon entre les deux expériences nous invitent à la plus grande prudence dans la comparaison des résultats. Néanmoins, l'intervalle de temps pendant lequel la pente de G' est la plus forte correspond à l'intervalle de temps pendant lequel est observé l'exotherme en DSC. Cette augmentation du module de conservation au cours du recuit est donc attribuée également au processus de transformations structurales, microséparation de phases et cristallisation des SR.

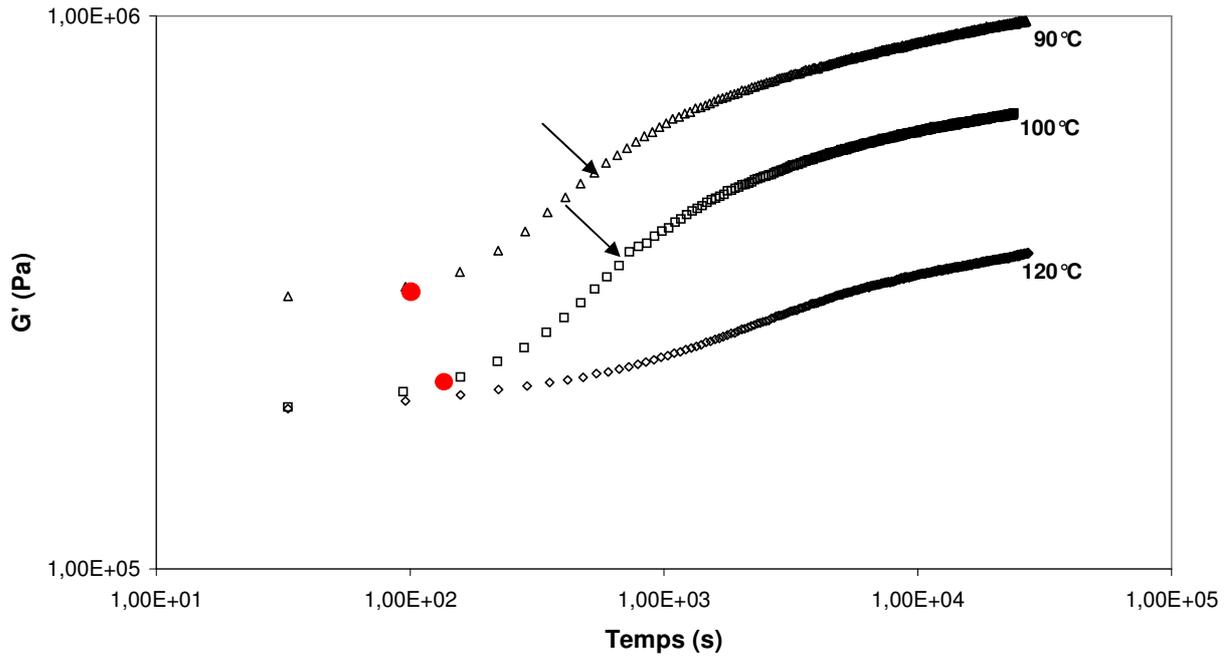


Figure V-7 : Evolution de G' au cours du temps de recuit à différentes températures de recuit pour un TPU modifié MDI (taux d'insolubles= 15%). $T^*=220\text{ }^\circ\text{C}$, $t^*=3\text{ min}$, $-q=50\text{ }^\circ\text{C/min}$, $\epsilon=0,45$, $\omega=10\text{ rad/s}$; Δ : $T_r=90\text{ }^\circ\text{C}$ \square : $T_r=100\text{ }^\circ\text{C}$, \diamond : $T_r=120\text{ }^\circ\text{C}$; sont indiqués sur la courbe : \bullet : temps correspondant au pic maximum de l'exotherme en DSC, \rightarrow : temps correspondant à la fin de l'exotherme en DSC.

Lors de l'étude rhéologique du TPU, deux périodes ont été observées, une première augmentation de G' , avec une forte pente, dans un temps correspondant à l'exotherme et dans un deuxième temps, une augmentation beaucoup plus faible. Ces deux étapes sont beaucoup moins marquées dans le TPU partiellement réticulé. Si la pente de G' dans le 1^o stade est plus faible pour le TPU partiellement réticulé, le contraire est observé dans le 2^o temps. Comme nous l'avons noté dans le paragraphe II.2.2.b, et d'après la littérature⁷⁷, ces changements de pente ne reflètent aucune transition et nous pouvons supposer que ces différences de comportement entre le TPU initial et le TPU modifié sont relatives à la viscosité du milieu.

c. Absence de formation d'un gel physique

Une différence majeure entre le comportement rhéologique du TPU partiellement réticulé et celui du TPU initial est l'absence de croisement de G' et G'' . Nous avons représenté sur la Figure V-8 l'évolution de G' et de G'' en fonction de la fréquence de sollicitation au début et à la fin de l'isotherme. A tout moment, G'' est indépendant de la fréquence et inférieur à G' . Il n'y a pas, contrairement au TPU, signe de formation d'un gel physique au cours du recuit. En effet, même faiblement réticulé (15% d'insolubles), le matériau présente les caractéristiques rhéologiques d'un gel chimique dans ce cas. L'augmentation de G' au cours du recuit est lié

aux transformations structurales, comme nous l'avons constaté au paragraphe précédent, le taux de réticulation chimique n'évoluant pas durant la mesure.

Les transformations structurales, microséparation de phases et cristallisation des SR induisent donc un gain de module du TPU modifié mais pas de changement de son comportement rhéologique. Le TPU modifié, même non microstructuré, présente déjà un comportement non Newtonien, du fait de la réticulation chimique du matériau.

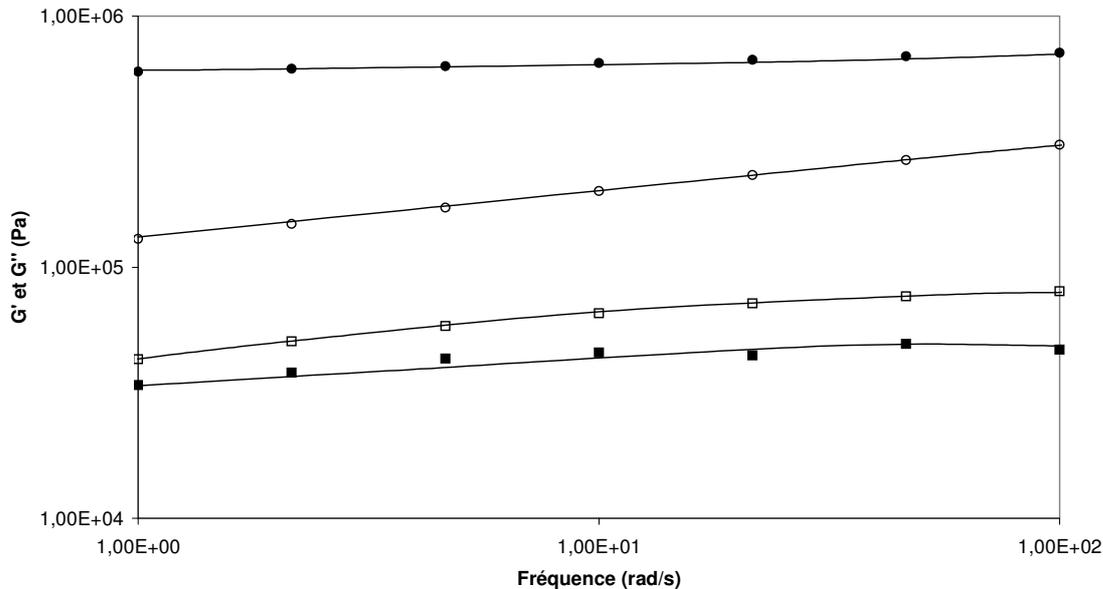


Figure V-8 : Evolution de G' et G'' (Pa) en fonction de la fréquence de sollicitation ω (rad/s) pour un TPU modifié MDI (taux d'insolubles = 15%), $T^*=220^\circ\text{C}$, $t^*=3\text{min}$, $-q=50^\circ\text{C}/\text{min}$, $T_r=110^\circ\text{C}$, $t_r=166\text{min}$, $\varepsilon=0,45$, $\omega=[1-100\text{rad}/\text{s}]$, \circ : G' et \square : G'' en début de recuit ; \bullet : G' et \blacksquare : G'' en fin de recuit.

V.2 Etude des transitions observées dans les TPUs modifiés

V.2.1 Analyse calorimétrique du TPU modifié MDI

a. Endothermes observés

Les rampes de montées en température qui suivent le recuit à différentes températures T_r et pour $t_r = 15$ min sont représentées Figure V-9. Trois pics endothermiques sont identifiés. Par analogie avec le TPU, ceux-ci sont attribués de la façon suivante (voir paragraphe II.3.1.c.):

- T_I est appelé endotherme de recuit. Son pic est à une température d'environ 20°C au dessus de la température de recuit.
- $T_{II}=T_{MMT}$, appelé transition de micromélange de phases. Dans le cas du TPU partiellement réticulé, cette transition a lieu entre $[142-160^\circ\text{C}]$ selon T_r
- $T_{III}=T_f$, appelé fusion des microcristaux de SR. Dans le cas du TPU partiellement réticulé, la fusion se produit entre $[163 \text{ et } 169^\circ\text{C}]$ selon T_r .

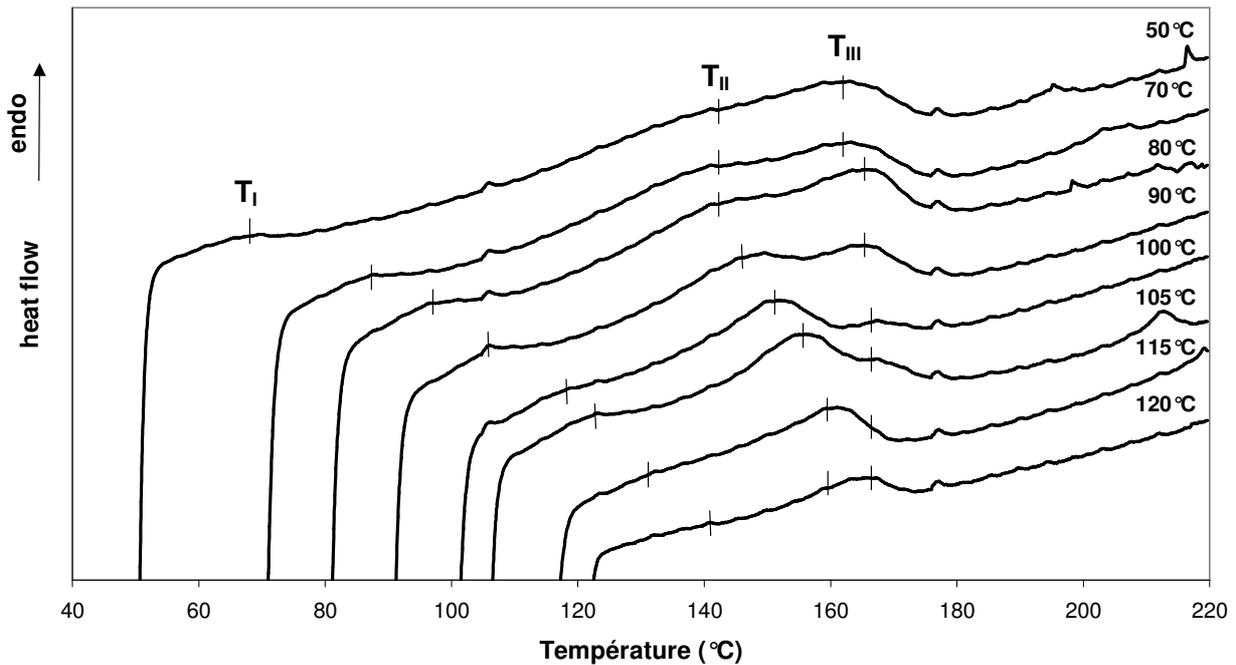


Figure V-9 : Thermogrammes DSC obtenus pour le TPU modifié MDI, après avoir subi un traitement thermique : $T^*=220^\circ\text{C}$, $t^*=3\text{min}$, $-q=50^\circ\text{C}/\text{min}$, taux d'insolubles =15%, T_r indiquées sur la figure, $t_r=15\text{min}$, $q=10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Sur la Figure V-10 ont été tracées les valeurs des pics T_{MMT} et T_f en fonction de la température de recuit pour le TPU et le TPU partiellement réticulé. Celles-ci sont très comparables, sauf pour des températures de recuit inférieures à 80°C . T_{MMT} dans le TPU partiellement réticulé est alors inférieure, 142°C contre 150°C dans le TPU.

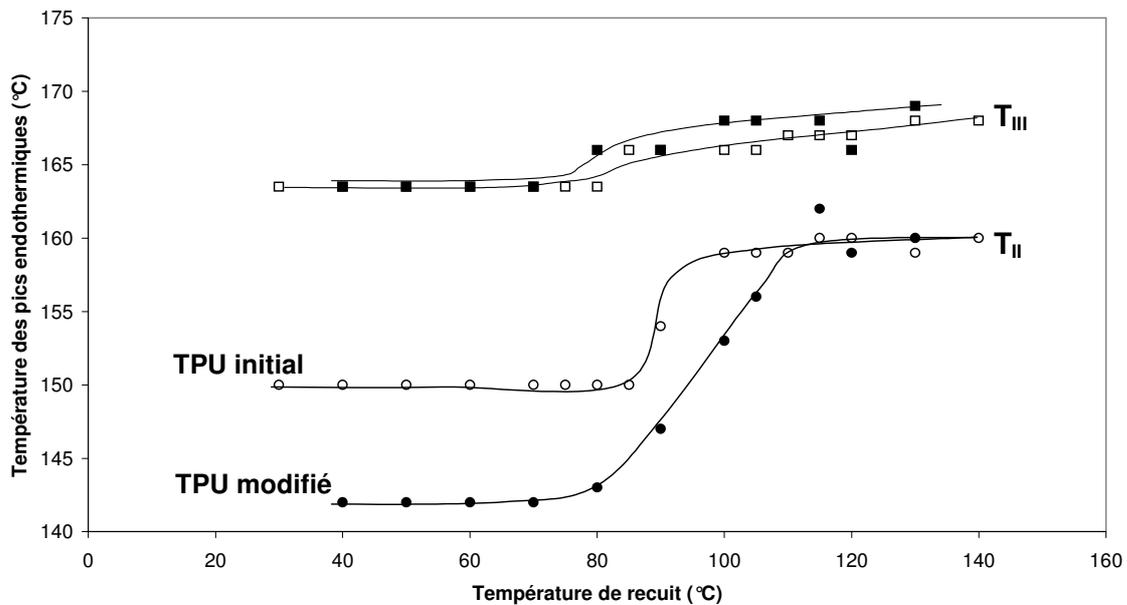


Figure V-10 : Comparaison de l'évolution de la température des endothermes T_{MMT} et T_f en fonction de la température de recuit T_r appliqué au TPU modifié MDI et au TPU. $T^*=220^\circ\text{C}$,

$t^*=3\text{min}$, $-q=50\text{°C/min}$, taux d'insolubles = 15%, $T_r=[30-140\text{°C}]$, $t_r=15\text{min}$, $q=10\text{°C/min}$. TPU : ○ T_{II} et □ T_{III} , TPU + MDI : ● T_{II} et ■ T_{III} .

Si nous comparons la destruction de l'ordre établie pendant le recuit mise en évidence par les endothermes pour le TPU initial et pour le TPU modifié, nous constatons tout d'abord la même discontinuité dans les températures de pic selon que T_r est inférieure ou supérieure à 70-80°C. Cela nous montre que l'effet de la vitrification de la phase riche en SR est le même dans les deux cas. Cependant, dans le cas du TPU modifié, la transition de micromélange de phases se produit plus bas en température si $T_r < 80\text{°C}$.

Nous avons vu précédemment que si T_r est inférieur à 80°C, alors l'organisation du matériau a lieu pendant la descente en température. La microséparation de phases est alors le phénomène prépondérant, la cristallisation des SR ne pouvant se produire que lors de la rampe en température. Nous avons vu également que l'organisation du TPU partiellement réticulé est plus lente, du fait de la viscosité du matériau. Aussi nous pouvons supposer que du fait de la faible mobilité des chaînes du TPU modifié, la pureté des microphases riches en SR sera bien inférieure à ce qu'elle peut être dans le cas du TPU initial. Ceci implique une diminution de T_{MMT} .

Au fur et à mesure que T_r augmente au dessus de 80°C, alors les chaînes deviennent de plus en plus mobiles. La microséparation de phases/cristallisation se produit pendant le recuit et pour un temps de recuit supérieur, le TPU partiellement réticulé a la possibilité de s'organiser de façon similaire au TPU. Comme nous l'avons vu au paragraphe IV.2.3.c., très peu de liaisons uréthane sont greffées par le MDI. Aussi, si la viscosité du milieu n'est pas un facteur limitant comme cela est le cas pour une température de recuit, T_r inférieure à 80°C, le TPU partiellement réticulé peut prétendre à la microséparation de SR en nombre et tailles semblables au TPU non greffé.

Les valeurs de pic de l'endotherme de fusion sont égales pour les deux matériaux. Ainsi, pour des températures de recuit identiques, les mêmes conformations cristallines se produisent dans le TPU initial et le TPU modifié.

b. Influence du taux de réticulation sur la microséparation de phases et la cristallisation

Au paragraphe V.1.1.c, nous avons constaté que l'amplitude du phénomène exothermique diminue fortement si la température d'homogénéisation T^* diminue. Ainsi, pour $T^*=190\text{°C}$, et pour une température de recuit $T_r=100\text{°C}$, le flux enregistré en DSC est quasiment constant et n'indique pas l'occurrence d'un phénomène exothermique. Nous nous sommes alors interrogé sur la raison de cette différence de comportement avec le TPU : homogénéisation insuffisante à $T^*=190\text{°C}$ du fait de la viscosité du TPU réticulé ou influence du taux de réticulation différent selon T^* ? En effet, nous avons également vu au paragraphe V.1.1.b

que la fraction d'insolubles présente dans le TPU modifié diminue lorsque la température d'homogénéisation à laquelle le matériau est porté augmente. (voir Tableau 27)

Température d'homogénéisation (°C)	Taux d'insolubles du TPU modifié (%) après homogénéisation
190	50
200	30
220	15

Tableau 27 : Taux d'insolubles du TPU modifié MDI, après avoir porté à température d'homogénéisation T^* et redescendu à une température de recuit.

Sur la Figure V-11 sont représentés les thermogrammes DSC des rampes en température suivant des isothermes à différentes T_r et pour des TPUs modifiés MDI et portés à différentes T^* . Le premier constat est la diminution importante de l'amplitude des phénomènes endothermiques si T^* diminue. Or, le thermogramme d'un TPU modifié, vierge de tout traitement thermique, présente des transitions endothermiques larges, comme l'atteste la Figure V-1. Si une température d'homogénéisation de 190°C, par exemple, n'était pas suffisante pour permettre la destruction de l'ordre présent dans le TPU modifié, alors la rampe en température suivant le recuit indiquerait toujours une large transition endothermique reflétant la microorganisation non détruite à haute température. Ceci n'est pas le cas, nous pouvons donc en déduire que les différences des phénomènes endothermiques selon T^* ne sont pas dues à une homogénéisation incomplète mais doivent être corrélées avec le taux de réticulation du TPU modifié.

Ainsi, nous pouvons en conclure que les transformations structurales, microséparation de phases et cristallisation se produisent de façon très limitée dans un TPU avec 50% d'insolubles. Ceci implique que la structuration physique doit se faire préalablement à la réticulation. Si, dans un souci d'optimisation du procédé, la réaction d'auto-réticulation est accélérée (ambiance humide, introduction de catalyseur), alors il faudra veiller à ce que celle-ci ne précède pas l'organisation physique du matériau, impossible dans un second temps. Dans le cas hypothétique où le TPU modifié serait réticulé mais pas microséparé, alors le gain de modules qu'apporte la MST/cristallisation serait perdu. Ceci n'est pas souhaitable pour les applications visées.

Enfin, l'étude des pics endothermiques selon la température d'homogénéisation nous montre également des variations de T_{MMT} et de T_f selon le taux de réticulation présent dans le TPU. Ainsi, plus le taux de réticulation est élevé et moins le pic associé à la fusion des

microcristaux est observable. La température du pic associée à la transition de micromélange de phases diminue également. Ainsi, la viscosité croissante du TPU réduit la possibilité de microséparation de phases aux SR et limite fortement la cristallisation de ces SR.

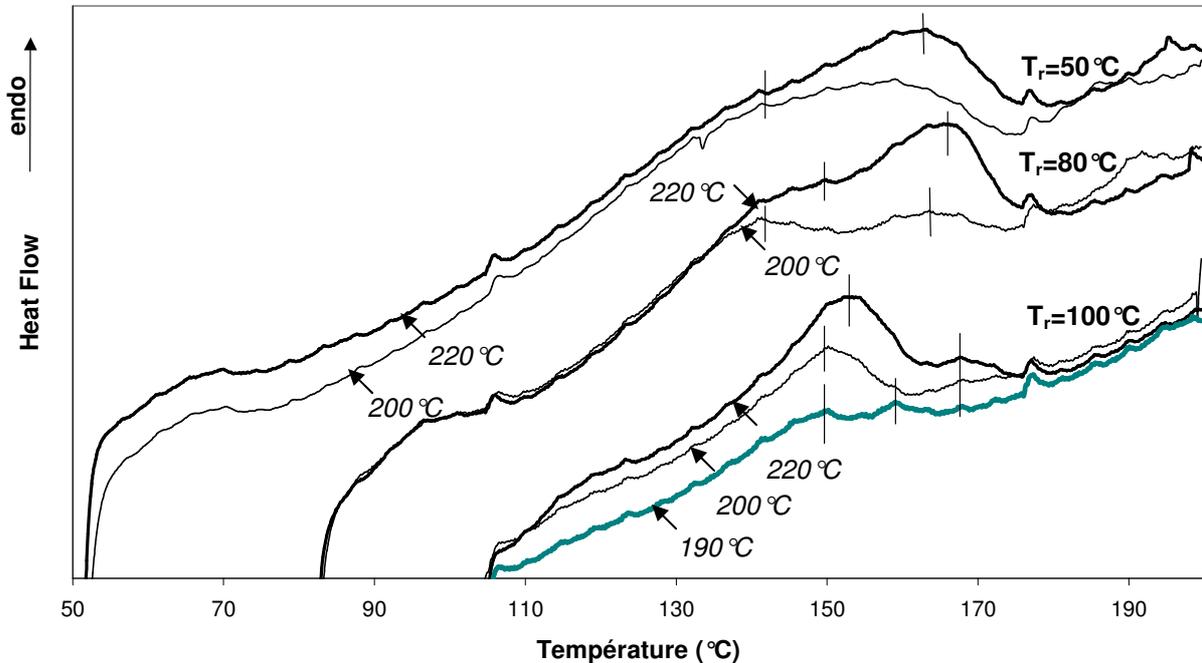


Figure V-11 : Thermogrammes DSC obtenus pour le TPU modifié MDI, après avoir subi un traitement thermique : $T^*=[190-220\text{ }^\circ\text{C}]$, $t^*=3\text{ min}$, $-q=50\text{ }^\circ\text{C/min}$, taux d'insolubles $=[15-50\%]$, T_r indiquées sur la figure ainsi que T^* en italique, $t_r=15\text{ min}$, $q=10\text{ }^\circ\text{C/min}$.

V.2.2 Etude rhéologique

a. Comparaison de l'écoulement des TPUs réticulés avec le TPU 58 888

L'étude précédente nous a montré que la microstructuration d'un TPU déjà réticulé (au moins 50% d'insolubles) est rendue difficile par la viscosité du milieu. Par contre, l'organisation physique d'un matériau greffé est beaucoup plus rapide que l'auto-réticulation et a lieu préalablement. A la sortie de la modification du TPU en bi-vis, le matériau est ramené à température ambiante et sous ces conditions, les transformations structurales, microséparation de phases et cristallisation des SR est possible, comme l'atteste la présence d'une température de transition vitreuse d'un domaine riche en SS, même une fois le TPU réticulé à 100%.

Le matériau qui nous intéresse, c'est-à-dire le TPU modifié MDI, microséparé et réticulé à 100% est soumis à des sollicitations dynamiques en torsion dans un rhéomètre, lors d'une rampe en température. Les conditions imposées étant identiques à celles du TPU, nous avons représenté sur la même Figure V-12 l'évolution de G' en fonction de la température.

En comparant avec le TPU, nous constatons que le module au plateau caoutchoutique est légèrement inférieur pour le TPU + MDI réticulé, du fait probablement d'une moins bonne séparation de phases. Ceci est également mis en évidence par le décalage du pic de $\tan \delta$: $T\alpha_{(TPU + MDI)} = -12,5^\circ\text{C}$ contre $T\alpha_{(TPU)} = -24^\circ\text{C}$. Nous avons déjà constaté ce fait lors de l'étude en isotherme, puisque, pour des temps de recuit certes insuffisant, le module G' du TPU + MDI n'atteignait jamais celui du TPU non modifié.

La différence de comportement la plus marquante est néanmoins observée vers les hautes températures. En effet, dans le cas du TPU, nous avons vu précédemment que le processus de micromélange de phases/ fusion des SRs coïncide avec la chute de G' , vers 150°C . Le TPU + MDI réticulé entame une première chute de G' vers 100°C , liée probablement à l'endotherme T_1 observé en DSC, puis connaît un second plateau vers 145°C . Les propriétés mécaniques du matériau modifié sont conservées jusqu'à environ 170°C , température à laquelle s'amorce la chute finale de module du TPU.

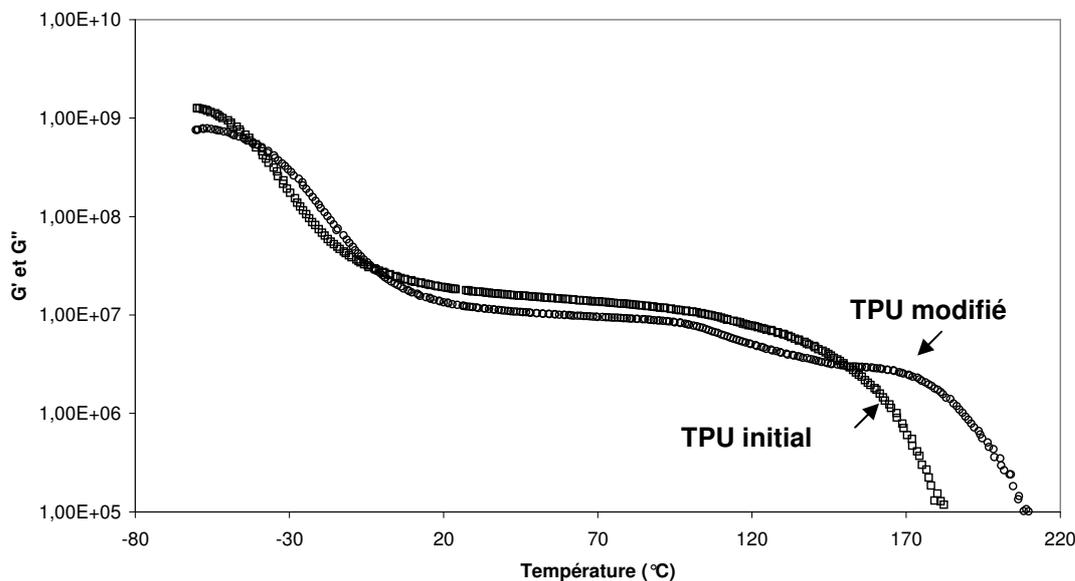


Figure V-12 : Evolution de G' en fonction de la température. Le TPU et le TPU + 4pcr MDI ont été mis sous presse à 200°C et 190°C respectivement, refroidis à l'air ambiant puis ont subi un recuit à 80°C . Le TPU+MDI présente un taux d'insolubles de 100%. La montée en température est isofréquence ($\omega=6,28$ rad/s), soumis à une déformation $\epsilon=0,45$, à une vitesse $q=0,5^\circ\text{C}/\text{min}$. L'échantillon est placé entre des mors de torsion. G' TPU : \square , G' TPU + MDI : \circ .

Ainsi, l'écoulement, rendu possible pour le TPU initial par la destruction des nœuds physiques que sont les microdomaines riches en SR cristallisés, est empêché grâce à la présence dans le TPU + MDI réticulé de nœuds chimiques. Le gel chimique cache la microstructuration physique. Du fait de la réversibilité des liaisons uréthane et allophanate, ce gel chimique est cependant détruit vers 180°C .

Il est important de noter que la littérature ne mentionne pas l'existence d'un plateau de module à haute température dû au gel chimique. Pour deux études mettant en jeu un TPU

réticulé par excès d'isocyanates dans un cas¹³⁹, ou par un triol dans l'autre cas⁹⁵, la chute thermique du matériau arrive à plus basse température que pour le TPU non réticulé. Cette chute est corrélée avec les transformations structurales, micromélange de phase et fusion, processus se produisant à plus basse température dans les matériaux réticulés. Dans d'autres cas^{96, 98}, la chute thermique ne survient pas avant 200°C, mais il faut noter que la synthèse de ces matériaux a fait intervenir des catalyseurs. Le matériau comporte donc probablement des isocyanurates, qui contrairement aux uréthanes et allophanates ne sont pas réversibles à haute température.

Dans le cas de la modification du TPU avec du tIPDI, le gain en tenue thermomécanique apporté par le gel chimique est encore supérieur, puisque la chute de G' est retardée d'environ 10°C par rapport au TPU + MDI. Ceci est illustré par la Figure V-13, où sont représentées les évolutions de G' en fonction de la température pour un TPU modifié par 4pcr MDI, soit $i/u=0,11$, et pour un TPU modifié 4pcr tIPDI, soit $i/u=0,057$.

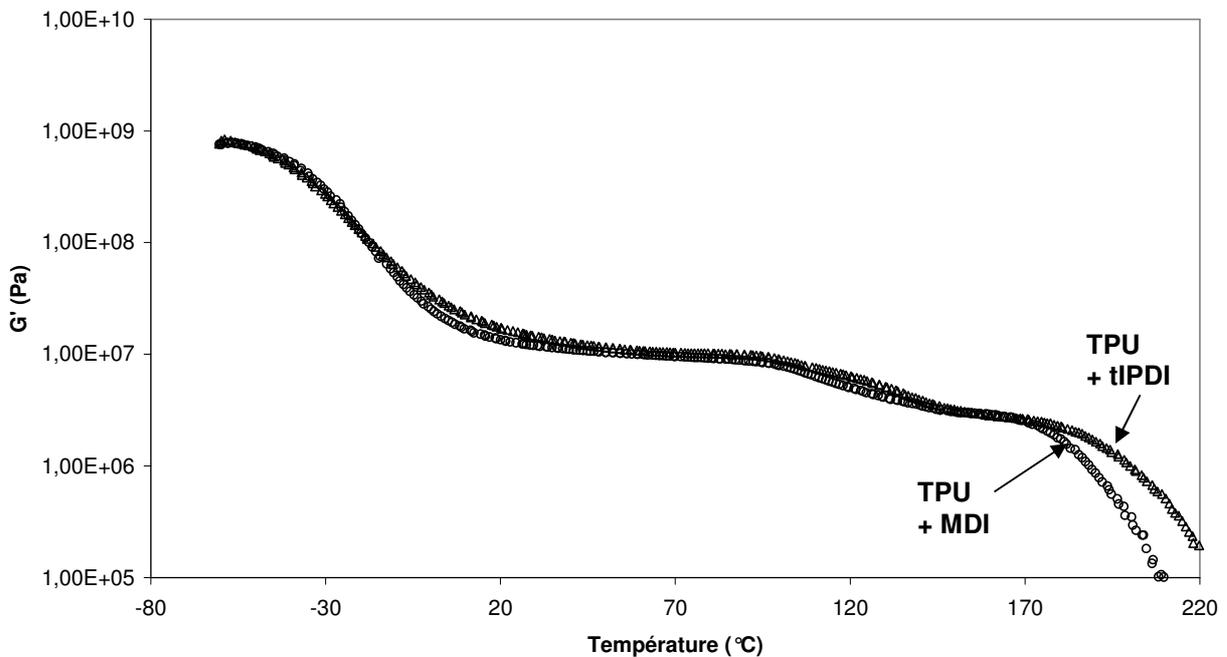


Figure V-13 : Evolution de G' en fonction de la température. Le TPU +4pcr MDI et le TPU +4pcr tIPDI ont été mis sous presse à 190°C, refroidis à l'air ambiant puis ont subi un recuit à 80°C. Le TPU+MDI et TPU +tIPDI présentent un taux d'insolubles de 100%. La montée en température est isofréquence ($\omega=6,28$ rad/s), soumis à une déformation $\epsilon=0,45$, à une vitesse $q=0,5$ °C/min. L'échantillon est placé entre des mors de torsion. G' TPU + MDI : O, G' TPU +tIPDI : Δ .

Les deux TPUs modifiés présentent un taux d'insolubles à température ambiante de 100%. La structuration physique de deux matériaux est similaire. En effet, les températures de pics de $\tan \delta$ sont quasiment égales ($T\alpha_{(TPU + MDI)}=-12,5$ °C et $T\alpha_{(TPU + tIPDI)}=-13,5$ °C), ce qui indique un degré de microséparation de phases identiques. Ceci est confirmé par les valeurs équivalentes de module au plateau caoutchoutique.

La constatation d'une microséparation de phases identique dans le cas du même TPU modifié par du MDI ou du tIPDI nous amène à penser que les SR greffés isocyanates sont exclus des microdomaines riches en SR. En effet, de par la taille des molécules de tIPDI, il est difficilement envisageable que des SR branchés tIPDI puissent se regrouper et cristalliser. Aussi, nous supposons que seuls les SR non greffés (soit plus de 98% des uréthanes pour le TPU modifié MDI) sont susceptibles de microséparer. Cependant, la plus grande viscosité du matériau va impliquer une moins bonne MST dans le TPU modifié par rapport au TPU initial. Les SR greffés vont donc être dissous dans la matrice riche en SS, et c'est dans cette microphase qui se produiront les réactions aboutissant à la réticulation du TPU.

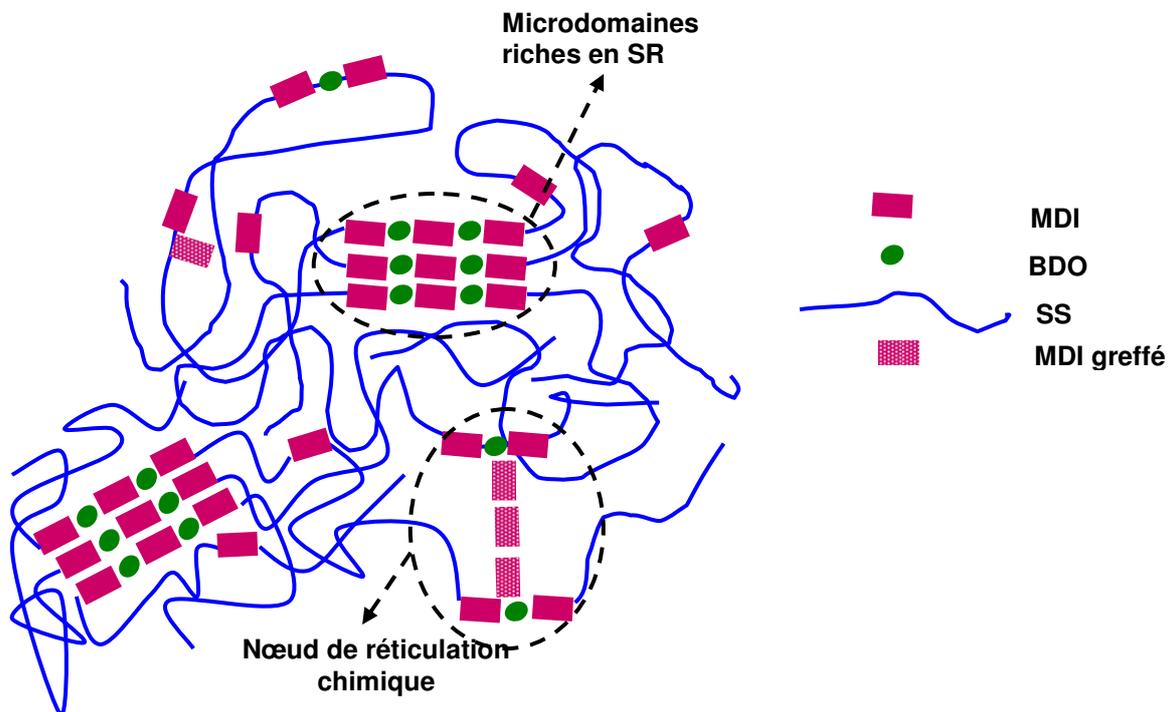


Figure V-14 : Schéma représentant l'organisation du TPU modifié MDI en microdomaines riches en SS et riches en SR, ainsi que les nœuds de réticulation chimique provenant de la modification

b. Destruction du gel chimique

Si l'évolution de $\tan \delta$ est suivie au cours d'une rampe en température multifréquence pour un TPU modifié MDI (voir Figure V-15), nous constatons un net croisement de l'angle de perte. Cette valeur devient égale quelle que soit la fréquence de sollicitation à $T=185^\circ\text{C}$.

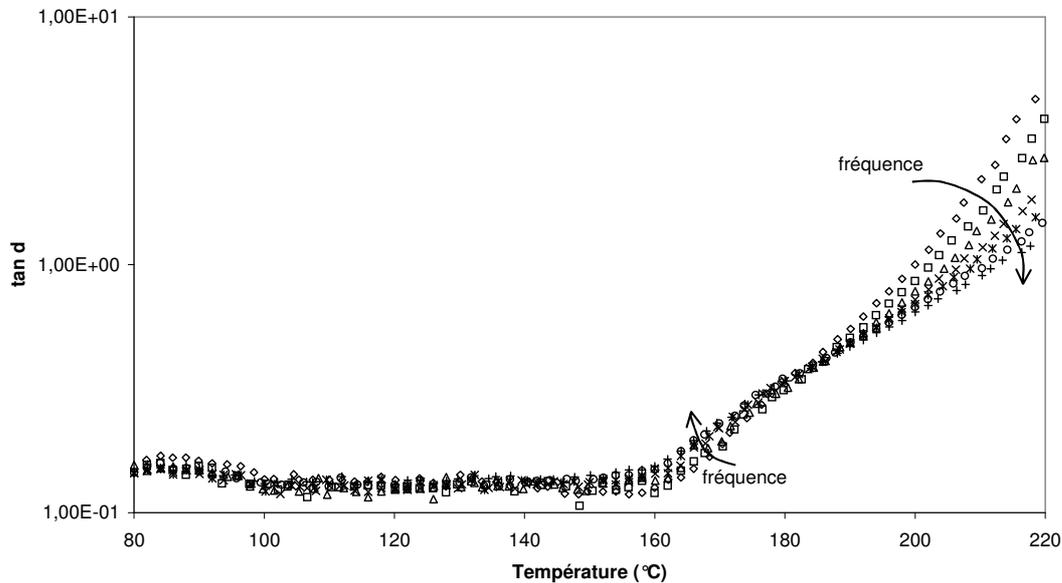


Figure V-15 : Evolution de $\tan \delta$ en fonction de la température. $T_r=80^\circ\text{C}$, $q=0,5^\circ\text{C}/\text{min}$. La sollicitation se fait dans des mors plan-plan (25mm), pour une déformation $\epsilon=0,4$, en multifréquence $\omega=[1-100 \text{ rad/s}]$

Contrairement à la convergence de $\tan \delta$ lors de la destruction du gel physique, on a affaire ici à une véritable croisement des valeurs, non pas sur un intervalle de température mais à une température précise. A cette température, il y a suffisamment de coupures des chaînes principales et des unités greffées pour que la percolation ne soit plus possible dans le matériau. Le gel chimique est détruit.

Ce stade limite est atteint plus tardivement dans le cas du TPU modifié par le tIPDI, comme nous avons pu l'entrevoir dans le paragraphe précédent. Ainsi, le croisement de $\tan \delta$ se produit vers 190°C pour le TPU + tIPDI. Cette différence de stabilité thermique, observée à maintes reprises, peut trouver plusieurs explications : la fonctionnalité du tIPDI, la plus grande stabilité des liaisons aryl-alkyl, ou la plus faible réactivité du tIPDI.

En effet, comme nous l'avons vu au chapitre 3, le tIPDI possède une fonctionnalité supérieure à 3, tandis que la fonctionnalité du MDI est de 2. Sachant que le gel chimique est détruit lorsqu'un certain nombre de liaisons uréthane et allophanate sont coupées, un réseau construit à partir de molécules trifonctionnelles nécessitera plus de coupures de chaînes pour ne plus percoler. Les coupures de chaînes supplémentaires se produiront à plus haute température, car la constante de dissociation augmente avec la température. Il ne faut

cependant pas oublier que toutes ces réactions sont équilibrées, aussi quand des coupures de chaînes sont évoquées, il s'agit d'un état statistique des macromolécules à un instant donné.

L'augmentation de la stabilité thermique du TPU modifié tIPDI peut aussi être expliquée par la plus grande stabilité des liaisons aryl-alkyl, par rapport aux liaisons aryl-aryl. Lorsque la modification est faite avec du MDI, alors les liaisons uréthane et allophanate sont de type aryl-aryl, tandis que la réaction du tIPDI avec l'uréthane du TPU aboutit à des liaisons allophanate de type alkyl-aryl. Le fait que ces liaisons soient dissociées à plus haute température peut aussi impliquer que quelques degrés supplémentaires seront nécessaires pour morceler suffisamment le réseau et qu'il n'y ait plus percolation.

Enfin, nous avons vu lors de l'étude de la réaction sur la molécule modèle que la plus faible réactivité du tIPDI par rapport au MDI aboutissait à un nombre inférieur de coupures de chaînes. Le gel chimique étant hautement dépendant de ces coupures de chaînes, ce comportement peut également expliquer la tenue supplémentaire en température du TPU modifié tIPDI. Afin de dissocier ces paramètres, il serait nécessaire de modifier le TPU avec un MDI de fonctionnalité supérieure à deux, ce qui nous permettrait de trancher.

c. Reformation d'un gel à haute température pour les TPUs greffés tIPDI

Ces différences de comportement entre le TPU modifié MDI ou tIPDI peuvent être illustrées également par des expériences en isotherme à haute température. Un échantillon de TPU modifié par 4pcr tIPDI est ici porté à haute température (230°C), sans avoir subi d'autres traitements thermiques que sa mise sous presse. Ayant été laissé à l'air pendant quelques temps, il est complètement réticulé à température ambiante.

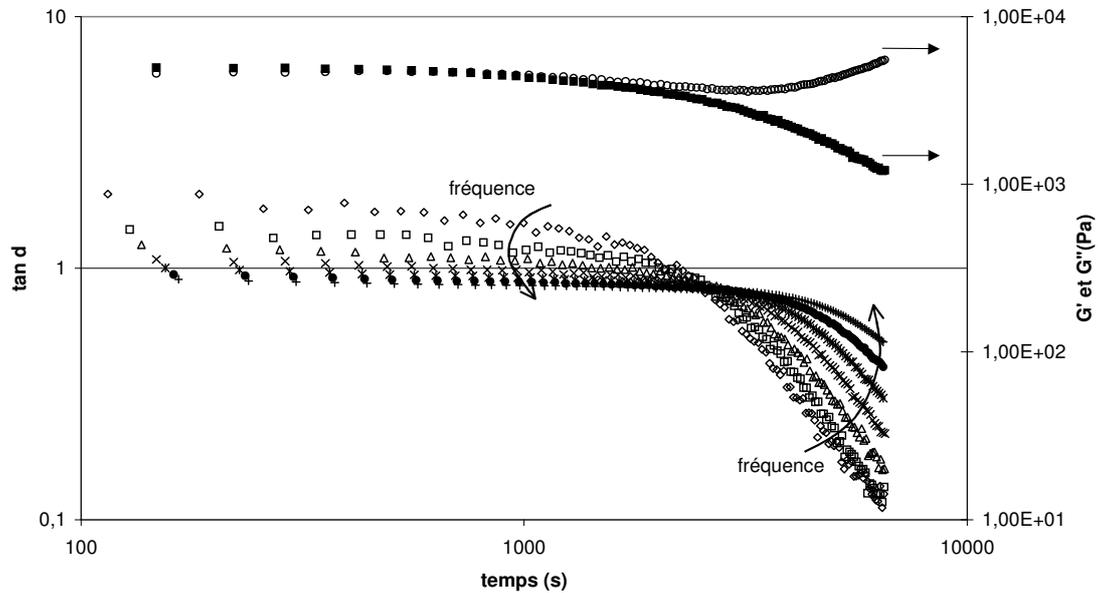


Figure V-16 : Evolution de G' , G'' et $\tan \delta$ en fonction du temps lors d'un isotherme à $T_r=230^\circ\text{C}$ du TPU modifié 4tIPDI et réticulé à température ambiante. L'échantillon est placé entre des mors plan-plan (25mm) et sollicité en multifréquence ($\omega=[1-100\text{rad/s}]$) avec une déformation $\varepsilon=4,5$. G' , 10 rad/s : O, G'' , 10 rad/s: ■

Comme le montre la Figure V-16, il est possible pour un TPU modifié tIPDI de reformer un gel même à des températures aussi élevées pour un TPU que 230°C . Ce n'est pas le cas pour le TPU modifié MDI, pour qui le module G' est toujours inférieur à G'' lors de recuit à $T_r > 220^\circ\text{C}$, quel que soit le temps de recuit.

Ainsi, même si le TPU + tIPDI commence à s'écouler vers 190°C , il peut être intéressant de noter que les réactions secondaires, vraisemblablement de formation d'allophanates et peut-être d'isocyanurates, permettent au matériau de ne pas voir ses propriétés mécaniques s'effondrer lors d'isothermes à des températures supérieures à 190°C . Nous constatons en effet que G' redevient supérieur à G'' lors de l'isotherme à 230°C , et subit une remontée importante, une fois le gel formé. Bien sûr le matériau redescendu à température ambiante après un tel traitement thermique n'aura vraisemblablement pas de bonnes propriétés mécaniques, du fait de la dégradation des chaînes et de l'impossibilité de microstructurer physiquement à cause du gel chimique. Cependant, ces propriétés de tenue à hautes températures peuvent être intéressantes, par exemple dans des cas extrêmes comme des incendies.

d. Comparaison de la viscosité à l'état fondu du TPU greffé tIPDI avec le TPU 58
888

Les mesures de viscosité en mono-vis nous donnent une autre indication de la réactivité du TPU modifié tIPDI à haute température. Sur la Figure V-17 ont été représentées les masses molaires de différents échantillons de TPU et TPU modifié, à leur sortie de mono-vis.

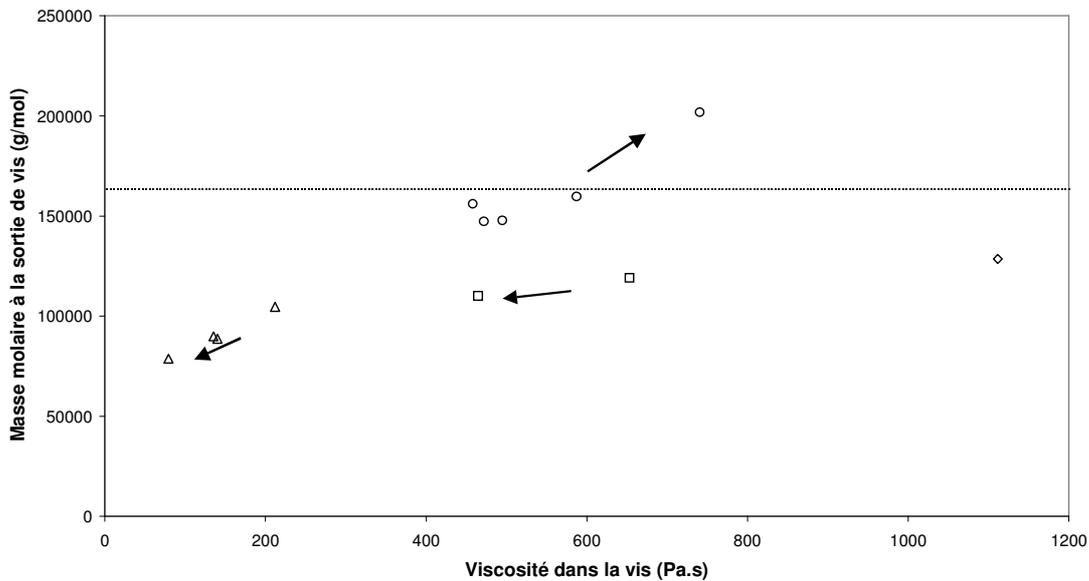


Figure V-17 : Evolution de la masse molaire moyenne en masse du TPU et du TPU modifié tIPDI en fonction de la viscosité dans la vis, pour une température de vis de 218°C : Δ , 209°C : \square 198°C : \diamond et 218°C : \circ pour le TPU +tIPDI. La ligne en pointillé indique la masse molaire moyenne en masse du TPU avant passage en mono-vis. Les temps de séjour varient entre 2 et 7min, dans un ordre croissant selon le sens de la flèche.

Les granulés de TPU ont été extrudés à différentes températures pour différents temps de séjour, tandis que la mise en forme de TPU + tIPDI n'a pu se faire qu'à 218°C, compte tenu de la sévérité de la filière. Le matériau modifié a été conservé de façon à ne pas autoréticuler.

Si les deux comportements sont comparés pour la même température (218°C), alors la grande viscosité du TPU modifié est mise en évidence. Celle-ci est bien sûr reliée à la masse molaire des échantillons ramenés à température ambiante, supérieure dans le cas du TPU modifié du fait du greffage des molécules de tIPDI. Ainsi, pour un même temps de séjour de 3min et à 218°C, la viscosité du TPU modifié est plus de trois fois supérieure à celle du TPU initial.

De plus, les réactions secondaires pouvant se produire à haute température sont ici mises en évidence. En effet, contrairement au TPU qui voit sa masse molaire décroître avec l'augmentation du temps de séjour dans la vis, Mw et la viscosité du TPU modifié croît avec

le temps de séjour. Lorsque le temps de séjour varie de 3 à 4,5 min, la masse molaire des échantillons augmentent de plus de 30%.

Ainsi les comportements à l'état fondu du TPU modifié ou non sont drastiquement différents. Comme nous avons pu le voir dans le chapitre 4, la mise en forme des TPUs nécessite donc des réglages spécifiques selon que le TPU est modifié ou non, et selon également le réactif de modification et son pourcentage.

V.3 Conclusion

L'étude de la microstructure du TPU modifié a été réalisée à partir d'un matériau entièrement réticulé. Cependant, l'homogénéisation du TPU implique de le porter à haute température, ce qui a pour conséquence la destruction d'une partie du gel chimique.

De cette façon, nous avons pu constater qu'un TPU partiellement réticulé et de grande masse molaire a la possibilité de se microstructurer quelques minutes après homogénéisation et descente en température. Cette organisation est similaire à celle que connaît le TPU, mais plus lente et de plus faible amplitude. Même après un très long temps de recuit, le degré de microséparation de phases du TPU modifié est toujours inférieur au TPU. La comparaison des temps nécessaires pour le processus de MST/cristallisation d'une part et d'auto-réticulation d'autre part nous a permis de conclure que l'organisation du matériau greffé a lieu préalablement à l'auto-réticulation.

De plus, en imposant une température d'homogénéisation plus basse (190°C), nous avons constaté que la MST/cristallisation se produit difficilement dans un matériau avec 50% d'insolubles. La structuration physique doit donc se faire nécessairement préalablement à la réticulation.

Les analyses rhéologiques du TPU modifié et faiblement réticulé ont montré que cette structuration physique avait pour conséquence une augmentation du module au plateau caoutchoutique, aussi il sera important de ne pas provoquer la réticulation du TPU modifié avant que celui-ci ait pu s'organiser physiquement.

Le gel chimique présent dans le TPU modifié permet une meilleure tenue thermique du matériau. Celui-ci n'est pas sensible à la destruction de la MST vers 140°C, le matériau ne s'écoulant qu'une fois le gel chimique détruit. Ce phénomène est mis en évidence par un croisement de $\tan \delta$ vers 185°C pour le TPU + MDI, matériau qui s'écoule donc 15°C plus haut en température que le TPU.

Le degré de microséparation de phases obtenu dans un TPU modifié MDI ou tIPDI est identique. Considérant la taille importante des molécules de tIPDI, cela nous amène à la conclusion que les SR greffés puis réticulés sont dissous dans la microphase riche en SS.

Le TPU modifié par ce réactif voit son gel se détruire 5°C plus haut en température que le TPU modifié MDI. Le matériau est très réactif, ainsi sa masse molaire augmente avec le temps de séjour lors d'extrusion et le TPU modifié peut reformer un gel chimique à des températures supérieures à 220°C.

CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES

Conclusions générales et perspectives

Lors de ces travaux de thèse, nous avons mené à bien une étude complète d'un thermoplastique polyuréthane et de sa modification chimique. L'amélioration de la tenue thermique du matériau a été obtenue grâce à des réactions de greffage et réticulation se produisant lors du compoundage et du stockage. Le mécanisme réactionnel a été identifié, ainsi que son influence sur la microstructure du TPU modifié.

Pour ce faire, nous avons tout d'abord dressé un état des lieux de la littérature concernant les différents aspects physico-chimiques en jeu. Dans le Chapitre 1, nous avons présenté les fondamentaux de la chimie des polyuréthanes, en insistant particulièrement sur les réactions secondaires se produisant en sus de la réaction de synthèse. Nous avons mis en évidence la faiblesse de la littérature sur l'étude de ces réactions en masse à haute température. L'étude bibliographique s'est également portée sur la microstructuration des TPUs. L'aspect physique de l'organisation structurale du matériau étudié a été évoqué en se reportant aux copolymères à blocs, ainsi qu'aux nombreuses études concernant les TPUs. Nous avons alors montré l'importance de la microséparation de phases et de la cristallisation sur les propriétés thermiques et mécaniques du matériau. Nous avons rappelé l'importance de la réversibilité de la liaison uréthane sur le comportement du TPU à haute température et évoqué les propriétés des polyuréthanes réticulés. Enfin, nous avons présenté différents travaux, provenant principalement de notre laboratoire et mettant en jeu une modification de TPUs par l'introduction à haute température de polyisocyanates. Nous avons montré que de bons résultats pouvaient découler de cette modification et que d'autres motifs réactifs étaient susceptibles d'être greffés sur les chaînes de TPU grâce à ce procédé.

En prélude à toute autre étude, nous avons souhaité bien connaître le TPU appelé à être modifié. Nous avons présenté les résultats de nos analyses dans le chapitre II. Le TPU étudié est constitué de 46% de segments rigides (MDI/BDO) et de 54% de segments souples (polyéther, POTM). Après avoir effacé l'histoire thermique du matériau en le portant à haute température, nous pouvons mettre en évidence, par un exotherme en DSC et une augmentation de module en rhéologie, la microstructuration du TPU. Celle-ci est attribuée à la microséparation de phases entre microdomaines riches en SR et microdomaines riches en SS. La cristallisation des SR se produit également, donnant lieu à deux types de cristaux, selon le traitement thermique subi. Le court séjour à haute température (>170°C), indispensable pour l'étude de la microstructure, aboutit à une diminution de la masse molaire du matériau, dont l'influence sur les phénomènes observés est limitée. Nous avons constaté que l'organisation microstructurale permet la formation d'un gel physique, ce qui renforce le caractère élastomère du TPU et permet un gain de module au plateau caoutchoutique. Enfin, lors de rampes en température, nous constatons vers 150°C la corrélation entre le pic endothermique lié au micromélange de phases et à la fusion des microcristaux et la chute de G'. A haute température, l'affinité croissante entre les SR et les SS ainsi que la fusion des

SR ne permettent plus la microorganisation du TPU et aboutissent à l'écoulement du matériau. Parallèlement, nous avons constaté à ces températures une chute de viscosité fortement liée à la chute de Mw, conséquence de la réversibilité des liaisons uréthane.

Le Chapitre III a porté sur l'étude de la réaction entre des liaisons uréthane et des fonctions isocyanate, en stœchiométrie, à haute température et en masse. Pour simplifier les analyses, le réactif portant la liaison uréthane n'est pas un polymère mais une molécule modèle, c'est-à-dire un diuréthane synthétisé par nos soins. Grâce aux analyses RMN et MALDI-TOF menées sur les produits de réaction, nous avons pu identifier les fonctions allophanate comme unique fonction formée lors de réactions entre le diuréthane et le MDI ou le tIPDI. Un soin particulier a été apporté à la mise au point d'une méthode de caractérisation. En effet, nous avons mis en évidence des réactions indésirables se produisant lors des analyses si le solvant utilisé est fortement polaire. Grâce à la combinaison des analyses RMN et MALDI-TOF, nous avons identifié non seulement les fonctions produites lors de la réaction mais également les molécules formées. Ainsi, nous avons pu constater le greffage du diuréthane par le polyisocyanate introduit, grâce aux fonctions allophanate. La dissociation de l'uréthane à haute température est mise en évidence par l'obtention de monouréthanes et de molécules ayant réagi avec des alcools dissociés. De par la plus faible réactivité du tIPDI, une quantité moindre d'allophanates et de monouréthanes est obtenue à température ambiante par rapport à la réaction avec du MDI. Quel que soit le réactif, le rendement de la réaction est faible, au mieux 20% des isocyanates introduits ont réagi après 60 min de réaction entre le diuréthane et le MDI, en stœchiométrie, à 170 °C.

Une fois les réactifs et la réaction étudiés bien caractérisés, nous avons présenté au Chapitre IV le procédé utilisé pour réaliser la modification chimique sur l'Estane 58 888. Au vu des températures et des cisaillements nécessaires, celle-ci est effectuée en extrusion réactive. Le TPU, ainsi que les réactifs (MDI ou tIPDI) sont donc introduits dans une extrudeuse bi-vis, à des températures entre 190 et 220 °C, pendant 20s. Nous avons constaté que les granulés obtenus évoluent au cours du temps de stockage, leur masse molaire augmentant jusqu'à l'infini. Le matériau est alors partiellement réticulé. En transposant sur le TPU modifié les méthodes mises au point lors de l'étude modèle, nous avons pu mettre en évidence la formation de fonctions allophanate lors de la modification par extrusion réactive. L'étude d'échantillons vieilliss montre l'augmentation de la quantité d'urée symétrique au fil du temps. Notre hypothèse initiale, portant sur le greffage des polyisocyanates sur les chaînes de TPU par le biais d'allophanates, puis de la formation de ponts urées à partir de ces nœuds de réticulation, semble donc confirmée. Une fois la modification par extrusion réactive et le mode de conservation des granulés optimisés, nous nous sommes intéressés à la mise en forme par extrusion mono-vis. Des profils de vis adaptés à chaque type et pourcentage de réactifs ont été déterminés. Enfin, les bandes obtenues ont été caractérisées, pour déterminer la vitesse d'auto-réticulation ainsi que les gains mécaniques à haute et moyenne températures. Il s'avère que le TPU modifié MDI est le plus intéressant du point de vue de la rapidité pour atteindre 100% d'insolubles. De plus, la

rémanence à 80 et 100°C est fortement diminuée par la modification du TPU, tandis que la tenue mécanique à 175°C augmente largement grâce à la réticulation.

Enfin, le dernier volet de cette étude, présenté au Chapitre V, aborde l'étude de la microstructure du TPU modifié. Les mêmes méthodes de caractérisations par analyse calorimétrique et rhéologique utilisées pour le TPU ont été appliquées sur un TPU modifié MDI et réticulé à 100% à température ambiante. Il s'avère que l'homogénéisation à haute température du TPU réticulé détruit une partie du gel. Lors de la redescente en température et des recuits suivants, le TPU étudié est partiellement réticulé et exhibe en DSC des exothermes à différentes températures de recuit. Ainsi, un TPU partiellement réticulé et de grande masse molaire est susceptible de se microstructurer quelques minutes après homogénéisation et descente en température. Du fait de la viscosité importante du matériau, les transformations structurales, microséparation de phases et cristallisation, sont plus lentes et d'amplitude plus faible que dans le TPU. Cependant, cette organisation physique est beaucoup plus rapide que l'auto-réticulation. Ainsi un TPU greffé MDI en extrusion réactive va tout d'abord se microstructurer puis auto-réticuler. Lors de cette étude, nous sommes arrivés à la conclusion que seuls les segments rigides non greffés étaient susceptibles de microséparer, aussi les ponts urées se formeront au sein de la microphase riche en SS. Nous avons également constaté que les transformations structurales, microséparation de phases et cristallisation se produisent plus difficilement si le taux de réticulation du système est augmenté. Ainsi, la structuration physique doit nécessairement se faire préalablement à la réticulation. Cette organisation se traduit du point de vue rhéologique par une augmentation du module, plus faible cependant que dans le TPU. De plus, contrairement au matériau d'origine, nous n'avons pas mis en évidence dans le TPU modifié MDI de formation de gel physique, puisque le gel chimique présent prédomine. Cette réticulation chimique possède une importance capitale à haute température, puisqu'elle empêche l'écoulement du matériau, même une fois détruite l'organisation en microdomaines riches en SR cristallisés. La modification chimique du TPU permet donc un gain en tenue thermique d'environ 15°C pour le TPU + MDI et d'environ 20°C pour le TPU + tIPDI. La limite de tenue en température est fixée par la réversibilité des liaisons allophanate et uréthane, leur ouverture ne permettant plus en effet la percolation dans le TPU. Plusieurs paramètres (polyfonctionnalité, plus grande stabilité des liaisons, plus faible réactivité du tIPDI) permettent au TPU modifié par le tIPDI non seulement sa tenue thermique supérieure au TPU modifié par le MDI, mais également la possibilité de reformer un gel chimique à des températures supérieures à 220°C.

Les perspectives ouvertes par ce travail sont nombreuses. Nous avons ici mis au point une modification du TPU par extrusion réactive, permettant d'améliorer la tenue thermique du matériau, par auto-réticulation. La compréhension des mécanismes mis en jeu doit nous permettre par la suite de pouvoir jouer sur les différents paramètres pour faire progresser le procédé. Ainsi, la possibilité d'introduire les réactifs en plus grande proportion, ou accompagnés de catalyseurs, doit être explorée. Cependant, nous prendrons garde à ce qu'une réticulation accélérée ne se fasse pas aux dépens de la microstructuration physique

du matériau. L'étude précédente nous montre en effet qu'une compétition entre les deux phénomènes peut se produire, et avoir des conséquences négatives sur les propriétés du matériau à température ambiante.

Nous avons ouvert également une piste vers le greffage d'amino-silanes, grâce à un mélange polyisocyanate/ γ -APS. Ce mode de greffage peut présenter des avantages non négligeables, principalement au niveau du stockage, puisque la réticulation par hydrolyse-condensation d'alcoxysilanes est plus contrôlable qu'une réticulation par ponts urées. Cette partie inorganique intégrée dans le matériau grâce à divers composés silanes peut également présenter des intérêts dans l'ignifugation du matériau.

Enfin, le travail consistant à mettre à profit notre modification pour améliorer la tenue au feu du TPU est d'ores et déjà entamé, comme le montrent l'Annexe 4. L'introduction de charges ignifugeantes dans de fortes proportions impliquent une diminution importante des caractéristiques mécaniques du matériau. Nous avons constaté cependant que cette diminution est compensée par la réticulation pour les TPUs modifiés MDI. La modification de TPU par des polyisocyanates offre donc des perspectives intéressantes quant à l'ignifugation de ces matériaux.

REFERENCES

Références

1. PARODI F., *Isocyanate-derived polymers*, **In**: The synthesis, characterization, reaction and applications of polymers, Colin Booth and Colin Price. University of Manchester, UK: Pergamon Press, 1989, p. 387-404.
2. DAVIS T.L., FARNUM M.C. *Relative Velocities of Reaction of Alcohols with Phenyl Isocyanate*. Journal of American Chemical Society, 1934, vol. 56, pp. 883-885.
3. SAUER K., KASPARIAN M.H. *Kinetics of the Reaction of Phenyl Isocyanate with Aniline*. Journal of Organic Chemistry, 1961, vol. 26, pp. 3498-3504.
4. DYER E., TAYLOR H.A., MASON S.J., SAMSON J. *The Rates of Reaction of Isocyanates with Alcohols. I. Phenyl Isocyanate with 1- and 2-Butanol*. Journal of American Chemical Society, 1949, vol. 71, pp. 4106-4109.
5. BURKUS J., ECKERT C.F. *The Kinetics of the Triethylamine-catalyzed Reaction of Diisocyanates with 1-Butanol in Toluene*. Journal of American Chemical Society, 1958, vol. 80, pp. 5948-5950.
6. ANZUINO G., PIRRO A., ROSSI O., POLO-FRIZ L. *Reaction of diisocyanates with alcohols. I. Uncatalyzed reactions*. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 1975, vol. 13, pp. 1657-1666.
7. SATO M. *Studies on I-Alkenyl Isocyanates and Their Derivatives*. Journal of Organic Chemistry, 1961, vol. 26, pp. 770-779.
8. EL GHAFARI M., PHAM Q.T. *Polybutadiène hydroxytélechélique, 7. Cinétique de polycondensation en solution et en masse du polybutadiène hydroxytélechélique avec le méthylène-4,4 di(isocyanate de phényle) en l'absence de catalyseur. Etude par 1H NMR et 13C NMR*. Die Makromolekulare Chemie, 1985, vol. 186, pp. 527-548.
9. KRESTA J.E., HSIEH K.H. *The co-catalytic effect of carbamate groups in cyclotrimerization of isocyanates*. Die Makromolekulare Chemie, 1978, vol. 179, pp. 2779-2782.
10. FROST A.A., SCHWEMER W.C. *The Kinetics of Competitive Consecutive Second-order Reactions: The Saponification of Ethyl Adipate and of Ethyl Succinate*¹. Journal of American Chemical Society, 1952, vol. 74, pp. 1268-1273.
11. SATO M. *The rate of the reaction of isocyanates with alcohols. II*. Journal of Organic Chemistry, 1962, vol. 27, pp. 819-825.
12. SATO M. *The Rates of Reaction of 1-Alkenyl Isocyanates with Methanol*. Journal of American Chemical Society, 1960, vol. 82, pp. 3893-3897.
13. MATSUI T., KAMATANI H., ARIMATSU Y., *et al.* *Side reactions of phenylisocyanate in N,N-Dimethylacetamide*. Journal of Applied Polymer Science, 1991, vol. 42, pp. 2443-2452.
14. WONG S-W., FRISCH K.C. *Catalysis in competing isocyanate reactions. I. Effect of organotin-tertiary amine catalysts on phenyl isocyanate and n-butanol reaction*.

- Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 1986, vol. 24, pp. 2867-2875.
15. WONG S-W., FRISCH K.C. *Catalysis in competing isocyanate reactions. II. Competing phenyl isocyanate reactions catalyzed with N, N, N', N', N''-pentamethyldipropylenetriamine.* Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 1986, vol. 24, pp. 2877-2890.
 16. KOGON I.C. *New reactions of phenyl isocyanate and ethyl alcohol.* Journal of American Chemical Society, 1956, vol. 78, pp. 4911-4914.
 17. KOGON I.C. *Evidence for intramolecular hydrogen bonding in aryl allophanates and alkyl or aryl-alkyl biurets.* Journal of American Chemical Society, 1957, vol. 79, pp. 2253-2254.
 18. KOGON I.C. *Chemistry of aryl isocyanates: Rate and equilibrium constants for the formation of ethyl α,γ -diarylallophanate.* Journal of Organic Chemistry, 1959, vol. 24, n°1, pp. 83-86.
 19. FURUKAWA M., YOKOYAMA, T. *A new method for the determination of allophanate concentration in polyurethane networks.* Journal of Polymer Science: Polymer Letters, 1979, vol. 17, pp. 175-180.
 20. SUMI M., CHOKKI Y., NAKAI Y., *et al.* *Studies on the structure of polyurethane elastomers. I. NMR spectra of the model compounds and some linear polyurethanes.* Die Makromolekulare Chemie, 1964, vol. 78, pp. 146-156.
 21. OKUTO H. *Studies on the structure of polyurethane elastomers. II. High resolution NMR spectroscopic determination of allophanate and biuret linkages in the cured polyurethane elastomer: degradation by amine.* Die Makromolekulare Chemie, 1966, vol. 98, pp. 148-163.
 22. SPIRKOVA M., KUBIN M., DUSEK K. *Side reactions in the formation of polyurethanes: Model reactions between phenylisocyanate and 1-butanol.* Journal of Macromolecular Science. Chemistry., 1987, vol. A24, n°10, pp. 1151-1166.
 23. SCHWETLICK K., NOACK R. *Kinetics and catalysis of consecutive isocyanate reactions. Formation of carbamates, allophanates and isocyanurates.* Journal of Chemical Society Perkin Transactions 2, 1995, vol. pp. 395-402.
 24. SEBENIK A., OSREDKAR U., VIZOVISEK I. *Identification of oligomers in the reaction of polyols with isocyanates by ^{13}C NMR and GPC.* Journal of Macromolecular Science. Chemistry, 1986, vol. A23, n°3, pp. 369-379.
 25. HEINTZ A.M., DUFFY D.J., HSU S.L., SUEN W., CHU W., PAUL C.W. *Effects of reaction temperature on the formation of polyurethane prepolymer structures.* Macromolecules, 2003, vol. 36, pp. 2695-2704.
 26. KOGON I.C. *Chemistry of aryl isocyanates: Rate of decomposition of some arylalkyl biurets and ethyl α,γ -diphenylallophanate.* Journal of Organic Chemistry, 1958, vol. 23, pp. 1594.
 27. SPIRKOVA M., KUBIN M., DUSEK K. *Side reactions in the formation of polyurethanes: stability of reaction products of phenyl isocyanate.* Journal of Macromolecular Science. Chemistry, 1990, vol. A27 (4), pp. 509-522.

28. LAMBOUR S., MECHIN F., PASCAULT J-P. *A new process for crosslinking thermoplastic polyurethanes using rubber industry techniques*. Polymer Engineering and Science, 2002, vol. 42, n°1, pp. 68-77.
29. YOSHITAKE N., FURUKAWA M. *Thermal degradation mechanism of alpha, gamma-diphenyl alkyl allophanate as a model polyurethane by pyrolysis-high-resolution gas chromatography/FT-IR*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1995, vol. 33, pp. 269-281.
30. KOSCIELECKA A. *Thermal stability of polyurethanes with allophanates and isocyanurate crosslinks*. Acta Polymerica, 1991, vol. 42, n°5, pp. 221-225.
31. LEIBLER L. *Theory of microphase separation in block copolymers*. Macromolecules, 1980, vol. 13, n°6, pp. 1602-1617.
32. MATSEN M.W., BATES F.S. *Unifying weak- and strong-segregation block copolymer theories*. Macromolecules, 1996, vol. 29, n°4, pp. 1091-1098.
33. WINTER H.H., SCOTT D.B., GRONSKI W., OKAMOTO S., HASHIMOTO T. *Ordering by flow near the disorder-Order transition of a triblock copolymer Styrene-Isoprene-Styrene*. Macromolecules, 1993, vol. 26, pp. 7236-7244.
34. SOENEN H., LSKOVA, A., REYNDERS, K., BERGHMANS, H., WINTER, H.H., OVERBERGH, N. *Ordering and structure formation in triblock copolymer solutions. Part II: Small angle X-ray scattering and calorimetric observations*. Polymer, 1997, vol. 38, n°22, pp. 5661-5665.
35. CHOI S., VAIDYA N.Y., HAN C.D., SOTA N., HASHIMOTO T. *Effects of sample preparation method and thermal history on phase transition in highly asymmetric block copolymer: Comparison with symmetric block copolymers*. Macromolecules, 2003, vol. 36, pp. 7707-7720.
36. LECOMMANDOUX S., BORSALI R., SCHAPPACHER M., DEFFIEUX A., NARAYANAN T., ROCHAS C. *Microphase separation of linear and cyclic block copolymers poly(styrene-*b*-isoprene): SAXS experiments*. Macromolecules, 2004, vol. 37, pp. 1843-1848.
37. BATES F.S. *Block copolymers near the microphase separation transition. 2. Linear dynamic mechanical properties*. Macromolecules, 1984, vol. 17, pp. 2607-2613.
38. ROSEDALE J.H., BATES F.S. *Rheology of ordered-disordered symmetric poly(ethylenepropylene)-Poly(ethylethylene) diblock copolymers*. Macromolecules, 1990, vol. 23, pp. 2329-2338.
39. FREDRICKSON G.H., BINDER K. *Kinetics of metastable states in block copolymer melts*. Journal of Chemical Physics, 1989, vol. 91, pp. 7265-7275.
40. WINTER H.H., MOURS M. *Rheology of polymers near liquid-solid transitions*. Advances in Polymer Science, 1997, vol. 134, pp. 166-233.
41. POGODINA N.V., WINTER H.H. *Polypropylène crystallization as a physical gelation process*. Macromolecules, 1998, vol. 31, pp. 8164-8172.
42. COOPER S.L., TOBOLSKY, A.V. *Properties of linear elastomeric polyurethanes*. Journal of Applied Polymer Science, 1966, vol. 10, pp. 1837-1844.
43. KWEI T.K. *Phase separation in segmented polyurethanes*. Journal of Applied Polymer Science, 1982, vol. 27, pp. 2891-2899.

44. MACOSKO C.W., *RIM, Fundamentals of reaction injection molding*. New-York: Hanser Publishers, 1989, 246 p.
45. EISENBACH C.D., RIBBE A., GÜNTER C. *Morphological studies of model polyurethane elastomers by element-specific electron microscopy*. *Macromolecules Rapid Communication*, 1994, vol. 15, pp. 395-403.
46. RYAN A.J., MACOSKO C.W., BRAS W. *Order-Disorder transition in a block copolyurethane*. *Macromolecules*, 1992, vol. 25, pp. 6277-6283.
47. RYAN A.J., WILLKOMM W.R., BERGSTROM T.B., MACOSKO C.W., KOBERSTEIN J.T., YU C.C., RUSSEL T.P. *Dynamics of (micro)phase separation during fast, bulk copolymerization: some synchrotron SAXS experiments*. *Macromolecules*, 1991, vol. 24, n°10, pp. 2883-2889.
48. VELANKAR S.S., COOPER S.L. *Microphase separation and rheological properties of polyurethane melts. 1. Effect of block length*. *Macromolecules*, 1998, vol. 31, pp. 9181-9192.
49. CAMBERLIN Y., PASCAULT J.P. *Quantitative DSC evolution of phase segregation rate in linear segmented polyurethanes and polyurethaneureas*. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 1983, vol. 21, pp. 415-423.
50. CAMBERLIN Y., PASCAULT, J.P. *Phase segregation kinetics in segmented linear polyurethanes: relations between equilibrium time and chain mobility and between equilibrium degree of segregation and interaction parameter*. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 1984, vol. 22, pp. 1835-1844.
51. LEUNG L.M., KOBERSTEIN J.T. *Small-angle scattering analysis of hard-microdomain structure and microphase mixing in polyurethane elastomers*. *Journal of Polymer Science: Part B Polymer Physics*, 1985, vol. 23, pp. 1883-1913.
52. KOBERSTEIN J.T., RUSSELL T.P. *Simultaneous SAXS-DSC study of multiple endothermic behavior in polyether-based polyurethane block copolymers*. *Macromolecules*, 1986, vol. 19, pp. 714-720.
53. LEUNG L.M., KOBERSTEIN J.T. *DSC annealing study of microphase separation and multiple endothermic behavior in polyether-based polyurethane block copolymers*. *Macromolecules*, 1986, vol. 19, pp. 706-713.
54. KOBERSTEIN J.T., GALAMBOS A.F. *Multiple melting in segmented polyurethane block copolymers*. *Macromolecules*, 1992, vol. 25, pp. 5618-5624.
55. KOBERSTEIN J.T., GALAMBOS A.F., LEUNG L.M. *Compression-molded polyurethane block copolymers. 1. Microdomain morphology and thermomechanical properties*. *Macromolecules*, 1992, vol. 25, pp. 6195-6204.
56. CHEN T.K., SHIEH T.S., CHUI J.Y. *Studies on the first DSC endotherm of polyurethane hard segment based on 4, 4'-diphenylmethane diisocyanate and 1,4-butanediol*. *Macromolecules*, 1998, vol. 31, pp. 1312-1320.
57. MACKNIGHT W.J., YANG M., KAJIYAMA T. *Polymer Preprints (American Chemical Society, Division Polymer Chemistry)*, 1968, vol. 9, n°1, pp. 860.
58. SAIANI A., DAUNCH W.A., VERBEKE H., LEENSLAG J.-W., HIGGINS J.S. *Origin of multiple melting endotherms in a high hard block content polyurethane. 1. Thermodynamic Investigation*. *Macromolecules*, 2001, vol. 34, pp. 9059-9068.

59. SAIANI A., ROCHAS C., A., EECKHAUT G., DAUNCH W.A., LEENSLAG J.-W., HIGGINS J.S. *Origin of multiple melting endotherms in a high hard block content polyurethane. 2. Structural Investigation.* Macromolecules, 2004, vol. 37, pp. 1411-1421.
60. KOBERSTEIN J.T., GANCARZ, I., CLARKE T.C. *The effects of morphological transitions on hydrogen bonding in polyurethanes: preliminary results of simultaneous DSC-FTIR Experiments.* Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 1986, vol. 24, pp. 2487-2498.
61. BRAS W., DERBYSHIRE G.E., BOGG D., COOKE J., ELWELL J., KOMANSCHEK B.U., NAYLOR S., RYAN A.J. *Simultaneous studies of reaction kinetics and structure development in polymer processing.* Science, 1995, vol. 267, pp. 996-999.
62. YOON P.J., HAN, C.D. *Effect of thermal history on the rheological behavior of thermoplastic polyurethanes.* Macromolecules, 2000, vol. 33, pp. 2171-2183.
63. MCKIERNAN R.L., HEINTZ A.M., HSU S.L., ATKINS E.D.T, PENELLE J., GIDO S.P. *Influence of hydrogen bonding on the crystallization behavior of semicrystalline polyurethanes.* Macromolecules, 2002, vol. 35, pp. 6970-6974.
64. LEE H.S., WANG Y.K., MACKNIGHT W.J., HSU S.L. *Spectroscopic analysis of phase-separation kinetics in model polyurethanes.* Macromolecules, 1988, vol. 21, pp. 270-273.
65. LEE H.S., HSU S.L. *An analysis of phase separation kinetics of model polyurethanes.* Macromolecules, 1989, vol. 22, pp. 1100-1105.
66. KOBERSTEIN J.T., YU C.C., GALAMBOS A.F., RUSSEL T.P., RYAN A.J. *Time-resolved synchrotron X-Ray scattering studies of microphase development in polyurethanes.* Polymer Preprints. American Society, Division Polymer Chemistry, 1990, vol. 31, pp. 110-111.
67. RYAN A.J. *Simultaneous Small-angle X-Ray scattering and Wide-angle X-ray diffraction. A powerful new technique for thermal analysis.* Journal of Thermal Analysis, 1993, vol. 40, pp. 887-899.
68. LI Y., GAO T., CHU B. *Synchrotron SAXS studies of the phase separation kinetics in a segmented polyurethane.* Macromolecules, 1992, vol. 25, pp. 1737-1742.
69. CHU B., GAO T., LI Y., WANG J., DESPER C.R., BYRNE C.A. *Microphase separation kinetics in segmented polyurethanes: effects of soft segment length and structure.* Macromolecules, 1992, vol. 25, pp. 5724-5729.
70. LI Y., LIU J., YANG H., MA D., CHU B. *Multiphase structure of segmented polyurethanes: its relation with spherulite structure.* Journal of Polymer Science: Part B: Polymers Physics, 1993, vol. 31, pp. 853-867.
71. COSSAR S., NICHETTI D., GRIZUTTI N. *A rheological study of the phase transition in thermoplastic polyurethanes. Critical gel behavior and microstructure development.* Journal of Rheology, 2004, vol. 48, n°3, pp. 691-703.
72. FLOREZ S., MUNOZ M.E., SANTAMARIA A. *Basic rheological features of block polyurethane solutions: Entanglements, crystallization and gelation.* Journal of Rheology, 2005, vol. 49, n°1, pp. 313-325.
73. FLOUDAS G., PAKULA T., FISCHER E.W., HADJICHRISTIDIS N., PISPAS S. *Ordering kinetics in a symmetric diblock copolymer.* Acta Polymer, 1994, vol. 45, pp. 176-181.

74. KIM W.G., GARETZ B.A., NEWSTEIN M.C., BALSARA N.P. *Maximizing the grain growth rate during the disorder-to-order transition in block copolymer melts*. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 2001, vol. 39, pp. 2231-2242.
75. KHANNA Y.P. *Rheological mechanism and overview of nucleated crystallization kinetics*. Macromolecules, 1993, vol. 26, pp. 3639-3643.
76. DÖTSCH T., POLLARD M., WILHELM M. *Kinetics of isothermal crystallization in isotactic polypropylene monitored with rheology and Fourier-transform rheology*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2003, vol. 15, pp. S923-S931.
77. KELARAKIS A., MAI S-M., BOOTH C., RYAN A.J. *Can rheometry measure crystallization kinetics ? A comparative study using block copolymers*. Polymer, 2005, vol. 46, pp. 2739-2747.
78. YANG W.P., MACOSKO, C.W., WELLINGHOFF, S.T. *Thermal degradation of urethanes based on 4,4'-diphenylmethane diisocyanate and 1,4-butanediol (MDI/BDO)*. Polymer, 1986, vol. 27, pp. 1235-1240.
79. MATUSZAK M.L., FRISCH K.C. *Thermal degradation of linear polyurethanes and model biscarbamates*. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 1973, vol. 11, pp. 637-648.
80. LU G. KALYON D.M., YILGÖR I., YILGÖR E. *Rheology and extrusion of medical-grade thermoplastic polyurethane*. Polymer Engineering and Science, 2003, vol. 43, n°12, pp. 1863-1877.
81. EISENBACH C.D., NEFZGER H., *Handbook of Polymer Sciences, Part A*. New-York: H.R. Kricheldorf, Marcel Dekker Inc., 1992, 685 p.
82. CAMBERLIN Y., PASCAULT J.P., LETOFFE J.M., CLAUDY P. *Synthesis and DSC study of model hard segments from diphenyl methane diisocyanate and butane diol*. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 1982, vol. 20, pp. 383-392.
83. PETROVIC Z.S., ZAVARGO Z., FLYNN J.H., MACKNIGHT W.J. *Thermal degradation of segmented polyurethanes*. Journal of Applied Polymer Science, 1994, vol. 51, pp. 1087-1095.
84. HU W., KOBERSTEIN J.T. *The effect of thermal annealing on the thermal properties and molecular weight of a segmented polyurethane copolymer*. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 1994, vol. 32, pp. 437-446.
85. FESTEL G., EISENBACH C.D. *Thermal stability of molecularly uniform oligourethanes based on 1,5-naphthalene diisocyanate and 1,4-butanediol*. Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 1998, vol. 256, pp. 89-93.
86. HENTSCHEL T., MUNSTEDT H. *Kinetics of the molar mass decrease in a polyurethane melt: a rheological study*. Polymer, 2001, vol. 42, pp. 3195-3203.
87. LU Q.W., HERNANDEZ-HERNANDEZ M.E., MACOSKO C.W. *Explaining the abnormally high flow activation energy of thermoplastic polyurethanes*. Polymer, 2003, vol. 44, pp. 3309-3318.
88. DUSEK K., SPIRKOVA M., HAVLICEK I. *Network formation of polyurethane due to side reactions*. Macromolecules, 1990, vol. 23, pp. 1774-1781.

89. DUSEK K., SPIRKOVA M., ILAVSKY M. *Network formation in polyurethanes due to allophanate and biuret formation: Gel fraction and equilibrium modulus.* Makromolekular Chemistry, Macromolecular Symposium, 1991, vol. 45, pp. 87-95.
90. SPIRKOVA M. DUSEK K. *Extent of side reactions and gelation of polyether polyurethanes.* Polymer Bulletin, 1989, vol. 22, pp. 191-198.
91. DIMIER F., SBIRRAZZUOLI N., VERGNES B., VINCENT M. *Curing kinetics and chemorheological analysis of polyurethane formation.* Polymer Engineering and Science, 2004, vol. 44, n°3, pp. 518-527.
92. FURUKAWA M., SHIIBA T., MURATA S. *Mechanical properties and hydrolytic stability of polyesterurethane elastomers with alkyl side groups.* Polymer, 1999, vol. 40, pp. 1791-1798.
93. KOTHANDARAMAN H., VENKATARAO K., CHITHAMBARA THANOO B. *Crosslinking studies of polyether-ester-based polyurethane systems.* Journal of Applied Polymer Science, 1990, vol. 39, pp. 943-954.
94. PETROVIC Z.S., ILAVKY M., DUSEK K., VIDAKOVIC M., JAVNI I., BANJANIN B. *The effect of crosslinking on properties of polyurethane elastomers.* Journal of Applied Polymer Science, 1991, vol. 42, pp. 391-398.
95. TSAI Y-M., YU T-L., TSENG Y-H. *Physical properties of crosslinked polyurethane.* Polymer International, 1998, vol. 47, pp. 445-450.
96. JUNG H.C., KANG S.J., KIM W.N., CHOE K.H., HONG S.H., KIM S.B. *Properties of crosslinked polyurethanes synthesized from 4, 4'-diphenylmethane diisocyanate and polyester polyol.* Journal of Applied Polymer Science, 2000, vol. 78, pp. 624-630.
97. CHEN K-S., CHEN Y-S., YU T.L., TSAI C-L. *Physical properties of tri-isocyanate crosslinked polyurethane.* Journal of Polymer Research, 2002, vol. 9, pp. 119-128.
98. SPIRKOVA M. *Polyurethane elastomers made from linear polybutadiene diols.* Journal of Applied Polymer Science, 2002, vol. 85, pp. 84-91.
99. MACOSKO C.W., CHARBONNEAUX T.G., MIKKELSEN K.J., *Process of and apparatus for extruding a reactive polymer mixture.* U.S. Patent No. 4,990,293 (1991).
100. SEMSARZADEH M.A., NAVARCHIAN A.H., MORSHEDIAN J. *Reactive extrusion of poly(urethane-isocyanurate).* Advances in Polymer Technology, 2004, vol. 23, n°3, pp. 239-255.
101. DASSIN S., DUMON M., MÉCHIN F., PASCAULT J.P. *Thermoplastics polyurethanes with grafted organosilane moieties: A new way of improving thermomechanical behavior.* Polymer Engineering Science, 2002, vol. 42, pp. 1724-1739.
102. GEMOPLAST, *Method for producing thermosetting polyurethane from thermoplastic polyurethane and thermoset polyurethane obtained using said method.* FR 9907454, WO 00/75213 A1. 2000.
103. LAGNEAUX D., DASSIN S., MECHIN F., DUMON M., PASCAULT J-P., *Method for producing thermosetting polyurethane from thermoplastic polyurethane and thermoset polyurethane obtained using said method.* FR 9907454. 1999.
104. DOLMAIRE N., *Modification chimique d'un poly(uréthane) thermoplastique hydrophile par un poly(diméthylsiloxane) : conséquences sur les propriétés thermomécaniques*

- et le transport de la vapeur d'eau.* Thèse Ecole doctorale des Matériaux de Lyon. INSA Lyon, 2004, 254 p.
105. BRÄUER M., HUPFER B., NAGEL J., LEHMANN D. *Chemical modification of polyurethane for two-component injection molding.* Polym Eng Sci, 2002, vol. 42, pp. 859-869.
 106. SCOTT H.G., *Crosslinking of polyolefinic with a silane.* U.S. Patent 3,646,155. 1972.
 107. SWARBRICK P., GREEN W.J., MAILLEFER C., *Compositions for use in manufacture of extruded products.* U.S. Patent 4,117,195. 1978.
 108. BELTRAN M., MIJANGOS C. *Silane grafting and moisture crosslinking of polypropylène.* Polymer Engineering and Science, 2000, vol. 40, pp. 1534-1541.
 109. S. CARTASEGNA. *Silane-grafted/Moisture Curable Ehtylène-Propylene Elastomers for the cable industry.* Rubber Chemistry and Technology, 1986, vol. 59, pp. 722-739.
 110. KUMAR SEN A., MUKHERJEE B., BHATTACHARYYA A.S. *Kinetics of silane grafting and moisture crosslinking of polyethylene and athylene propylene rubber.* Journal of Applied Polymer Science, 1992, vol. 44, pp. 1153-1164.
 111. KELNAR I., SCHATZ M. *Silane cross-linking of PVC. I. Grafting of mercaptoalkylalkoxysilanes onto PVC: Properties of the grafted and cross-linked product.* Journal of Applied Polymer Science, 1993, vol. 48, pp. 657-668.
 112. RODRIGUEZ-FERNANDEZ O.S., GILBERT, M. *Amino-silane grafting of plasticized poly(vinyl chloride) II. Grafting and crosslinking reactions.* Journal of Applied Polymer Science, 1997, vol. 66, pp. 2121-2128.
 113. NICHETTI D., GRIZUTTI N. *Determination of the phase transition behavior of thermoplastic polyurethanes from coupled rheology/DSC measurements.* Polymer Engineering and Science, 2004, vol. 44, n°8, pp. 1514-1521.
 114. FOX T.G., FLORY P.J.J. *Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene. I. Influence of molecular weight.* Journal of Applied Physics, 1950, vol. 21, pp. 581-591.
 115. DARUD V., *Relations synthèse-structure-propriétés de polyuréthannes linéaires susceptibles d'être utilisés comme liant de particules magnétiques.* Thèse Matériaux Macromoléculaires Lyon: INSA, 1988, 259 p.
 116. SPERLING L.H., *Interpenetrating polymer networks and related materials.* New-York: Plenum Press, 1981, 105 p.
 117. WINTER H.H., CHAMBON F. *Analysis of linear viscoelasticity of a crosslinking polymer at the gel point.* Journal of Rheology, 1986, vol. 30, pp. 367-382.
 118. COLOMBANI O., BARIOZ C., BOUTEILLER L., CHANÉAC C., FOMPÉRIE L., LORTIE F., MONTÈS H. *Attempt toward 1D cross-linked thermoplastic elastomers: Structure and mechanical properties of a new system.* Macromolécules, 2005, vol. 38, pp. 1752-1759.
 119. KOLODZIEJ P., YANG W.P., MACOSKO C.W., WELLINGHOFF S.T. *Impingement Mixing and its effect on the microstructure of RIM Polyurethanes.* Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 1986, vol. 24, pp. 2359-2377.

120. BLACKWELL J., LEE C.D. *Hard-Segment polymorphism in MDI/Diol based polyurethane elastomers*. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1984, vol. 22, pp. 759-772.
121. EISENBACH C.D., STADLER E. *Dynamic mechanical properties of poly-ether-urethane elastomers with chain-extended or chain-folded molecularly uniform poly(N-alkylurethane) hard segments*. Colloid Polymer Science, 1995, vol. 273, pp. 352-358.
122. EISENBACH C.D., HEINEMANN T., RIBBE A., STADLER E. *Chain architecture and molecular self-organization of polyurethanes: perspectives for thermoplastic elastomers*. Angewandte Makromolekulare Chemie, 1992, vol. 202-203, pp. 221-241.
123. PATTERSON C.W., HANSON D., REDONDO A., SCOTT S.L., HENSON N. *Conformational analysis of the crystal structure for MDI/BDO hard segments of polyurethane elastomers*. Journal of Polymer Science: Part B Polymer Physics, 1999, vol. 37, pp. 2303-2313.
124. CARROT C., GUILLET J. *Viscoélasticité linéaire des polymères fondus*. 1999, vol. pp.
125. ALLPORT D.C., GILBERT D.S., OUTTERTSIDE S.M., *MDI and TDI: Safety, health and the environment*. Manchester, UK: John Wiley and Sons, 2003, p.
126. SCHMITT K., WENNING A., WEISS J.V. *Dimeric isocyanates in polyurethane powder coatings*. Progress in Organic Coatings, 1998, vol. 34, pp. 227-235.
127. LU Q., HOYE T.R., MACOSKO C.W. *Reactivity of common functional groups with urethanes: Models for reactive compatibilization of thermoplastic polyurethane blends*. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 2002, vol. 40, pp. 2310-2328.
128. KETATA N., SANGLAR C., WATON H., ALAMERCERY S., DELOLME F., PAISSE O., RAFFIN G., GRENIER-LOUSTALOT M.F. *Synthesis mechanisms and kinetics of formation of bi-component polyurethanes*. Polymer and Polymer Composite, 2004, vol. 12, n°8, pp. 645-665.
129. KRICHELDORF H.R., HULL W.E. *Spectroscopic characterization of polyurethanes and related compounds*. Makromolekulare Chemie, 1981, vol. 82, pp. 1177-1196.
130. BUREL F., FELDMAN A., LOUTELIER-BOURHIS C., BUNEL C. *Characterization of an isophorone-based polyisocyanate*. e-Polymers, 2004, vol. 011, pp. 1-9.
131. HATADA K., UTE K., PAPPAS S.P. *E, Z Assignments of isophorone diisocyanate (IPDI) and their implications on the relative reactivity of the isocyanate groups*. Journal of Polymer Science: Part C: Polymer Letters, 1987, vol. 25, pp. 477-480.
132. HATADA K., UTE K., OKA K.I., PAPPAS S.P. *Unambiguous ¹³C-NMR Assignments for isocyanate carbons of isophorone diisocyanate and reactivity of isocyanate groups in Z- and E-Stereoisomers*. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 1990, vol. 28, pp. 3019-3027.
133. ROCHERY M., VROMAN I., LAM T.M. *Kinetic model for the reaction of IPDI and macrodiols: Study on the relative reactivity of isocyanate groups*. Journal of Macromolecular Science. Pure Applied Chemistry, 2000, vol. A37, n°3, pp. 259-275.
134. BIALAS N., HÖCKER H., MARSCHNER M., RITTER W. *¹³C NMR studies on the relative reactivity of isocyanate groups of isophorone diisocyanate isomers*. Makromolekulare Chemie, 1990, vol. 191, pp. 1843-1852.

135. GERARD J.F., LE PERCHEC P., PHAM Q.T. *Polyuréthanes à propriétés émulsifiantes et électrolytiques, 2. Cinétique de polycondensation en solution des alkylimino-2,2' diéthanols avec le diisocyanate d'isophorone. Etude par ^1H et ^{13}C NMR.* Makromolekular Chemie, 1988, vol. 189, n°7, pp. 1719-1737.
136. DESILET S., VILLENEUVE S., LAVIOLETTE M., AUGER M. *^{13}C -NMR spectroscopy study of polyurethane obtained from azide hydroxyl-terminated polymer cured with isophorone diisocyanate (IPDI).* Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 1997, vol. 35, pp. 2991-2998.
137. CARTASEGNA S. *Silane-grafted/Moisture Curable Ethylene-Propylene Elastomers for the cable industry.* Rubber Chemistry and Technology, 1986, vol. 59, pp. 722-739.
138. KELNAR I.SCHATZ M. *Silane cross-linking of PVC. II. Influence of silane type and conditions on cross-linking by water.* J. Appl. Polym. Sci., 1993, vol. 48, pp. 669-676.
139. FURUKAWA M., SHIIBA T., MURATA S. *Mechanical properties and hydrolytic stability of polyesterurethane elastomers with alkyl side groups.* Polymer, 1999, vol. 40, pp. 1791-1798.

ANNEXES

ANNEXE 1 : Liste des symboles et des abréviations

%wt	Pourcentage massique
χ	Paramètre d'interaction
ω	Fréquence de sollicitation
γ -APS	3-aminopropyl-triméthoxysilane
ΔC_p	Variation de capacité calorifique
ΔH	Enthalpie
APP	Polyphosphate d'ammonium
BDO	Butane diol
CaCO ₃	Carbonate de calcium
CDCl ₃	Chloroforme
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DSC	Differential Scanning Calorimetry
FTIR	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
G', G''	Module de conservation, module de perte
MALDI-TOF	Spectromètre de masse à désorption/ionisation laser, assistée par matrice, couplée à un analyseur en temps de vol.
MDI	4,4'-méthylènebis(phényl isocyanate)
Mg(OH) ₂	Dihydroxyde de magnésium
M _n	Masse molaire moyenne en nombre
M _w	Masse molaire moyenne en masse
NIR	Spectroscopie de proche infrarouge
ODT	Transition ordre-désordre
OMO	Dioctyl 4,4'méthylène bis(phényl carbamate)
pcr	Partie pour cent de résine
PDMS	Poly(diméthylsiloxane)
POTM	Poly(oxytétraméthylène)
PPO	Poly(oxypropylène)
q	Vitesse de montée/descente en température
r ou r ₁ ou i/u	Rapport des concentrations initiales [NCO]/[uréthane]
r ₂	Rapport des concentrations initiales [NCO]/[NH ₂]
RDA	Spectrométrie mécanique dynamique à déformation imposée
RMN	Résonance magnétique nucléaire
SAXS	Diffusion des rayons X aux petits angles
SEC	Chromatographie d'exclusion stérique
SR	Segments rigides
SS	Segments souples
T α	Transition mécanique principale
T*	Température d'homogénéisation

t^*	Temps d'homogénéisation
$\tan \delta$	Angle de perte
T_f	Température de fusion
T_g	Température de transition vitreuse
T_{gDR}	Température de transition vitreuse des microdomaines riches en SR
T_{gDS}	Température de transition vitreuse des microdomaines riches en SS
T_g^{SR}	Température de transition vitreuse des segments rigides
T_g^{SS}	Température de transition vitreuse des segments souples
THF	Tétrahydrofuran
tIPDI	Trimère d'isophorone diisocyanate
T_{MMT}	Température de transition de micromélange de phase
T_{MST}	Température de microséparation de phase
TPU	Thermoplastique polyuréthane
T_r	Température de recuit
t_r	Temps de recuit
WAXD	Diffusion des rayons X aux grands angles
w^{SR}	Fraction massique en segments rigides
w^{SS}	Fraction massique en segments souples
PPO	Polyoxypropylène
PBA	Polybutylèneadipate

ANNEXE 2 : Types de polyuréthanes étudiés dans les travaux fréquemment cités

Auteurs principaux	Segments souples	Isocyanate	Allongeur de chaînes	% massique de segments rigides
Saiani, Higgins	PPO; Mn= 4400g/mol	MDI	MP-diol*	50-100
Koberstein	PPO; Mn=2000g/mol	MDI	BDO	20-80
Lee, Hsu	PPO; Mn= 2000g/mol	MDI	BDO	3MDI par SR
Li, Chu	PTMO-PPO ; Mn=1000g/mol	MDI	BDO	50
Nichetti, Grizutti	PBA; Mn= 1000g/mol	MDI	BDO	36
Lapprand, Méchin, Pascault	PTMO: Mn= 1000g/mol	MDI	BDO	46

* MP-diol=2-méthyl-1,3-propanediol

ANNEXE 3 : Tracé des points selon l'équation d'Avrami

$$\ln \left[-\ln \left(\frac{\Delta H_{\infty} - \Delta H_t}{\Delta H_{\infty}} \right) \right] = f(\ln t)$$

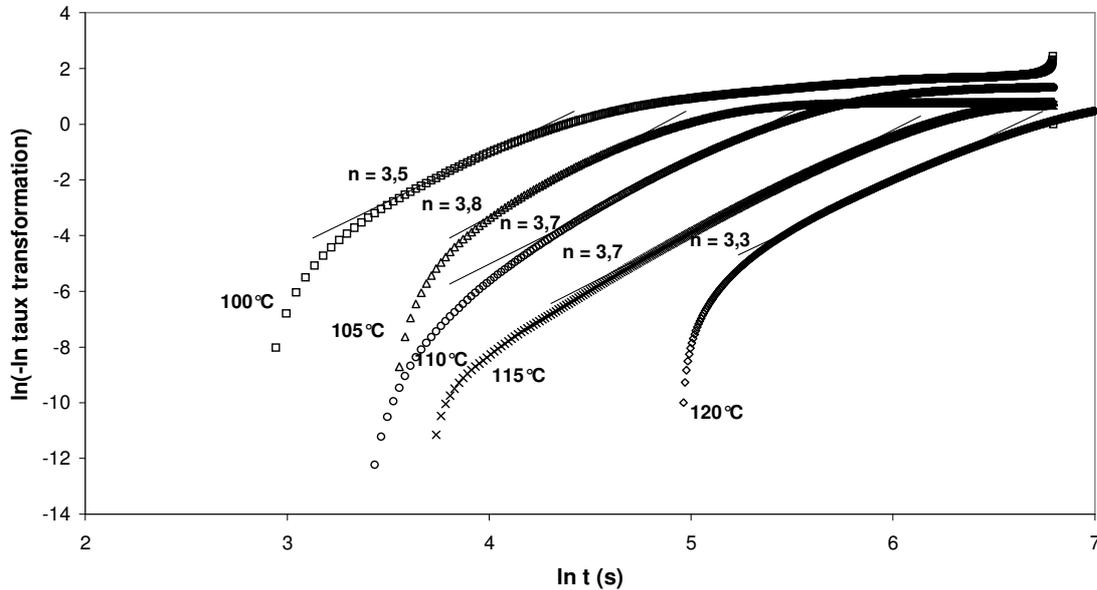


Figure 0-1 : $\ln(-\ln \text{ Taux de transformation } \Delta H_t/\Delta H_{\max}) = f(\ln t)$ pour le TPU initial, pour différentes températures de recuit indiquées sur la figure. $T^*=220^\circ\text{C}$, $t^*=3\text{min}$, $-q=50^\circ\text{C}/\text{min}$, $Tr=[100-120^\circ\text{C}]$, $tr=[15-90\text{min}]$

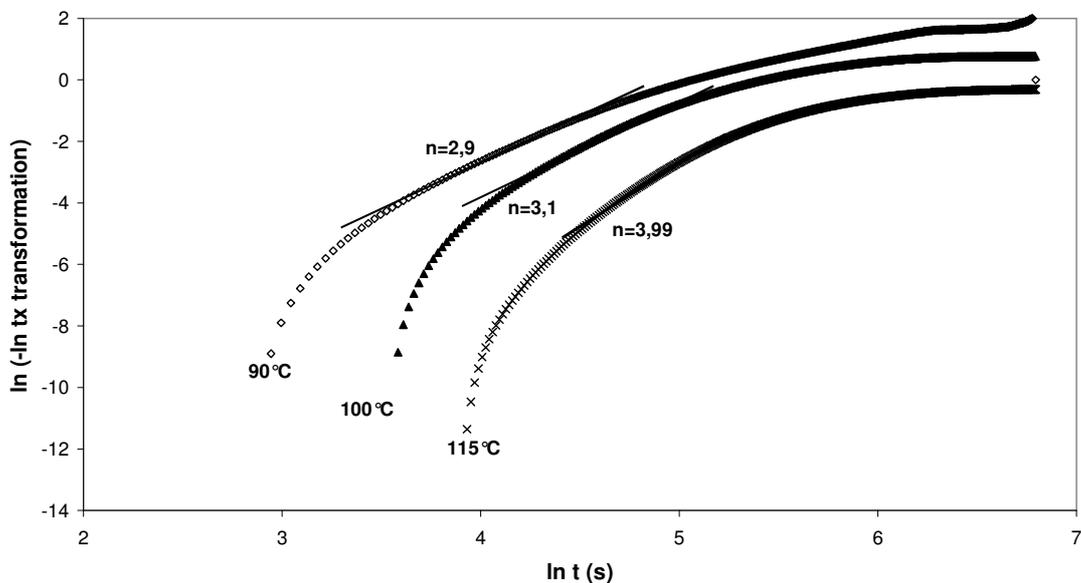


Figure 0-2 : $\ln(-\ln \text{ Taux de transformation } \Delta H_t/\Delta H_{\max}) = f(\ln t)$ pour le TPU modifié, pour différentes températures de recuit indiquées sur la figure. Le ΔH_{\max} a été obtenu pour le TPU initial. Taux d'insolubles = 100%, $T^*=220^\circ\text{C}$, $t^*=3\text{min}$, $-q=50^\circ\text{C}/\text{min}$, taux d'insolubles = 15%, $Tr=[90-115^\circ\text{C}]$, $tr=15\text{min}$.

ANNEXE 4 : Ignifugation des TPU modifiés MDI

I. Bibliographie

Les TPU's peuvent trouver une utilisation dans des câbles se trouvant dans des lieux publics. En cas d'incendie, il est nécessaire que la résistance au feu du câble, dont dépendent beaucoup d'éléments soit la meilleure possible. C'est pourquoi de gros efforts de recherche sont faits en direction de l'ignifugation des polyuréthanes.

Le développement d'un feu est très complexe et dépend de nombreux paramètres tels que la localisation de l'incendie dans une pièce ou encore les conditions de ventilation. Le fuel, le comburant et la chaleur sont les constituants du triangle de feu :

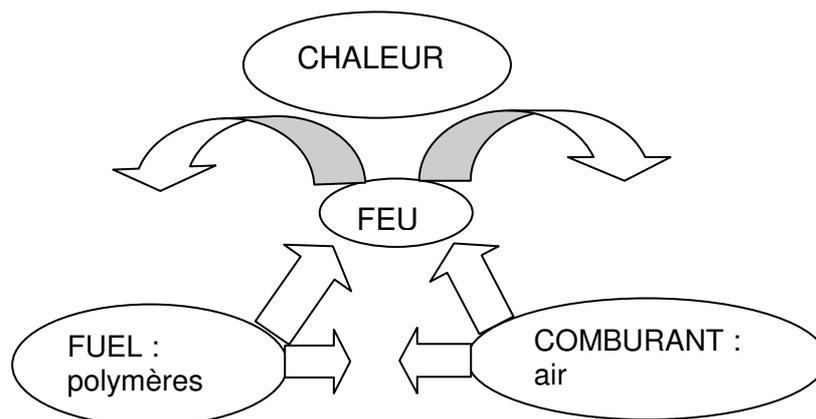


Figure 3 : Schéma décrivant le triangle de feu.

Le fuel (le polymère) est, en général, en contact avec le comburant (l'air) mais l'inflammation n'aura lieu que dans l'éventualité d'une élévation de température ou de la concentration en combustibles. Après ignition, la combustion sera entretenue uniquement si la chaleur rétrocedée au polymère est suffisante pour permettre l'évaporation du fuel, c'est-à-dire la formation de fragments à partir des chaînes de polymère, qui vont pouvoir alimenter la flamme¹.

L'ignifugation d'un matériau consiste à perturber le cycle de combustion précédemment décrit et peut donc se faire de différentes manières. Il faut limiter autant que possible l'inflammabilité, les dégagements de fumées et la propagation du feu. Pour ce faire, plusieurs voies s'offrent à nous. Il est possible :

- soit de modifier le monomère et/ou le polymère par greffage de fonctions spécifiques réactives. Cette voie est très efficace, mais peut se révéler coûteuse.

- soit d'ajouter au cours de la synthèse, de la mise en œuvre ou de la mise en forme du polymère des ignifugeants plus communément appelés agents retardateurs de flamme² (FR).

Les polyuréthanes, comme tous les matériaux organiques, sont inflammables. De ce point de vue, la nature chimique et physique du polymère est très importante. La voie choisie pour ignifuger le matériau sera liée à ses propriétés et à son application. Les diverses solutions qui existent pour ignifuger les polyuréthanes peuvent cependant être regroupées en différentes catégories. L'addition de dérivés halogénés, de produits phosphorés ou encore de composés organiques a fait ses preuves.

Le tableau 1 rassemble les composés halogénés couramment utilisés dans les PU. Ils peuvent être classés en deux catégories : les additifs non fonctionnels incorporés au polymère par simple mélange et les ignifugeants réactifs qui possèdent des fonctions leur permettant de réagir avec les isocyanates ou les diols lors de la réaction de synthèse des PU.

Additifs non fonctionnels	Ignifugeants réactifs
Tris (2-chloropropyl)phosphate	Tris(polyol halogéné)-phosphonates
Tris(2-chloroethyl)phosphate (T-C-E-P)	Dibromonéopentyl glycol
Tris(2,3-dichloropropyl)phosphate	Polyester et polyéther diols bromés
Tetrakis(2-chloroethyl)-2,2-bis-(chloromethyl)propylène phosphate	Tétrabromobisphénol A
	Anhydride tétrabromophthalique

Tableau 1 : Additifs halogénés utilisés dans les polyuréthanes.

Parmi les additifs non fonctionnels, les esters de phosphate chlorés^{3,4} sont largement utilisés car ils présentent un effet sur l'ignition des matériaux et sur la vitesse de propagation du feu sans effet négatif sur la mise en œuvre et sur les propriétés. Une approche consistant à combiner le phosphore et un halogène dans des composés distincts a également trouvé des adeptes car elle permet d'éviter les problèmes d'oxydation de la matière mise en évidence par une coloration rousse de celle-ci.

L'utilisation des systèmes halogénés pose évidemment un problème en termes de toxicité. D'une part une exposition répétée à ce type de composés peut présenter un danger pour les utilisateurs et/ou les fabricants. Ainsi le caractère cancérigène potentiel du TDCPP, tris-(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate a été démontré. D'autre part, les quantités de fumées et de CO dégagées lors d'un incendie augmentent de façon considérable lorsque le matériau contient des composés halogénés.

La mélamine⁵ (C₃H₆N₆) est également utilisée en combinaison avec les composés halogénés. Son action a lieu de façon prédominante en phase gaz (dissociation

endothermique, effet de dilution du fuel par l'ammoniac....). Enfin l'oxyde d'antimoine (Sb_2O_3) peut également être combiné à un composé halogéné.

Les composés phosphorés constituent une classe à part entière d'additifs « fire retardant » pour polyuréthanes. 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, leur incorporation à un taux de charge de seulement 1.5% à 2% en masse permet d'obtenir de bonnes propriétés au feu. Différentes méthodes ont été décrites dans la littérature pour synthétiser des ignifugeants réactifs tel que les phosphates diols, des aminoalkyl phosphate diols, des phosphonates diols⁶ ou des diphosphonates diols. Le polyphosphate d'ammonium ainsi que certains composés organophosphorés, comme par exemple le diméthylméthylphosphonate (DMMP) améliorent les propriétés au feu du polyuréthane. Il est possible également d'augmenter le retard au feu du PU en le synthétisant avec différentes quantités de poly(bispropoxyphosphazène)⁷.

Les retardateurs de flamme phosphorés agissent au niveau du mécanisme de dégradation des PU. L'inflammation dépend de la volatilité des hydrocarbures dégagés par le matériau. Les isocyanates relativement volatils comme le TDI (diisocyanate de toluène) contribuent à alimenter la flamme en combustible ; à l'inverse, les isocyanates plus lourds restent dans le polymère et subissent, avec les dérivés phosphorés, des réactions secondaires conduisant à la formation d'un matériau carboné expansé en phase condensée.

L'utilisation de composés inorganiques tels que le trihydroxyde d'aluminium (ATH)⁸ ou le dihydroxyde de magnésium ($Mg(OH)_2$), donne également des performances au feu intéressantes dans les PU. Ils présentent les avantages de ne pas libérer de produits toxiques lors de la combustion et d'être relativement peu coûteux. Cependant afin d'être efficaces, ces composés doivent être utilisés à des taux de charges très importants (souvent supérieurs à 60% en masse) ce qui pose évidemment des problèmes en terme de mise en oeuvre (distribution non homogène de l'additif dans le polymère...) et de tenue mécanique. Une combinaison entre le trioxyde d'aluminium et le trioxyde de molybdène (MoO_3) permet l'amélioration des propriétés de retard au feu des PU ainsi que la diminution de l'émission de fumées.

Des charges inertes sont dans certains cas ajoutées aux matériaux pour leur donner des propriétés spécifiques. Des charges conventionnelles telles que le sulfate de baryum ($BaSO_4$) ou le carbonate de calcium ($CaCO_3$) ont un effet relativement important sur l'inflammabilité d'un PU.

Une étude récente a montré également l'efficacité des siloxanes sur les mousses flexibles de polyuréthane : ces composés peuvent soit être utilisés en tant qu'additif soit inclus dans la chaîne du polymère. Le mécanisme d'action est basé sur la formation d'une couche de silice à la surface du matériau pouvant jouer le rôle d'isolant thermique⁹.

Le graphite expansible peut également être utilisé en tant qu'agent ignifugeant dans les polyuréthanes¹⁰. Le produit est un composé d'insertion (acide) du graphite qui lorsqu'il est soumis à une source de chaleur provoque une exfoliation des plans du graphite, c'est-à-dire une expansion irréversible suivant son axe c. Il en résulte un matériau de faible densité et de conductivité thermique faible qui présente des propriétés au feu intéressantes.

II. Partie expérimentale

Au vu de la bibliographie, nous avons donc sélectionné trois ignifugeants, représentant chacun trois types d'ignifugation classique du polyuréthane. Du fait de la toxicité des systèmes halogénés, leur utilisation n'a pas été envisagée.

II. 1. Ignifugeants utilisés

a. Carbonate de calcium

Comme charge inerte, du carbonate de calcium (CaCO_3) a été choisi. Il s'agit d'Omyalite 90, fourni par Omya. Cette charge est connue pour avoir un effet important sur l'inflammabilité par dilution. Introduite dans des proportions minimales, son impact sur les propriétés mécaniques est faible. Cependant, sa présence dans le matériau n'empêche pas un dégagement de fumée important lors de la combustion.

b. Dihydroxyde de magnésium

Nous avons choisi d'introduire du dihydroxyde de magnésium ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) comme composé inorganique. Il s'agit de Magnifin H10, fourni par Martinswerk. Lors de leur dégradation, les systèmes contenant des hydroxydes métalliques vont développer une ou plusieurs réactions endothermiques (voir Figure 4). Ceci va permettre d'absorber l'énergie de la flamme et ainsi de limiter les transferts thermiques vers le matériau. Cependant, pour être efficaces, ces composés doivent être utilisés en très grandes quantités, souvent supérieures à 60% en masse, ce qui va entraîner une diminution importante des propriétés mécaniques du matériau.

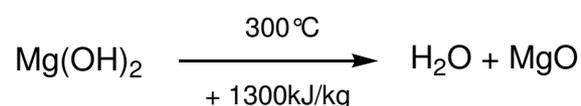


Figure 4 : Réaction de décomposition du dihydroxyde de magnésium pour des températures supérieures à 300 °C.

c. Polyphosphate d'ammonium

En tant que composé phosphoré, le polyphosphate d'ammonium (APP) a été choisi. Il s'agit de l'Antiblaze MC, fourni par Rhodia. L'APP est une chaîne de phosphates à haut poids moléculaire dont la composition est illustrée Figure 5. La longueur des chaînes peut varier

entre $n=1000$ et $n=3000$. Ce composé renferme une quantité importante d'azote et de phosphore (14kg.-% N et 32kg.-% P).

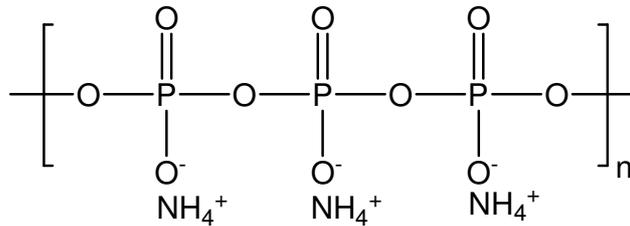


Figure 5 : Formulation chimique du polyphosphate d'ammonium (APP)

Ces charges permettent au matériau soumis à un flux de chaleur de développer en surface un bouclier carboné (char) dont le rôle est de limiter les transferts de chaleur entre la flamme et le polymère ainsi que les transferts de matière (diffusion d'oxygène vers le polymère, alimentation de la flamme en feu). Cette mousse carbonée est formée par réaction entre le polymère et l'acide polyphosphorique, qui a été formé lors de la première étape de dégradation de l'APP, à des températures supérieures à 250°C . Lors de la décomposition de l'APP, il y a libération d'ammoniac et d'eau (voir Figure 6).

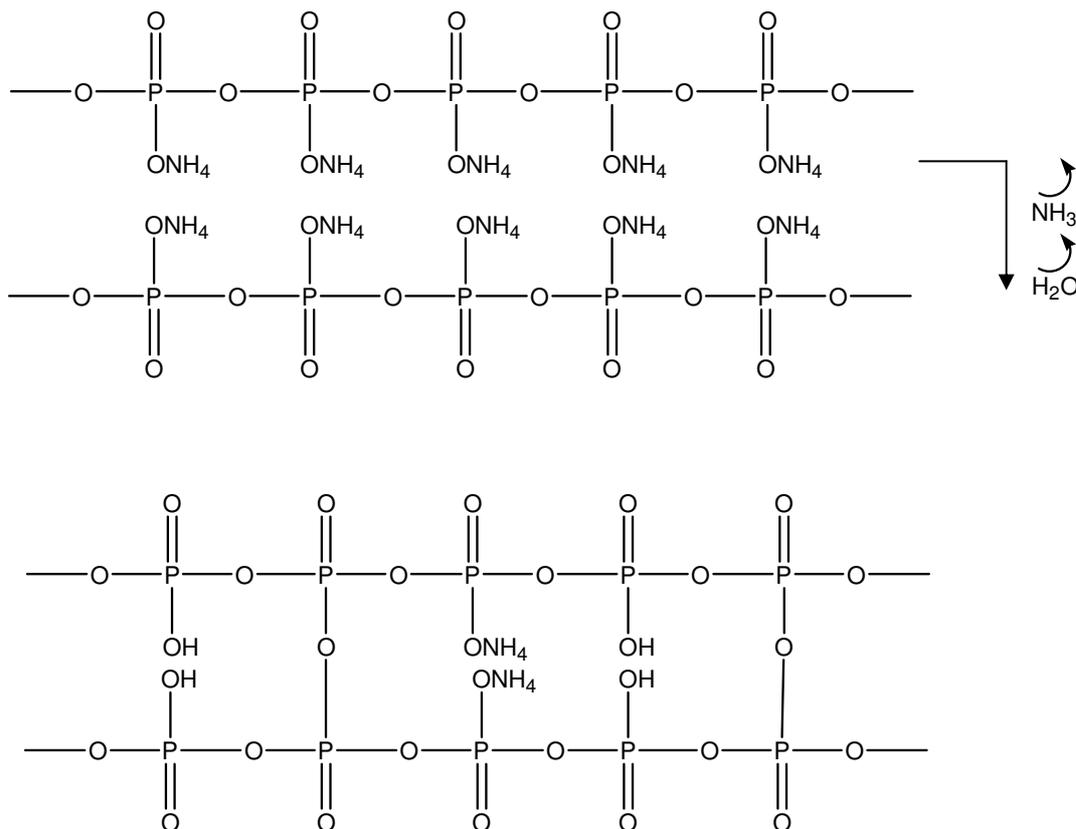


Figure 6 : Réaction de dégradation de l'APP

II. 2. Test au feu

Il s'agit de la norme NEC 60332-1, qui concerne les essais des câbles électriques soumis au feu. L'échantillon d'essai est un morceau de conducteur ou de câble terminé de (600 ± 25) mm de long. Celui-ci est fixé à deux supports horizontaux par des fils de cuivre, de telle sorte que la distance entre la partie inférieure du support supérieur et la partie supérieure du support inférieur soit de 550 ± 5 mm. Un brûleur est positionné de telle sorte que le dard de la flamme touche la surface de l'échantillon en un point situé à une distance de 475 ± 5 mm du bord inférieur du support horizontal supérieur, le brûleur faisant un angle de 45° par rapport à l'axe vertical de l'échantillon. (voir Figure 7)

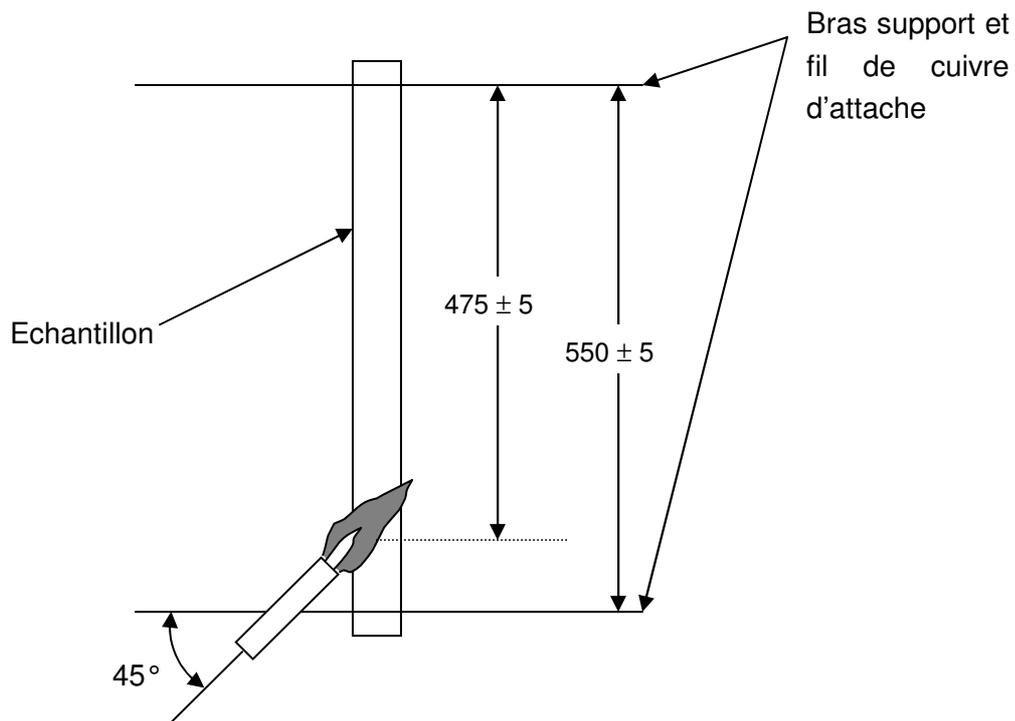


Figure 7 : Schéma décrivant l'application du brûleur sur l'échantillon d'essai. Les dimensions sont en millimètres.

La flamme est appliquée de façon continue pendant 30s. Après arrêt de toute inflammation, la distance entre le bord inférieur du support supérieur et la limite de la zone carbonisée est mesurée au mm près. Le câble satisfait à l'essai si cette distance est plus grande que 50 mm. De plus, si la partie carbonisée s'étend vers le bas à une distance mesurée depuis le bord intérieur du support supérieur plus grande que 540 mm, l'essai est considéré comme non satisfaisant.

III. Etude préliminaire

III.1. Conditions d'extrusion

a. Méthode d'incorporation des charges

Deux procédés différents ont été testés pour introduire les charges dans un TPU modifié MDI, en extrusion bi-vis :

- Mélange de la charge avec le TPU, puis dans un deuxième passage greffage du MDI
- Greffage du MDI, puis mélange de la charge dans un deuxième passage.

L'appareillage utilisé est celui de Noveon, dans des conditions identiques à celles indiquées dans le Chapitre IV.

Pour cette étude préliminaire, nous avons choisi d'introduire les différentes charges testées dans une proportion de 50 pcr. Dans tous les cas, l'apport de MDI est de 8pcr par rapport au seul TPU (Estane 58 888). Lors du second passage, 3% de processing-aid sont ajoutés au deuxième passage bi-vis.

Les charges ne sont pas séchées au préalable. Par contre, le TPU, le processing-aid ainsi que les compounds TPU + charges sont séchés 3 à 4h à 90°C. Les compounds greffés (chargés ou non) sont séchés 3 à 4h à 80°C, soit avant l'extrusion pour introduction des charges, soit avant d'être placés en bidons hermétiques.

Le MDI est mélangé à sec avec les granulés de TPU chargés ou non et introduit en 1° entrée de la bi-vis. Les charges sont introduites par doseur au niveau de la zone 3 de la bi-vis.

Selon les matières à extruder, le profil de température varie de la façon suivante :

Segment 1	Segment 2	Segment 3	Segment 4	Segment 5	Filière
180-200°C	160-200°C	160-200°C	160-200°C	160-200°C	180-190°C

Tableau 2 : Température des différentes zones composant la bi-vis lors de l'extrusion des TPUs chargés et modifiés MDI.

b. Evolution du taux d'insolubles

Que ce soit en introduisant d'abord la charge puis le MDI, ou par le procédé inverse (d'abord le MDI puis la charge), l'obtention de granulés de TPU modifiés MDI et chargés CaCO₃ ou Mg(OH)₂ ne présente pas de difficultés. Il est cependant nécessaire d'abaisser légèrement le profil de température (pour obtenir une température matière inférieure à 190°C) et la vitesse de vis. Dans le cas contraire, les granulés présentent des porosités, vraisemblablement du fait d'un commencement de décomposition de la charge. (voir Figure 4).

Sur la Figure 8 sont indiquées les masses molaires M_w des granulés dissous aussitôt à la sortie de la bi-vis. Aucune évolution des matériaux à l'air libre n'est donc à prendre en compte (voir Chapitre IV). Les masses molaires des granulés chargés CaCO_3 et $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sont similaires et semblables à M_w obtenue pour un TPU + 8pcr MDI à la sortie de la bi-vis. On peut noter toutefois des valeurs légèrement inférieures lorsque la charge CaCO_3 est utilisée, mais cette différence peut s'expliquer par des températures matières à l'intérieur de la vis supérieures par rapport à l'extrusion avec le $\text{Mg}(\text{OH})_2$. De plus, pour ces deux charges nous ne discernons peu de différences selon le procédé utilisé.

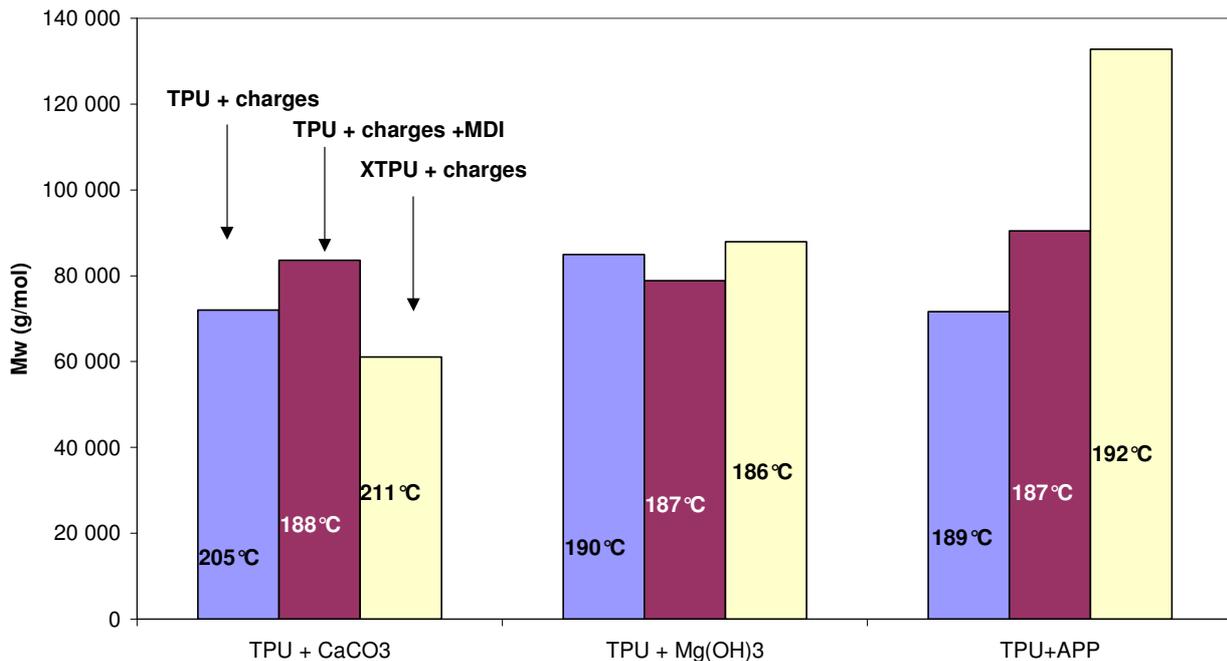


Figure 8 : Masse molaire moyenne en masse des TPUs modifiés 8pcr MDI et chargés, à la sortie de la bi-vis. Les températures indiquées sont les températures matière dans l'extrudeuse. Pour chaque charge sont représentées M_w du TPU extrudé avec la charge, du TPU extrudé avec la charge puis une seconde fois avec le MDI et du TPU extrudé avec le MDI (XTPU) puis avec la charge.

Lorsque la charge introduite est l'APP, l'obtention de granulés convenables est plus délicate. Ainsi, la matière en sortie de bi-vis est expansée et poreuse quels que soient l'ordre d'incorporation MDI ou charges et les paramètres du procédé (températures, vitesses de vis, séchages des charges).

L'APP connaît une première étape de dégradation vers 250°C (voir Figure 6). Ceci conduit à la formation d'un acide polyphosphorique réticulé et à une libération d'ammoniac et d'eau. Même si les températures imposées dans la bi-vis sont inférieures, nous pouvons supposer que ce mécanisme débute dans l'extrudeuse, d'où la formation de microbulles. De plus, la littérature indique que l'APP affecte la dégradation du polyuréthane¹⁰⁻¹². De nombreuses réactions sont susceptibles de se produire à haute température, comme cela est résumé sur

la Figure 9. Il est probable que des réactions similaires se produisent lors de l'extrusion du TPU avec les charges APP. Ceci se traduit, lorsque le produit est en excès d'isocyanates, par une augmentation de M_w comme cela est notable sur la Figure 8. Dans tous les cas, les phénomènes se produisant à haute température ont pour conséquence la formation de microbulles et l'expansion du matériau.

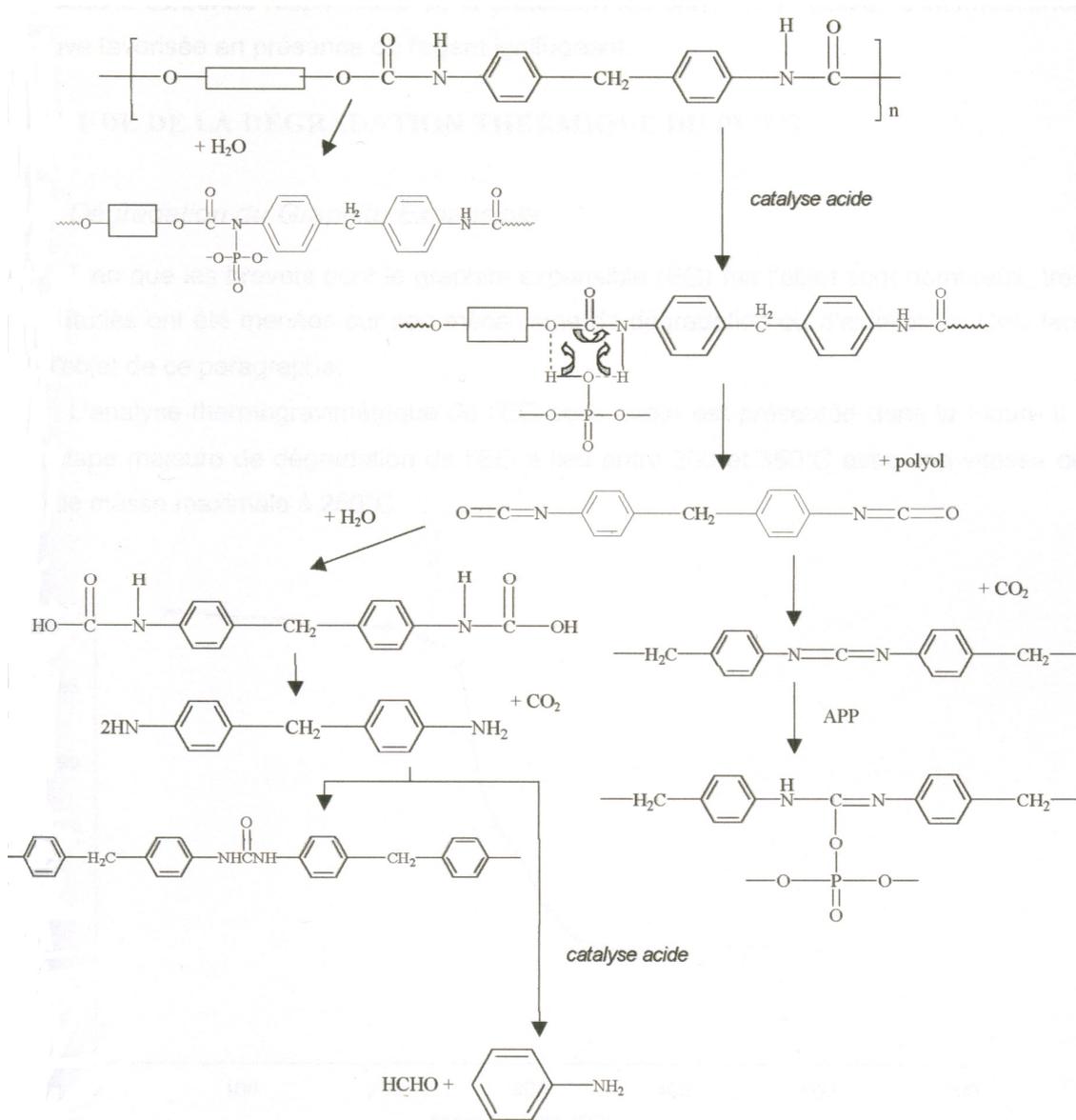


Figure 9: Réaction de dégradation du polyuréthane en présence d'APP. D'après réf¹⁰.

c. *Conditions de mise en forme des compounds*

De la même façon que pour les TPUs modifiés MDI ou tIPDI (voir Chapitre IV), la mise en forme est faite sur extrusion mono-vis chez Nexans.

Le profil de température choisi est indiqué sur le Tableau 3 et reste le même pour toutes les extrusions. En fonction de l'aspect des bandes et des vitesses de vis choisies, les paramètres mesurés varient tel que cela est présenté dans le Tableau 3.

Profil de température :			
190°C	190°C	175°C	170°C
Vitesse imposée :		Temps de séjour :	
Entre 30 et 55 tr/min		Entre 1 min et 1 min 40s	
Paramètres mesurés :			
T _m entre 166 et 169°C		P _m entre 110 et 250 bar	

Tableau 3 : Paramètres imposés et mesurés lors de la mise en forme par extrusion mono-vis de TPU modifiés 8pcr MDI et chargés.

Des bandes de bonne qualité sont obtenues à partir des granulés de TPU modifiés 8pcr MDI et chargés CaCO₃. Cependant, pour le TPU d'abord greffé puis chargé, des microbulles sont formées dans le matériau lors du passage en mono-vis. Sachant qu'il est possible de sécher les TPUs chargés, mais difficile de sécher les charges seules, le procédé consistant à mélanger la charge avec le TPU dans un premier temps puis d'introduire le MDI sera par la suite privilégié.

Des bandes de qualité satisfaisante sont obtenues pour les granulés de TPU modifiés 8pcr MDI et chargés Mg(OH)₂, avec cependant quelques granulés. Des essais supplémentaires doivent pouvoir pallier à ce léger défaut.

Enfin, des bandes poreuses sont obtenues pour les granulés modifiés 8pcr MDI et chargés APP. Le phénomène observé est identique à ce que nous avons pu noter lors des mélanges en bi-vis.

Après 15 jours à l'air libre, à température ambiante, les granulés modifiés et chargés présentent 100% d'insolubles, sauf si la charge introduite est l'APP. Ainsi, ces essais préliminaires sont-ils satisfaisants, puisque l'introduction de charges ignifugeantes telles que le CaCO₃ et le Mg(OH)₂ ne semblent pas affecter la modification du TPU et l'auto-réticulation à l'air du matériau.

III.2 Comportement mécanique et tenue au feu

a. Caractéristiques mécaniques selon les charges introduites

Lors de cette étude préliminaire de l'effet des charges ignifugeantes sur le TPU modifié, la série des TPUs greffés MDI ou non puis chargés a subi des tests mécaniques de traction, afin de comparer les valeurs de contraintes et allongement à la rupture. Le taux de charge introduit est identique pour tous les échantillons, soit 50pcr. Les valeurs mesurées sont présentées sur le Tableau 4. Les matériaux testés proviennent des bandes obtenues par extrusion mono-vis et sont 100% insolubles au moment du test pour les TPUs modifiés et chargés CaCO_3 et $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (30% environ pour le TPU modifié et chargé APP).

	+ CaCO_3	+ $\text{Mg}(\text{OH})_2$	+ APP
TPU non greffé			
<i>Contrainte à la rupture (MPa)</i>	22,6 ± 1,9	21,8 ± 1,4	18,4 ± 1,6
<i>Allongement à la rupture (%)</i>	551 ± 37	493 ± 22	479 ± 16
TPU greffé			
<i>Contrainte à la rupture (MPa)</i>	32,6 ± 1,7	38,5 ± 0,6	19,6 ± 0,7
<i>Allongement à la rupture (%)</i>	298 ± 12	325 ± 8	438 ± 9

Tableau 4 : Caractéristiques mécaniques à la rupture de TPU chargé, modifié ou non par 8pcr de MDI.

Alors que le TPU non chargé possède des valeurs de contraintes et d'allongement à la rupture respectivement autour de 45 MPa et de 600%, l'introduction de charges dans un pourcentage de 50 pcr (33%) induit une diminution assez importante des caractéristiques mécaniques pour le TPU chargé. Par contre, la réticulation dans les TPUs modifiés permet de revenir aux propriétés initiales du TPU, malgré la charge équivalente en CaCO_3 et $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Cette « récupération » est très intéressante pour les applications visées.

Comme cela était attendu du fait de la présence de nombreuses microbulles dans le matériau, le TPU modifié 8pcr MDI et chargé APP ne présente pas de différences de comportement mécanique par rapport au TPU chargé APP et non modifié.

b. Tenue au feu selon les charges introduites

Des essais type NEC 60332-1, test décrit dans le paragraphe II.2, ont été réalisés sur des câbles recouverts par ≈ 1 mm de matériau. Les conditions d'extrusion sur fil sont similaires à celles utilisées pour l'obtention de bandes. Les matériaux testés sont le TPU pur et les TPUs greffés 8pcr MDI puis chargés par soit CaCO_3 , soit $\text{Mg}(\text{OH})_2$ soit APP.

Le TPU présente le comportement suivant suite à l'exposition à la flamme pendant 30s : la combustion de la partie supérieure du fil est totale après 3-4min, tandis qu'on observe l'extinction de la flamme dans la partie inférieure du fil, de façon à ce que 55 à 100mm de fil selon les essais restent intacts. Lors de la combustion, il y a dégagement de fortes fumées

et le matériau goutte. Ainsi, du point de vu de la norme, le comportement au feu du TPU pur n'est pas satisfaisant du fait de la combustion totale de la partie supérieure.

Le TPU modifié MDI et chargé CaCO_3 échoue également à satisfaire ce test. Très rapidement, les parties inférieures et supérieures du fil se consomment totalement, en provoquant des gouttes et des coulures du matériau.

Le TPU modifié MDI et chargé $\text{Mg}(\text{OH})_2$ présente un meilleur comportement sur la partie supérieure, puisque la flamme s'éteint après seulement 20 s-1min20s selon les essais. Si la distance entre le bord inférieur du support supérieur et la limite de la zone carbonisée est mesurée, la valeur trouvée oscille entre 240 et 290mm, valeur bien supérieure au 50mm exigée par la norme. Cependant ce matériau ne passe pas le test puisque la condition concernant la partie inférieure du fil n'est pas respectée, celle-ci s'étant entièrement consumée. De plus, ce matériau présente également des coulures et des gouttes en grand nombre lors de la combustion.

Enfin, le TPU modifié MDI et chargé APP satisfait au test effectué. Après avoir appliqué de façon continue le brûleur pendant 30s, le temps d'extinction de la flamme est très court, entre 0 et 70s selon les essais. Les distances de fil non consommées sont bien supérieures à celles exigées par la norme, que ce soit dans la partie supérieure ou inférieure du fil. Même si le temps de combustion est court, des fumées et des coulures sont cependant susceptibles de se dégager durant ce laps de temps.

IV. Conclusion

Grâce à l'étude préliminaire concernant l'ignifugation des TPUs modifiés, nous pouvons tirer quelques tendances intéressantes.

Tout d'abord, nous avons montré qu'il est possible d'introduire par deux procédés différents des charges ignifugeantes dans le TPU modifié. L'obtention de granulés de TPU + 8pcr MDI + CaCO_3 ou $\text{Mg}(\text{OH})_2$ est possible sans difficultés. L'étude des masses molaires des granulés à la sortie de la bi-vis indique peu de différences selon les procédés, cependant la méthode consistant à introduire la charge dans le TPU lors d'un premier passage en bi-vis, puis dans un deuxième passage, le MDI, sera privilégié. En effet, cette méthode permet de s'assurer d'un bon séchage des charges.

L'introduction d'APP s'avère plus délicate, le matériau obtenu en sortie de bi-vis étant poreux et expansé. De nombreuses réactions sont susceptibles de se produire à haute température entre le TPU et l'APP, et ce d'autant plus si le milieu est en excès d'isocyanates. Ces réactions sont vraisemblablement à l'origine de la formation de microbulles. Pour confirmer ce point, il serait intéressant d'introduire cette charge dans un TPU à bas point de fusion (Estane 58 213 et Estane 57 013), afin de pouvoir introduire l'APP à plus basse température.

Dans le cas où les charges sont le CaCO_3 et le $\text{Mg}(\text{OH})_2$, nous sommes parvenus à mettre en forme en extrusion mono-vis les TPUs modifiés et chargés. Les bandes obtenues sont de bonne qualité et présentent un taux d'insolubles de 100% après 15 jours à l'air libre et à température ambiante. Ainsi l'introduction de 50pcr de charges dans le TPU modifié ne gêne pas l'auto-réticulation.

Cette réticulation compense l'inévitable diminution des propriétés mécaniques qu'implique l'introduction de charges. Ainsi, un TPU chargé non modifié présente une contrainte à la rupture de l'ordre de 20MPa contre environ 35 MPa lorsque ce même TPU a été modifié par 8pcr de MDI. Pour concilier ignifugation et conservation des propriétés mécaniques, la réticulation chimique par un diisocyanate s'avère donc un outil intéressant.

Cependant, des essais supplémentaires sont nécessaires pour aboutir à un matériau satisfaisant ces deux exigences. En effet, les tests au feu sur câble recouvert des TPUs modifiés et chargés ne sont pas tous concluants. L'introduction de 50pcr de CaCO_3 est largement insuffisante pour permettre au matériau d'acquiescer des propriétés ignifugeantes. Il en est de même pour le $\text{Mg}(\text{OH})_2$ même si les résultats avec 50pcr sont plus prometteurs. Enfin, le TPU modifié MDI et chargé APP présente quant à lui une bonne tenue au feu au regard du test utilisé, qu'il satisfait.

Après étude complémentaire, il s'avère que 37pcr d'APP suffisent à assurer de bonnes propriétés ignifugeantes au TPU seul tandis qu'il est nécessaire d'introduire 100pcr de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ pour les mêmes fins. Il s'agit donc à présent de s'intéresser au mélange TPU modifié plus APP afin de limiter tant que faire ce peut les réactions aboutissant à la formation de microbulles. Il sera nécessaire également de reproduire les tests mécaniques et de tenue au feu sur des TPUs modifiés 8pcr MDI et chargés APP et $\text{Mg}(\text{OH})_2$ dans les proportions adéquates, afin de s'assurer de conservation des propriétés mécaniques et de la validation des tests au feu en vigueur dans la câblerie.

En conclusion, nous pouvons constater que l'étude ouvre la voie à la fabrication de matériaux intéressants du point de vue mécanique, ainsi que de la tenue thermique et au feu.

V. Références

1. LEWIN M., *Physical and chemical mechanisms of flame retarding of polymers*, **In**: Fire Retardancy of Polymers: the use of intumescence, M.Le Bras. Cambridge: Royal Society of Chemistry Information Services, 1998, p. 3-34.
2. WILKIE C.A., *The design of flame retardants*, **In**: Fire and Polymers, Gordon L.Nelson. Washington, DC: American Chemical Society, 1990, p. 178-189.

3. RAVEY M., KEIDAR I., WEIL E.D., *et al.* *Flexible polyurethane foam. II. Fire retardation by tris (1,3-dichloro-2-propyl) phosphate Part A. Examination of the vapor phase (the flame).* Journal of Applied. Polymer. Science., 1998, vol. 68, pp. 217-229.
4. RAVEY M., WEIL E.D., KEIDAR I., *et al.* *Flexible polyurethane foam. II. Fire retardation by tris (1,3-dichloro-2-propyl) phosphate Part B. Examination of the Condensed phase (the pyrolysis zone).* Journal of Applied. Polymer. Science., 1998, vol. 68, pp. 231-254.
5. WEIL E.D., ZHU W., *Some practical and theoretical aspects of melamine as a flame retardant*, **In**: Fire and Polymers II : materials and tests for hazard prevention, Gordon L.Nelson. Washington, DC: American Chemical Society, 1995, p. 198-216.
6. SCHAPMAN F., YOUSSEF B., ABOUT-JADET E., *et al.* *Ignifugation de polyuréthanes. I. Utilisation d'un polyol insaturé modifié par le 1-thioéthyl diéthylphosphonate.* European Polymer Journal, 2000, vol. 36, pp. 1865-1873.
7. WANG P.S., CHIU W.Y., CHEN L.W., *et al.* *Thermal degradation behavior and flammability of polyuréthanes blended with poly(bispropoxyphosphazene).* Polymer Degradation and Stability, 1999, vol. 66, pp. 307-315.
8. PINTO U.A., VISCONTE L.L.Y., GALLO J., *et al.* *Flame retardancy in thermoplastic polyuréthane elastomers with mica and aluminium trihydrate.* Polymer Degradation and Stability, 2000, vol. 69, pp. 257-260.
9. BENRASHID R., NELSON G.L., *Flammability Improvement of Polyuréthanes by incorporation of a silicone moiety into the structure of block copolymers*, **In**: Fire and Polymers II : materials and tests for hazard prevention, Gordon L.Nelson. Washington, DC: American Chemical Society, 1995, p. 216-235.
10. S. DUQUESNE, *Etude des procédés d'ignifugation de substrats polymères par revêtements intumescents. Application aux polyuréthanes.* Université des Sciences et Technologies de Lille. 2001, 190 p.
11. MONTAUDO G., SCAMPORRINO E., VITALINI D. *The effect of ammonium polyphosphate on the mechanism of thermal degradation of polyureas.* Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry, 1983, vol. 21, pp. 3321-3331.
12. MONTAUDO G., PUGLISI C., SCAMPORRINO E., *et al.* *Mechanism of thermal degradation of polyuréthanes. Effect of ammonium polyphosphate.* Macromolecules, 1984, vol. 17, pp. 1605-1614.