

N° d'ordre : 3077

# THESE

présentée à

**L'UNIVERSITE BORDEAUX 1**

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

par **Amélie BARON**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

SPECIALITE : POLYMERES

**RELATION STRUCTURE-PROPRIETES D'ADHESION INSTANTANEE  
ETUDE DE POLYURETHANES GREFFES MODELES**

*Soutenue le : 5 Décembre 2005*

*Après avis de :*

**M. Jean-François GERARD**, Professeur à l'INSA de Lyon, Lyon  
**M. Christophe DERAİL**, Maître de Conférences, LPCP, Pau

Rapporteur  
Rapporteur

*Devant la commission d'examen formée de :*

**M. Henri CRAMAIL**, Professeur, LCPO, Bordeaux  
**M. Maurice BROGLY**, Professeur, ICSI, Mulhouse  
**M. Eric PAPON**, Professeur, LCPO, Bordeaux

Président  
Examineur  
Examineur







*Ce travail de thèse a été réalisé au sein de « l'Equipe Adhésion » du Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO).*

*Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Y. Gnanou, Directeur du LCPO de m'avoir accueillie dans son laboratoire.*

*J'adresse mes respectueux remerciements à Monsieur H. Cramail, Professeur à l'Université Bordeaux 1 d'avoir présidé le jury de cette thèse ainsi que Messieurs J.-F. Gérard, Professeur à l'INSA de Lyon et C. Derail, Maître de Conférences à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour d'avoir accepté de juger mon travail.*

*Je remercie Monsieur M. Brogly, Professeur à l'Université de Haute Alsace pour sa participation au jury de cette thèse.*

*Je remercie également la Région Aquitaine et le CNRS d'avoir financé ce projet de recherche.*

*Je souhaite remercier tout particulièrement mon Directeur de thèse, Monsieur E. Papon, Professeur à l'ENSCP. Il m'a initié à la Science de l'Adhésion et m'a permis de découvrir la richesse de cette thématique. Au cours de ces trois années très formatrices, il m'a fait partager sa grande culture scientifique.*

*Je voudrais remercier Messieurs H. Cramail et E. Cloutet, Professeur et Chargé de Recherches au LCPO pour leurs précieux conseils. Je remercie également Messieurs C. Derail, Maître de Conférences au LPCP, F. Nallet, Professeur au CRPP ainsi que Madame C. Labrugère, Ingénieur de Recherche à l'ICMCB pour leur contribution à l'avancement de ce travail.*

*J'exprime toute ma sympathie et mes remerciements à l'équipe Adhésion du LCPO : Monsieur D. Leclercq, Maître de Conférences à l'Université Bordeaux 1, pour ses précieux conseils et son aide, Monsieur E. Ibarboure, Ingénieur d'Etudes, pour sa contribution à ce projet de recherche, Monsieur J. Rodríguez-Hernández, Chargé de Recherches pour ses conseils scientifiques et son soutien. Je remercie également Antoine pour sa bonne humeur.*

*J'exprime toute ma gratitude à Monsieur Villenave, Professeur Emerite de l'Université Bordeaux 1 pour ses conseils scientifiques.*

*J'adresse également mes remerciements à Madame A. Aymonier pour son aide et son soutien ainsi qu'à Monsieur P. Nonier pour son accueil à mon arrivée au laboratoire.*

*Je tiens aussi à remercier tous les membres de la société RESCOLL pour leur aide et leur bonne humeur, qu'ils reçoivent tous mes encouragements pour l'avenir de la société.*

*Pour terminer, j'adresse mes remerciements à l'ensemble des membres du LCPO et à toutes les personnes qui ont apporté leur contribution à l'accomplissement de ce travail.*







**RELATION STRUCTURE-PROPRIETES D'ADHESION INSTANTANEE**

**ETUDE DE POLYURETHANES GREFFES**



# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	<b>1</b>
<b>PREMIERE PARTIE</b> .....	<b>5</b>
<b>CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b> .....	<b>7</b>
<b>I. LES POLYURETHANES</b> .....	<b>8</b>
I.1 PRINCIPES GENERAUX DES PROCESSUS DE POLYMERISATION PAR ETAPES .....	8
I.1.1 Principe général.....	8
I.1.2 Elaboration des squelettes macromoléculaires .....	9
I.2 SYNTHÈSE DES POLYURETHANES .....	12
I.2.1 Principe général.....	12
I.2.2 Les réactions secondaires.....	13
I.2.3 Les paramètres moléculaires.....	14
I.2.4 Méthodes de préparation des polyuréthanes .....	15
<b>II. SYNTHÈSE DE COPOLYMERES GREFFES</b> .....	<b>18</b>
II.1 METHODES EN DEUX ETAPES .....	20
II.1.1 Méthode « grafting onto » : les réactions de couplage .....	20
II.1.2 « Grafting from ».....	20
II.2 COPOLYMERISATION DE MACROMONOMERES .....	22
II.2.1 Homopolymères et copolymères .....	22
II.2.2 Synthèse de polyuréthanes greffés.....	22
II.3 POURQUOI SYNTHÉTISER DES POLYURETHANES GREFFES? .....	23
<b>III. LES COPOLYMERES ET LEUR ORGANISATION</b> .....	<b>23</b>
III.1 ORGANISATION DES COPOLYMERES A BLOCS .....	23
III.2 LES PRINCIPAUX PARAMETRES QUI GOUVERNENT LA MICROSEPARATION DE PHASE .....	24
III.2.1 La température de transition ordre-désordre ( $T_{TOD}$ ).....	24
III.2.2 Le paramètre d'interaction de Flory-Huggins $\chi$ .....	24
III.2.3 La fraction volumique $f_A$ .....	25
III.3 LE DIAGRAMME DE PHASES .....	26
III.4 ORGANISATION DES COPOLYMERES GREFFES.....	28
III.5 PROPRIETES DES POLYURETHANES THERMOPLASTIQUES .....	30
III.5.1 Origine de l'organisation en microséparation de phase.....	30
III.5.2 Les facteurs qui influencent la séparation de phase dans les polyuréthanes .....	32
<b>IV. ETUDE DES PROPRIETES D'ADHESION INSTANTANEE</b> .....	<b>37</b>
IV.1 INFLUENCE DE LA STRUCTURE DES MATERIAUX SUR LES PROPRIETES DES ADHESIFS .....	37
IV.1.1 Les polyuréthanes en tant que matériaux adhésifs .....	37

IV.1.2 Les adhésifs thermofusibles PSA .....	40
IV.1.3 Relation structure/propriétés dans les adhésifs PSA .....	41
IV.2 LES PROPRIETES VISCO-ELASTIQUES DES ADHESIFS .....	44
IV.2.1 Les propriétés visco-élastiques des polymères .....	44
IV.2.2 Influence de l'organisation des polyuréthanes sur leurs propriétés thermo-mécaniques .....	47
IV.2.3 Influence de la morphologie sur les propriétés mécaniques .....	50
IV.3 LES ADHESIFS SENSIBLES A LA PRESSION.....	51
IV.3.1 Présentation générale.....	51
IV.3.2 Caractérisation des propriétés d'adhésion instantanée .....	53
IV.3.3 Les tests de probe-tack .....	53
IV.3.4 La courbe de tack .....	55
IV.3.5 Les différentes approches pour déterminer l'énergie de tack .....	58
IV.3.6 Les paramètres qui influencent le tack.....	59
IV.3.7 Les paramètres moléculaires et structuraux.....	62
IV.3.8 La formulation.....	63
V. CONCLUSION.....	64
<b>DEUXIEME PARTIE : ELABORATION DES MATERIAUX POLYURETHANE.....</b>	<b>67</b>
<b>CHAPITRE II : ELABORATION DES POLYURETHANES-g-POLY(ACRYLATE DE n-BUTYLE).....</b>	<b>71</b>
I. SYNTHÈSE DES AMORCEURS FONCTIONNALISÉS POUR L'ATRP .....	74
I.1 SYNTHÈSE DE L'AMORCEUR BIFONCTIONNEL.....	74
I.2 SYNTHÈSE DE L'AMORCEUR MONOFONCTIONNEL .....	75
II. SYNTHÈSE DES POLY(ACRYLATE DE N-BUTYLE)S .....	76
II.1 SYNTHÈSE DE POLYMERES FONCTIONNALISÉS .....	76
II.2 SYNTHÈSE DES POLY(ACRYLATE DE N-BUTYLE)S FONCTIONNALISÉS.....	78
II.2.1 A partir de l'amorceur bifonctionnel.....	78
II.2.2 A partir de l'amorceur monofonctionnel.....	81
III. CONCLUSION .....	82
<b>CHAPITRE III : ETAPE DE PREPARATION DU PREPOLYMERE.....</b>	<b>83</b>
I. ELABORATION DES POLYURETHANES GREFFES POLY(ACRYLATE DE N-BUTYLE) .....	86
I.1 MODE OPERATOIRE .....	86
I.2 CARACTERISATION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES COPOLYMERES GREFFES .....	88
II. SUIVI DE LA REACTION ET REACTIVITE DES FONCTIONS HYDROXYLE.....	89
III. ETUDE DE L'INFLUENCE DES PARAMETRES REACTIONNELS .....	95
III.1 TAILLE DU TRONC POLYURETHANE.....	95
III.2 INFLUENCE DE LA TAILLE DES GREFFONS POLY(ACRYLATE DE N-BUTYLE)S .....	97
IV. PROPRIETES D'ADHESION – ETUDE PRELIMINAIRE DU TEST DE TACK.....	100

V. CONCLUSION.....	103
<b>CHAPITRE IV : ETAPE DE L'EXTENSION DE CHAÎNE.....</b>	<b>105</b>
I. MISE AU POINT DU PROTOCOLE D'EXTENSION DE CHAÎNE .....	108
I.1 PRINCIPE .....	108
I.2 CHOIX DE L'EXTENSEUR DE CHAÎNE.....	109
I.2.1 Réaction avec l'éthylène glycol.....	110
I.2.2 Réaction avec le poly(oxyde de tétraméthylène).....	111
I.2.3 Réaction avec la polycaprolactone.....	113
I.2.4 Conclusion.....	116
II. SYNTHÈSE DE POLYURETHANES GREFFES POLY(ACRYLATE DE N-BUTYLE) ETENDUS AVEC DE LA POLYCAPROLACTONE $\alpha, \omega$ DIOL.....	117
II.1 CARACTERISATIONS CHIMIQUES DES (PUR-G-PABU)-B-PCL .....	117
II.2 COMPORTEMENTS THERMO-MECANIQUES ET PROPRIETES D'ADHESION INSTANTANEE .....	121
II.3 QUELQUES VARIATIONS DES ARCHITECTURES .....	124
II.3.1 Elaboration de polyuréthanes à base de polycaprolactone avec le poly(acrylate de n-butyle) terminé $\alpha, \alpha'$ di-hydroxyle comme extenseur de chaîne .....	125
II.3.2 Conclusion.....	131
II.4 LA SYNTHÈSE DE COPOLYMERES TRIBLOCS .....	131
II.4.1 Première voie de synthèse : Construction du bloc central .....	132
II.4.2 Seconde voie de synthèse : Fonctionnalisation des blocs externes .....	134
II.4.3 Conclusion.....	136
III. CONCLUSION .....	136
<b>TROISIEME PARTIE : ETUDE DE L'EVOLUTION DES PROPRIETES DE TACK AVEC L'ARCHITECTURE ET LA COMPOSITION DE POLYURETHANES GREFFES.....</b>	<b>139</b>
<b>CHAPITRE V: MODULATION DES PROPRIETES DE TACK DE PUR-g-PABu.....</b>	<b>143</b>
I. INFLUENCE DES PARAMETRES STRUCTURAUX SUR LES PROPRIETES D'ADHESION INSTANTANEE	146
I.1 PREAMBULE : LES PARAMETRES DE MISE EN ŒUVRE DES FILMS .....	146
I.2 EVOLUTION DES PROPRIETES DE TACK EN FONCTION DU TAUX DE CONVERSION .....	146
I.2.1 Corrélation Taux de conversion-Propriétés de tack.....	146
I.2.2 Comportement en fonction du temps de séchage.....	148
I.3 INFLUENCE DE LA LONGUEUR DES GREFFONS PABU.....	149
I.4 INFLUENCE DE LA LONGUEUR DE LA CHAÎNE PRINCIPALE POLYURETHANE .....	151
I.4.1 Le pourcentage de segments rigides.....	151
I.4.2 Propriétés de tack en fonction du pourcentage de segments rigides.....	153
I.5 COMPROMIS ADHESION/COHESION.....	158

<i>II. COMPLEMENTS DE CARACTERISATION DE TROIS PREPOLYMERES PUR-G-PABU ORIGINAUX...</i>	<i>159</i>
II.1 LES PARAMETRES MOLECULAIRES .....	160
II.2 LE COMPORTEMENT VISCO-ELASTIQUE ( <i>COLLABORATION C. DERAÏL, LPCP</i> ).....	161
II.3 ANALYSE DE L'ORGANISATION DES MATERIAUX PUR ( <i>COLLABORATION F. NALLET, CRPP</i> ) .....	164
<i>III. CONCLUSION</i> .....	<i>165</i>

## **CHAPITRE VI : MODULATION DES PROPRIETES DE TACK DE (PUR-g-PABu)-b-PCL.....169**

<i>I. LES POLYURETHANES GREFFES POLY(ACRYLATE DE N-BUTYLE) ETENDUS AVEC DE LA POLYCAPROLACTONE</i> .....	<i>172</i>
I.1 LA POLYCAPROLACTONE .....	172
I.2 LES (PUR-G-PABU)-B-PCL .....	174
<i>II. CARACTERISATION DES (PUR-G-PABU)-B-PCL</i> .....	<i>174</i>
II.1 DEFINITION DU POURCENTAGE DE SEGMENTS RIGIDES.....	174
II.2 EVOLUTION DES MASSES MOLAIRES AVEC L'EXTENSION DE CHAINE.....	175
II.3 CARACTERISATIONS PAR ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE.....	176
II.4 PROPRIETES D'ADHESION INSTANTANEE DES (PUR-G-PABU)-B-PCL.....	180
II.4.1 <i>En fonction du pourcentage de segments rigides</i> .....	<i>180</i>
II.4.2 <i>Etude de trois comportements</i> .....	<i>181</i>
<i>III. ETUDE DE LA RELATION STRUCTURE /PROPRIETES D'ADHESION INSTANTANEE</i> .....	<i>183</i>
III.1 COMPARAISON DES PROPRIETES DE TACK DES POLYURETHANES AVANT ET APRES L'EXTENSION DE CHAINE AVEC LA POLYCAPROLACTONE .....	183
III.2 ANALYSE DE DEUX COMPOSITIONS IDENTIQUES OBTENUES PAR DEUX PROCESSUS DIFFERENTS .....	185
<i>IV. CARACTERISATIONS COMPLEMENTAIRES DE (PUR-G-PABU)-B-PCL</i> .....	<i>187</i>
IV.1 ANALYSE DE FILMS DE (PUR-G-PABU)-B-PCL .....	188
IV.1.1 <i>Microscopie à Force Atomique</i> .....	<i>188</i>
IV.1.2 <i>Autres microscopies</i> .....	<i>196</i>
IV.2 ETUDE DU COMPORTEMENT VISCO-ELASTIQUE .....	198
IV.3 CONCLUSION.....	200
<i>V. CONCLUSION</i> .....	<i>201</i>

## **CONCLUSION GENERALE.....203**

### **ANNEXES**

<i>ANNEXE N°1 : LES REGIMES DE SEGREGATION DE PHASES</i> .....	<i>ii</i>
<i>ANNEXE N°2 : PARAMETRES EXTRAITS DES COURBES RHEOLOGIQUES</i> .....	<i>v</i>
<i>ANNEXE N°3 : EVALUATION DES PROPRIETES D'UN ADHESIF PSA</i> .....	<i>vii</i>
<i>ANNEXE N°4 : PARTIE EXPERIMENTALE POUR LA PREPARATION DES COPOLYMERES GREFFES</i> .....	<i>x</i>

<i>ANNEXE N°5 : ANALYSES ENTHALPIQUES DIFFERENTIELLES .....</i>	<i>xii</i>
<i>ANNEXE N°6 : METHODE DE PURIFICATION ET ANALYSES DES COPOLYMERES</i>	
<i>TRIBLOCS .....</i>	<i>xiv</i>
<i>ANNEXE N°7 : COURBES RHEOLOGIQUES .....</i>	<i>xxi</i>
<i>ANNEXE N°8 : MICROSCOPIES.....</i>	<i>xxiii</i>

***REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES***





## ***ABREVIATIONS ET SYMBOLES***

AED	Analyse Enthalpique Différentielle
AFM	Microscopie à Force Atomique ( ou Atomic Force Microscopy)
ATRP	Polymérisation Radicalaire par Transfert d'Atome (ou Atom Transfer Radical Polymérisation)
BDO	Butane-1, 4-diol
$\overline{DP}_n$	Degré de Polymérisation moyen en nombre
EG	Ethylène glycol
EVA	Poly(éthylène- co-acétate de vinyle)
$f_1$ et $f_2$	Fréquence de séparation et de mise en contact
$F_c$	Force de contact lors des tests de tack
$F_{tack}$	Force de tack
$G'$	Module de conservation (cisaillement)
$G''$	Module de perte (cisaillement)
$G_n^0$	Module de conservation au plateau visco-élastique
$G_{tack}$	Energie de tack
$h$	Épaisseur du film adhésif
HMDI	1,6-diisocyanatohexane
HMPSA	Adhésif Sensible à la Pression Thermofusible (ou Hot-Melt Pressure Sensitive Adhesive)
HS	Segments rigides (ou Hard Segments)
HS%	Pourcentage de segments rigides
$I_p$	Indice de polymolécularité
IPDI	Isophorone diisocyanate
IRTF	InfraRouge à transformée de Fourier
MDI	4, 4'-méthylène bis(phénylisocyanate)
$\overline{M}_e$	Masse molaire moyenne entre enchevêtrements
$\overline{M}_n$	Masse molaire moyenne en nombre
MOTT	Mechano-Optical Tack Tester
$\overline{M}_w$	Masse molaire moyenne en masse
$N_0$	Nombre d'unités monomères à l'instant initial
NR	Natural Rubber
$N_t$	Nombre d'unités monomères à l'instant $t$
PABu	Poly(acrylate de $n$ -butyle)
PABu(OH) <sub>1</sub>	Poly(acrylate de $n$ -butyle) terminé hydroxyle
PABu(OH) <sub>2</sub>	Poly(acrylate de $n$ -butyle) terminé $\alpha, \alpha'$ di-hydroxyle
PAcV	Poly(acétate de vinyle)
$P_c$	Pression de contact lors des tests de tack
PCL	Polycaprolactone
PHMO	Poly(oxyde de hexaméthylène)
PI	Polyisoprène
PIB	Polyisobutène
PPO	Poly(oxyde de propylène)
PS	Polystyrène
PSA	Adhésif Sensible à la Pression (ou Pressure sensitive Adhesive)

PTMO	Poly(oxyde de tétraméthylène)
PUR	Polyuréthane
$r$	Rapport [NCO]/[OH] initial
$RMN^1H$	Résonance Magnétique Nucléaire du proton
SBR	Styren Butadiene Rubber ou caoutchouc styrène-butadiène
SI	Styène-Isoprène
SIS	Styrène-Isoprène-Styrène
SS	Segments Souples
$\tan \delta$	Facteur d'amortissement ( $=G''/G'$ )
$t_c$	Temps de contact lors des tests de tack
TDI	Toluène-2, 4-diisocyanate
$T_f$	Température de fusion
$T_g$	Température de transition vitreuse
THF	Tétrahydrofurane
$T_m$	Température de tack maximal
$T_{tod}$	Température de transition ordre-désordre
$v_{sép}$	Vitesse de séparation
$W_{adh}$	Travail thermodynamique d'adhésion
$W_{coh}$	Energie de cohésion d'un liquide
WLF (loi)	Loi de superposition William, Landel et Ferry
$\chi$	Paramètre d'interaction de Flory-Huggins
$\delta$	Angle de perte
$\tau_d$	Temps de desenchèvement
$\omega_1$ et $\omega_2$	Fréquence de séparation et de mise en contact

# ***INTRODUCTION GENERALE***

Parmi les matériaux polymères qui se retrouvent dans les applications de collage, les polyuréthanes tiennent une place très importante. Résultant de la réaction entre un alcool et un diisocyanate, de fonctionnalité comprise entre deux et trois, ces matériaux peuvent présenter des caractéristiques de réseaux réticulés, que l'on utilisera dans des applications dites structurales, ou encore des propriétés d'élastomères thermoplastiques. La grande variété des structures chimiques des précurseurs de ces polymères rend les systèmes difficiles à décrire et complexes à comprendre.

Ce sont les polyuréthanes élastomères thermoplastiques qui offrent aujourd'hui un intérêt grandissant dans le domaine des adhésifs. Ces matériaux peuvent présenter des propriétés tout à fait intéressantes en raison de la coexistence en leur sein de domaines rigides (à haute  $T_g$ ) et souple (à basse  $T_g$ ) et de la capacité des segments de chaînes à se ségréger. On retrouve ce type de propriété dans les films polymères qui présentent des propriétés d'adhésion instantanée, en raison de leur particularité de se comporter à la fois comme des solides et des liquides. En effet, une fois qu'ils sont en contact avec un substrat, ils ont la capacité de le « mouiller » instantanément par création d'interactions à l'interface et de développer ensuite une résistance à la sollicitation visant à les séparer, grâce à leur propre cohésion qui découle de leurs propriétés thermo-mécaniques. La notion d'adhésion instantanée ou de « tack » est définie par la norme ASTM (D1878-61T). C'est ce second terme qui a été choisi par la communauté scientifique, bien qu'il ne distingue pas les termes adhésion (mouillage et étalement) et adhérence (tenue mécanique).

Les données empiriques obtenues par les tests de tack sur les adhésifs PSA, dont les caractéristiques (composition chimique, architecture macromoléculaire, morphologie, ...) peuvent être contrôlées, sont des éléments indispensables à la compréhension des phénomènes complexes qui gouvernent les propriétés d'adhésion instantanée et permettent une approche fondamentale vis-à-vis de celle-ci.

Afin de contribuer à l'amélioration de la connaissance de la relation structure/propriétés d'adhésion instantanée, nous avons souhaité élaborer des adhésifs PSA modèles dont l'étude des propriétés de tack fournit de nouvelles données expérimentales. Pour cela, il a été nécessaire de mettre au point un procédé de synthèse adapté. Une formulation, à partir d'une base constituée de matériau polymère, aurait peut-être pu satisfaire ces critères mais l'étude de mélanges aussi complexes associant plusieurs composés (matériaux

polymères, résine tackifiante, stabilisant, ...) est rendue difficile par la présence de chacun d'eux. Nous avons donc préféré élaborer des copolymères pouvant être considérés comme des matériaux modèles à propriétés de « tack intrinsèque ». Pour cela, nous avons synthétisé des polyuréthanes greffés composés d'un diisocyanate, le 4, 4'-methylene bis(phenyl isocyanate) (MDI) et de poly(acrylate de *n*-butyle) terminé  $\alpha, \alpha'$  di-hydroxyle (PABu(OH)<sub>2</sub>) pour former un prépolymère, lequel subit ensuite une extension de chaîne avec de la polycaprolactone diol (PCL). Le choix de ces réactifs provient du fait que le PABu(OH)<sub>2</sub> est un polymère à basse température de transition vitreuse, qui apporte donc de la souplesse et qui peut générer de la pégosité, tandis que la rigidité des matériaux provient à la fois de l'existence des interactions entre les fonctions uréthane et de la cristallinité de la PCL, lorsqu'elle est présente au sein des copolymères.

L'objectif de ces travaux a ainsi consisté à contrôler la composition et la structure des copolymères et à étudier leur comportement. Pour cela, nous avons, dans un premier temps, mis au point un procédé de polymérisation par étapes pour synthétiser les prépolymères greffés et les caractériser. A l'issue de cette première étape, un second procédé de polyaddition a été retenu afin de réaliser une étape d'extension de chaîne, qui conduit à la synthèse d'un nouveau polyuréthane. Enfin, les corrélations entre, la nature et la composition chimique des matériaux, et leurs propriétés d'applications ont pu être établies.

Pour présenter notre travail, nous avons adopté un plan en trois parties :

- la première partie, constituée du *Chapitre I*, est consacrée à la présentation des procédures d'élaboration des polyuréthanes et à leur organisation. De plus, une partie de cette revue bibliographique est dédiée à l'étude des propriétés d'adhésion instantanée.

- la seconde partie traite des différentes étapes permettant l'élaboration des polyuréthanes greffés. Elle se divise en trois chapitres : le premier, *Chapitre II*, décrit la préparation des poly(acrylate de *n*-butyle)s fonctionnalisés par ATRP. Le *Chapitre III* concerne la mise au point des prépolymères *PUR-g-PABu* et la caractérisation de leur architecture. Enfin, le dernier chapitre, *Chapitre IV*, est consacré au choix de l'extenseur de chaîne, à partir de critères de réactivité et de propriétés finales des matériaux.

- la troisième partie concerne toutes les corrélations entre, la structure et la composition chimique des polyuréthanes, et les propriétés d'usage de ces matériaux en tant qu'adhésifs PSA. Tout d'abord, le *Chapitre V* traite des prépolymères *PUR-g-PABu* tandis que le *Chapitre VI* est consacré aux matériaux contenant de la PCL.



# ***PREMIERE PARTIE***

## ***CHAPITRE I***

### ***ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE***





## **PREMIERE PARTIE**

### **Chapitre I**

#### **ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

Cette première partie bibliographique a pour but de présenter la chimie d'élaboration des polyuréthanes et, en particulier, celle qui permet d'accéder à des structures greffées, puis, de montrer le rôle de l'architecture de tels matériaux sur leurs propriétés d'adhésion instantanée. Dans un premier temps, nous présentons les grands schémas de synthèse des polyuréthanes par des processus de polymérisation par étapes. Nous montrerons ensuite que la structure et l'organisation de ces matériaux polymères ont un impact fort sur leurs propriétés. Enfin, les propriétés d'adhésion des polyuréthanes, qui sont ce que nous cherchons à atteindre et à étudier, seront présentées et discutées par rapport aux paramètres liés à l'organisation des matériaux.

## I LES POLYURETHANES

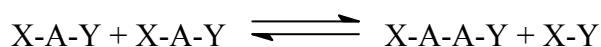
La chimie d'élaboration des polyuréthanes est basée sur des réactions de polymérisation par étapes de fonctions alcool sur des fonctions antagonistes isocyanate. Connue, étudiée et valorisée à l'échelle industrielle depuis de très nombreuses années, la très, voire « trop », riche bibliographie des polyuréthanes, composée de milliers d'articles et de brevets, nous a amené à faire des choix pour la présentation de l'état de l'art, justifiés par la nécessaire simplification par rapport à notre programme de recherche.

### I.1 Principes généraux des processus de polymérisation par étapes

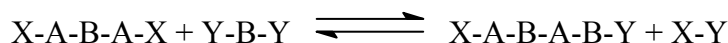
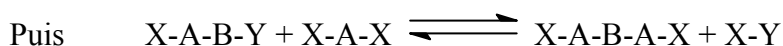
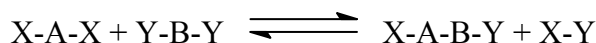
#### I.1.1 Principe général

La polymérisation dite « par étapes », ou polycondensation, par opposition à la polymérisation en chaîne, concerne les monomères (ou les macromonomères) porteurs de fonctions antagonistes X et Y, dont la réaction conduit à les unir au sein d'un squelette macromoléculaire. Dans certains processus (réaction d'un alcool et d'un acide), une petite molécule X-Y peut être éliminée lors de la réaction : il s'agit donc de déplacer un équilibre pour atteindre des forts taux de conversion. Dans d'autres cas (réaction d'un alcool sur un isocyanate par exemple), la réaction, non équilibrée, s'opère sans élimination de sous-produit. On parle alors de polyaddition. Pour construire une chaîne polymère, il est nécessaire que les molécules réactives aient une fonctionnalité supérieure ou égale à deux. Notre étude portera sur des systèmes présentant une fonctionnalité égale à deux, le cas des polymères réticulés n'étant pas abordé. Deux types de réactions sont possibles :

- les unités monomères portent chacune les deux fonctions antagonistes et sont notées X-A-Y. Le motif répétitif est alors -A- et le schéma réactionnel est le suivant :

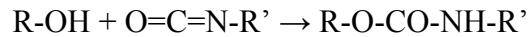


- les fonctions antagonistes sont portées sur deux molécules différentes notées X-A-X et Y-B-Y. Le motif répétitif est -A-B- et le processus réactionnel s'écrit :

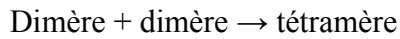
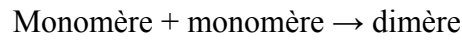


Dans tous les cas, il est possible de déplacer l'équilibre réactionnel en éliminant le produit secondaire X-Y formé, à mesure de l'avancement de la réaction. Il existe des réactions non équilibrées, comme celles conduisant aux polyuréthanes. Dans ce cas, les réactions sont

spontanées et ce, même à la température ambiante. Il s'agit de la réaction d'une fonction isocyanate sur une fonction alcool :

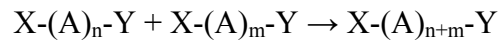


La polycondensation est un processus réactionnel qui se fait par étape. Le monomère disparaît très rapidement. La vitesse de polymérisation est en fait la somme des vitesses de réaction entre les molécules de diverses tailles telle que :



Etc.

A chaque réaction, les deux fonctions sont consommées de manière équivalente. Il est possible de schématiser globalement la réaction de polymérisation par :



Ceci implique que pour obtenir des polymères de fortes masses molaires, il est nécessaire d'aller à des taux de conversion élevés. Pour cela, il est indispensable, lorsque la réaction est équilibrée, de déplacer l'équilibre vers la fabrication des chaînes, d'une part, et d'autre part, que les fonctions soient suffisamment réactives. De plus, l'absence de réactions secondaires et de cyclisation est nécessaire. Concernant la réactivité des fonctions, il est envisageable de penser qu'elle diminue avec la conversion. Au fur et à mesure de la croissance des chaînes qui portent la (ou les) fonction(s), leur mobilité décroît et il est justifié de penser que cela peut diminuer la vitesse de réaction. Pourtant, il a été montré expérimentalement, qu'à partir d'une certaine longueur, la constante de réaction n'est plus influencée par la taille des chaînes (*Odian, 1981*). D'autre part, dans le cas où les deux fonctions X et Y sont portées sur une même chaîne, la réaction peut donner lieu à une réaction de cyclisation. Cette dernière peut être évitée si les deux fonctions sont suffisamment éloignées et si la flexibilité des chaînes est faible (*Fontanille, 2002*).

### ***1.1.2 Elaboration des squelettes macromoléculaires***

Le degré de polymérisation moyen  $\overline{DP}_n$  est défini comme le nombre moyen d'unités structurales par chaîne macromoléculaire. Il est important de le distinguer du nombre d'unités répétitives d'une chaîne polymère. Dans le cas de monomères du type X-A-Y, le polymère s'écrit de la forme X-(A)<sub>n</sub>-Y. Le motif répétitif et l'unité structurale sont identiques. Dans le cas de monomères X-A-X et Y-B-Y, le polymère s'écrit X-(AB)<sub>n</sub>-Y. L'unité répétitive est (AB) et les unités structurales sont A et B. Le degré de polymérisation moyen est défini

comme étant égal au rapport du nombre total d'unités monomères  $N_0$  (égal au nombre de molécules à l'instant initial) sur le nombre total de molécules présentes dans le système à l'instant  $t$ ,  $N_t$ .

On peut écrire :  $\overline{DP}_n = N_0/N_t$ .

Dans le cas où les deux fonctions sont portées sur la même molécule,  $\overline{DP}_n = \bar{n}$ , sinon on a  $\overline{DP}_n = 2\bar{n}$ .

### 1.1.2.1 Monomères de type X-A-Y

On définit  $p$  le degré d'avancement de la réaction à l'instant  $t$ , comme la proportion des fonctions ayant déjà réagi à l'instant  $t$  et,  $N_0$  et  $N_t$ , respectivement, le nombre de molécules bifonctionnelles présentes dans le milieu réactionnel à l'instant initial et au temps  $t$ . Le degré d'avancement s'écrit :  $p = 2(N_0 - N_t)/2N_0$  d'où  $N_t = N_0(1-p)$ .

On a alors  $\overline{DP}_n = \frac{N_0}{N_t} = \frac{1}{1-p}$  (Relation de Carothers)

Cette relation montre qu'un degré de polymérisation élevé ne peut être atteint qu'avec un avancement de réaction proche de l'unité. Pour atteindre  $\overline{DP}_n = 20$ , il faut que  $p$  soit égal à 95,5% et égal à 99,5% pour atteindre  $\overline{DP}_n = 200$ . Il est également possible de définir  $\overline{M}_n$ ,  $\overline{M}_w$  et  $Ip$  à partir de  $p$  :

$$\overline{M}_n = \frac{M_0}{1-p}, \quad \overline{M}_w = \frac{M_0(1+p)}{1-p} \quad \text{et} \quad Ip = 1+p > 1, \quad \text{où } M_0 \text{ est la masse molaire du monomère}$$

A conversion élevée, l'indice de polymolécularité tend vers 2.

### 1.1.2.2 Polymérisation de monomères X-A-X et Y-B-Y

On définit un mélange réactionnel contenant  $N_x$  fonctions X et  $N_y$  fonctions Y. La consommation des fonctions X et Y peut s'écrire de la manière suivante :

$$p_x = \left( \frac{N_{x,0} - N_{x,t}}{N_{x,0}} \right) \quad \text{et} \quad p_y = \left( \frac{N_{y,0} - N_{y,t}}{N_{y,0}} \right)$$

A chaque étape de la polycondensation, une fonction X disparaît par réaction avec une fonction Y. Il en résulte que  $N_x p_x = N_y p_y$  et par conséquent  $N_0 = N_x + N_y = N_x(1 + p_x/p_y)$  et  $N_t = N_x(1 - 2p_x + p_x/p_y)$ . A partir de ces expressions, on peut écrire :

$$\overline{M}_n = \frac{p_x M_{0,y} + p_y M_{0,x}}{p_y - 2p_x p_y + p_x}$$

$$\bar{M}_w = \frac{1 + p_x p_y \left( \frac{p_y M_{0,x}^2 + p_x M_{0,y}^2}{p_y M_{0,x} + p_x M_{0,y}} \right)}{1 - p_x p_y} + \frac{4 p_x p_y M_{0,x} M_{0,y}}{(1 - p_x p_y)(p_y M_{0,x} + p_x M_{0,y})}$$

Si les conditions du mélange sont stœchiométriques,  $N_x=N_y$  et  $p_x=p_y=p$  et les équations précédentes s'écrivent :

$$\bar{M}_n = \left( \frac{M_{0,x} + M_{0,y}}{2} \right) \left( \frac{1}{1-p} \right) \text{ et } \bar{M}_w = \left( \frac{M_{0,x} + M_{0,y}}{2} \right) \left( \frac{1+p}{1-p} \right) \text{ et } Ip=1+p$$

D'après les formules énoncées précédemment, l'évolution de la masse molaire est quasi constante dans un premier temps, puis elle augmente brutalement à partir d'un avancement de réaction élevé.

Dans le but de contrôler la masse molaire du polymère et son architecture, un des monomères bifonctionnels peut être introduit en excès. Plus l'écart à la stœchiométrie est important, plus la masse molaire du polymère final est faible. Dans le cas d'un système où Y-B-Y est introduit en excès, le rapport stœchiométrique  $r$  de deux groupes fonctionnels est défini par  $r=N_x/N_y$ . Il est alors toujours inférieur à l'unité. Le nombre total de molécules est donné par  $(N_x+N_y)/2$  ou  $N_x(1+(1/r))/2$ . Le taux d'avancement  $p$  est défini comme la fraction de X qui a déjà réagi à l'instant  $t$ . La fraction de Y qui, elle, a réagi est donnée par  $rp$ . Soient  $(1-p)$  et  $(1-rp)$  les fractions respectives de X et de Y qui n'ont pas encore réagi. Ainsi, le nombre total de bouts de chaînes est donné par la somme des fonctions qui n'ont pas encore réagi. Comme chaque chaîne possède deux fonctions à ses extrémités, le nombre total de molécules de polymère est égal à la moitié du nombre total de bouts de chaînes, soit  $[N_x(1-p)+N_y(1-rp)]/2$ . Le degré de polymérisation s'écrit alors :

$$\bar{DP}_n = \frac{N_x(1+1/r)/2}{[N_x(1-p) + N_y(1-rp)]/2} = \frac{1+r}{1+r-2rp}$$

Lorsque le mélange est stœchiométrique,  $r=1$  et on retrouve l'expression  $\bar{DP}_n = 1/(1-p)$ .

Lorsque la réaction est totale,  $p=1$  et on a alors  $\bar{DP}_n = (1+r)/(1-r)$ .

Les valeurs de  $p$  et de  $r$  contrôlent le degré de polymérisation : quand  $p$  ou  $r$  se rapproche de l'unité, le degré de polymérisation augmente (Figure I-1).

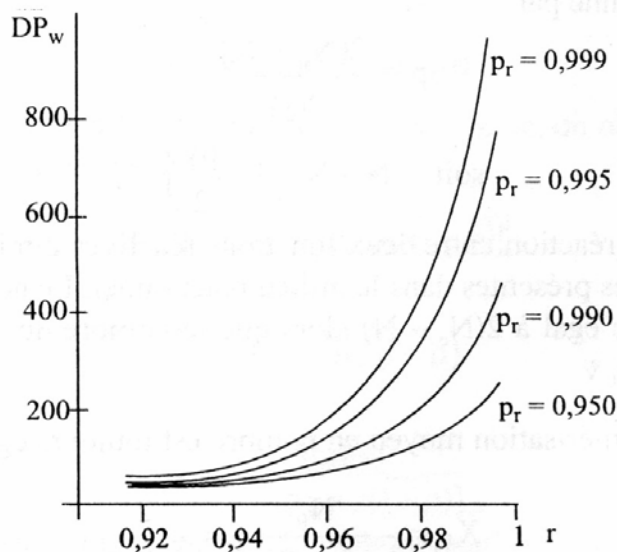
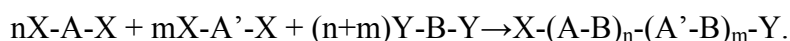


Figure I-1: Degré de polymérisation moyen en masse ( $\overline{DP}_w$ ) en fonction du rapport stœchiométrique  $r$  pour différents degrés d'avancement de réaction (Fontanille, 2002).

Il est également possible d'utiliser un mélange de molécules bifonctionnelles différentes. Un mélange de molécules X-A-X et X-A'-X peut réagir avec des molécules de types Y-B-Y. Cette méthode permet de synthétiser des architectures variées et nombreuses :



Un grand nombre de réactions ne sont pas menées jusqu'à la conversion totale. Des études montrent que le temps nécessaire pour atteindre environ 97% de conversion est le même que celui nécessaire pour atteindre la conversion totale. Ainsi, très souvent, la réaction n'est menée qu'à environ 97-98% de conversion, ce qui entraîne une diminution du degré de polymérisation par rapport au degré de conversion maximal pouvant être atteint.

## I.2 Synthèse des polyuréthanes

Les polyuréthanes, notés PUR, constituent une catégorie très remarquable de copolymères dont la diversité des structures permet d'obtenir des matériaux aux performances très variées. Présents dans de nombreux champs d'application, ils peuvent être utilisés en tant que mousses (souples ou rigides), pour leur comportement d'élastomères (système réticulé), en tant qu'élastomères thermoplastiques (polymères linéaires à ségrégation de phase) ou enfin, dans des applications de revêtements, mastics ou adhésifs, ... (Woods, 1990).

### I.2.1 Principe général

Toute fonction uréthane, également appelée fonction carbamate, est obtenue par réaction d'une fonction isocyanate avec une fonction alcool. Pour former des polyuréthanes, la fonctionnalité des réactifs doit être au moins égale à deux. Des polyuréthanes réticulés sont obtenus dans le cas d'une fonctionnalité supérieure à deux. La réaction est une polyaddition,

qui est un cas particulier de polycondensation, où aucun produit secondaire (X-Y) n'est formé. Elle peut se schématiser de la manière suivante :



Cette réaction exothermique peut être catalysée afin de limiter les réactions secondaires. Les catalyseurs les plus souvent utilisés sont des amines tertiaires et divers composés organométalliques dont, plus particulièrement, le dilaurate de dibutyl étain. La réactivité des fonctions antagonistes dépend essentiellement de la structure des réactifs. Du fait de l'encombrement stérique, un alcool primaire réagit plus rapidement qu'un alcool secondaire (Woods, 1990).

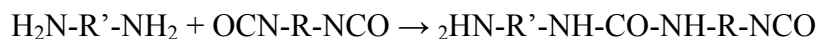
### 1.2.2 Les réactions secondaires

Nous présentons les différents types de réactions secondaires car ils justifient les procédures de synthèse que nous avons choisies. Ces réactions sont dues au fait que la fonction isocyanate (-NCO) est particulièrement réactive avec tous les composés contenant des atomes d'hydrogène « actifs » : eau, acide, amine, ...

Réaction sur l'eau : formation d'une amine et dégagement d'une molécule gazeuse de CO<sub>2</sub>



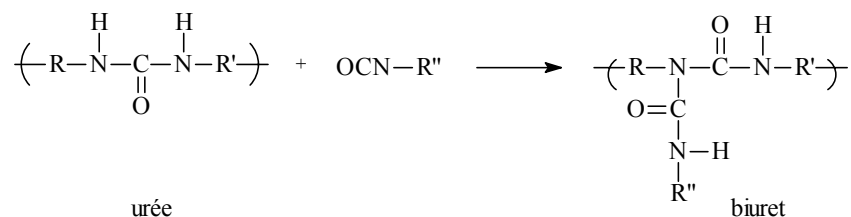
Réaction sur une amine : formation d'une fonction urée



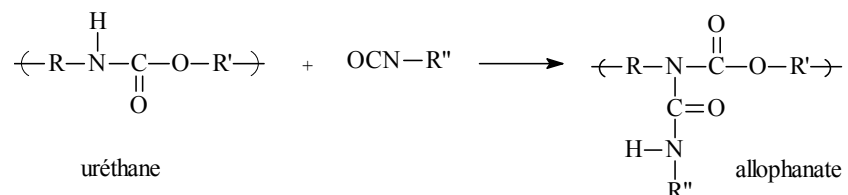
Ce type de réaction peut être mis à profit pour la synthèse de mousses PUR. Par exemple, dans ce cas, l'eau peut être considérée comme un agent d'expansion.

Les fonctions isocyanate peuvent également réagir sur les fonctions urée et uréthane formées :

Réaction sur une fonction urée : formation d'une fonction biuret.



Réaction sur une fonction uréthane : formation d'une fonction allophanate.



Les réactions des fonctions isocyanate sur les fonctions urée et uréthane sont des réactions de réticulation qui ont lieu essentiellement lorsque les fonctions isocyanate sont

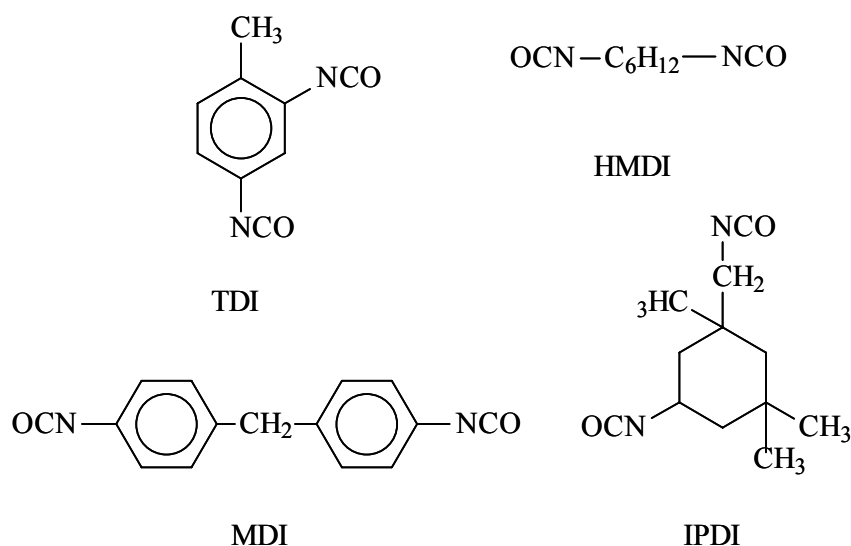
présentes en excès dans le milieu réactionnel. Celles-ci attaquent les fonctions urée avec des cinétiques plus rapides que celles concernant les fonctions uréthane. Il a également été montré que la température de réaction est un élément essentiel pour éviter les réactions secondaires. En effet, Heintz, dans le cadre d'une étude sur des adhésifs polyuréthanes thermofusibles, a étudié comment la température de réaction favorisait l'implication des fonctions isocyanate dans les réactions secondaires. Une augmentation de la température d'une trentaine de degrés entraîne une hausse dramatique du nombre de réactions « parasites », faisant croître, la quantité de fonctions isocyanate impliquée dans ces réactions, d'une valeur inférieure à 1% à 10% (Heintz, 2003).

### 1.2.3 Les paramètres moléculaires

La réactivité des fonctions isocyanate et hydroxyle dépend essentiellement de la nature de la molécule qui les porte.

#### 1.2.3.1 Les diisocyanates

Il existe deux catégories de polyisocyanates : les polyisocyanates aromatiques, qui sont les plus réactifs, et les polyisocyanates aliphatiques. Parmi ceux-ci, les plus utilisés sont le toluène-2, 4-diisocyanate (TDI), le 4, 4'-méthylène bis(phénylisocyanate) (MDI), l'isophorone diisocyanate (IPDI) et le 1,6-diisocyanatohexane (HMDI).



A eux seuls, le TDI et le MDI représentent 95% des polyisocyanates utilisés pour la synthèse des polyuréthanes. Leur structure influence directement les propriétés mécaniques des matériaux (Aitken, 1977 ; Pandya, 1986). Les polyuréthanes élaborés à partir de polyisocyanates aromatiques ont, en général, une meilleure tenue mécanique en raison de la rigidité apportée par l'unité aromatique.



### *1.2.3.2 Les diols*

Ce sont principalement des polyéthers et des polyesters, porteurs de fonctions hydroxyle en position terminale, dont la structure gouverne les propriétés finales du polyuréthane. Les polyéthers sont les plus couramment utilisés.

Les polyesters sont souvent utilisés pour préparer des polyuréthanes qui présentent des microdomaines cristallins. Ce sont des polyadipates, des polycaprolactones diols,... Les polyesters aromatiques sont utilisés pour élaborer des polyuréthanes rigides. Selon la nature des polyols, les propriétés mécaniques des polyuréthanes sont variables.

### *1.2.4 Méthodes de préparation des polyuréthanes*

Les polyuréthanes peuvent être synthétisés par réaction d'un diisocyanate avec un mélange de diols : un diol long (polyéthers, polyesters) et un diol court (butane-1, 4-diol, hexane-1, 6-diol). Les diols courts sont alors appelés extenseurs de chaîne. L'extension de chaîne peut se faire en une ou deux étapes (méthode dite du prépolymère). Dans le premier cas, tous les réactifs sont introduits initialement dans le système et dans le second cas, le diisocyanate et le diol long sont introduits en premier et forment un prépolymère terminé par des fonctions isocyanate, puis l'extenseur de chaîne est ajouté. Dans ce second cas, le rapport entre la concentration initiale en diisocyanate et celle en diol long, défini par  $r$ , est supérieur à l'unité puis, l'extenseur est ajouté de manière à ce que le rapport global, après l'extension, soit  $[NCO]/[OH]=1$ . Les architectures des chaînes macromoléculaires sont alors différentes. Dans le premier cas, la structure n'est pas contrôlée alors que dans le second cas, l'architecture des chaînes macromoléculaires peut être maîtrisée grâce au contrôle de la structure du prépolymère. La valeur de  $r$  permet de faire varier le degré de polymérisation du prépolymère et donc sa masse molaire, mais également le nombre de fonctions isocyanate résiduelles. Cela a une influence sur la structure globale du matériau et ses propriétés macroscopiques.

Il est ici important de rappeler quelques définitions usuelles concernant les polyuréthanes. Ils sont définis comme étant composés de deux types de segments : les segments rigides et les segments souples. Les premiers sont essentiellement constitués des diisocyanates et des diols courts. Ce sont des portions de chaînes contenant une densité élevée de fonctions uréthane et qui peuvent créer des liaisons hydrogène avec d'autres portions de chaînes de même nature. Les segments souples contiennent principalement les diols longs, les fonctions uréthane sont alors à plus grande distance les unes des autres. La Figure I-2 permet d'illustrer ces propos.

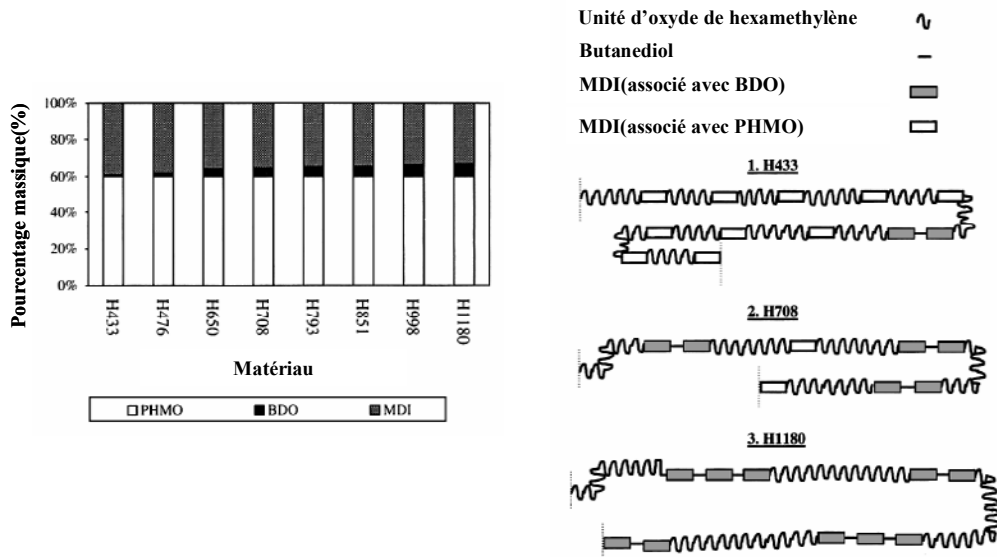


Figure I-2: Variation de la composition et de la structure de polyuréthanes avec l'augmentation de la longueur du diol long et la quantité d'extenseur de chaîne (Martin, 1996).

En effet, sur les chaînes polyuréthanes, on distingue des zones où les fonctions uréthane sont plus denses (isocyanate associé au diol court) et des zones où ces fonctions sont plus éloignées les unes des autres (isocyanate associé au diol long). Au-delà de cette notion de segments, on définit usuellement des domaines rigides et des domaines souples (Schéma I-1). Les premiers définissent des zones du matériau riche en segments durs et où les interactions intra- et intermoléculaires sont plus nombreuses. Ce sont ces domaines qui apportent de la cohésion et de la résistance au matériau. Les domaines souples sont riches en segments flexibles et apportent de la ductilité.

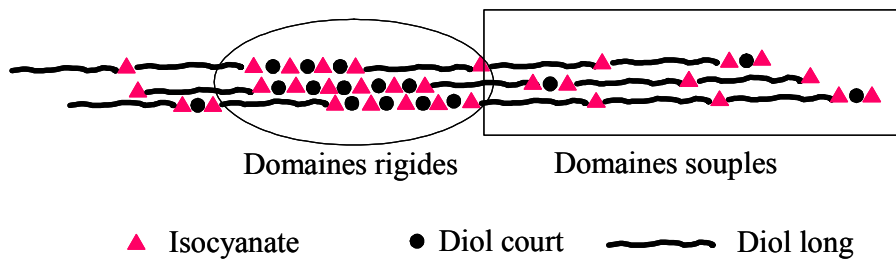


Schéma I-1 : Représentation schématique de l'organisation des polyuréthanes en domaines rigides et souples.

Les travaux de Martin (Martin, 1996) illustrent comment une variation de l'extension de chaîne modifie la structure des polyuréthanes (Figure I-2, Figure I-3). Il s'agit de polyuréthanes avec un pourcentage massique de diol long fixé et pour lequel on fait varier la longueur du diol long et, par conséquent, la quantité d'extenseur de chaîne à travers la variation du rapport  $[NCO]/[OH]$  initial. Le système est composé de MDI, de poly(oxyde de hexaméthylène) (PHMO) et de butane-1, 4-diol (BDO) comme extenseur de chaîne.

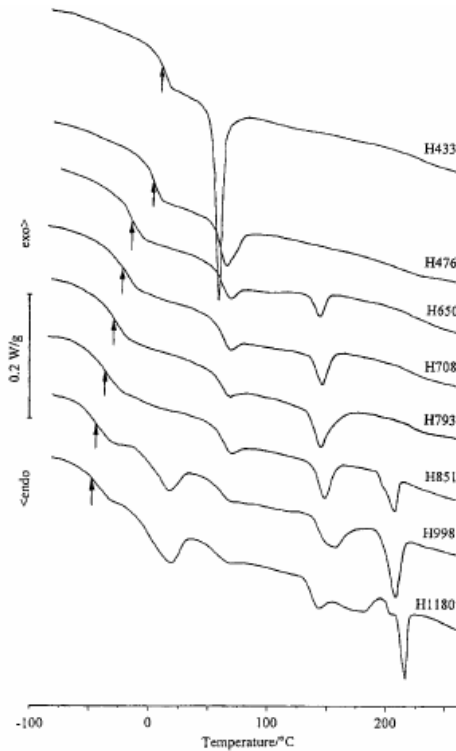


Figure I-3 : Thermogrammes de polyuréthanes dont la composition varie à un pourcentage massique de segments souples fixé (Martin, 1996).

Dans le domaine des basses températures, ce sont les segments souples qui gouvernent les propriétés des matériaux. Plus le diol est long, plus sa température de transition vitreuse diminue et plus sa capacité à recristalliser est grande. Dans le domaine des hautes températures, lorsque la proportion d'extenseurs de chaîne augmente, deux endothermes apparaissent sur le thermogramme. Martin décrit le premier endotherme vers 145°C, comme un endotherme correspondant à une phase de segments durs riches en MDI-BDO-MDI, dont la chaleur de fusion augmente avec la longueur des segments. Le second endotherme vers 215°C correspond à la fusion de segments durs de longueurs diverses, correspondant plutôt à des structures du type MDI<sub>3</sub>-BDO<sub>2</sub> et MDI<sub>4</sub>-BDO<sub>3</sub>.

Par conséquent, une variation du rapport  $r$  (rapport  $[NCO]/[OH]$  initial) modifie les propriétés macroscopiques des polyuréthanes. Des travaux de Sanchez-Adsuar (*Sanchez-Adsuar, 2000b et c*) montrent l'influence de cette valeur initiale sur la structure et les propriétés des prépolymères et des polymères associés. Les valeurs de  $r$  varient entre 1,2 et 3. Le comportement des matériaux est différent avant et après l'extension de chaîne, et il est également différent selon les valeurs de  $r$ .

Plus  $r$  tend vers 1, plus la structure et l'organisation des prépolymères et des polyuréthanes finaux sont proches. Lorsque  $r$  augmente, le nombre de fonctions  $-NCO$  libres croît et plus l'extension de chaîne est importante. Après l'extension, la concentration des segments rigides est bien plus élevée et, la structure et l'organisation des matériaux sont

différentes. La ségrégation de phase est favorisée, ce qui explique la différence de résistance à la traction des prépolymères et polyuréthanes correspondants (Figure I-4).

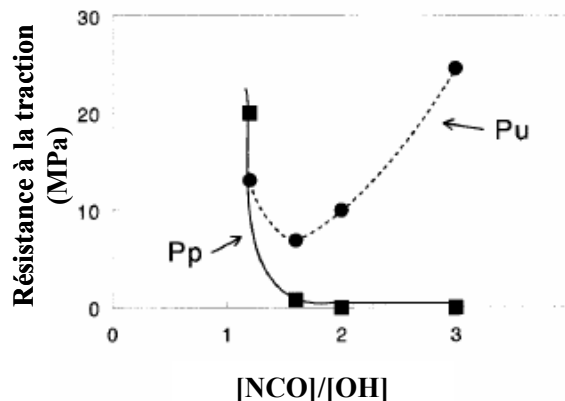


Figure I-4 : Variation de la résistance à la traction en fonction du rapport initial de  $[NCO]/[OH]$  pour le prépolymère (Pp) et le polyuréthane (Pu) (Sanchez-Adsuar, 2000c).

De même, l'ordre dans lequel sont ajoutés les diols a une influence sur la structure du matériau. Par exemple, pour une composition globale en diols longs et courts, l'ordre d'introduction modifie la distribution des segments souples dans le matériau (Kazama, 1989). Des analyses ont mis en évidence que bien que la composition en masse soit identique, la solubilité des deux types de polyuréthanes est différente, tout comme leur comportement thermo-mécanique. Le procédé de synthèse par extension de chaîne du prépolymère a donc un impact direct sur les propriétés macroscopiques des matériaux.

Ainsi, la méthode de préparation des polyuréthanes, avec l'extension de chaîne, a une influence très marquée sur la structure des chaînes macromoléculaires. La concentration de fonctions uréthane détermine la taille des segments, et donc, celle des domaines rigides. Ceci permet de préparer des polyuréthanes avec des propriétés très diverses et peut expliquer la large gamme de leurs domaines d'applications. D'autre part, la diversité des structures modifie de manière significative l'organisation des matériaux et donc, leurs propriétés macroscopiques. La relation entre la structure et leurs propriétés est évidente.

## II SYNTHÈSE DE COPOLYMERES GREFFES

Les copolymères greffés sont des polymères synthétisés généralement à partir de deux monomères de nature chimique différente. Ils sont constitués d'un tronc, formé par le premier type de monomère, et de greffons, ou chaînes pendantes, constitués par l'autre type de monomère.

Trois principales méthodes sont utilisées pour la synthèse de copolymères greffés (Figure I-5). Deux d'entre elles impliquent une synthèse en deux étapes, la première correspondant à celle du tronc, puis la seconde à celle des greffons. On parlera :

- (i) du greffage de chaînes polymères préformées sur la chaîne principale (« grafting onto ») faisant intervenir des réactions de couplage,
- (ii) de la méthode de polymérisation à partir de la chaîne principale (« grafting from »), pour laquelle des sites d’amorçage créés sur le squelette principal donnent naissance aux greffons.

Enfin, la troisième méthode est celle de la copolymérisation de macromonomères.

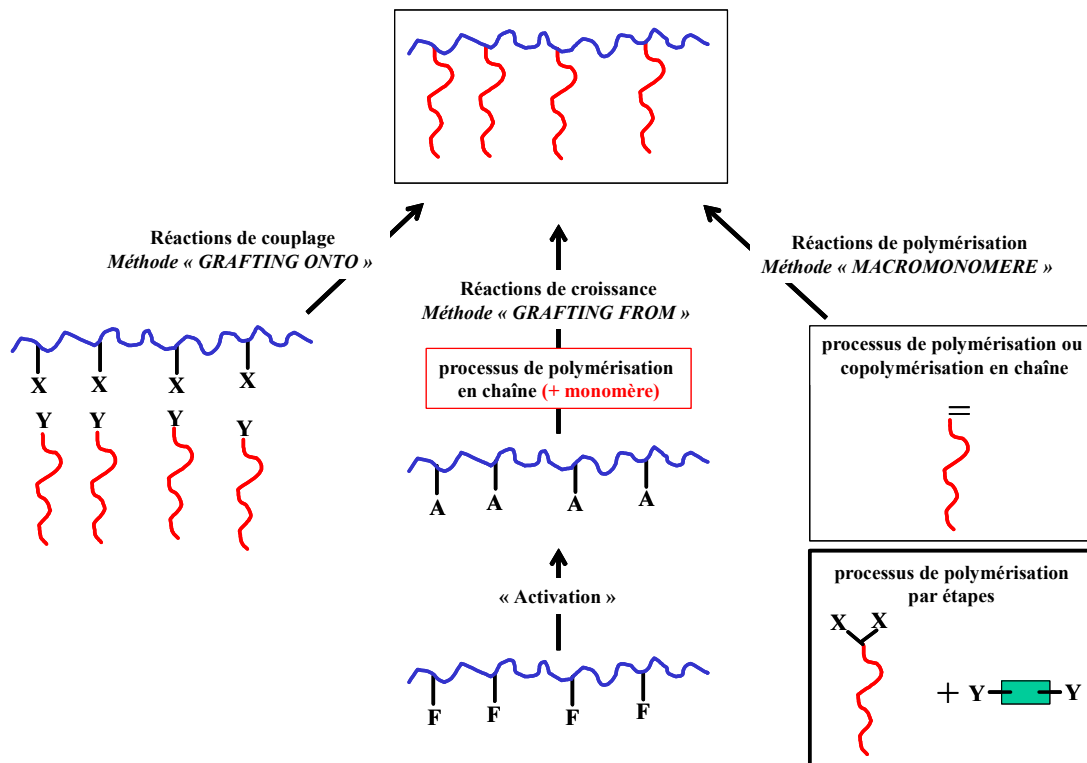


Figure I-5: Les trois principales méthodes de préparation de polymères greffés sont : la méthode « grafting onto », la méthode « grafting from » et la méthode du « macromonomère ».

Selon les modes de greffage, les architectures des copolymères sont différentes (Figure I-6). En particulier, lorsque le tronc est synthétisé en premier, la densité de greffage peut être régulière ou bien aléatoire, tout comme la longueur des chaînes pendantes. On parle de polymères branchés (Figure I-6a).

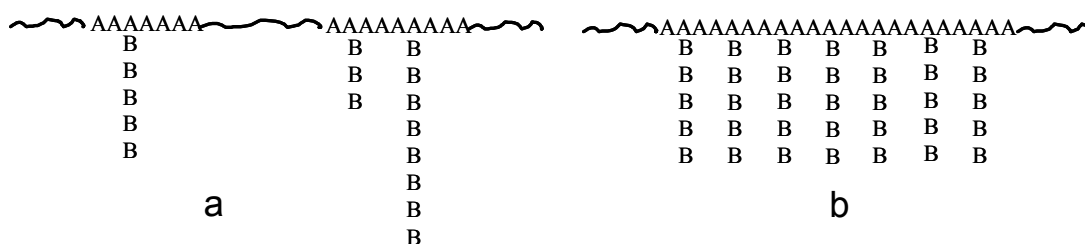


Figure I-6 : Différentes structures de copolymères greffés. (a) : polymères branchés, (b) : polymères en peigne

Dans le cas d'un greffage régulier avec des greffons de même longueur, on parle de polymère « en peigne » (Figure I-6b).

## II.1 Méthodes en deux étapes

Ces méthodes nécessitent que la chaîne principale soit porteuse de sites réactifs, ou potentiellement réactifs, afin de générer une réaction permettant d'atteindre une structure greffée.

### II.1.1 Méthode « *grafting onto* » : les réactions de couplage

Cette méthode de synthèse consiste en un couplage entre deux fonctions antagonistes X et Y. La chaîne principale est porteuse de fonctions réactives X et le polymère préformé, jouant le rôle de greffon, possède, lui, des fonctions réactives Y. Elle nécessite une bonne réactivité des fonctions mises en jeu, qui peuvent être présentes initialement sur les chaînes principales, ou leur apparition peut nécessiter un traitement chimique (*Orban, 1999*) (Figure I-7).

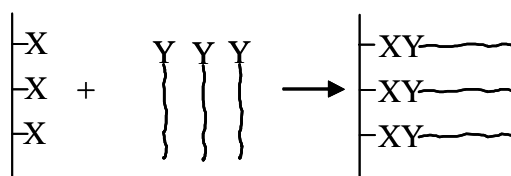


Figure I-7 : Illustration de la méthode « *grafting onto* ».

Avec le fort développement des méthodes de polymérisation radicalaire vivante, l'ingénierie macromoléculaire connaît un grand essor. De nombreux travaux récents sont en train d'ouvrir de nouvelles voies de synthèse de copolymères greffés. En particulier, la Polymérisation Radicalaire par Transfert d'Atome (*ATRP* pour Atom Transfer Radical Polymerization) est une méthode adaptée à la synthèse de tels systèmes (*Taton, 2002*). L'*ATRP* permet de synthétiser des chaînes polymères de longueur bien définie avec une fonctionnalité maîtrisée, en utilisant, par exemple, des amorceurs d'*ATRP* fonctionnalisés (*Coessens, 1999 ; Schön, 2001*). Le choix des monomères et des amorceurs est varié. L'indice de polymolécularité des polymères obtenus par cette méthode est très proche de l'unité.

### II.1.2 « *Grafting from* »

Cette méthode de préparation de polymères greffés nécessite la présence de fonctions réactives sur la chaîne principale. Une réaction chimique est souvent nécessaire pour les activer en fonctions amorçantes de polymérisation. Généralement, il s'agit de polymérisations radicalaires. Le tronc peut posséder des insaturations et, par polymérisation radicalaire, une

chaîne pendante peut croître (*Wilson, 1992*). Lorsque les centres actifs ne sont pas présents initialement, ils peuvent être générés par modification chimique. Une méthode consiste à substituer un groupe fonctionnel par un autre. Par exemple, il est possible d'utiliser une base forte telle que NaH pour substituer un proton sur la chaîne principale puis de faire réagir sur le site actif un halogénure de type R-X (où -X est un groupe halogéné et -R une chaîne carbonée porteuse d'insaturations) et enfin de polymériser le second bloc (*Adibi, 1981 ; Beachell 1969*). L'irradiation de la chaîne principale est une autre méthode possible pour l'obtention de copolymères greffés (*Sreenivasan, 1992*).

Les techniques de polymérisation vivante permettent également de préparer des copolymères greffés. En effet, à l'aide d'une polymérisation classique, une chaîne principale porteuse de centres actifs, amorceurs d'ATRP, est préparée. Les greffons se forment ensuite tout au long de la chaîne de manière contrôlée. Bien qu'il s'agisse d'une méthode en deux étapes, le fait d'utiliser l'ATRP lors de la synthèse des greffons, implique que tous les greffons ont approximativement la même longueur. L'architecture des chaînes tend alors vers une structure de copolymère « en peigne » plutôt qu'un copolymère ramifié (Figure I-8) (*Okrasa, 2004*).

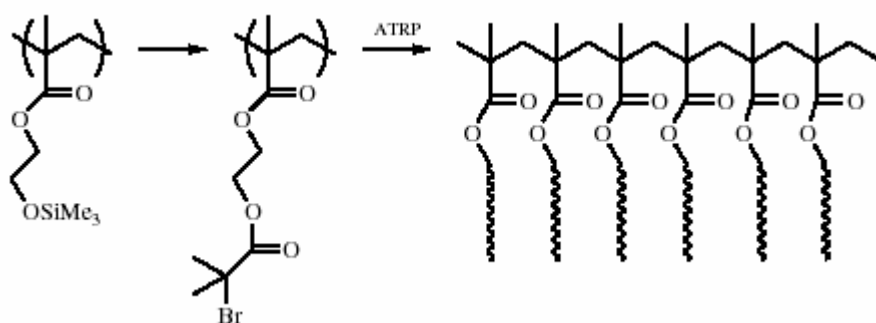


Figure I-8: Exemple de synthèse par ATRP de copolymères greffés à partir d'un squelette principal fonctionnalisé (*Taton, 2002*).

D'autre part, l'ATRP peut également être utilisé pour la synthèse du tronc en utilisant des monomères fonctionnels, pouvant amorcer la synthèse des greffons (*Coessens, 2001*). Avec la maîtrise de la longueur des chaînes macromoléculaires, c'est en fait le nombre de sites réactifs qui est contrôlé.

Enfin, il est aussi possible de synthétiser des greffons possédant une architecture de copolymères diblocs. Il s'agit de synthétiser le premier bloc du greffon à partir d'un centre actif de la chaîne principale et de fonctionnaliser ensuite l'extrémité des greffons afin qu'ils réamorcent un second bloc (*Pyun, 2003*).

## II.2 Copolymérisation de macromonomères

### II.2.1 Homopolymères et copolymères

Comme indiqué dans la Figure I-5 (page 19), cette méthode de préparation peut être faite avec les deux types de polymérisation (en chaînes et par étapes). Elle consiste à synthétiser des copolymères greffés par copolymérisation d'un macromonomère (le greffon) et d'un comonomère. Elle conduit à l'obtention de copolymères « en peigne », où la proportion massique du squelette principal est faible devant celle des groupes pendants. La densité de greffage sera gouvernée par le rapport molaire entre macromonomère et comonomère. Un des éléments essentiels de cette méthode est la réactivité des macromonomères et des comonomères : l'un sur l'autre et sur eux-mêmes. Ces paramètres ont une influence sur la structure et la densité de greffage (Ito, 1993).

### II.2.2 Synthèse de polyuréthanes greffés

Dans le cas des polycondensats, c'est la voie de synthèse qui est la plus couramment utilisée pour préparer des polyuréthanes greffés. Si les deux fonctions hydroxyle sont localisées aux deux extrémités du macromonomère, le polyuréthane présente une structure linéaire, mais si les deux fonctions sont situées à la même extrémité du macromonomère, la structure du polyuréthane sera celle d'un squelette greffé (Kazama, 1990 ; Tezuka, 1993). Le développement de l'ATRP a permis la préparation de nouveaux macromonomères fonctionnalisés porteurs de fonctions réactives à la même extrémité (polymère fonctionnel géminé) grâce à l'utilisation d'amorceurs spécifiques (Radhakrishnan, 2003).

Les polyuréthanes greffés sont généralement obtenus par « copolyaddition » de macromonomères. Les diisocyanates sont généralement des petites molécules, et les diols, qui sont des polyesters ou des polyéthers synthétisés par voie radicalaire ou anionique, portent deux fonctions hydroxyle à une seule de leurs extrémités. Ils peuvent être fonctionnalisés soit par un agent de transfert fonctionnalisé (Radhakrishnan Nair, 1997 ; Rimmer 1993) ou bien, par réaction d'une petite molécule porteuse de deux fonctions hydroxyle sur une de ses extrémités par réaction de terminaison (Kazama, 1990). La réactivité des deux fonctions géminées a été étudiée afin de s'assurer de la structure greffée du copolymère polyuréthane. Deux cas de figure ont été observés : soit les deux fonctions hydroxyle sont équivalentes (alcools primaires), soit elles ne le sont pas. Dans tous les cas, il apparaît que les deux fonctions réagissent de manière équivalente avec les fonctions isocyanate en raison de leur grande réactivité (Kazama, 1989 ; Tezuka 1993). L'utilisation d'amorceurs d'ATRP



bifonctionnels porteurs de deux fonctions équivalentes permet de polymériser un très grand nombre de monomères et de bien contrôler la structure des macrodiols (*Radhakrishnan, 2003*).

### **II.3 Pourquoi synthétiser des polyuréthanes greffés?**

Dans le prochain paragraphe, la relation entre la structure et les propriétés de certains matériaux est présentée, mais dès à présent, quelques pistes de réflexion peuvent être abordées. Il existe peu de publications concernant les polyuréthanes greffés et la plupart d'entre elles s'intéressent à la synthèse de telles architectures et, en particulier, à la réactivité des deux fonctions hydroxyle géminées portées par des chaînes polymères. Dans le cas de polyuréthanes linéaires classiques, les diols longs et les diols courts sont localisés dans la chaîne principale. Leur capacité à s'organiser provient des chaînes linéaires qui peuvent interagir les unes avec les autres par le biais de liaisons hydrogène réparties le long des chaînes. Avec une structure greffée, les diols longs sont en position extra-caténaire et l'association d'un tronc plutôt hydrophile, du fait de la présence de fonctions uréthane, et de chaînes pendantes hydrophobes peut conduire à une organisation aux petites échelles. Si ce matériau s'organise, on peut penser que sa morphologie sera différente d'un système linéaire classique. D'autre part, l'ajout de greffons a pour effet d'augmenter le volume libre des chaînes, de favoriser la mobilité des chaînes, et par conséquent, d'apporter de la souplesse au matériau. La présence de greffons peut être un moyen de contrebalancer la cohésion provenant des fonctions uréthane.

## **III LES COPOLYMERES ET LEUR ORGANISATION**

Bien que les polyuréthanes ne puissent pas être considérés comme des copolymères à blocs « conventionnels », tels que les diblocs et les triblocs (polystyrène-polyisoprène-polystyrène par exemple), leur structure offre la capacité de s'organiser. Une microséparation de phase, composée de deux phases constituées, respectivement, de segments rigides et souples, peut être observée. C'est essentiellement de cette structuration que proviennent leurs propriétés. Avant de présenter le cas des polyuréthanes, nous discuterons des paramètres qui gouvernent l'organisation des copolymères à blocs dans leur masse.

### **III.1 Organisation des copolymères à blocs**

Les copolymères à blocs linéaires sont des polymères formés à partir de monomères de structures chimiques différentes (A et B) mais où des monomères identiques sont répétés

de manière successive pour former un bloc (polyA et polyB). Si les blocs sont totalement ou partiellement compatibles, le copolymère résultant possède une seule transition vitreuse dont la valeur est comprise entre celles des homopolymères, polyA et polyB. Le matériau obtenu a des propriétés qui ne sont, en général, pas celles des homopolymères mais qui sont plutôt « intermédiaires » à celles correspondant à chacun d'eux. Au contraire, dans le cas du mélange de deux polymères polyA et polyB totalement incompatibles, il apparaît une *macroséparation de phase* par minimisation de leur surface en contact. Dans le cas de copolymères à blocs, les deux blocs sont liés par une liaison chimique de nature covalente et ne peuvent se séparer au niveau macroscopique. Afin de minimiser l'énergie du système, les blocs s'organisent en domaines de petites tailles, riches en l'un des constituants. On parle alors d'une *microséparation de phase*. Du fait des interactions répulsives, de nature enthalpique, entre les blocs, ces derniers cherchent à réduire leur surface de contact. Pour cela, les chaînes s'étirent et tendent à former des domaines les plus grands possibles. Elles perdent ainsi des degrés de liberté, synonyme de perte d'entropie. La structure occupée par le système est alors un compromis entre ces phénomènes enthalpiques et entropiques de nature opposée.

## **III.2 Les principaux paramètres qui gouvernent la microséparation de phase**

### ***III.2.1 La température de transition ordre-désordre ( $T_{TOD}$ )***

Comme pour tous les polymères à l'état massique et fondu, les copolymères à blocs sont mélangées de manière homogène à haute température. Lorsque la température diminue, la tendance des blocs à se ségréger est intensifiée. La transition ordre-désordre correspond à une température ( $T_{TOD}$ ) caractérisant le passage d'un état fondu homogène à un état fondu hétérogène, où il existe des domaines microphasiques ordonnés. Cette valeur peut être déterminée par des analyses rhéologiques, où une diminution significative du module de conservation, lorsque l'échantillon subit une augmentation de température, permet d'effectuer sa mesure.

### ***III.2.2 Le paramètre d'interaction de Flory-Huggins $\chi$***

Ce paramètre dépend de la structure chimique des monomères A et B. Il rend compte des interactions entre chaque segment et traduit le fait que les contacts entre les monomères identiques (A-A et B-B) sont plus favorables énergétiquement que les contacts entre les

monomères différents (A-B). Le paramètre d'interaction monomère-monomère de Flory-Huggins est inversement proportionnel à la température et peut s'écrire sous la forme :

$$\chi = \frac{\alpha}{T} + \beta \text{ avec } \alpha \text{ et } \beta \text{ des constantes du copolymère étudié}$$

On définit par  $\chi N$  le pouvoir de ségrégation.  $N$  est le degré de polymérisation total du copolymère ( $N=N_A+N_B$ ) pour lequel, le produit  $\chi N$  exprime l'équilibre enthalpique-entropique du système et ainsi, caractérise le pouvoir de ségrégation de phase du copolymère. Pour les valeurs élevées de  $\chi N$  ( $\chi N \gg 10$ ), c'est-à-dire pour les fortes ségrégations de phases, une microséparation de phase est énergétiquement favorable et le matériau développe une structure organisée. A proximité de la transition, lorsque  $\chi N \approx 10$ , les interactions de type A-B sont encore suffisamment faibles pour que les chaînes copolymères ne soient pas perturbées mais des microdomaines apparaissent (*Leibler, 1980*). Pour les faibles valeurs de  $\chi N$  ( $\chi N \ll 1$ ), un état de polymère totalement homogène et désordonné est observé. La transition entre ces deux régimes est la transition ordre-désordre décrite précédemment. On note  $(\chi N)_{\text{TOB}}$ , la valeur de  $\chi N$  à cette transition. Elle dépend de la fraction volumique de chacun des composants du copolymère. Pour une fraction volumique donnée, le pouvoir de ségrégation peut être modulé en faisant varier la température et/ou le degré de polymérisation. Une augmentation de température ou une diminution de  $N$  favorise la transition ordre-désordre.

### III.2.3 La fraction volumique $f_A$

La fraction volumique est reliée à la composition du copolymère. Elle joue sur la courbure spontanée de l'interface entre les blocs et gouverne ainsi la forme des domaines.  $f_A$  définit ainsi la proportion en volume du bloc A dans le système :

$$f_A = \frac{V_{PA}}{V_{PA} + V_{PB}} \text{ avec } V_{PA} \text{ et } V_{PB} \text{ les volumes respectifs de polyA et de polyB dans le copolymère}$$

Dans le cas d'un copolymère symétrique ( $f_A=0,5$ ), une structure lamellaire est communément observée. Cette structure permet de minimiser l'énergie du système avec des interfaces planes entre les blocs polyA et polyB. Pour les copolymères asymétriques, soit lorsque  $|f-0,5|$  augmente, l'étirement des chaînes du bloc minoritaire pour former des interfaces planes est de plus en plus contraignant du point de vue entropique. Un compromis enthalpique-entropique aboutit à l'apparition d'interfaces courbées et de domaines cylindriques ou sphériques.

### III.3 Le diagramme de phases

L'ensemble d'un diagramme de phases d'un copolymère à blocs à l'état fondu peut être décrit par deux paramètres : le produit  $\chi N$  et la fraction volumique  $f_A$  du matériau. Ils permettent de mettre en évidence l'existence et les domaines d'existence des différentes structures du système (Bates, 1990 ; Hamley, 1998). La construction du diagramme de phases montre l'évolution de  $\chi N$  en fonction de  $f_A$ . Les différents régimes de ségrégation sont présentés en *Annexe N°1*.

Lorsque les conditions de ( $\chi N$ ) sont remplies pour que le copolymère s'organise, selon la valeur de la composition, les phases observées sont : lamellaires, cylindriques ou bien sphériques. Dans le cas de structures cylindriques et sphériques, le bloc minoritaire est présent sous forme de cylindres ou de sphères dispersés dans une matrice constituée du bloc majoritaire. Ces microstructures peuvent être mises en évidence par des analyses de diffraction des rayons X, de diffusion des neutrons aux petits angles, par microscopie à balayage électronique ou par microscopie à force atomique. Elles peuvent également présenter un ordre à longue portée résultant de l'organisation des objets sur un réseau de type cristallin. Dans le cas des sphères, des structures cubiques (cubique centrée (noté BCC), cubique face centrée (noté FCC),...) peuvent être rencontrées. Des phases hexagonales (noté HEX) sont observées dans le cas des cylindres, et des phases lamellaires (LAM), dans le cas de bicouches ou de lamelles. Avec le développement des nouvelles techniques d'analyse, de nouvelles structures dites « complexes » ont été mises en évidence expérimentalement. Une phase cubique bicontinue, appelée phase gyroïde (G) a été identifiée. D'autres structures de types phases lamellaires modulées (MPL) et phases perforées hexagonales (HPL) ont pu être observées lors de la transition d'un système LAM à un système HEX mais il semble que ces phases ne soient pas à l'équilibre (Hamley, 1998). Khandpur et al. ont pu tracer le diagramme de phases (Figure I-9) d'un copolymère dibloc polystyrène-polyisoprène (PS-PI) sur la base d'analyse de copolymères de structure contrôlée et préparée par polymérisation anionique (Khandpur, 1995). Pour les fortes ségrégations  $(\chi N) > (\chi N)_{\text{TOD}}$ , le système s'organise en différentes structures décrites précédemment.

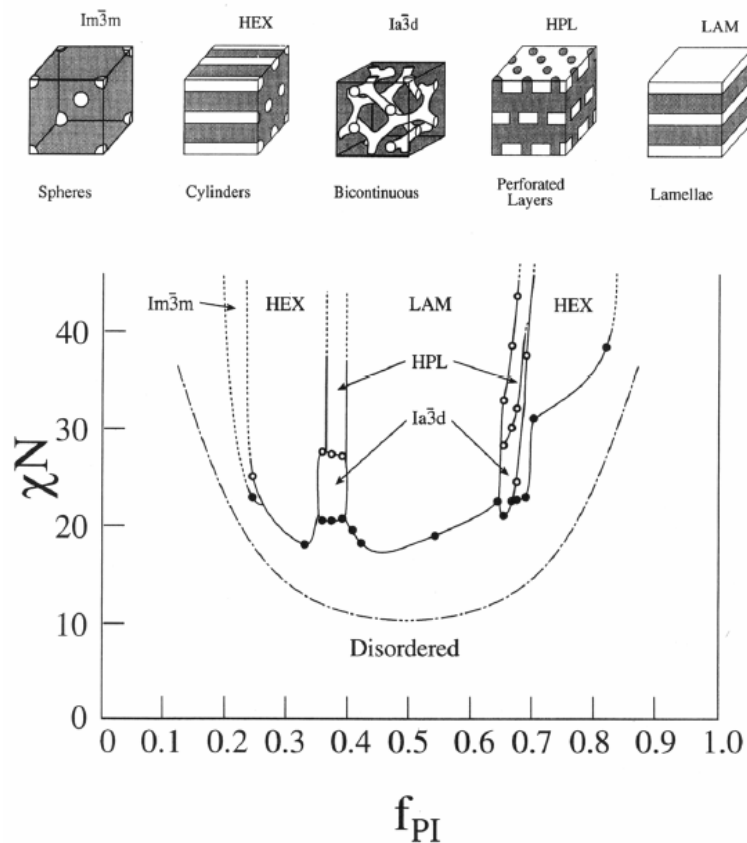


Figure I-9: Diagramme de phases d'un dibloc polystyrène-polyisoprène (PS-PI) représentant  $\chi N$  en fonction de la fraction volumique de polyisoprène ( $f_{PI}$ ). La ligne pointillée décrit la transition ordre-désordre (Khandpur, 1995).

L'organisation des copolymères gouverne les propriétés macroscopiques telles que les valeurs de module ou de la température de transition vitreuse. On peut imaginer que les copolymères à base de PS et de PI se comportent totalement différemment selon que le matériau est constitué d'une phase continue de segments PS contenant des sphères PI ( $f_{PI}$  faible) ou l'inverse ( $f_{PI}$  élevée). C'est pour cela que ces copolymères, qui constituent une classe de matériaux dont les propriétés sont modulables, selon la composition et l'organisation, ont aujourd'hui un potentiel extraordinaire vis-à-vis d'application dans les nanosciences et les nanotechnologies. Tirrel, Poivet et Cazenaze (Falsafi 2001, Poivet 2003, Cazenaze 2005), chacun sur des systèmes et dans des conditions différentes, ont notamment montré le lien entre la nanoorganisation et les propriétés macroscopiques (incidence sur les propriétés d'adhésion ou de comportement aux faibles fréquences de déformation). Ces points seront discutés ultérieurement.

### III.4 Organisation des copolymères greffés

Les premiers travaux sur les copolymères à blocs multiples datent des années 70. Il s'agissait dans un premier temps de l'étude de multiblocs linéaires de PS et de PI puis de copolymères en étoiles (Hamley, 1998). Très rapidement, les effets du nombre de branches sur les morphologies ont été étudiés. Si la température de transition ordre-désordre est indépendante du nombre de branches, le paramètre d'interaction de Flory-Huggins semble lui dépendant de cette valeur. Les études sur des systèmes multiblocs, dont la longueur des blocs est contrôlée, sont peu nombreuses. Elles sont toutes basées sur la théorie de Milner (Milner, 1994) qui traite de la morphologie de copolymères à blocs ayant une asymétrie architecturale et conformationnelle. Cette théorie est basée sur une étude en régime de forte ségrégation d'un copolymère greffé simple de type  $A_2B$  (PS<sub>2</sub>-PI), un copolymère en « Y ». Il introduit un paramètre  $\varepsilon$  ( $\varepsilon \geq 1$ ) qui tient compte à la fois de l'architecture et de l'élasticité des chaînes en régime de forte ségrégation. Ce paramètre est défini par  $\varepsilon = (n_A/n_B)(l_A/l_B)^{1/2}$ , où  $n_A$  et  $n_B$  sont respectivement le nombre de chaînes de chaque espèce connectée ensemble dans la structure et,  $l_A$  et  $l_B$  reflètent les différences de flexibilité des deux différentes chaînes. Milner, par un calcul d'énergie libre, détermine les morphologies occupées par des structures avec un seul point de branchement en fonction de la fraction volumique de l'un des deux blocs et trace un diagramme de phases (Figure I-10). Les structures observées sont identiques à celles des copolymères à blocs mais elles sont obtenues pour des fractions volumiques différentes.

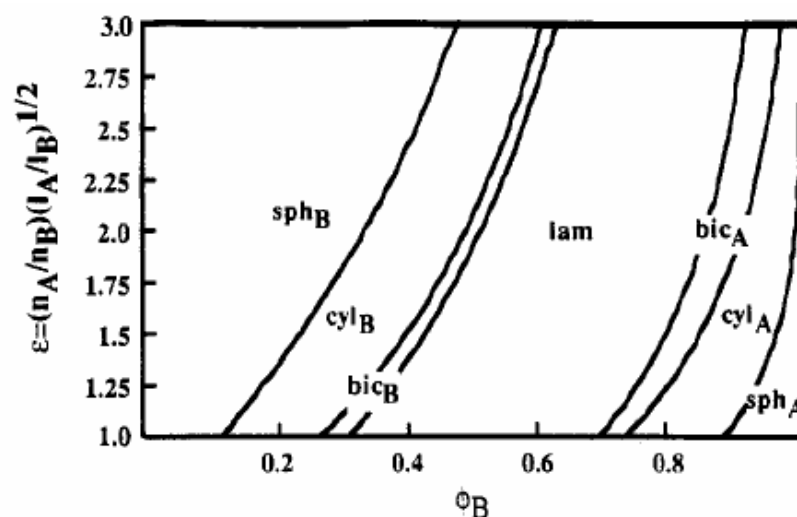


Figure I-10 : Diagramme de phases en régime de forte ségrégation pour des copolymères en étoiles composés respectivement de  $n_A$  et  $n_B$  branches en fonction de la fraction volumique en monomère B. (Milner, 1994).

D'autres travaux ont été faits à partir de système PS/PI en « Y » (Pochan, 1996 a et b). Ces travaux portent sur des systèmes PI<sub>2</sub>-PS. La courbure des interfaces dépend de

l'encombrement stérique et de la dissymétrie des copolymères, c'est-à-dire de la fraction massique de PS, et gouverne les structures observées. Elles sont en accord avec le diagramme de Milner, à l'exception d'un échantillon dont la morphologie est nouvelle et stable, et correspond à une structure en «ver». Des études ont également été menées sur les morphologies de copolymères à blocs PS/PI en forme de «H» et de « $\pi$ » (Gido, 1996) en découpant ces molécules complexes en deux polymères greffés simples et en leur appliquant la théorie de Milner. Tous ces travaux confirment que les structures sont totalement modifiées par rapport aux morphologies des copolymères diblocs symétriques.

D'autre part, le diagramme de Milner met en évidence combien le nombre de branches influence la morphologie des copolymères. Prenons le cas d'un copolymère ayant une fraction volumique de 0,4. S'il s'agit d'un copolymère dibloc symétrique, il forme un système lamellaire. Un polymère ayant une architecture en «Y» forme des cylindres et une architecture de type « $\Psi$ » forme une phase sphérique. Ceci indique que des copolymères greffés qui présentent un nombre important de points de «greffage» (par analogie avec des points de ramification) doivent générer des nanostructures très particulières.

Les études sur la morphologie des copolymères greffés sont rares à l'heure actuelle. Une étude (Mays, 2004) porte sur la relation entre la structure et les propriétés de copolymères à «greffages» multiples et réguliers. Il s'agit de copolymères constitués d'un squelette de PI et des chaînes pendantes de PS. A chaque point de ramification, le nombre de branches peut être 1, 2 ou bien 4. Le copolymère est dit «greffé» lorsqu'il y a une seule chaîne pendante par point de ramification. Dans le but d'appliquer la théorie de Milner, Mays et al. ont introduit le concept de «chaînes de copolymères à blocs constitutives». Il s'agit de décomposer les copolymères aux greffages multiples en copolymères en «Y» et d'appliquer la théorie de Milner à la chaîne constitutive. Les résultats portant sur des copolymères ayant quatre branches par point de ramification sont présentés. Ils montrent une bonne cohérence avec le diagramme de phases établi par Milner à l'exception d'un échantillon qui est à la limite entre deux domaines. Ces travaux montrent également que, pour un système avec la même fraction volumique et la même chaîne constitutive, plus le nombre de nœuds de «greffage» augmente, plus l'ordre à longue portée diminue. Cette modification serait due à une augmentation de l'encombrement stérique qui impose une réorganisation du système. Ces travaux montrent également que les propriétés mécaniques de ces matériaux sont affectées par leurs architectures (Mays, 2004 ; Weidisch, 2001). Des tests de traction ont été effectués sur des systèmes avec 4 branches par nœuds de ramification. En faisant varier la fraction volumique de PS, et donc la morphologie des matériaux, une évolution du pourcentage

d'élongation très significative a pu être observée. De même, les performances de ces matériaux ont été comparées à celle de produits commerciaux contenant des fractions volumiques équivalentes de PS mais ayant des structures classiques (triblocs et copolymères statistiques). Les copolymères greffés montrent une meilleure résistance à la traction.

### III.5 Propriétés des polyuréthanes thermoplastiques

#### III.5.1 Origine de l'organisation en microséparation de phase

Comme nous l'avons évoqué précédemment, les polyuréthanes ont la capacité de s'organiser aux petites échelles. Cependant, à la différence des copolymères diblocs, dont les deux blocs sont liés chimiquement, les chaînes polyuréthanes sont constituées de multiples blocs liés chimiquement et physiquement en raison de la structure des diols longs ainsi que de la présence de fonctions uréthane.

Dans le domaine des polyuréthanes thermoplastiques, on définit le matériau en terme de segments rigides (*HS* de l'anglais *Hard Segments*) et de segments souples (*SS* de l'anglais *Soft Segment*). Les segments durs sont généralement constitués des fonctions uréthane issues de la réaction entre diisocyanates et diols courts, et les segments souples regroupent les polyols longs. La proportion de chacun des segments est généralement exprimée en pourcentage massique. On peut noter que chacun des deux segments peut cristalliser selon la nature chimique des précurseurs (Figure I-11).

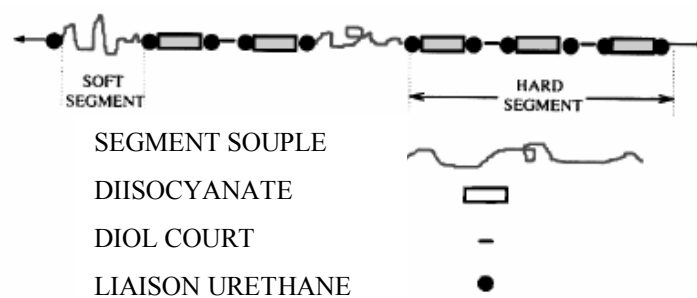


Figure I-11 : Représentation schématique d'une chaîne de polyuréthane thermoplastique (Adapté de Martin, 1996).

Les segments souples sont en fait constitués de chaînes hydrocarbonées peu ou pas polaires. Leur température de transition vitreuse est inférieure à la température ambiante. Ces chaînes sont flexibles, mobiles. Elles gouvernent les propriétés des matériaux à basse température. Les séquences constituant les segments durs sont plutôt rigides et polaires, les fonctions uréthane qu'elles contiennent sont capables d'interagir entre elles pour apporter de la cohésion aux matériaux. Ces interactions sont des liaisons hydrogène qui se forment entre



les groupes donneurs de protons (NH) et les groupes accepteurs de protons (C=O) portés par les fonctions uréthane de la même chaîne ou d'autres chaînes. Ces interactions inter-uréthane contrôlent l'organisation du matériau et la formation de domaines rigides. Ceux-ci agissent au sein du matériau comme des nœuds de réticulation physique et on peut considérer qu'ils ont un effet similaire à celui de renforts dans une matrice. Ils gouvernent les propriétés des matériaux vers les hautes températures.

La présence de liaisons hydrogène peut être observée par des analyses *IRTF*. Dans le cas d'un diol long de type polyéther, la bande correspondant à la vibration de la liaison C=O vers  $1700\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$  est un bon indicateur de la présence de liaisons hydrogène entre les fonctions uréthane. Un premier pic à  $1700\text{ cm}^{-1}$  est attribué aux liaisons C=O liées par liaison hydrogène aux fonctions NH des segments durs. Il est caractéristique de la séparation de phase. Un second pic à  $1730\text{ cm}^{-1}$  correspond aux liaisons C=O libres. Plus le pourcentage de segments durs augmente, plus il y a de liaisons hydrogène qui se forment et plus la bande à  $1700\text{ cm}^{-1}$  est intense (Figure I-12).

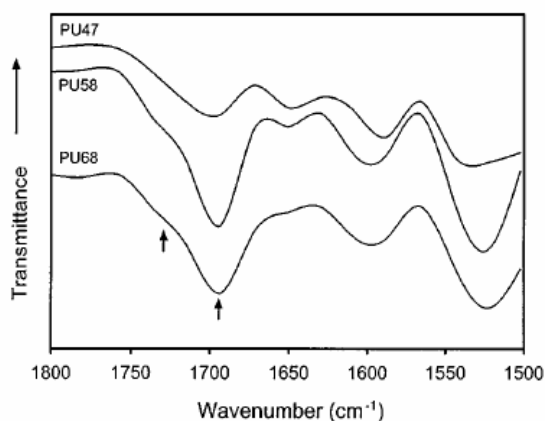


Figure I-12 : Spectre *IRTF* d'un copolymère à blocs polyuréthane. Les échantillons sont notés PU-xx, où xx est le pourcentage massique de segments durs (Cho, 2003).

A haute température, soit au-delà de la température de fusion, les polyuréthanes thermoplastiques sont des mélanges visqueux mais, à température ambiante, il peut exister une incompatibilité entre les segments souples à température de transition vitreuse basse, et les segments durs. C'est cette incompatibilité des domaines qui entraîne une microséparation de phase et par conséquent, une structuration du matériau. Généralement, les polyuréthanes thermoplastiques ont un pourcentage de segments souples élevés et sont constitués d'une matrice souple contenant des domaines rigides.

La séparation de phase dépend essentiellement des interactions entre les blocs, de la nature et de la taille des composants ainsi que de la proportion relative de segments rigides et souples. L'histoire thermique ou les procédés de synthèse peuvent également avoir une influence sur la séparation de phase. On comprend aisément que les propriétés

macroscopiques des matériaux dépendent essentiellement de la séparation de phase (de son degré, de la taille des domaines), de la composition macromoléculaire et de la cristallinité des phases.

### ***III.5.2 Les facteurs qui influencent la séparation de phase dans les polyuréthanes***

#### ***III.5.2.1 Le pourcentage massique de segments rigides***

Lorsqu'un matériau est organisé, les domaines incompatibles qui se créent ne sont jamais totalement purs. Dans les domaines rigides, il y a une proportion variable de segments mous et, dans les domaines souples, il y a des segments durs. Le degré de séparation dépend de la proportion globale de segments rigides et de segments souples, de leur nature, de leur taille. Koberstein (*Koberstein, 1992a et b*) a proposé un modèle basé sur la solubilisation partielle des segments durs dans la phase souple. Les segments durs, dont la dimension est inférieure à une valeur critique, coexistent dans la phase souple et ceux qui sont suffisamment longs s'organisent en microdomaines de structure lamellaire. Ce modèle implique qu'une augmentation de la quantité de segments rigides favorise la séparation de phase. Cette augmentation peut provenir soit de la variation du rapport initial  $[NCO]/[OH]$ , soit de l'étape d'extension de chaîne qui génère un nombre important de ponts uréthane. L'augmentation de la proportion massique de segments durs est corrélée à la diminution de la quantité de segments de longueur inférieure à la valeur critique. On peut considérer, dans ce cas, que chaque phase est plus « pure ». Dans cette même étude, Koberstein a déterminé la zone de transition entre deux systèmes, dont le pourcentage de segments rigides est de l'ordre de 50% (qui correspond alors au maximum de séparation des phases) : l'un constitué de segments durs désorganisés et le second correspondant à des domaines plus organisés. On peut considérer que l'augmentation du pourcentage de segments rigides entraîne une amélioration de la séparation de phase. Ceci a été prouvé par Cho (*Cho, 2003*) dont une étude porte sur un système contenant du MDI, un poly(tétraméthylène glycol) de masse molaire 1800 g/mol comme diol long et de la butane-1,4-diol comme extenseur de chaîne. Dans cet exemple, une augmentation du pourcentage de segments durs, en faisant varier les proportions de diisocyanate et d'extenseur de chaîne, favorise la séparation de phase. Le pourcentage de segments durs varie de 47 à 68% et les analyses en diffraction des rayons X aux grands angles montrent que la séparation de phase est favorisée par l'organisation des segments durs et la cristallisation des domaines rigides. Les pics de diffraction sont plus nets et plus intenses lorsque le pourcentage de segments durs augmente (Figure I-13), ce qui permet de conclure

que la microséparation de phase est favorisée par une augmentation de la proportion de segments rigides.

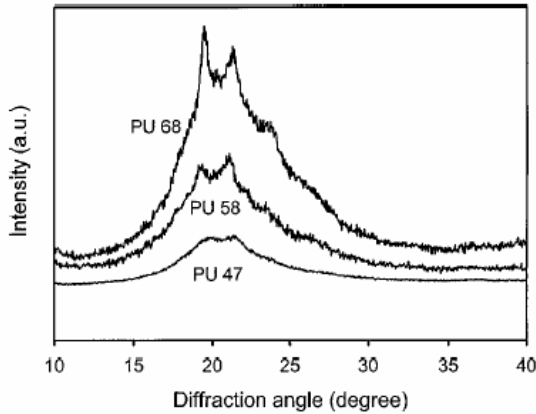


Figure I-13 : Diffractogramme de rayons X de copolymères à blocs polyuréthanes en fonction de la quantité de segments durs. Les échantillons sont notés PU-xx, où xx est le pourcentage massique de segments durs (Cho, 2003).

Cependant, il existe des exemples pour lesquels une augmentation du pourcentage de segments durs diminue la capacité des phases à se séparer. C'est le cas de l'étude proposée par Garrett (Garrett, 2000) dont les travaux portent sur un système contenant du MDI, un poly(tétraméthylène glycol) de masse molaire 2000 g/mol comme diol long et de l'éthylène diamine comme extenseur de chaîne. Le pourcentage de segments durs varie de 14 à 47%. Il a montré l'existence de deux régimes : un premier qui correspond à la présence d'une faible quantité de segments rigides dont l'augmentation, jusqu'à la valeur de 22%, conduit à l'amélioration de la séparation de phase, et un second régime, pour les pourcentages plus élevés, défavorable à la séparation de phase. Un traitement thermique permet une réorganisation du matériau et une amélioration de la séparation de phase prouvant que l'équilibre thermodynamique doit être atteint pour optimiser les phénomènes. Cela montre l'impact de différents paramètres tels que la nature des composants, la température (Foks, 1989) sur les différentes interactions qui sont à l'origine des phénomènes gouvernant la microséparation de phase.

Les morphologies présentées par les polyuréthanes sont peu décrites dans la littérature. Koberstein (Koberstein, 1992a) a néanmoins réussi à en identifier certaines. Il a mis en évidence une structure lamellaire pour un système constitué de MDI, de poly(oxyde de propylène) et de butane-1, 4-diol et présentant un pourcentage de segments rigides supérieur à 50%. De la même manière, Garrett (Garrett, 2000) a déterminé, par microscopie de force atomique (AFM), la morphologie des polyuréthanes décrits précédemment : les segments durs sont majoritairement sous forme de cylindres, auxquels s'ajoutent des sphères. C'est d'ailleurs ainsi que les polyuréthanes élastomères thermoplastiques les plus courants sont organisés.

Le pourcentage massique de segments rigides influence non seulement le type d'organisation aux très petites échelles mais également les valeurs des températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) ou de fusion ( $T_f$ ). Chen a montré que ces températures sont étroitement liées au mélange des phases (Chen, 1997). Si les segments rigides sont courts, ils peuvent se dissoudre dans la phase souple. Cette miscibilité partielle modifie les interactions entre les segments souples et, par conséquent, leur mobilité. Cela se traduit par une augmentation de la valeur de la température de transition vitreuse ou une diminution de la cristallinité du diol long, s'il présente un caractère semi-cristallin. De même, une miscibilité partielle des segments souples dans la phase rigide diminue la résistance des matériaux aux températures élevées. Tant que les segments durs ont une longueur inférieure à la valeur critique définie précédemment, une augmentation du pourcentage de segments rigides conduit à une augmentation de la proportion qui est miscible avec la phase souple. Par exemple, deux polyuréthanes préparés de la même manière mais avec deux diols longs présentent des comportements soit de polymère semi-cristallin, soit de polymère amorphe vers les basses températures. Dans ce domaine, caractéristique des diols longs, des analyses thermiques montrent une augmentation de la valeur de  $T_g$  dans le cas du polyuréthane MPPx (x=1, 2, 3 correspondant au pourcentage massique des segments rigides) avec le pourcentage de segments durs. Dans le cas du diol semi-cristallin MPTx, une diminution du pic endothermique est également observée (Figure I-14).

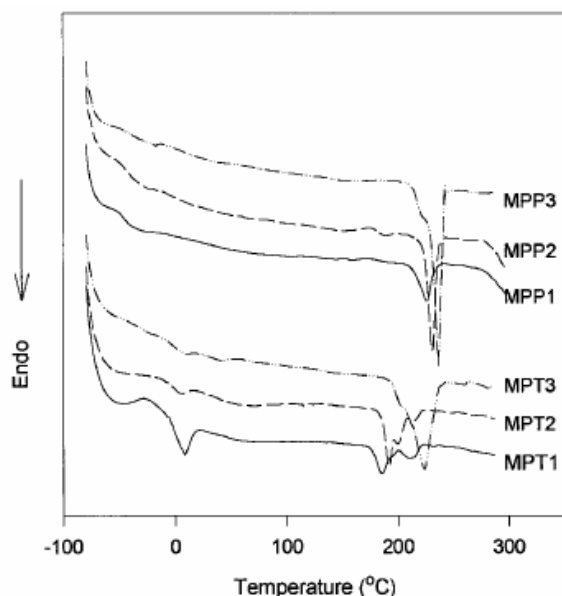


Figure I-14 : Thermogrammes de deux polyuréthanes, notés MPPx et MPTx préparés avec deux diols longs différents. Les valeurs de x correspondent aux pourcentages de segments rigides : (1)=39%, (2)=47% et (3)=69% (Kim, 1999).

Des analyses de diffraction des rayons X indiquent également une nette diminution de l'intensité relative des pics de diffraction dans le cas de polyuréthanes dont la cristallinité

provient des segments souples, lorsque le pourcentage de segments rigides augmente. La séparation de phase diminue.

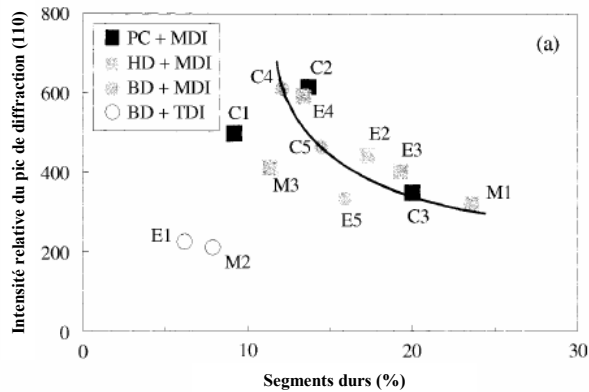


Figure I-15 : Variation de l'intensité du pic de diffraction (110) en fonction du pourcentage de segments rigides (Sanchez-Adsuar, 2000a).

La séparation de phase induite par la non miscibilité des segments rigides dans les domaines souples génère des domaines durs de plus en plus purs. Cela se traduit par l'apparition de cristallites dont la conséquence est la présence d'un signal endothermique associé à une enthalpie de fusion de plus en plus importante (Nakamae, 1996).

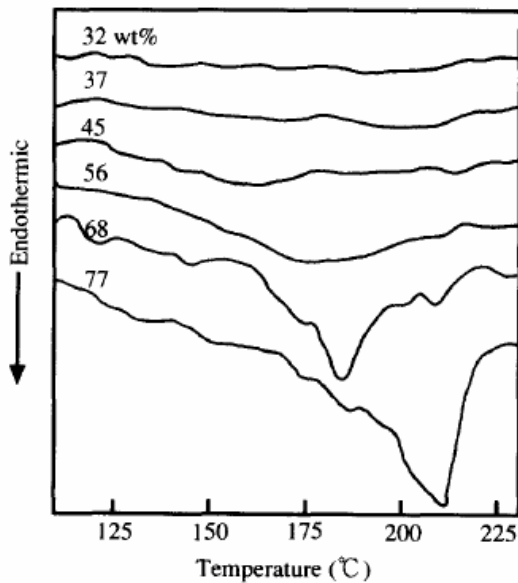


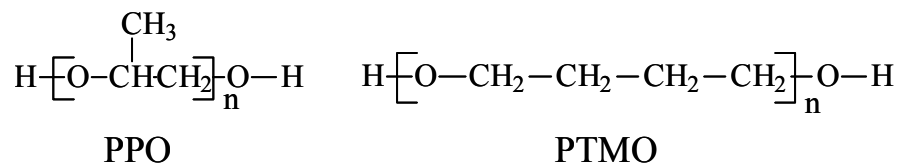
Figure I-16: Thermogrammes d'un polyuréthane organisé avec différents pourcentages de segments rigides (Nakamae, 1996).

### III.5.2.2 Influence de la nature chimique des précurseurs

La structure des différents précurseurs gouverne leur capacité à créer des liaisons hydrogène avec les fonctions uréthane. Ainsi, des polyuréthanes préparés avec les mêmes diols longs et courts mais avec divers diisocyanates présentent des propriétés différentes. Les travaux de Pandya (Pandya, 1986) montrent que des matériaux préparés à partir de IPDI, MDI, TDI sont plutôt souples et transparents tandis que les mêmes matériaux réalisés avec du HMDI sont durs et opaques, ce qui est la conséquence de la cristallisation des segments durs. Ce comportement mécanique a été confirmé en mesurant, par analyse mécanique dynamique,

l'évolution du module de conservation et du facteur d'amortissement ( $\tan\delta$ ) en fonction de la température. La tenue mécanique des matériaux est directement reliée à l'organisation des chaînes.

De même, la nature du diol long peut modifier l'organisation du matériau (Kim, 1999). La Figure I-14 montre le comportement thermique de deux polyuréthanes préparés à partir de diols différents. Les échantillons notés MPP contiennent du poly(oxyde de propylène) et les échantillons MPT du poly(oxyde de tétraméthylène), dont les structures sont indiquées dans la Schéma I-2. Le groupe méthylène des unités oxyde de propylène diminue les possibilités de rotation moléculaire des chaînes dans les zones amorphes et modifie les interactions entre celles-ci. Le comportement des deux macrodiols n'est pas le même et celui des polyuréthanes résultants non plus.



*Schéma I-2 : Structures du poly(oxyde de propylène) et du poly(oxyde de tétraméthylène).*

Des résultats similaires sont obtenus lorsque la nature des extenseurs de chaîne est différente (Auten, 2002).

On peut comprendre facilement que la masse molaire des diols peut favoriser la séparation de phase. Si on considère un macrodiol semi-cristallin, sa capacité à cristalliser induit une amélioration de la séparation de phase (Sanchez-Adsuar, 1997) empêchant toute séquence constitutive de segments rigides d'y migrer. Par voie de conséquence, une augmentation du pourcentage massique des segments rigides diminuera la capacité des diols longs à cristalliser et perturbera les morphologies associées (Kloss, 2002).

La Figure I-3 (page 17) montre le comportement thermique d'un polymère dont le pourcentage de segments souples est constant mais pour lequel la longueur du macrodiol augmente. Il est possible d'observer que plus le diol est long, plus sa  $T_g$  diminue et plus il cristallise. La phase souple devient de plus en plus « pure » empêchant tout mélange avec des segments rigides. Le comportement aux basses températures dépend donc de la longueur des diols longs.

Ainsi, le degré de séparation de phase est non seulement sensible à la proportion des segments rigides et des segments souples mais également à la nature des chaînes qui les constituent.

## **IV ETUDE DES PROPRIETES D'ADHESION INSTANTANEE**

Nous allons désormais définir et caractériser les propriétés d'adhésion instantanée. Un intérêt particulier est porté sur les adhésifs polyuréthanes qui sont nombreux et présents dans des applications très diversifiées. L'influence de la structuration et de l'architecture macromoléculaire des polymères qui présentent des propriétés d'adhésion est discutée.

Notre étude porte plus précisément sur les Adhésifs dits Sensibles à la Pression (PSA pour Pressure Sensitive Adhesive). Ils sont définis comme des matériaux capables d'adhérer instantanément à une surface par création d'interactions, à l'interface, sous l'effet d'une faible pression de contact, sans laisser de résidu après son retrait. Une des propriétés qui les caractérise est appelé le tack. Ces adhésifs sont capables de mouiller la surface, créer des interactions, c'est-à-dire avoir un comportement « liquide » et, dans le même temps, ils doivent être suffisamment cohésifs pour résister aux sollicitations lors du retrait, c'est-à-dire avoir un comportement « solide ». C'est la dualité de comportement liquide/solide qui est à la base de leurs propriétés d'adhésion.

### **IV.1 Influence de la structure des matériaux sur les propriétés des adhésifs**

Précédemment, nous avons montré comment les polyuréthanes, par analogie avec les copolymères à blocs classiques, peuvent s'organiser en microphases et de quelle manière leurs propriétés mécaniques en étaient affectées. Du fait que les propriétés des adhésifs PSA proviennent principalement de leur caractère visco-élastique, ces organisations ne sont pas sans conséquence sur les propriétés d'adhésion instantanée.

#### ***IV.1.1 Les polyuréthanes en tant que matériaux adhésifs***

Les polyuréthanes sont utilisés dans de nombreuses applications et, en particulier, en tant qu'adhésifs. Ce sont des matériaux polymères qui présentent des propriétés très variées grâce à la diversité des combinaisons de monomères (structures chimiques, fonctionnalité, etc.) qui gouvernent à la fois leurs propriétés massiques (comportement thermo-mécanique et rhéologique) et leurs propriétés de surface. Ces matériaux peuvent exister sous la forme de réseaux élastomères réticulés plus ou moins rigides ou encore de systèmes hétérophasés aux comportements d'élastomères thermoplastiques, ce qui sous-entend qu'un champ d'application très large est couvert par ce type de polymères.

En tant qu'adhésifs, les polyuréthanes sont utilisés sous forme de mastics (réticulation spontanée à l'humidité), de « colle contact » (dissolution de PUR dans des solvants très

volatils) ou encore d'adhésifs thermofusibles mais peu sous forme d'adhésifs PSA. Quand les chaînes sont réticulées, les matériaux peuvent remplir des fonctions thermostructurales.

Nous nous intéresserons plus particulièrement aux polyuréthanes thermoplastiques, utilisés dans le domaine des adhésifs, qui sont constitués d'une matrice souple dans laquelle sont répartis des microdomaines rigides. On peut rappeler que tout adhésif PSA doit être capable de créer des interactions avec une surface puis de développer de la cohésion pour résister aux sollicitations. Dans le cas des polyuréthanes, la cohésion provient de la séparation de phase en microdomaines provoquée par l'apparition de liaisons hydrogène qui se forment entre les fonctions uréthane. Les domaines rigides agissent ainsi comme des nœuds de réticulation physique au sein du matériau. Il est admis que le caractère adhésif provient plutôt des macrodiols utilisés (fonction de leur nature chimique, leur masse molaire, leur pourcentage de cristallinité) qui s'organisent en domaines souples. Cette organisation en segments rigides et souples module leur tenue mécanique, leur comportement avec la température ainsi que leurs propriétés d'adhésion. Par conséquent, en modifiant la nature chimique des précurseurs, les polyuréthanes se retrouvent dans des applications très variées pour leur résistance à la température ou leur comportement mécanique.

Les adhésifs polyuréthanes utilisés industriellement sont des systèmes à un composant ou à deux composants, avec ou sans solvant et leur polymérisation peut être indépendante de toute activation thermique. Dans un système à deux composants, la réaction de polymérisation débute après le mélange des deux constituants. L'exothermicité qui en découle permet l'entretien de la réaction. Quelques inconvénients sont incontournables : à température ambiante, il peut se produire des réactions non-désirées notamment avec l'humidité de l'air. Ceci peut être contourné en ajoutant au milieu réactionnel un catalyseur. Il existe également des mélanges de polyols et de polyisocyanates, où les fonctions isocyanate sont « bloquées » par des oximes ou des phénols encombrés. Sous l'effet de la chaleur, les fonctions sont libérées et la polycondensation peut avoir lieu. Ce système est généralement utilisé pour des joints de colle aux propriétés structurales. Dans un système à un composant, des précurseurs sont porteurs de fonctions isocyanate. Stockés à l'abri de l'humidité pour éviter toute réaction de polycondensation non maîtrisée, les précurseurs, une fois déposés sur les substrats, réagissent au contact de molécules d'eau apportées de manière générale par l'humidité de l'air ou adsorbées sur les surfaces. Il existe également des formulations monocomposant pour lesquelles le polyisocyanate est encapsulé ce qui le rend inactif pendant toute la durée du stockage. Après application et chauffage, le polyisocyanate est libéré par destruction de l'enveloppe qui le protégeait et il réagit immédiatement.



Si l'on considère la famille des adhésifs à base de polyuréthanes thermoplastiques semi-cristallins, il existe peu de travaux se rapportant à l'étude des propriétés d'adhésion instantanée de ce type de matériau en fonction de leur capacité à s'organiser aux toutes petites échelles. Ce sont essentiellement les travaux de Sanchez-Adsuar (*Sanchez-Adsuar, 1997, 2000 a et d*) qui portent sur ce thème. Les propriétés adhésives des polyuréthanes ont été caractérisées à l'aide de tests de pelage. Une de ces études (*Sanchez-Adsuar, 2000a*) porte sur l'analyse du comportement de polyuréthanes thermoplastiques commerciaux qui diffèrent par leur nature chimique, leur pourcentage de segments durs et leur microséparation de phase. Sanchez-Adsuar conclue que l'augmentation de la force de pelage est dépendante du pourcentage de segments rigides (Figure I-17).

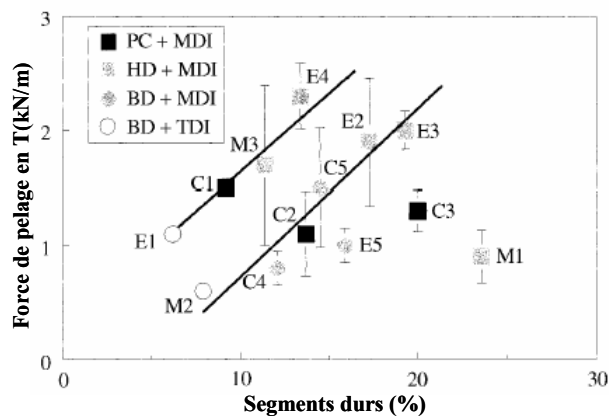


Figure I-17: Variation de la force de pelage en fonction du pourcentage de segments rigides pour différents polyuréthanes thermoplastiques. PC : polycaprolactone, BD : polyadipate de butane-1, 4-diol, HD : polyadipate de hexane-1, 6-diol (*Sanchez-Adsuar, 2000a*).

Les travaux de Nakamae (*Nakamae, 1996*) ont également montré que le module et la résistance à la traction augmentent avec le pourcentage de segments rigides en relation avec l'augmentation de la séparation de phase. Cependant, dans le même temps, des études de la force de pelage montrent que cette force passe par un maximum pour un pourcentage de segments rigides égal à 50%. Au-delà de ce pourcentage de segments durs, la séparation de phase induit une modification de la composition de la surface ainsi que de son énergie libre. La cristallisation des segments durs entraîne des contraintes résiduelles dans le matériau qui ont pour conséquence une diminution de la force de pelage. L'apparition d'un endotherme à haute température, synonyme de fusion de zones cristallines, indique que le caractère cristallin augmente fortement au-delà de 50% de segments rigides (Figure I-18).

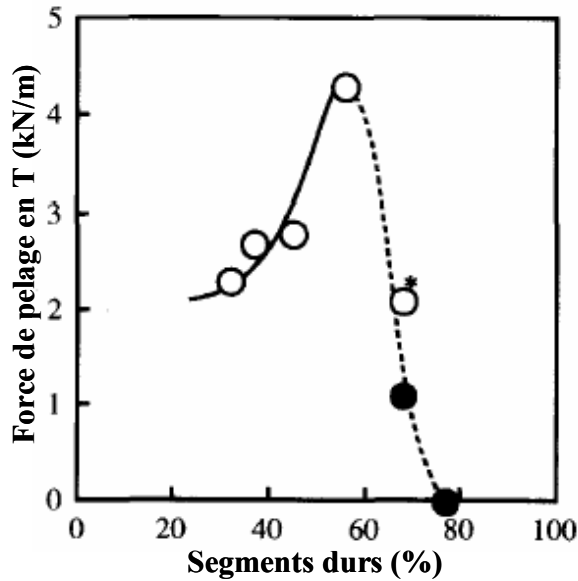


Figure I-18 : Evolution de la force de pelage avec le pourcentage de segments durs. Les ronds pleins indiquent une rupture cohésive, les ronds vides indiquent une rupture adhésive (Nakamae, 1996).

D'autre part, une étude sur des polyuréthanes préparés à partir de MDI, de butane-1,4-diol et de polycaprolactone de longueur variable a également été réalisée. Plus la masse molaire de la polycaprolactone augmente, plus elle cristallise et plus la séparation de phase est favorisée. Dans ce cas, non seulement la force de pelage augmente mais la nature de la rupture change : si elle est cohésive pour les faibles masses molaires de la polycaprolactone, elle tend à devenir adhésive lorsque la cristallinité du diol long augmente.

#### IV.1.2 Les adhésifs thermofusibles PSA

Les copolymères à blocs sont de bons candidats pour être utilisés comme adhésifs thermofusibles PSA, également appelés « Hot Melt PSA » (HMPSA) (Gibert, 2001). Ces adhésifs sont appliqués à l'état fondu, puis, en refroidissant, ils se solidifient et deviennent cohésifs. Ils sont donc liquides pour pouvoir être enduits sur les surfaces mais, une fois refroidis, ils développent une certaine cohésion. Une des caractéristiques principales des HMPSA est leur gamme de température d'utilisation (Figure I-19) qui définit un domaine de température pour lequel les matériaux ne sont ni trop rigides (plateau vitreux), ni trop mous (zone d'écoulement). C'est dans le domaine défini par le plateau visco-élastique que les performances sont optimales. La longueur de ce dernier décrit la gamme de température d'utilisation. La température d'application est supérieure à la température de fusion et la température d'utilisation est supérieure à  $T_g$  pour garantir les propriétés d'adhésifs PSA. Cette gamme peut être définie comme  $\Delta T = T_g - T_f$  dans le cas des polymères semi-cristallins.

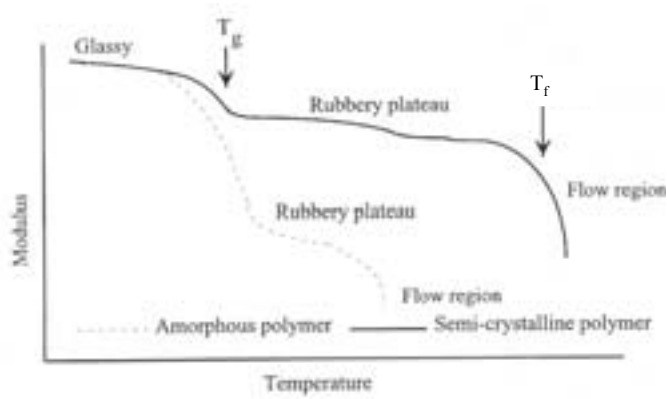


Figure I-19 : Evolution du module de deux types de polymères : amorphe (- - -) et semi-cristallin (—) (Adapté de Pocius, 1997).

Il existe alors deux possibilités pour que les performances ainsi que la gamme de température correspondent à une application déterminée : soit l'adhésif est formulé, ce qui correspond à la majorité des cas industriels, soit le polymère est tel que sa structure chimique et son architecture macromoléculaire lui confèrent intrinsèquement les propriétés attendues.

Les polyuréthanes sont donc des matériaux de choix qui présentent, grâce à l'organisation des segments de chaînes en blocs, des comportements visco-élastiques adaptés à une application de type HMPSA.

D'autre part, dans ce cas, la mise en œuvre par chauffage puis refroidissement de la masse adhésive génère des joints de colle dont l'organisation est liée à la cinétique de refroidissement. La microstructure ainsi que les propriétés d'adhésion sont différentes de celles présentées par des adhésifs identiques mis en œuvre en solution (O'Connor, 2002).

#### IV.1.3 Relation structure/propriétés dans les adhésifs PSA

Les copolymères qui présentent des organisations aux petites échelles sont des candidats particulièrement intéressants pour présenter une dualité de comportement liquide/solide et posséder les qualités des adhésifs de type PSA. En ajustant les proportions et la nature chimique des blocs, il est possible de préparer un matériau ayant les propriétés requises pour un type d'application (Aymonier, 2001).

Les trois caractéristiques principales des adhésifs PSA sont de s'étaler sur une surface, de créer des interactions avec celle-ci et de résister plus ou moins fortement à la force qui tend à les séparer de cette surface. Ils se comportent comme des élastomères ayant des propriétés visco-élastiques provenant de leur niveau de module et de leur valeur de  $T_g$  basse. Historiquement, c'est le caoutchouc naturel qui est à la base des premiers adhésifs PSA. Selon sa qualité, les masses molaires et leur distribution, qui sont des paramètres contrôlant l'équilibre viscosité/cohésion, ne sont pas contrôlées et font, de ce fait, varier les performances des adhésifs. Pour contourner ce problème, une alternative a été d'utiliser des

élastomères synthétiques, en particulier, des copolymères à blocs à base de styrène car leurs architectures sont mieux contrôlées (SBR, SIS,...). Les diblocs A-B et les triblocs A-B-A généralement utilisés sont tels que le bloc A a une  $T_g$  supérieure à la température ambiante et le bloc B une  $T_g$  inférieure à la température ambiante. Les deux blocs sont incompatibles et s'organisent en microdomaines et les morphologies correspondantes ont été étudiées. Ils sont généralement utilisés comme base polymère dans une formulation et c'est dans ce contexte que leurs propriétés adhésives sont étudiées (*Brown, 2002*).

D'autre part, l'effet de la morphologie des nanodomaines a été étudié par Poivet (*Poivet, 2003*). Ces travaux portent sur les propriétés de tack de copolymères diblocs poly(N, N, diméthylacrylamide)-*b*-poly(acrylate de *n*-butyle) organisés en phase cubique ou hexagonale. Les allures des courbes de tack obtenues sont différentes : si dans le premier cas, les courbes présentent un plateau, ce dernier est absent pour les polymères qui présentent la structure hexagonale. Elles sont également différentes des courbes correspondant aux matériaux à l'état désordonné, traduisant un comportement liquide. La structure cubique (sphères dispersées dans une matrice) ne présente pas d'ordre à longue distance mais une élasticité remarquable dans toutes les directions de l'espace par rapport aux autres structures, ce qui est en accord avec les travaux théoriques de Kossuth (*Kossuth, 1998*). En revanche, la structure hexagonale a la particularité de présenter une anisotropie. La sollicitation d'étirement imposée dans les tests de tack oblige les cylindres à s'orienter et probablement à se croiser ce qui limite leur capacité à se déformer. Les différences de comportement adhésif ont ainsi été attribuées à l'organisation aux petites échelles.

D'autres travaux expérimentaux confortent ces hypothèses. En effet, l'influence de l'architecture des copolymères sur leurs propriétés d'adhésion a été récemment étudiée (*Falsafi, 2001 ; Poivet, 2003 ; Derail, 2004 ; Cazenave 2005*). Ces travaux montrent qu'elle permet de contrôler la capacité de la masse adhésive à dissiper l'énergie. En particulier, les travaux de Derail et Cazenave comparent le comportement rhéologique de mélanges de diblocs (SI) et de triblocs (SIS) à celui de nouvelles architectures tétrablocs (SISI) ou de mélanges.

Pour des diblocs et les triblocs qui présentent une morphologie identique, par exemple une structure hexagonale, l'organisation particulière des chaînes induit un comportement rhéologique différent (Figure I-20).

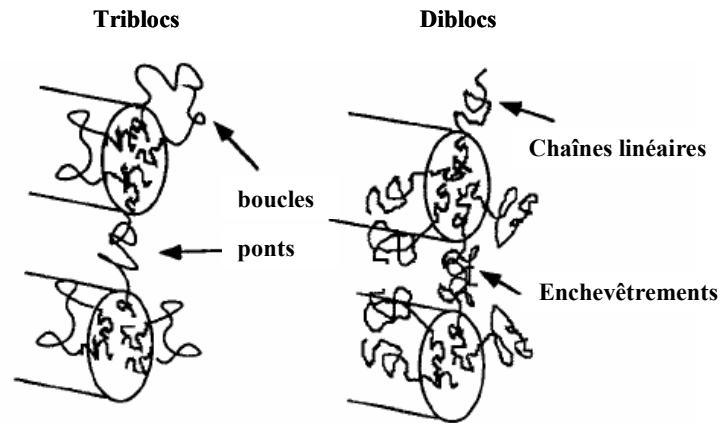


Figure I-20 : Illustration de la structure des chaînes dans une structure de type hexagonal (Adapté de Falsafi, 2001).

Cette différence de comportement se traduit, en terme d'adhésion, par une énergie libérée différente lors de la phase de traction d'un test de tack. Falsafi (Falsafi, 2001) a montré que dans le cas de phénomènes d'autohésion (adhésion de deux matériaux identiques l'un sur l'autre), l'énergie libérée par la séparation d'un film de tribloc sur lui-même est très supérieure à celle de diblocs dans les mêmes conditions (Figure I-21).

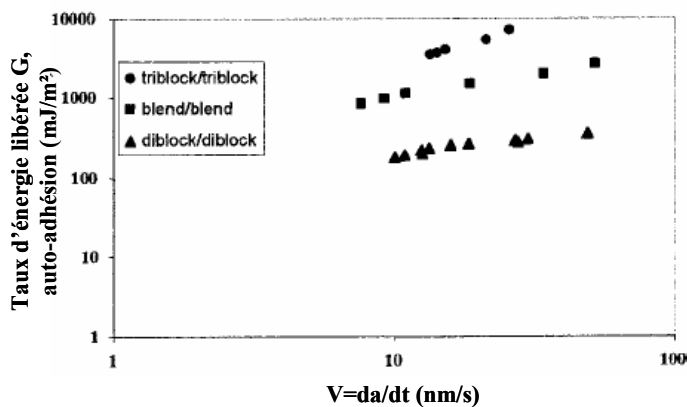


Figure I-21: Comparaison de l'énergie libérée pendant la phase de séparation de deux couches identiques de diblocs PS-PI, de triblocs PS-PI-PS et de leur mélange (50/50) (Adapté de Falsafi, 2001).

Les mécanismes mis en jeu lors de la phase de séparation sont différents. Dans le cas d'un copolymère tribloc associant, par exemple, des blocs de PS et de PI, l'association des blocs rigides induit la présence de boucles dans la phase souple, de « ponts chimiques » de PI qui unit les blocs PS, alors que les chaînes de PI sont plutôt libres dans le cas des diblocs. En effet, dans ce cas, le coût énergétique pour séparer les chaînes est le résultat de leur desenchevêtrement alors que celui associé aux triblocs sera nécessairement dépendant de la résistance « chimique » de l'interface entre les deux phases. Ces matériaux sont plus élastiques du fait des pontages (Figure I-22).

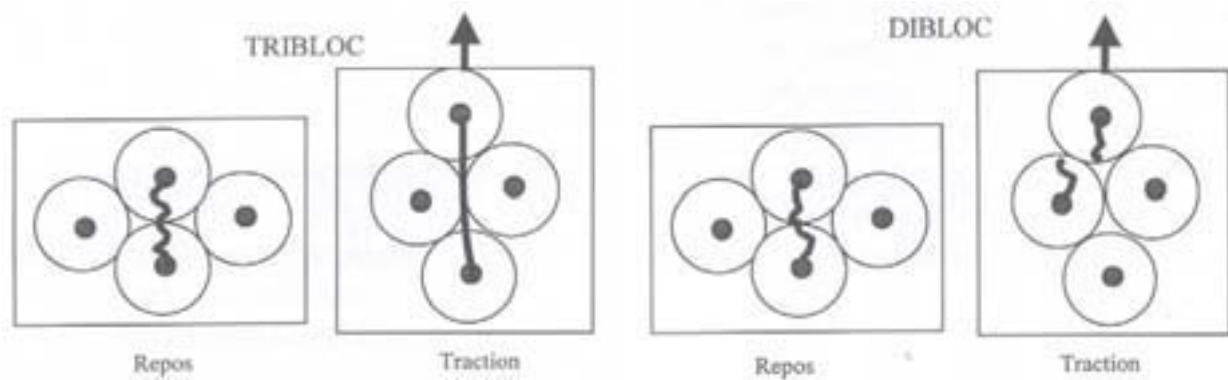


Figure I-22 : Représentation schématique de l'effet de la structure chimique sur les propriétés de tack (Poivet, 2003).

Ces différences d'architecture ont des répercussions sur le comportement thermo-mécanique des copolymères comme la température de transition ordre-désordre ou bien le comportement rhéologiques des matériaux (Gehlsen, 1992).

Afin de trouver un compromis entre les propriétés élastiques des triblocs et les propriétés d'écoulement des diblocs, des travaux sur les mélanges diblocs/triblocs ont été menés. Il apparaît que les mélanges diblocs/triblocs ont de meilleures propriétés de tack que leurs composants pris séparément (Poivet 2003 ; Roos, 2004).

## IV.2 Les propriétés visco-élastiques des adhésifs

### IV.2.1 Les propriétés visco-élastiques des polymères

Les propriétés visco-élastiques des polymères sont des paramètres fondamentaux pour les propriétés d'adhésion.

#### IV.2.1.1 Définitions

Les propriétés thermo-mécaniques de matériaux visco-élastiques sont caractérisées par la partie réelle  $G'$  et la partie imaginaire  $G''$ , déterminés par des analyses rhéologiques, du module de cisaillement complexe  $G^*$ . On note  $G'$  et  $G''$ , respectivement le module de conservation et le module de perte. Une faible déformation (ou contrainte) sinusoïdale, caractérisée par son amplitude  $\gamma_0$  et sa fréquence  $\omega$  telle que  $\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t)$ , est appliquée sur le matériau. La contrainte (ou déformation) résultante peut s'écrire sous la forme  $\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$  avec une amplitude  $\sigma_0$  et un déphasage  $\delta$  entre  $\gamma$  et  $\sigma$ . A partir du module de cisaillement complexe  $G^* = \sigma^* / \gamma^* = \sigma_0 / \gamma_0 (\cos \delta + i \sin \delta)$ , on détermine  $G'$  et  $G''$  tels que  $G^* = G' + iG''$ . Le module de conservation  $G'$  caractérise la réponse élastique du matériau à la sollicitation et,  $G''$ , le module de perte, rend compte du comportement visqueux. Ce dernier



### IV.2.1.3 L'équivalence Temps-Température

La température et la fréquence de sollicitation ont des effets équivalents sur les propriétés visco-élastiques des polymères. Par exemple, une sollicitation à fréquence élevée, soit aux temps courts, a le même impact qu'une sollicitation à basse température. Les chaînes n'ont pas le temps de relaxer l'énergie, le polymère se comporte comme un matériau rigide, fragile. De même, une sollicitation à basse fréquence, soit aux temps longs, a les mêmes effets qu'une sollicitation à haute température. Dans la zone d'écoulement, les chaînes deviennent indépendantes les unes des autres. Elles possèdent de nombreux degrés de liberté qui leur permettent de relaxer l'énergie de la sollicitation.

En pratique, les rhéomètres ne peuvent balayer qu'une gamme de fréquence comprise entre  $10^{-3}$  et  $10^2$  Hz, qui ne permet pas de décrire l'ensemble du comportement du polymère avec la température. Grâce à l'équivalence temps-température, en effectuant des balayages en fréquence à différentes températures, on peut reconstituer l'ensemble de la gamme du comportement et tracer une courbe maîtresse à une température de référence ( $T_{réf}$ ). La courbe maîtresse reconstruite (Figure I-24) représente le comportement du polymère étudié à la température de référence choisie en fonction des coordonnées réduites  $\omega a_T$ , où  $a_T$  est le coefficient de translation à chaque température étudiée.

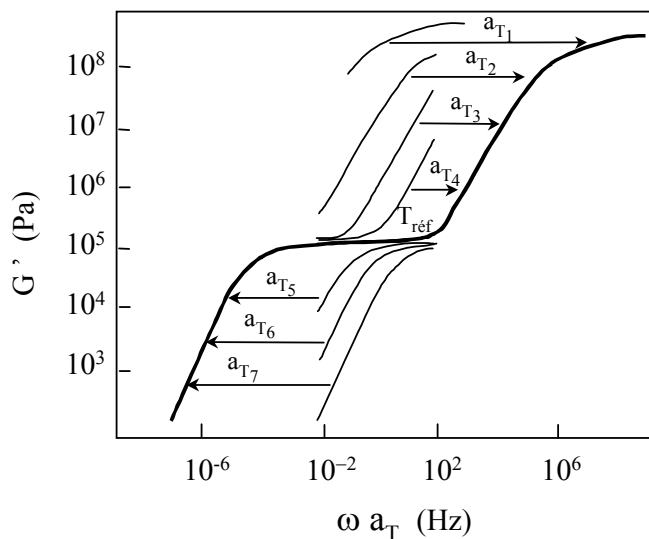


Figure I-24: Construction de la courbe maîtresse par translations d'un facteur  $a_{T_i}$  des segments de courbes  $i$ , obtenus sur un domaine de fréquence de  $10^{-2}$  à  $10^2$  Hz ( $T_i < T_{i+1}$ ).

Les coefficients sont déterminés par l'équation de Williams-Landel-Ferry (WLF) de la manière suivante (Williams, 1955) :

$$\log a_T = \frac{C_1(T - T_{réf})}{C_2 + (T - T_{réf})} \text{ où } C_1 \text{ et } C_2 \text{ sont des constantes caractéristiques du polymère étudié}$$



## ***IV.2.2 Influence de l'organisation des polyuréthanes sur leurs propriétés thermo-mécaniques***

### *IV.2.2.1 Les polyuréthanes « classiques » linéaires*

Il a été montré précédemment que les polyuréthanes comme les copolymères à blocs étaient capables de s'organiser. Nous allons désormais étudier comment les propriétés thermo-mécaniques de ces matériaux sont affectées par le processus de séparation de phase. Les propriétés mécaniques des élastomères thermoplastiques dépendent de la taille, de la forme et de la proportion des domaines rigides ainsi que de leur capacité à cristalliser (*Kovacevic, 1993*). Elles peuvent être analysées par des tests mécaniques (traction-allongement) associés à des analyses mécaniques dynamiques (DMA).

Le comportement des polyuréthanes aux basses températures est représenté par le plateau vitreux. Sa hauteur correspond aux comportements des zones amorphes à l'état vitreux et des zones cristallines. Lorsqu'une augmentation du pourcentage de segments durs favorise la séparation de phase, le module et la résistance à la traction augmentent, tout comme la contrainte à la rupture (*Nakamae, 1996*). Par contre, l'élongation à la rupture diminue. L'augmentation du pourcentage de segments rigides favorise la création de liaisons hydrogène entre les chaînes de polyuréthanes. Les segments s'organisent et la taille des domaines durs augmente, ce qui génère un réseau de réticulation physique. Les interactions apportent de la rigidité aux matériaux et il devient de plus en plus difficile d'étirer les chaînes. Cependant, des travaux montrent que les propriétés des matériaux peuvent se dégrader avec une augmentation des segments durs. En effet, les travaux de Cho (*Cho, 2003*) ont montré que les propriétés mécaniques du prépolymère (module et contrainte à la rupture) augmentent avec le pourcentage de segments durs alors que le polyuréthane après l'extension de chaîne voit ses propriétés diminuées à partir d'un certain pourcentage de segments durs. Le réseau de réticulation physique est tel qu'il n'est plus possible d'étirer les chaînes. L'extension de chaîne modifie la nature chimique des segments rigides, la densité des fonctions uréthane et leurs interactions. Cela se traduit par un comportement mécanique différent lorsque le pourcentage de segments rigides augmente et cela malgré une amélioration de la séparation de phase (Figure I-25).

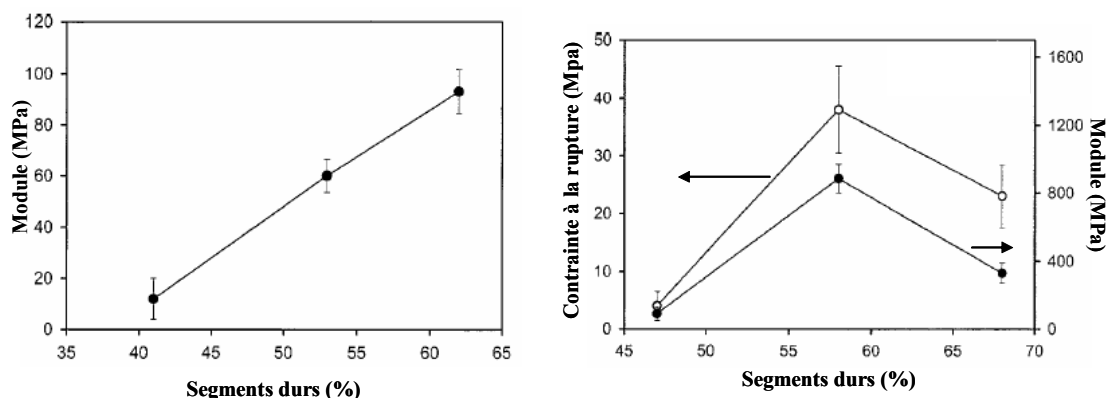


Figure I-25 : Evolution du module du prépolymère (à gauche) et évolution de la contrainte à la rupture et du module du polyuréthane correspondant (à droite) en fonction du pourcentage de segments durs (Cho, 2003).

D'autre part, lorsque le polyol utilisé est semi-cristallin, sa capacité à s'organiser à basse température favorise la séparation de phase et a pour effet d'augmenter le module et la résistance à la traction dans ce domaine (Kim, 1996).

Lorsque la température augmente, les propriétés des polymères évoluent. Il a été montré précédemment que la température de transition vitreuse était affectée par le degré de séparation de phase. Ceci est également confirmé par les analyses thermo-mécaniques. Dans les domaines de température plus élevée, un faible pourcentage de segments rigides entraîne une diminution du plateau caoutchoutique. En raison de la faible proportion de segments durs, ce qui les rend incapables de s'organiser et qui empêche toute réticulation physique, le matériau présente une trop faible quantité de nœuds de réticulation ce qui entraîne une diminution de la cohésion du matériau et, dans le même temps, de la longueur du plateau. Le matériau est alors plus flexible (Figure I-26).

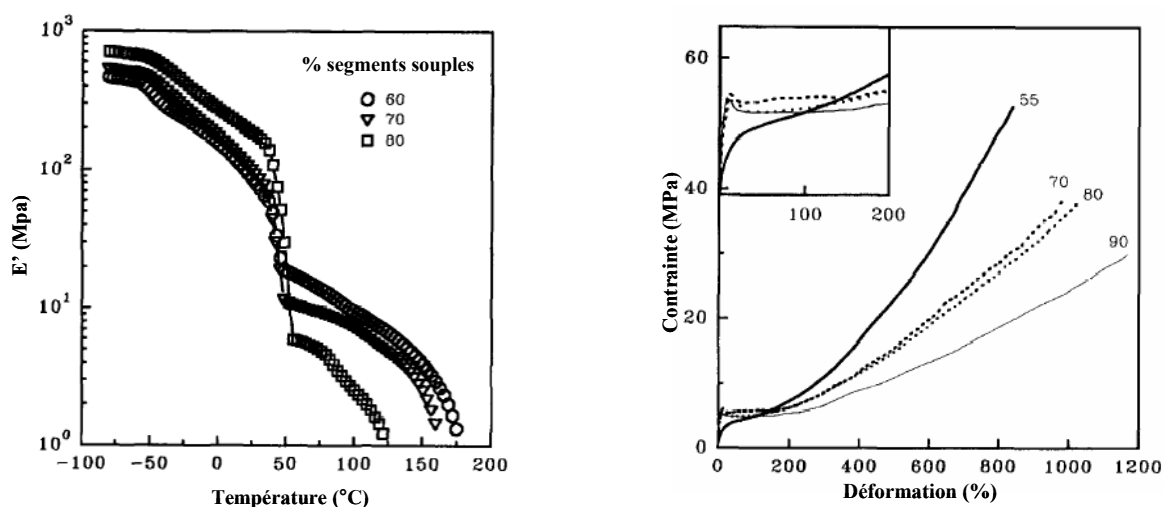


Figure I-26: Effets du pourcentage de segments souples sur les propriétés mécaniques d'un polyuréthane à base de MDI, butane-1,4-diol et de polycaprolactone de masse molaire 4000g/mol (Adapté de Kim, 1996).

## IV.2.2.2 Les polyuréthanes greffés

Seuls les travaux de Radhakrishnan (*Radhakrishnan, 1997*) traitent des propriétés mécaniques de polyuréthanes contenant des macrodiols greffés (Schéma I-3). Cependant, il s'agit de polyuréthanes thermostrostructuraux, réticulés. Le système est composé de trois polyols : deux diols (un linéaire et un greffé) et d'un triol. La proportion des deux diols est variable. Deux régimes de  $T_g$  ont été observés. Lorsque la quantité de macrodiol greffé augmente, dans un premier temps,  $T_g$  diminue. Cette diminution est attribuée à la présence des greffons qui augmente « l'espace » entre les chaînes et les empêchent de s'associer les unes avec les autres. Dans un second temps,  $T_g$  augmente, ce qui est attribué à l'augmentation de la densité de fonctions uréthane et, par voie de conséquence, à celle des interactions qui réduit la mobilité des chaînes. D'autre part, une augmentation de la proportion de macrodiol greffé entraîne une croissance de la résistance à l'élongation et une diminution de la contrainte à la rupture.

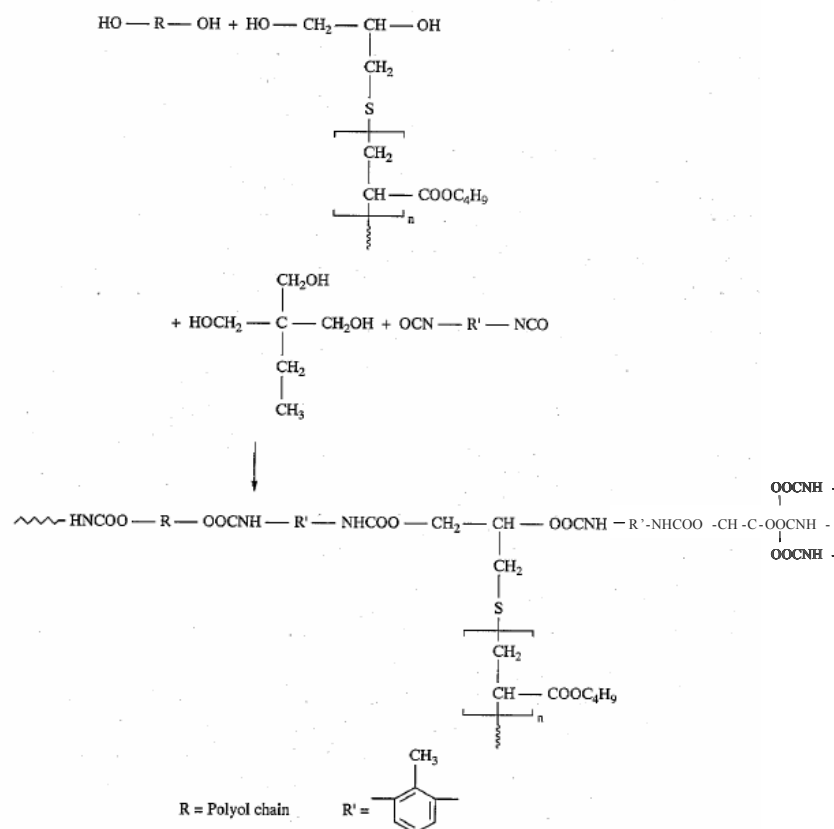


Schéma I-3 : Structure des polyuréthanes greffés et réticulés (*Adapté de Radhakrishnan, 1997*).

Ce qui différencie les polyuréthanes greffés des polyuréthanes linéaires, c'est le fait que le macrodiol long est en position extra-caténaire. Il est lié à la chaîne principale par seulement une de ses extrémités. Les greffons sont, dans ce cas, probablement plus mobiles.

Selon leur longueur, ils doivent pouvoir s'enchevêtrer et éventuellement cristalliser plus aisément, s'ils sont semi-cristallins, car ils ont plus de degré de liberté qu'en étant lié par leurs deux extrémités. D'autre part, sur le squelette principal, les fonctions uréthane sont plus proches les unes des autres, n'étant alors plus séparées par les diols longs. Dans un tel système, les différentes interactions sont alors totalement modifiées et les blocs ne peuvent plus s'organiser comme dans les systèmes classiques. La microséparation de phase est fortement modifiée.

Les polyuréthanes thermoplastiques ont la capacité de s'organiser comme les copolymères à blocs, même si les paramètres moléculaires gouvernant l'organisation des chaînes sont différents. Leur organisation est très complexe et dépend à la fois de la nature des précurseurs, de leurs quantités, de leurs affinités. Compte tenu de la grande diversité des composants qui permettent de synthétiser les polyuréthanes, il est difficile de prédire les relations qui lient organisation et comportement macroscopique. C'est pourtant de leur structuration qu'ils tiennent toutes leurs propriétés.

#### ***IV.2.3 Influence de la morphologie sur les propriétés mécaniques***

Les différentes morphologies dans lesquelles peuvent s'organiser les matériaux modifient leur comportement rhéologique. Des travaux sur des copolymères diblocs ont permis d'établir l'évolution du module de conservation en fonction de la fréquence de sollicitation pour des microstructures ordonnées et désordonnées (Kossuth, 1998). Si aux fréquences élevées, les diblocs présentent un plateau visco-élastique  $G_n^0$  comme dans le cas des homopolymères, l'évolution du module aux basses fréquences varie selon la structure dans laquelle se trouvent les copolymères (Figure I-27). Les différents comportements observés selon les phases sont les suivants :

- la phase désordonnée se comporte comme un liquide,
- la structure cubique donne lieu à un second plateau élastique  $G_n^0$  secondaire de module inférieur à  $G_n^0$ ,
- la phase hexagonale présente un comportement intermédiaire.

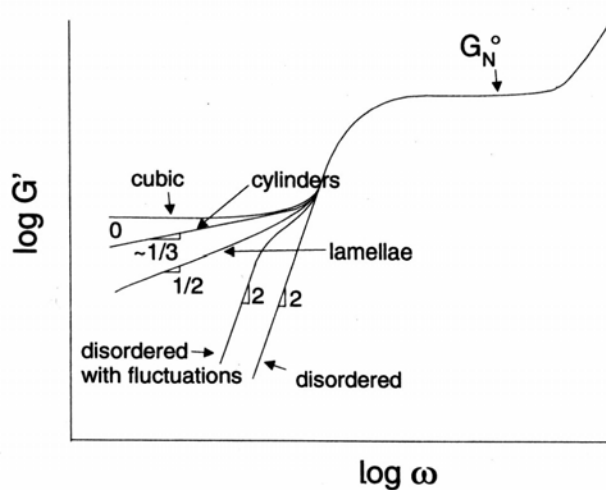


Figure I-27 : Représentation schématique de la relation entre le comportement du module de conservation  $G'(\omega)$  aux basses fréquences et les microstructures de copolymères à blocs (Kossuth, 1998).

Il faut noter que les travaux de Kossuth, concernant la relation entre la morphologie de copolymères à blocs et les propriétés rhéologiques, sont théoriques. A ce jour, personne n'a encore pu prouver ces comportements expérimentalement, même si des observations semblent les confirmer.

Les différents comportements rhéologiques peuvent s'expliquer par les symétries ou les asymétries des différentes structures. Ces différences ne sont pas sans conséquence sur les propriétés adhésives puisqu'un même matériau, sollicité à la même fréquence, pourra s'écouler s'il est désordonné ou bien, au contraire, s'il est dans une structure cubique, pourra développer suffisamment de cohésion pour résister à un effort d'arrachement. La structuration est donc un paramètre pertinent des propriétés d'adhésion. Les travaux de Poivet (Poivet, 2003) ont montré que les structures désordonnées ou cubiques présentaient des allures de courbes de tack avec un plateau ce qui n'est pas le cas de la structure hexagonale étudiée, mettant en évidence les différents mécanismes de ruptures mis en jeu lors du test de tack. Les meilleures caractéristiques de tack sont obtenues pour la structure cubique.

### IV.3 Les Adhésifs Sensibles à la Pression

#### IV.3.1 Présentation générale

Un Adhésif Sensible à la Pression (PSA pour Pressure Sensitive Adhesive) est défini comme un matériau capable d'adhérer instantanément à une surface par création d'interactions à l'interface sous l'effet d'une faible pression de contact, sans laisser de résidu après son retrait. Ainsi, le tack est la propriété qui caractérise la capacité d'un adhésif à établir instantanément des interactions avec une surface sous l'effet d'une faible pression. Ces adhésifs sont capables de mouiller la surface, créer des interactions, c'est-à-dire avoir un comportement « liquide » et, dans le même temps, ils doivent être suffisamment cohésifs pour

résister aux sollicitations lors du retrait, c'est-à-dire avoir un comportement « solide ». Le comportement liquide apporte de l'adhésion au matériau, quand le caractère solide lui donne de la cohésion. Cette dualité de comportement liquide/solide est à la base de leurs propriétés d'adhésion instantanée. Compte tenu du comportement visco-élastique des copolymères (comportement de liquide visqueux aux temps longs et comportement élastique aux temps courts), ce sont des candidats bien adaptés pour ces applications.

Il existe plusieurs types d'adhésifs PSA que l'on peut regrouper en trois grandes familles :

- les PSA temporaires et repositionnables (adhésif de type post-it<sup>®</sup>,...),
- les PSA semi-permanents (étiquettes, pansements, ..),
- les PSA permanents ou quasi-structuraux (adhésifs thermofusibles PSA, ruban adhésif,...).

Compte tenu de la nécessité d'afficher un comportement dual liquide/solide, il est nécessaire de formuler les polymères à l'échelle industrielle. Très souvent, il s'agit d'une base polymère qui assure la cohésion du système à laquelle sont ajoutés divers additifs dont essentiellement des résines tackifiantes (pour améliorer le collant) et des plastifiants (pour modifier la tenue mécanique) (*Galán, 1996*).

Les principaux polymères utilisés comme PSA sont :

- les polyacrylates, qu'il n'est pas toujours nécessaire de formuler,
- les polysiloxanes réticulés,
- les polydiènes (caoutchouc naturel (NR), les copolymères statistiques de styrène-butadiène (SBR) pour lesquels l'utilisation d'une résine tackifiante est nécessaire),
- les copolymères à blocs de type Styrène-Isoprène-Styrène (SIS),
- d'autres bases polymères (polyisobutène (PIB), poly(acétate de vinyle) (PACV), poly(éthylène-acétate de vinyle) (EVA),...).

Les polyacrylates font l'objet de nombreuses études, de part la grande variété des unités monomères disponibles et des propriétés qui en découlent. Ils peuvent associer des fonctions apportant du « collant » et des fonctions apportant de la cohésion, par exemple :

- des unités avec de longues chaînes carbonées pour apporter du « collant » (acrylate de *n*-butyle, acrylate de 2-éthylhexyle),
- des unités qui apportent de la cohésion au système (méthacrylate de méthyle),
- des unités fonctionnelles qui établissent des interactions physiques et/ou chimiques intra- et interchaînes (acide acrylique, méthacrylate de glycidyle).

### ***IV.3.2 Caractérisation des propriétés d'adhésion instantanée***

Les tests de tack doivent permettre de quantifier la capacité d'un adhésif PSA à former des liaisons instantanément avec un substrat. Il n'existe pas de test répondant précisément à cette définition. En général, ce qui est mesuré, c'est la force nécessaire pour rompre les interactions créées. Pour mesurer les performances d'un adhésif PSA, trois voies sont utilisées :

- le pelage, qui permet de tester les propriétés d'adhésion aux temps longs,
- la résistance au cisaillement, qui permet de caractériser la cohésion du joint adhésif,
- le tack, ou collant instantané, qui permet de mesurer le pouvoir adhésif aux temps courts.

Les trois tests sont complémentaires. Ils permettent d'évaluer l'adhésion, la cohésion et le collant instantané mais le test de tack, à lui seul, permet d'obtenir des données intrinsèques des adhésifs PSA, impliquant les trois propriétés précédemment citées. Les tests de pelage, de résistance au cisaillement et de tack sont présentés en *Annexe N°3*.

### ***IV.3.3 Les tests de probe-tack***

Les méthodes dites de « probe-tack » ont été développées dans le but de tester de manière reproductible les propriétés de tack et d'accéder aux caractéristiques intrinsèques de l'adhésif (*Creton, 2002*). Le principe du test de « probe-tack » consiste à mettre en contact la surface, plane ou sphérique, d'un poinçon avec un film plan d'adhésif et de suivre l'évolution de la force au cours du test. Il se décompose en trois parties. La première étape est une étape de compression : le poinçon est approché du film adhésif jusqu'à ce que la force exercée atteigne la force de contact ( $F_c$ ) imposée. Ensuite, la sonde est maintenue à la force  $F_c$  pendant un temps de contact ( $t_c$ ) préalablement défini. C'est l'étape de maintien. La dernière étape est l'étape de traction, où le poinçon est retiré avec une vitesse de séparation notée  $v_{\text{sep}}$  (Figure I-28).

Le test permet de faire varier de nombreux paramètres expérimentaux (température, force et temps de contact, vitesse de séparation, nature, rugosité et géométrie du poinçon). La géométrie du poinçon, plane ou sphérique, implique une distribution différente des contraintes dans le film. La géométrie plane donne une distribution des contraintes plus homogène et moins complexe. La géométrie sphérique permet d'éliminer les défauts de contact entre le poinçon et le film adhésif.

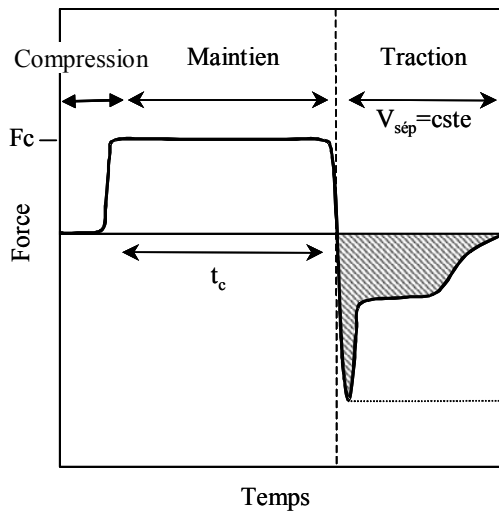


Figure I-28: Courbe de tack obtenue avec un test de probe-tack.

#### IV.3.3.1 Le poinçon plat

Le poinçon plat permet d'exercer une distribution uniforme des forces sur tout le film adhésif. La déformation de ce dernier est homogène et facilite la compréhension des mécanismes complexes mis en jeu. Cependant, le parallélisme entre la sonde et le film doit être parfait, ce qui est difficile à réaliser expérimentalement. L'aire de contact entre la sonde et le poinçon peut en être affectée. Le premier test, « Polyken Probe-tack » a été mis au point par Hammond (Hammond, 1964). Diverses améliorations ont ensuite été apportées à ce modèle (enceinte thermorégulée, déplacement contrôlé, ...) (Zösel, 1985). Devant la difficulté à régler le parallélisme du système, la mesure de l'aire réelle en contact a fait son apparition à l'aide de systèmes optiques. Deux types de montage ont été mis au point. Le premier consiste à filmer, à travers un substrat en verre, l'interface adhésif/substrat et de corréliser les images avec la courbe de force (Lakrouf, 1999). Cela a permis d'observer des micromécanismes de séparation. Le second type de montage est basé sur la réflexion d'un faisceau lumineux à travers un prisme utilisé comme poinçon (Tordjeman, 2000). Le pégosimètre à prisme ou Mechano-Optical Tack Tester (MOTT) permet de connaître l'aire réelle de contact et de la relier à la force de tack.

Enfin, un test dit de « nanopégosité » (Portigliatti, 2000) a également été développé. Il s'agit d'utiliser une pointe AFM comme indenteur et de faire une mesure à l'échelle nanoscopique du tack de films de latex coalescés.

#### IV.3.3.2 Le poinçon sphérique

Le test à poinçon sphérique a été développé par Johnson, Kendall et Roberts et il est appelé test JKR du nom de ses inventeurs (Johnson, 1971). Cette géométrie permet d'éliminer les problèmes dû au parallélisme du montage et d'étudier quantitativement les interactions interfaciales du matériau. Le décollement a généralement lieu par propagation de fissure,

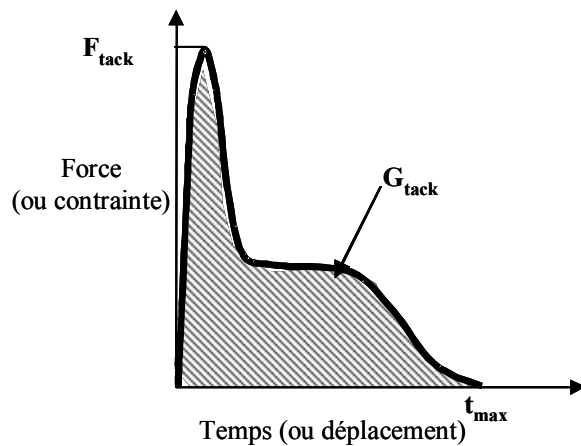


auquel on associe le paramètre interfacial  $G$ , taux d'énergie restituée (Crosby, 1999). La rupture interfaciale a lieu pour  $G > G_c$ , où  $G_c$  est l'énergie critique au-delà de laquelle une fissure amorcée peut se propager. Les tests de JKR sont complémentaires aux tests de « probe-tack » à poinçon plat. Les premiers informent sur l'interface de l'adhésif et les seconds sur la contribution volumique de l'adhésif aux fortes déformations.

#### IV.3.4 La courbe de tack

##### IV.3.4.1 Les paramètres accessibles

La courbe de tack représente l'évolution de la force de tack pendant l'étape de traction. Elle peut être définie par les coordonnées brutes, la force en fonction du temps, ou en utilisant des paramètres normalisés. La contrainte est définie comme la valeur de la force divisée par la surface réelle de contact, ou à défaut, par l'aire totale de la surface du poinçon ( $S$ ), et le déplacement ( $l$ ) comme le produit du temps par la vitesse de séparation (Figure I-29). La force de tack ( $F_{tack}$ ) est définie comme le maximum de la courbe de force. Lorsque la séparation est complète, à  $t_{max}$ , la force mesurée est nulle et l'allongement, correspondant à  $l_{max}$ , est maximal. L'intégrale de l'aire sous la courbe de contrainte en fonction de l'allongement représente l'énergie de tack,  $G_{tack}$ , l'énergie nécessaire à la séparation du système poinçon/film adhésif. Cette courbe permet de quantifier les propriétés de tack à travers les valeurs de  $F_{tack}$ , et de  $G_{tack}$ .



En supposant  $t=0$  au début de la phase de séparation, on a

$$G_{tack} (J / m^2) = \frac{v_{sép}}{S_{réel}} \int_0^{t_{max}} F(t) \cdot dt = \int_0^{l_{max}} \sigma(l) \cdot dl \quad \text{et}$$

$$\sigma (Pa) = \frac{F(N)}{S(m^2)}$$

$$l_{max}(mm) = v_{sép}(mm/s) * t_{max}(s)$$

Figure I-29: Courbe de tack. Détermination de  $F_{tack}$  et  $G_{tack}$ .

Un autre paramètre important pour les propriétés d'adhésion instantanée est le mode de rupture mais il n'est pas possible de l'extraire de la courbe. Si la rupture a lieu dans la masse de l'adhésif, on parle de rupture cohésive, et si la rupture a lieu à l'interface poinçon/adhésif ou adhésif/substrat, on parle de rupture adhésive. La détermination du mode de rupture se fait visuellement.

#### IV.3.4.2 Allures de courbe et mécanismes associés

La courbe de tack décrit d'abord un pic où la force passe par un maximum, puis, très souvent, elle décrit un plateau et, enfin, la force chute brutalement pour devenir nulle. Chaque partie de cette courbe correspond à des phénomènes précis qui ont lieu dans le film adhésif lors du décollement (*Lakrout, 1999*). Les différentes phases observées lors du décollement sont (Figure I-30) :

- (a) la force (ou la contrainte) augmente linéairement avec le déplacement du poinçon. Cela correspond à une déformation homogène du film adhésif.
- (b) La force varie moins rapidement et de manière non linéaire. Cette zone est associée à la nucléation des cavités à l'interface adhésif/poinçon (ou très proche de celle-ci), qui sont assimilables à des amorces de fissures interfaciales. L'origine de ce phénomène de cavitation serait due au fait que des bulles microscopiques sont piégées à l'interface lors de la mise en contact du poinçon avec l'adhésif (*Gay, 1999*). La distribution aléatoire des cavités sur toute l'interface confirme que la mise en contact s'effectue de manière uniforme. D'autre part, la taille des cavités augmente sous l'effet de la pression hydrostatique exercée dans l'adhésif pendant la phase de décollement.
- (c) La force atteint un maximum ( $F_{\text{tack}}$ ). Cette étape correspond à la fin de la nucléation des cavités et au début de leur croissance latérale (plan orthogonal au plan de traction).
- (d) La force diminue. Les cavités continuent de croître latéralement jusqu'à atteindre une certaine taille. Cette chute de la force est associée à la propagation interfaciale des fissures, qui se propagent plus ou moins facilement selon les propriétés rhéologiques de l'adhésif. L'allure de la courbe de tack dépend alors des propriétés de l'adhésif et des conditions du test, impliquant deux modes de rupture.
- (e) Les cavités peuvent croître jusqu'à leur coalescence. La rupture est alors interfaciale et la force décroît jusqu'à devenir nulle. Le comportement de l'adhésif est de type élastique.

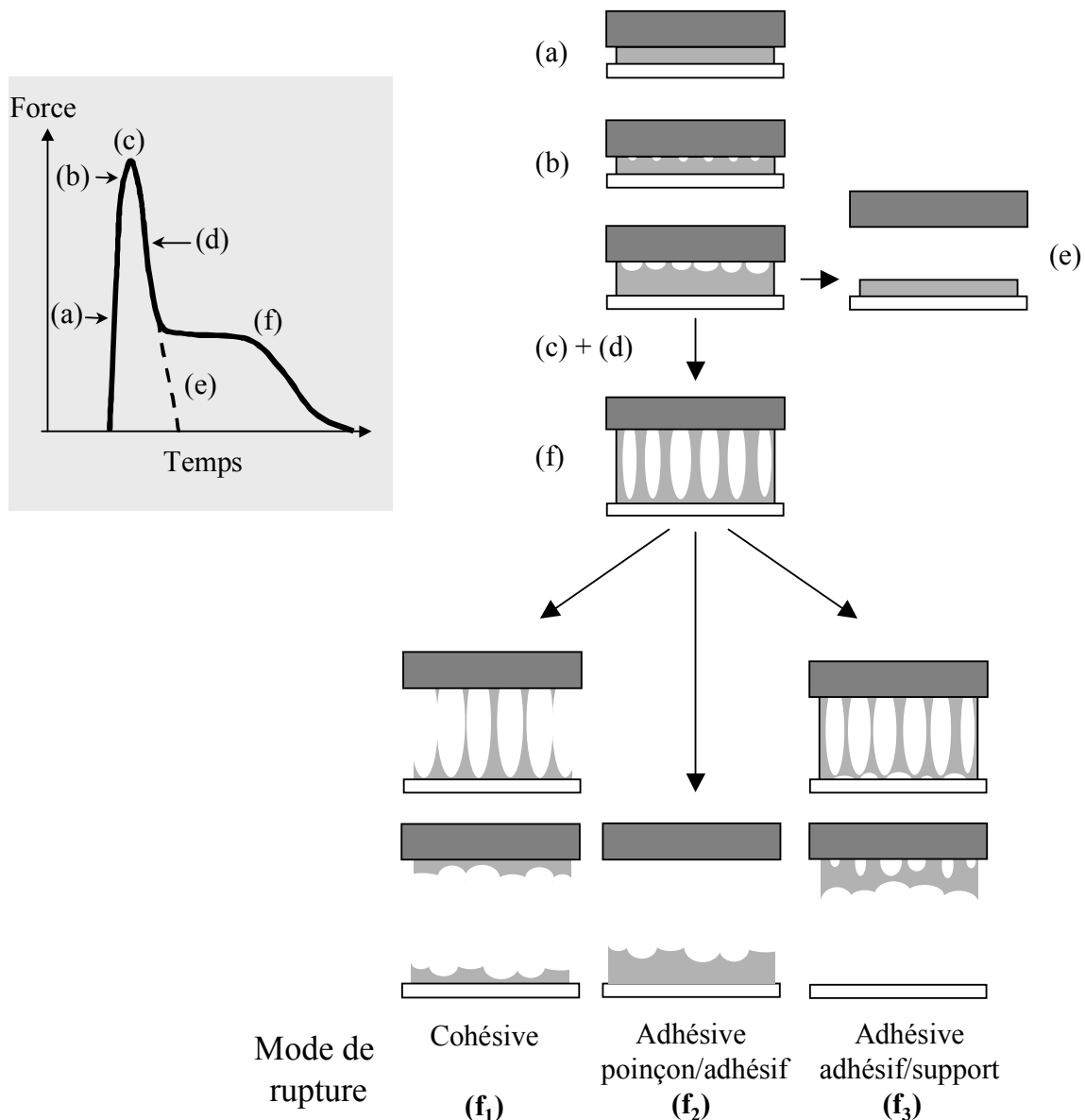


Figure I-30: Comportement des adhésifs PSA lors de la phase de séparation.

- (f) La taille des cavités croît dans le sens de la traction. Les parois des bulles s'étirent et un phénomène de fibrillation apparaît. Il est associé à la présence du plateau. Sous l'effet de la dépression des cavités, l'air pénètre entre les parois qui finissent par rompre en formant des murs isolés. La force chute alors jusqu'à la rupture du lien : soit par rupture cohésive (f<sub>1</sub>), soit en donnant lieu à une rupture adhésive (f<sub>2</sub>). Il peut également y avoir un décollement de l'adhésif de son support (f<sub>3</sub>) par nucléation des cavités localisées au pied des fibrilles où les contraintes sont particulièrement élevées.

La taille des fibrilles peut atteindre plusieurs millimètres alors que le film adhésif ne dépasse pas quelques dizaines de micromètres. La présence du plateau peut contribuer pour beaucoup dans la valeur de l'énergie de tack. Les travaux de Lakrouit ont porté sur une famille

d'adhésifs acryliques. Une étude similaire a été menée sur des mélanges de copolymères diblocs et triblocs de type SI, SIS mettant en évidence les différents mécanismes de séparation mis en jeu en fonction des conditions de test et des mélanges (Brown, 2002).

#### ***IV.3.5 Les différentes approches pour déterminer l'énergie de tack***

La compréhension du phénomène de tack nécessite la connaissance des interactions mises en jeu lors de la phase de contact et de la restitution d'énergie lors de la phase de séparation. Deux approches complémentaires existent : une approche thermodynamique et une approche rhéologique.

##### *IV.3.5.1 Approche thermodynamique*

L'approche thermodynamique permet d'évaluer le travail (réversible) des forces d'adhésion lors de la mise en contact du poinçon et du film adhésif. Dans les conditions d'équilibre, le travail thermodynamique d'adhésion ( $W_{adh}$ ) entre un adhésif, se comportant comme un liquide de tension superficielle  $\gamma_a$ , et la surface du poinçon est donné par (Young, 1805 ; Dupré 1869) :

$$W_{adh} = \gamma_a(1 + \cos\theta)$$

avec  $\theta$  : angle de contact d'une gouttelette d'adhésif mise en contact avec le poinçon.

Selon la même approche, l'énergie de cohésion d'un liquide ( $W_{coh}$ ) est donnée par :

$$W_{coh} = 2\gamma_a$$

Lorsque  $W_{adh}$  est proche de  $W_{coh}$ , l'adhésif mouille bien le poinçon. Le travail thermodynamique d'adhésion permet de constituer un classement des adhésifs mais il ne permet en aucun cas de quantifier le tack. Les valeurs expérimentales mesurées ( $G_{tack}$ ) sont très supérieures aux valeurs  $W_{adh}$  prédites par cette approche. En effet, l'énergie de tack mesurée tient compte, non seulement des forces interfaciales, mais également du comportement en masse de l'adhésif et des pertes d'énergie visco-élastiques qu'il subit. La contribution volumique semble majoritaire. Des travaux réalisés à partir de test de pelage (Kaelble, 1969) ont non seulement mis en évidence que les grandeurs théoriques étaient loin des valeurs expérimentales mais également que la nature des ruptures observées étaient différentes de celles prédites.

##### *IV.3.5.2 Approche rhéologique*

Un modèle tendant à tenir compte à la fois de la contribution surfacique et de la contribution volumique a été établi (Gent, 1972) :

$$G=W_{adh}\Phi(a_Tv) \quad (1)$$

$\Phi$  : fonction visco-élastique qui dépend de la vitesse de sollicitation et de la température (à travers le facteur de translation  $a_T$ ) qui représente la dissipation irréversible d'énergie pour des déformations homogènes de l'adhésif

Une nouvelle expression de  $G$  a été donnée en tenant compte des phénomènes d'extraction de chaînes ou d'interactions physiques observées expérimentalement, lors d'une propagation de fissures à faible vitesse (*Shull, 1998*) :

$$G=G_0[1+\Phi(a_Tv)] \quad (2)$$

Avec  $G_0$  qui tend vers  $W_{adh}$  quand la vitesse de propagation de fissure tend vers 0

Les tests JKR (*Crosby, 1999*) donnent la relation :

$$G = G_0 \left[ 1 + \left( \frac{v}{v^*} \right)^n \right] \quad (3)$$

où  $v$  est la vitesse de propagation de la fissure et,  $n$  et  $v^*$ , sont des paramètres ajustables en fonction du polymère et du test.

Cette relation est valable dans le cas de déformations assez faibles et homogènes. Dans le cas de grandes déformations, l'équation (2) est toujours valable mais les expressions de  $G_0$  et  $\Phi$  ne dépendent plus de manière simple du matériau.

### ***IV.3.6 Les paramètres qui influencent le tack***

#### ***IV.3.6.1 Propriétés visco-élastiques des matériaux***

A partir d'observations expérimentales, *Dahlquist (Dahlquist, 1966)* a montré qu'il existe une valeur du module élastique au-delà de laquelle les propriétés de tack sont moins bonnes. Cette limite, appelée « Critère de Dahlquist », correspond à une valeur du module élastique  $E$  inférieur à  $10^6$ Pa (ou  $G' = E'/3$ , inférieur à  $3 \cdot 10^5$ Pa).

Les travaux de *Chang (Chang, 1991)* ont permis d'affiner les contributions de  $G'$  et  $G''$  sur les propriétés de tack et cela à partir des valeurs de  $G'$  et  $G''$  déterminées à deux fréquences caractéristiques  $\omega_1$  liée à la sollicitation lors du décollement (généralement aux fréquences élevées) et  $\omega_2$  correspondant à la sollicitation lors de la mise en contact (généralement dans les basses fréquences). Les valeurs de  $G'$  et  $G''$  varient entre  $10^3$  et  $10^6$ Pa avec une zone optimale entre  $10^4$  et  $10^5$ Pa, en accord avec le critère de Dahlquist (Figure I-31).

La fenêtre visco-élastique permet de qualifier rapidement les adhésifs mais en aucun cas, elle ne peut remplacer une courbe rhéologique complète. D'autre part, les courbes rhéologiques n'ont de sens que pour les faibles déformations alors que les adhésifs sont très

souvent sollicités aux grandes déformations. Ainsi les analyses rhéologiques et les tests de « probe-tack » des adhésifs PSA sont des analyses complémentaires.

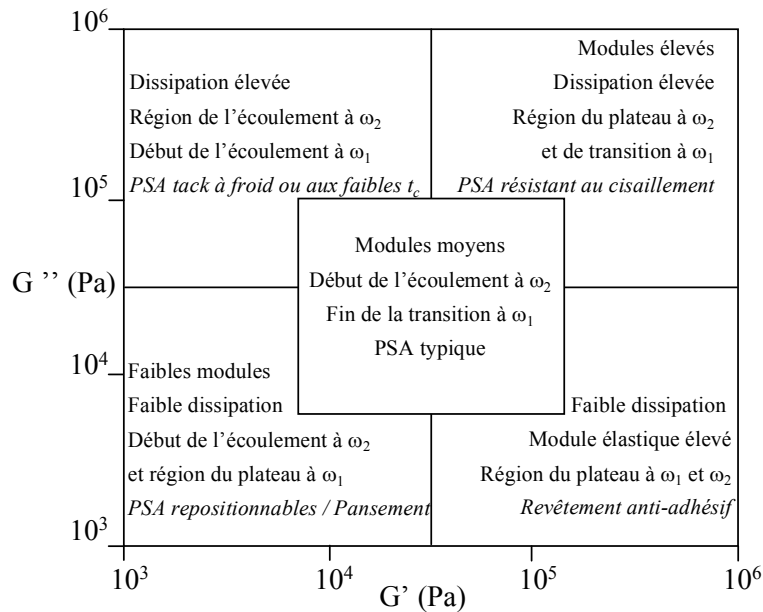


Figure I-31 : Concept de la fenêtre visco-élastique.

#### IV.3.6.2 Les paramètres expérimentaux qui gouvernent le tack

##### a) La température

Une température optimale de tack,  $T_m$ , a été définie pour laquelle le compromis entre la cohésion de l'adhésif et sa capacité à créer des liaisons est le meilleur (Figure I-32). Cette température se situe généralement 50 à 70°C au-dessus de  $T_g$ .

Pour  $T < T_m$ , compte tenu de la rigidité du polymère, l'aire de contact est limitée. Lorsque la température augmente, l'aire de contact augmente mais le matériau devient plus flexible.

Pour  $T > T_m$ , le matériau a perdu une partie de sa cohésion et, lors de la phase de séparation, la rupture devient cohésive. Pour des temps de contact longs, la température du test n'a d'influence que lors de la phase de décollement.

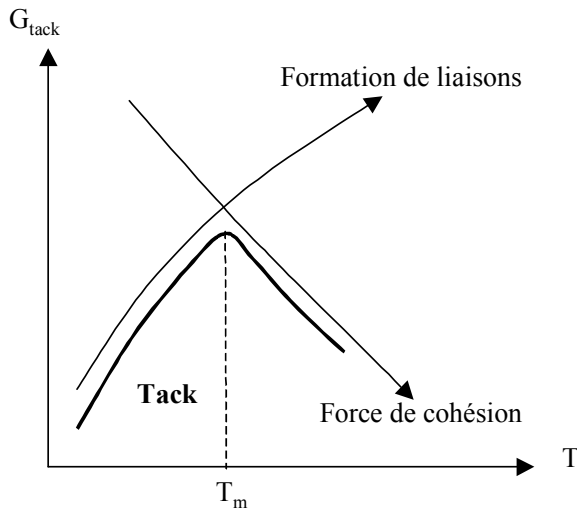


Figure I-32: Représentation schématique de l'influence de la température sur le tack (Adapté de Zösel, 1991).

### b) La vitesse de sollicitation

A cause du caractère visco-élastique des adhésifs PSA, la vitesse de sollicitation modifie les propriétés des PSA au même titre que la température. La vitesse de séparation est reliée à une fréquence caractéristique  $\omega_1$  (telle que  $\omega_1 = v_{\text{sep}}/h_0$ ,  $h_0$  est l'épaisseur du film adhésif) à laquelle  $G'$  et  $G''$  peuvent être évalués. De même qu'il existe une température optimale de tack, il existe une vitesse  $v^*$  de transition d'un régime de séparation avec des fibrilles avec un régime sans fibrille, au-delà de laquelle les propriétés de tack diminuent brutalement (Zösel, 1998).

### c) Temps et pression de contact

Le temps et la pression de contact influencent l'aire de contact entre l'adhésif et le poinçon. L'énergie de tack est proportionnelle au rapport entre l'aire réelle de contact et l'aire de contact maximale atteinte lorsque le contact est parfait. De même, pour des temps et des pressions de contact faibles, la rugosité peut être un facteur qui limite l'aire de contact et diminue la valeur de l'énergie de tack (Zösel, 1997).

#### Temps de contact ( $t_c$ )

On peut distinguer trois cas (Creton, 1996) :

1)  $t_c < \tau_e$  (cas le plus courant lors des tests de tack, à temps court) :  $G'(t)$  varie alors en

$$G_n^0 \left( \frac{\tau_e}{t_c} \right)^{1/2}$$

2)  $\tau_e < t_c < \tau_d$  : dans ce domaine,  $G'$  est constant et égal à  $G_n^0$ , le module sur le plateau visco-élastique,

3)  $t_c > \tau_d$  : le temps de contact est tel que le polymère est un liquide visqueux. Le contact s'établit instantanément.

Pression de contact ( $P_c$ )

Selon les valeurs de  $P_c$ , on distingue deux cas (Creton, 1996) :

- Pour les faibles valeurs de  $P_c$  (cas où la force induite par les interactions interfaciales n'est pas négligeable devant  $P_c$ ), l'énergie de tack varie en  $(E/E^*)^{1/2}$  où  $E^*$  est défini comme le module de l'adhésif pour un contact parfait et une pression de contact nulle.

- Pour les valeurs élevées de  $P_c$ , l'énergie de tack varie comme l'inverse du module élastique  $G'(t_c)$  et si  $t_c < \tau_e$ , elle varie comme  $(t_c)^{1/2}$ .

d) Épaisseur du film adhésif

Une valeur critique  $h^*$  d'épaisseur de film a été déterminée expérimentalement (Satas, 1989), au-delà de laquelle l'énergie de tack devient constante. Un volume adhésif sollicité lors du test est défini à partir de  $h$ , l'épaisseur du film, et la surface de contact. Ainsi,  $h^*$ , qui caractérise un matériau dans des conditions de test définies, permet d'établir un volume d'adhésif nécessaire pour relaxer les contraintes appliquées lors du test.

Cette étude permet de prédire la rupture en fonction du confinement, qui est variable selon le test utilisé. Dans le cas du JKR,  $a/h$  est inférieur à l'unité et, dans le cas du test à poinçon plat, le film est très confiné,  $a/h \gg 1$ . Les modes de rupture prédits sont alors différents (Crosby, 2000).

**IV.3.7 Les paramètres moléculaires et structuraux***IV.3.7.1 Masse molaire moyenne entre enchevêtrements  $\bar{M}_e$* 

La masse molaire moyenne entre enchevêtrements est un paramètre particulièrement pertinent pour l'obtention de bonnes propriétés de tack. Dans le cas des homopolymères, il a été défini que la valeur de  $\bar{M}_e$  était inversement proportionnelle à celle du module au plateau  $G_n^0$ . Elle indique la présence de nœuds de réticulation physique et sa valeur correspond à la taille moyenne de la maille du réseau formé. La différence de taille du réseau d'enchevêtrements a une influence sur le phénomène de fibrillation : une valeur de  $\bar{M}_e$  supérieure à 10000g/mol favorise la fibrillation (Zösel, 1991).

*IV.3.7.2 Masse molaire moyenne et indice de polymolécularité*

La masse molaire moyenne est directement liée au temps de relaxation terminal  $\tau_d$  tel que  $\tau_d \propto \bar{M}^3$ . Une étude a montré que l'énergie de tack passait par un maximum en fonction de la masse molaire d'un homopolymère (Zösel, 1992).



Cette évolution peut s'expliquer de la manière suivante : pour les faibles masses molaires (faible  $\tau_d$ ), le polymère n'est pas enchevêtré et il se comporte comme un liquide peu visqueux. Il s'écoule facilement et l'établissement d'un bon contact est facilité. Cependant il ne résiste qu'aux faibles dissipations visco-élastiques. Lorsque la masse molaire augmente, la viscosité et la cohésion du polymère augmentent. Le compromis entre la viscosité et l'élasticité du matériau doit être atteint pour obtenir les meilleures propriétés de tack. Pour les masses molaires très élevées, les temps de relaxation sont très longs et ne sont plus de l'ordre de grandeurs des temps caractéristiques du test de tack. Le matériau ne s'écoule pas ou peu. On tend vers un comportement élastique.

Les propriétés de tack sont optimales pour  $\overline{M}_w \approx 5 - 10 \overline{M}_e$  et un indice de polymolécularité élevé, qui permet d'atteindre un large spectre des temps de relaxation (Tobing, 2001).

#### *IV.3.7.3 Polarité des motifs constitutifs*

L'introduction d'unités constitutives polaires a deux effets principaux, en volume et en masse, sur l'adhésif.

La cohésion du volume des adhésifs PSA provient des interactions intra- et inter-chaînes, qui permettent de créer un réseau de réticulation physique. Les fibrilles sont plus rigides et se déforment moins. Les temps de relaxation terminaux dépendent de la proportion d'unités polaires (Lakrouf, 2001).

La présence d'unités polaires a également tendance à augmenter l'énergie de surface et à favoriser les interactions entre les substrats polaires et les fonctions polaires déjà présentes en surface de l'adhésif ou pouvant migrer vers l'interface.

#### *IV.3.8 La formulation*

Tous les paramètres décrits précédemment, comme les paramètres qui influencent le tack, peuvent être ajustés par la formulation. Il s'agit de modifier les propriétés adhésives d'une base polymère en lui ajoutant des additifs. Les additifs les plus souvent utilisés sont les résines tackifiantes (Schlademan, 1989). Elles ont trois caractéristiques fondamentales : elles doivent être suffisamment compatibles avec la base polymère, avoir une faible masse molaire (entre 300 et 3000g/mol) et avoir une valeur de  $T_g$  élevée (supérieure à la température de transition vitreuse du polymère). Leur rôle est de modifier le comportement visco-élastique des adhésifs :

- la valeur de  $T_g$  augmente lorsque celle de la base polymère est trop faible pour avoir de bonnes propriétés adhésives à la température d'usage,

- le module élastique diminue pour que l'adhésif puisse établir un bon contact avec le substrat et subir de grandes déformations pour dissiper un maximum d'énergie.

La faible masse molaire des résines tackifiantes et leur grande compatibilité avec le polymère leur permet de diluer le réseau d'enchevêtrements (augmentation de  $\overline{M}_e$ ).

## V CONCLUSION

Ce chapitre nous a permis de présenter les polyuréthanes, leurs voies d'élaboration ainsi que leurs principales caractéristiques. Le rôle de la structure chimique, de l'architecture et de l'organisation des chaînes macromoléculaires sur les propriétés des matériaux a également été mis en évidence. Une propriété a plus particulièrement été traitée, il s'agit de la propriété d'adhésion instantanée, ou de tack, dont sont pourvus les adhésifs sensibles à la pression. La cohésion, l'adhésion et le tack (ou collant instantané) sont les éléments essentiels des adhésifs PSA. Ces trois critères peuvent être évalués par un test de « probe-tack » à poinçon plat.

La capacité à mouiller une surface, à créer des interactions avec celle-ci et la capacité à résister à la déformation sont des éléments essentiels des matériaux adhésifs. Ils mettent en évidence le rôle prépondérant de leurs propriétés visco-élastiques.

L'optimisation des adhésifs afin de répondre à certains critères d'applications peut se faire soit par la formulation à partir d'une base polymère, soit par l'élaboration de matériaux polymères modèles à « tack intrinsèque ». C'est cette seconde voie que nous avons choisie de suivre. La synthèse de polyuréthanes greffés poly(acrylate de *n*-butyle) a pour but de préparer des matériaux à la fois cohésifs, grâce aux troncs polyuréthane polaires et aux liaisons hydrogène qu'ils peuvent former, et adhésifs, avec les chaînes poly(acrylate de *n*-butyle) dont la basse *Tg* apporte du collant. Le choix de la polyaddition est lié au fait que des indices de polymolécularité élevés favorables à une meilleure dissipation d'énergie peuvent être obtenus. L'architecture greffée doit permettre de modifier l'organisation et donc le comportement mécanique des chaînes. Par rapport à une chaîne linéaire où toutes les fonctions uréthane sont réparties le long des chaînes, alternées par des polyols longs, la structure greffée permet une concentration des fonctions uréthane sur le tronc. Cette architecture peut, d'une part, favoriser la séparation de phase par la concentration de fonctions uréthane sur un petit espace, mais, d'autre part, augmenter le volume libre des molécules et diminuer leur tenue mécanique. C'est cette incompatibilité des blocs du squelette et des chaînes pendantes et leur capacité à

s'organiser qui seront un des éléments clés, responsables de leurs propriétés visco-élastiques et, par conséquent, de leurs propriétés de tack.

Les matériaux obtenus seront qualifiés en fonction des critères de tack présentés auparavant en les soumettant aux différentes analyses que la littérature a permis de sélectionner (AED, rhéologie, tack). Les propriétés de tack des PSA synthétisés seront corrélées à leurs diverses structures et constitueront un nouvel apport de données expérimentales pour la compréhension de la propriété de tack.



***DEUXIEME PARTIE***

***ELABORATION DES MATERIAUX POLYURETHANE***



## **DEUXIEME PARTIE**

### **ELABORATION DES MATERIAUX POLYURETHANE**

Comme cela a été montré précédemment, la composition chimique et la structure des polyuréthanes jouent un rôle prépondérant sur leur organisation aux petites échelles et leurs propriétés macroscopiques. Dans ce cadre, nous avons choisi de préparer des polyuréthanes ayant une architecture greffée afin d'étudier leurs caractéristiques et leurs propriétés d'adhésion instantanée. Pour cela, la méthode dite du macromonomère nous a semblé la plus appropriée pour obtenir un greffage régulier et maîtrisé. Elle nécessite également d'utiliser des réactifs de fonctionnalités et de longueurs bien définies. C'est pourquoi, des greffons de poly(acrylate de *n*-butyle) porteurs d'une ou deux fonctions hydroxyle ont été synthétisés par polymérisation radicalaire contrôlée. Ils sont ensuite additionnés à un diisocyanate pour préparer des polyuréthanes par polyaddition. Afin de contrôler la structure des chaînes macromoléculaires, la réaction est effectuée en deux étapes : la préparation du prépolymère et l'extension de chaîne. Ainsi, la seconde partie de ce mémoire est divisée en trois chapitres : le premier relate la préparation de poly(acrylate de *n*-butyle)s fonctionnalisés, le second chapitre est consacré à l'élaboration et la caractérisation des prépolymères polyuréthane greffés. Un dernier chapitre présente l'étape de l'extension de chaîne qui consiste, dans un premier temps, à choisir un extenseur puis à étudier le polyuréthane final. Enfin, la mise au point de l'élaboration de copolymères triblocs est décrite.





## **DEUXIEME PARTIE**

### **CHAPITRE II**

#### ***ELABORATION DE POLY(ACRYLATE DE n-BUTYLE)S***



## CHAPITRE II

### ELABORATION DE POLY(ACRYLATE DE *n*-BUTYLE)S

La polymérisation radicalaire contrôlée est une méthode qui se développe fortement depuis quelques années et qui permet de synthétiser de nombreux polymères fonctionnalisés de longueurs maîtrisées. En particulier, la Polymérisation Radicalaire par Transfert d'Atome, ou *ATRP* (de l'anglais Atom Tansfert Radical Polymerisation), en utilisant des amorceurs de polymérisation fonctionnalisés, offre la possibilité de polymériser de nombreux monomères (*Coessens, 1999*).

Dans le but d'élaborer des poly(acrylate de *n*-butyle)s porteurs d'une ou de deux fonctions hydroxyle à une de leurs extrémités, nous avons choisi cette méthode de polymérisation. Dans un premier temps, il a été nécessaire de synthétiser les amorceurs d'*ATRP*, puis de mettre au point le mode opératoire de la polymérisation, en nous appuyant pour cela, sur les compétences du laboratoire.

Enfin, les fonctions hydroxyle, présentes à une des extrémités des polymères, ont été choisies pour leur capacité à réagir sur des fonctions isocyanate afin de former des polyuréthanes. C'est à cet effet qu'une gamme de poly(acrylate de *n*-butyle)s de longueurs variables ont été préparés dans des quantités importantes à l'échelle du laboratoire.

# I SYNTHÈSE DES AMORCEURS FONCTIONNALISÉS POUR L'ATRP

## I.1 Synthèse de l'amorceur bifonctionnel

La voie de synthèse de poly(acrylate de *n*-butyle) terminé  $\alpha$ ,  $\alpha'$  di-hydroxyle, noté (PABu(OH)<sub>2</sub>), retenue est l'ATRP en utilisant un amorceur porteur de deux fonctions hydroxyle. La synthèse de ce dernier et des polymères correspondants a préalablement été étudiée au laboratoire (Radhakrishnan, 2002 ; Chambon, 2005). Dans un premier temps, l'amorceur bifonctionnel est préparé en deux étapes. Afin que les deux fonctions hydroxyle n'interviennent pas dans la réaction de polymérisation, elles sont protégées et présentes sous forme d'acétal (Etape 1 du Schéma II-1). Cette protection est réalisée en milieu acide avec de l'acide para-toluène sulfonique (p-TSA) et conduit à une molécule de type « Janus » avec, à une de ses extrémités, deux fonctions hydroxyle protégées et une fonction hydroxyle libre à l'autre extrémité.

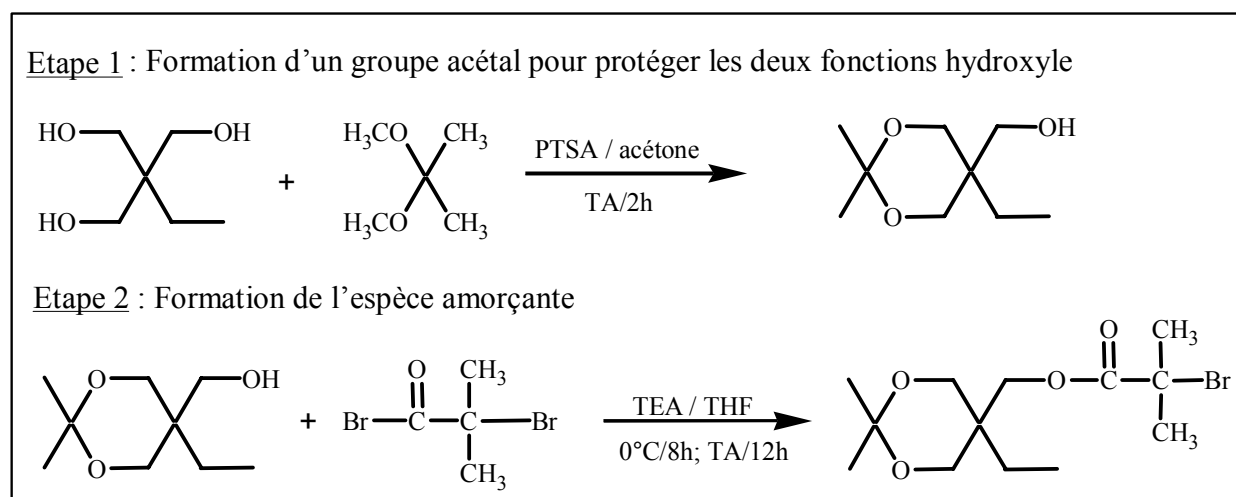


Schéma II-1: Schéma réactionnel de la synthèse de l'amorceur bifonctionnel.

La seconde étape (Etape 2 du Schéma II-1) de la synthèse consiste en une substitution nucléophile sur un bromure d'acide en présence de triéthylamine (TEA) dans le tétrahydrofurane (THF). Afin d'obtenir un produit extrêmement pur, plusieurs purifications sont nécessaires. La présence d'un bromure tertiaire permet d'amorcer la polymérisation. La structure de l'amorceur a été confirmée par RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C dans le CDCl<sub>3</sub> (Brucker 400US) dans des conditions classiques d'analyse, le tétraméthylsilane (TMS) étant utilisé comme référence (Figure II-1). La déprotection des fonctions hydroxyle n'est réalisée qu'à la fin de la polymérisation.

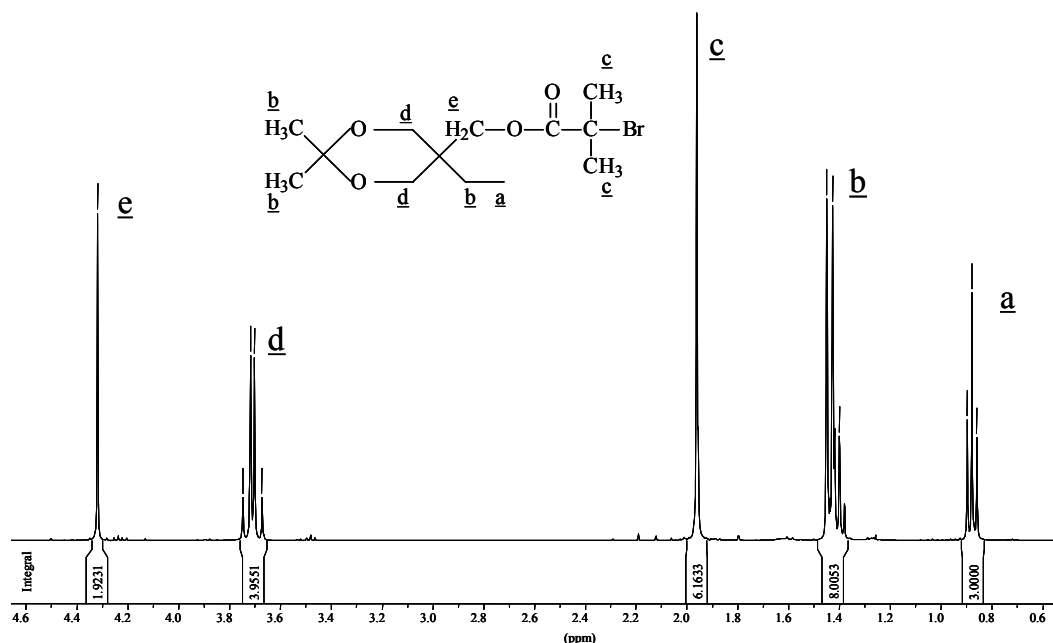


Figure II-1: Spectre RMN du proton de l'amorcer bifonctionnel ( $CDCl_3$ ).

Deux difficultés se sont présentées lors de ces synthèses. La première provient du fait que nous avons choisi de préparer des PABu de faible masse molaire dans des quantités importantes à l'échelle du laboratoire (environ 40g pour chaque synthèse). La seconde difficulté provient du rendement moyen de la synthèse, qui est de l'ordre de 50% pour la première étape et supérieure à 80% dans la seconde (Schéma II-1) après les diverses purifications. Ses deux difficultés ont allongé le temps passé à la synthèse des macromonomères.

## I.2 Synthèse de l'amorcer monofonctionnel

La synthèse de l'amorcer monofonctionnel se fait en une étape (Schéma II- 2). Il s'agit, comme dans le cas précédent, d'une substitution nucléophile sur un bromure d'acide en présence de TEA dans le THF. Cette réaction se fait avec un large excès d'éthylène glycol, nécessitant plusieurs purifications afin de l'éliminer totalement à la fin de la procédure.

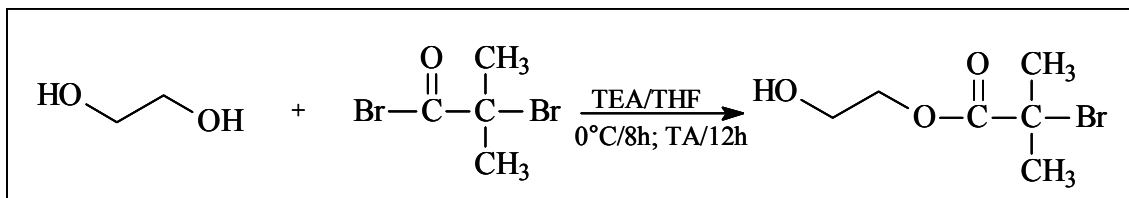


Schéma II- 2: Schéma réactionnel de la synthèse de l'amorcer monofonctionnel.

La structure chimique du produit final a été analysée par  $RMN^1H$  (Figure II-2).

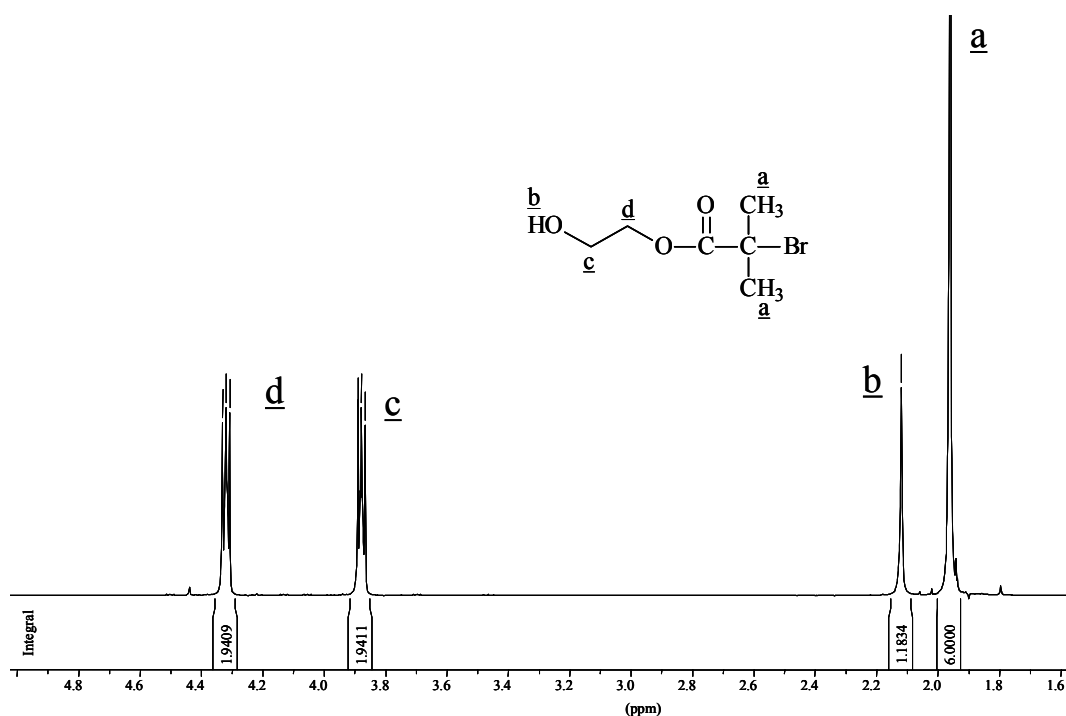


Figure II-2: Spectre RMN du proton de l'amorceur monofonctionnel.

En conservant ce même amorceur, il est possible d'élaborer des poly(acrylate de *n*-butyle)s di-hydroxy téléchéliques par réaction, en fin de polymérisation, de l'alcool allylique avec l'extrémité bromée. Une seconde fonction alcool est ainsi introduite en bout de chaîne.

## II SYNTHÈSE DES POLY(ACRYLATE DE *n*-BUTYLE)S

### II.1 Synthèse de polymères fonctionnalisés

Une des méthodes, aujourd'hui la plus appropriée pour préparer des poly(acrylate d'alkyle)s de masses molaires et de fonctionnalités contrôlées, est la Polymérisation Radicalaire par Transfert d'Atome. Cette voie de synthèse a été proposée par Matyjaszewski (*Matyjaszewski, 1999 et 2001*) et Sawamoto (*Sawamoto, 2001*). Elle permet de polymériser, de manière contrôlée, de nombreux monomères. Il s'agit d'une extension de l'Addition Radicalaire par Transfert d'Atome qui consiste au transfert d'un atome d'une espèce organique halogénée à un complexe à base de métal de transition dans le but de générer des radicaux réactifs. Le mécanisme est basé sur un équilibre réversible entre une espèce active ( $R^\bullet$  ou  $R-Pm^\bullet$ ) et une espèce dormante ( $R-X$  ou  $R-Pm-X$ ) suivant un cycle activation/désactivation catalytique.

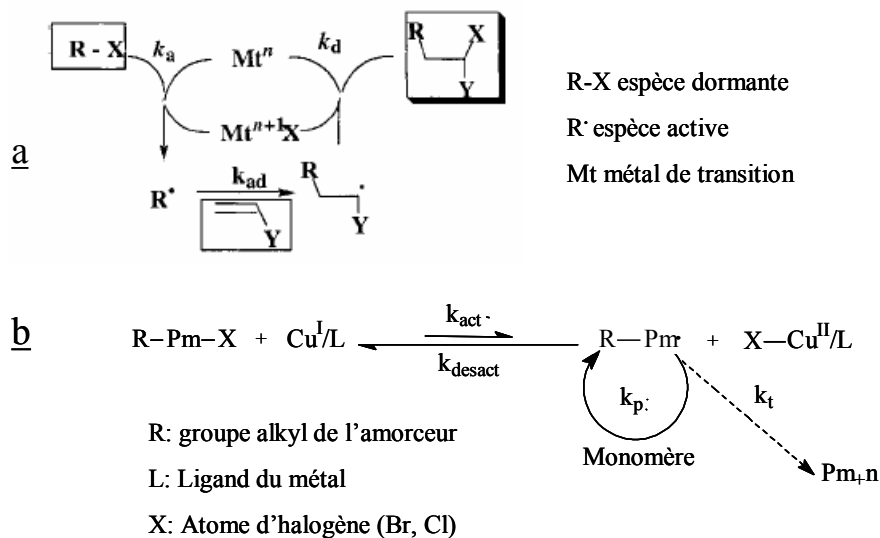


Schéma II- 3: (a) : Addition Radicalaire par Transfert d'Atome (Matyjaszeswski, 1999), (b) : Schéma de principe d'une Polymérisation Radicalaire par Transfert d'Atome (Cas du métal cuivre).

Le système catalytique est composé d'un métal (cuivre, nickel, fer,...) complexé par un ligand de type amine (bipyridine, N,N,N',N'',N''-pentaméthyl-diéthylène-triamine (PMDETA)). Le complexe métallique capte et libère alternativement un atome d'halogène formant un équilibre d'oxydo-réduction entre deux états d'oxydation différents du métal ( $\text{Cu}^{\text{I}}$  et  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ). L'addition du monomère s'effectue sur l'espèce active  $\text{R-Pm}^{\cdot}$ , lors de la capture de l'atome d'halogène par le complexe métallique. Les travaux déjà publiés montrent que l'équilibre est fortement déplacé vers la formation des espèces dormantes ( $\text{R-Pm-X}$ ).

Les principales caractéristiques de l'ATRP sont les suivantes :

- la consommation de l'amorceur et la création de chaînes qui se propagent dès le début de la polymérisation afin de former des polymères dont le degré de polymérisation est déterminé par le rapport entre la concentration en monomère consommé et celle en amorceur introduit initialement,
- un nombre d'unités monomères très faible incorporé à chaque étape d'activation ce qui conduit à l'obtention de chaînes faiblement distribuées,
- une contribution des réactions de transfert et de terminaison non réversible négligeables permettant l'élaboration de polymères avec un degré de fonctionnalisation élevé.

## II.2 Synthèse des poly(acrylate de *n*-butyle)s fonctionnalisés

### II.2.1 A partir de l'amorceur bifonctionnel

Les synthèses, de poly(acrylate de *n*-butyle)s porteurs de fonctions –OH en position  $\alpha$ ,  $\alpha'$  par ATRP avec les amorceurs présentés précédemment, ont été étudiées au laboratoire lors de précédents travaux (Radhakrishnan, 2002 ; Chambon, 2005). Le système catalytique retenu résulte de l'association CuBr/PMDETA et la température de réaction est fixée à 50°C. La déprotection des fonctions hydroxyle en fin de polymérisation se fait en milieu acide. Les deux étapes de la préparation de PABu(OH)<sub>2</sub> sont présentées dans le Schéma II- 4.

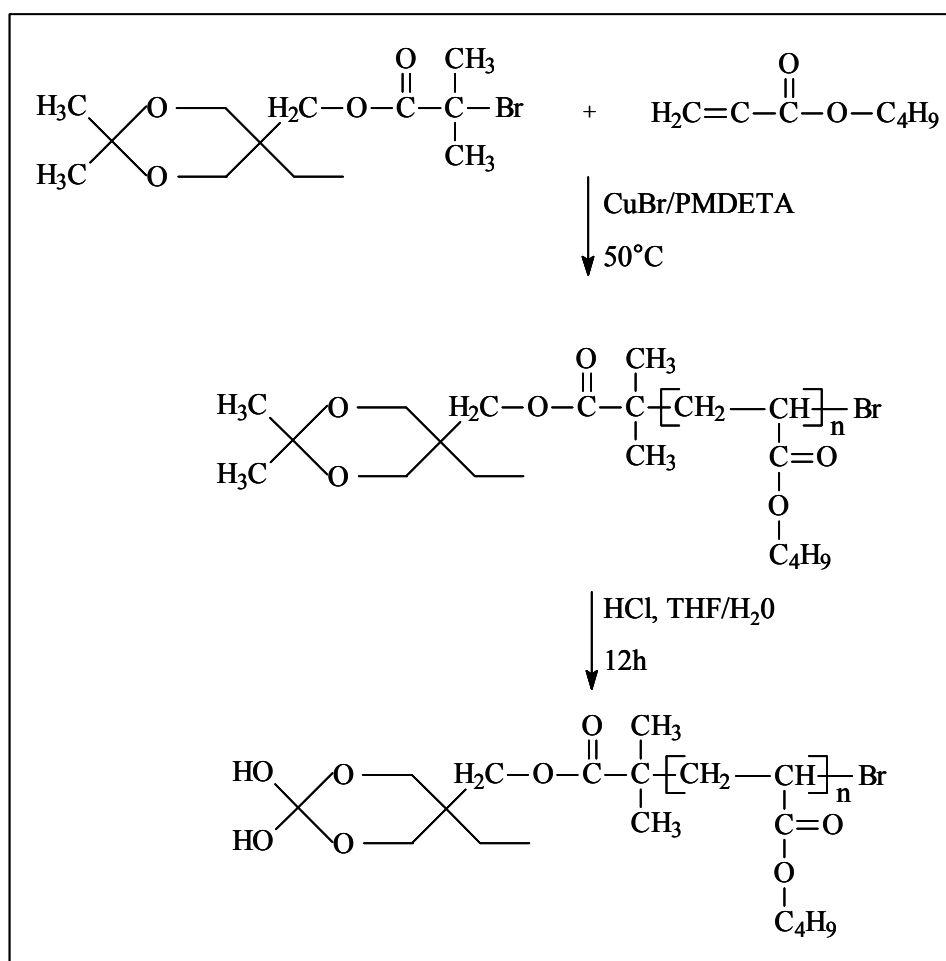


Schéma II- 4 : Schéma réactionnel de la préparation de poly(acrylate de *n*-butyle)s terminés  $\alpha$ ,  $\alpha'$  di-hydroxyle.

La structure chimique est vérifiée par des analyses RMN <sup>1</sup>H avant et après déprotection (Figure II-3). La déprotection des fonctions hydroxyle est observable sur les spectres par un léger décalage du pic  $\delta_f$  de 3,65ppm à 3,60ppm (Figure II-4).



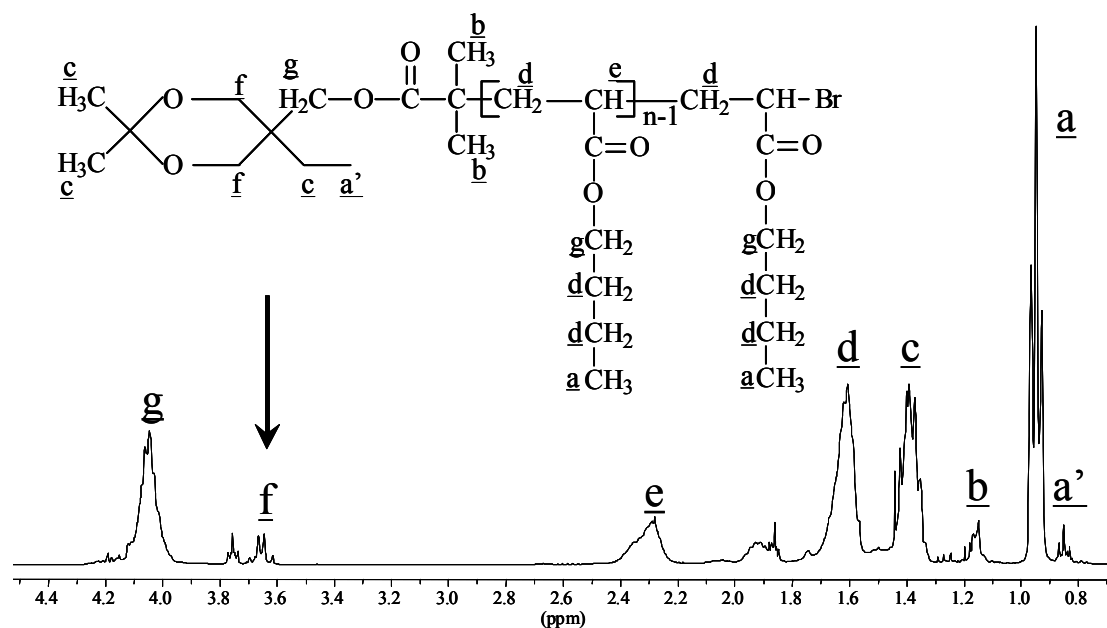


Figure II-3: Spectre RMN du proton d'un poly(acrylate de *n*-butyle) avant la déprotection de l'amorceur.

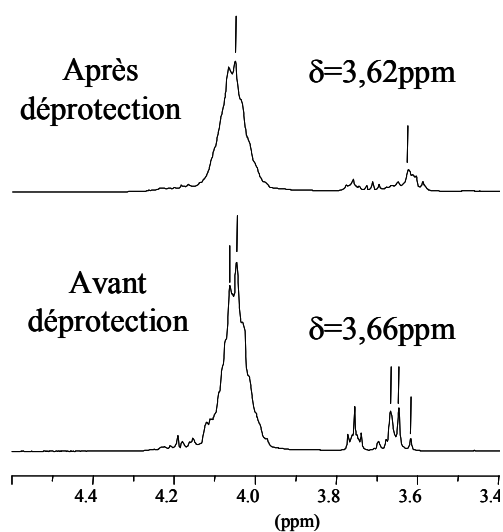


Figure II-4: Spectre RMN du proton montrant le déplacement du pic  $\delta_f$  avant et après la déprotection.

Au cours des précédents travaux, il n'a pas été jugé nécessaire de mener des études mécanistique ou cinétique. Nous avons, malgré ce fait, retenu les mêmes conditions expérimentales mais nous avons choisi des proportions de réactifs conduisant à la préparation de masses molaires plus élevées. La diversité des masses molaires est obtenue en choisissant des temps de réaction différents. Pour préparer une quantité remarquable de polymère de longueur fixée, les polymérisations ont été menées à conversion totale. Du fait qu'aucune synthèse de polyuréthanes greffés poly(acrylate de *n*-butyle) n'ait été réalisée jusqu'à ce jour, il nous semble intéressant de préparer des greffons de longueurs variables afin d'étudier l'effet de leur longueur sur les propriétés des matériaux finaux. Des synthèses de PABu(OH)<sub>2</sub>

ont ainsi été réalisées en ciblant une masse molaire et en s'arrêtant à différents temps de réaction. Une partie des résultats sont présentées dans le Tableau II-1.

La masse molaire « visée » correspond à :

$$\frac{[\text{monomèreABu}]_0}{[\text{amorceur}]_0} \times M_{\text{ABu}} + M_{\text{amorceur}}$$

La masse molaire expérimentale est calculée à partir des spectres de  $RMN^1H$  et l'indice de polymolécularité est déterminé par Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES), dans le THF avec un étalonnage de polystyrène linéaire. Le calcul du degré de polymérisation moyen ( $\overline{DP}_n$ ) à partir du spectre  $RMN^1H$  peut se faire grâce à l'intégration de plusieurs pics : soit le  $\delta_e$  qui correspond à (n-1) protons, soit par l'intermédiaire du pic  $\delta_a$  qui correspond à 3n protons en calibrant les intégrations sur le pic  $\delta_b$ , équivalent à 6 protons. A partir de l'intégration de l'aire sous ces pics, il est possible de calculer le nombre d'unités répétitives moyen du polymère ( $\bar{n}$ ). La masse molaire expérimentale est ensuite calculée de la manière suivante :  $\bar{n} * M_{\text{ABu}} + M_{\text{amorceur}}$ .

Synthèses	$\bar{M}_n$ visée (g/mol)	Temps de réaction (min)	$\bar{M}_n$ expérimentale (g/mol)	$I_p$
S1	5000	30	2600	1.11
S2	5000	150	4800	1.11
S3	5000	195	7750	1.09
S4	10000	45	3300	1.18
S5	10000	90	7400	1.13

Tableau II-1: Récapitulatif des synthèses des poly(acrylate de n-butyle)s à partir de l'amorceur bifonctionnel.

Il apparaît qu'à partir d'un certain temps de réaction, les masses molaires obtenues soient supérieures aux valeurs théoriques. Ces résultats peuvent s'expliquer par un manque d'efficacité de l'amorceur. Si l'amorçage n'est pas quantitatif, le nombre de chaînes créées est plus faible que le nombre théorique, ce qui implique que le nombre d'unités incorporées par chaîne est plus grand. D'autre part, l'absence de réaction de transfert ou de terminaison non réversible maintient une distribution des masses étroite.

Une seconde série d'expérience a consisté à synthétiser un PABu(OH)<sub>2</sub> de masse molaire de l'ordre de 2500g/mol en quantité remarquable (environ 40g par expérience). Afin d'atteindre un rendement massique élevé, les polymérisations ont été menées jusqu'à la

conversion totale des monomères. Dans ce cas, les risques encourus lorsque la conversion est menée à son terme sont les réactions de couplage entre les chaînes porteuses de radicaux. Cela peut se traduire par une masse molaire plus élevée et un indice de polymolécularité bien supérieur aux valeurs classiques obtenues par *ATRP*. Aucun de ces phénomènes n'a été observé lors de ces réactions dont une partie des résultats est présentée dans le Tableau II-2.

Synthèses	$\bar{M}_n$ visée (g/mol)	Temps de réaction (min)	$\bar{M}_n$ expérimentale (g/mol)	$I_p$
S7	2500	55	2150	1,16
S8	2500	60	2800	1,18
S9	2500	70	2500	1,19

Tableau II-2 : Récapitulatif des synthèses de PABu(OH)<sub>2</sub> de masses molaires de l'ordre de 2500g/mol.

Ainsi des poly(acrylate de *n*-butyle)s terminés  $\alpha, \alpha'$  di-hydroxyle ont été synthétisés et caractérisés mettant en évidence la fonctionnalité des bouts de chaînes (Figure II-4).

### II.2.2 A partir de l'amorceur monofonctionnel

Dans le but de préparer des poly(acrylate de *n*-butyle)s porteurs d'une seule fonction hydroxyle, PABu(OH)<sub>1</sub>, des polymérisations par *ATRP* ont été effectuées avec un amorceur monofonctionnel. Le mécanisme et les conditions de la réaction sont identiques à ceux décrits précédemment à la différence que la température est ici fixée à 60°C. Le schéma réactionnel est décrit dans le Schéma II- 5.

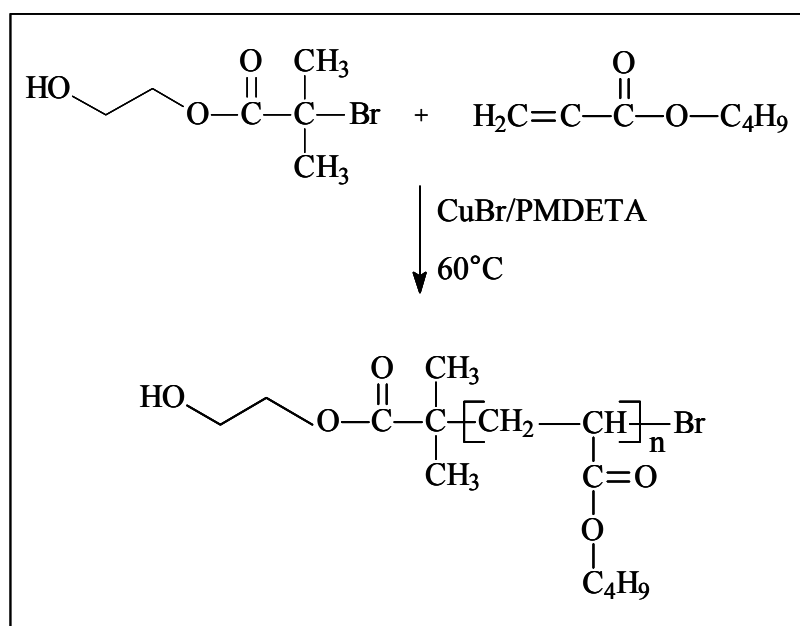


Schéma II- 5 : Schéma réactionnel de la synthèse de PABu monofonctionnalisés.

Les temps de réaction, et donc les taux de conversion d'un même système, ont été choisis pour élaborer des chaînes de longueurs différentes. Les résultats sont présentés dans le Tableau II- 3.

Synthèses	$\bar{M}_n$ visée (g/mol)	Temps de réaction (min)	$\bar{M}_n$ expérimentale (g/mol)	$I_p$
S10	4500	70	3500	1,12
S11	4500	105	4050	1,08
S12	4500	135	6000	1,07

Tableau II- 3 : Récapitulatif des synthèses de PABu monofonctionnalisés.

### III CONCLUSION

Des poly(acrylate de *n*-butyle)s fonctionnalisés ont été synthétisés par *ATRP*. Le but n'a pas été d'étudier les aspects cinétiques mais les connaissances acquises au laboratoire nous ont permis une maîtrise suffisante des processus pour élaborer une gamme variée de masses molaires dans des quantités importantes (1200 à 7500g/mol dans des quantités comprises entre 100mg et 150g). Cette étape était essentielle pour disposer de précurseurs réactifs capables de réagir avec des diisocyanates et de conduire à des copolymères greffés (dans le cas des macromonomères bifonctionnels) ou à des copolymères à blocs (dans le cas des précurseurs monofonctionnels).

## ***DEUXIEME PARTIE***

### **CHAPITRE III**

***ETAPE DE PREPARATION DU PREPOLYMERE  
ELABORATION ET CARACTERISATION DE  
POLYURETHANES GREFFES POLY(ACRYLATE DE n-BUTYLE)***



## **CHAPITRE III**

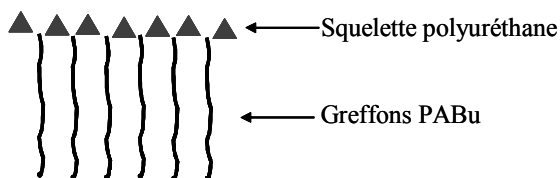
### **ETAPE DE PREPARATION DU PREPOLYMERE ELABORATION ET CARACTERISATION DE POLYURETHANES GREFFES POLY(ACRYLATE DE *n*-BUTYLE)**

Afin de synthétiser des polyuréthanes greffés poly(acrylate de *n*-butyle), il a d'abord été nécessaire d'établir un mode opératoire permettant la réalisation de la polyaddition sans réaction secondaire. Ensuite, un suivi cinétique a été mis en place pour suivre l'avancement de la réaction. Les prépolymères ainsi synthétisés ont été caractérisés par des analyses chromatographiques et spectroscopiques qui ont permis de vérifier leur structure et leur composition et qui confirment leur architecture greffée. Un des objectifs de cette étude est de comprendre le rôle de chacune des deux parties des structures : la chaîne principale PUR et les greffons PABu. Pour cela, des prépolymères avec des chaînes (principale ou pendantes) de longueurs différentes ont été préparés et caractérisés. Enfin, une étude préliminaire de leurs propriétés d'adhésion instantanée a été effectuée dans le but d'établir une relation entre l'évolution de ces propriétés et la construction des chaînes.

# I ELABORATION DES POLYURETHANES GREFFES POLY(ACRYLATE DE *n*-BUTYLE)

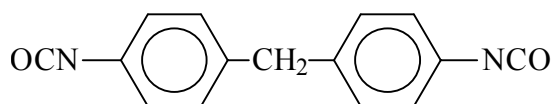
Ce premier paragraphe est consacré à la préparation des prépolymères polyuréthane. La synthèse de polyuréthanes a été décrite dans la partie bibliographique, en particulier, le cas de la réaction de deux molécules de types X-A-X et Y-B-Y, soit un diisocyanate et un diol. De même, la méthode dite du prépolymère y a été décrite. Elle consiste à introduire, dans une première étape, un diisocyanate en excès par rapport à un premier diol. Une fois la réaction avec ce dernier achevée, un second diol est ajouté au prépolymère initialement formé pour réagir avec les fonctions –NCO résiduelles.

Notre étude porte ainsi sur la préparation et la caractérisation de polyuréthanes-g-poly(acrylate de *n*-butyle)s, notés *PUR-g-PABu*<sub>zzzz</sub>, où *zzzz* est la masse molaire moyenne des greffons PABu(OH)<sub>2</sub>.



## I.1 Mode opératoire

Pour cette étude, le diisocyanate utilisé est le 4, 4'-méthylène bis(phényl isocyanate) (MDI). Il est de nature aromatique, ce qui apporte aux polyuréthanes correspondants une meilleure tenue mécanique, et il est couramment utilisé dans le milieu industriel. Contrairement au TDI, il est symétrique et il a une tendance à cristalliser plus importante. Le faible encombrement stérique permet une meilleure réactivité des fonctions isocyanate. De plus, dans le squelette polyuréthane formé, l'accessibilité à ces fonctions facilite la formation des liaisons hydrogène. Il est admis que tous ces paramètres favorisent la séparation de phase. Le MDI est sous forme solide et la quantité d'isomères 4, 4'-méthylène bis(phényl isocyanate) est supérieure à 98%. Sa température de fusion est environ 45°C et sa masse molaire vaut 250g/mol.



MDI

Le diol utilisé est le poly(acrylate de *n*-butyle) terminé  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -di-hydroxyle. Ce polyacrylate, préparé par *ATRP*, possède une température de transition vitreuse de l'ordre de



-50 à -60°C et une masse moyenne entre enchevêtrements de l'ordre de 26000g/mol. Une gamme de masses molaires comprise entre 1200 et 7500g/mol a été utilisée pour la préparation des polyuréthanes.

Comme il a été décrit dans la partie bibliographique, la synthèse de prépolymères polyuréthane implique que l'isocyanate soit introduit en excès dans une première étape (formation d'un prépolymère) puis que les fonctions isocyanate résiduelles soient consommées par un second diol, l'extenseur de chaîne. Afin de réaliser cette seconde étape, le nombre de fonctions isocyanate a été introduit en excès selon un rapport  $r=[\text{NCO}]/[\text{OH}]$  initial fixé à 1,4.

Les réactifs sont utilisés sans aucune purification préalable. Pour rendre le milieu réactionnel homogène, le MDI est partiellement dissout dans du dichlorométhane avant que les deux réactifs soient mélangés (*Voir Annexe N°4*). Le milieu réactionnel est ensuite placé à 60°C sous agitation dans une étuve. A cette température, les premiers résultats ont montré que la consommation des fonctions -NCO est telle qu'il n'est pas nécessaire d'ajouter de catalyseur afin de favoriser la polymérisation et qu'aucune formation de fonctions allophanate n'est observée dans les conditions de synthèse utilisées. Une fois le taux de conversion maximal atteint, les produits sont stockés à l'abri de l'humidité et à -25°C afin de la bloquer la réaction. Le schéma réactionnel est présenté Schéma III- 1.

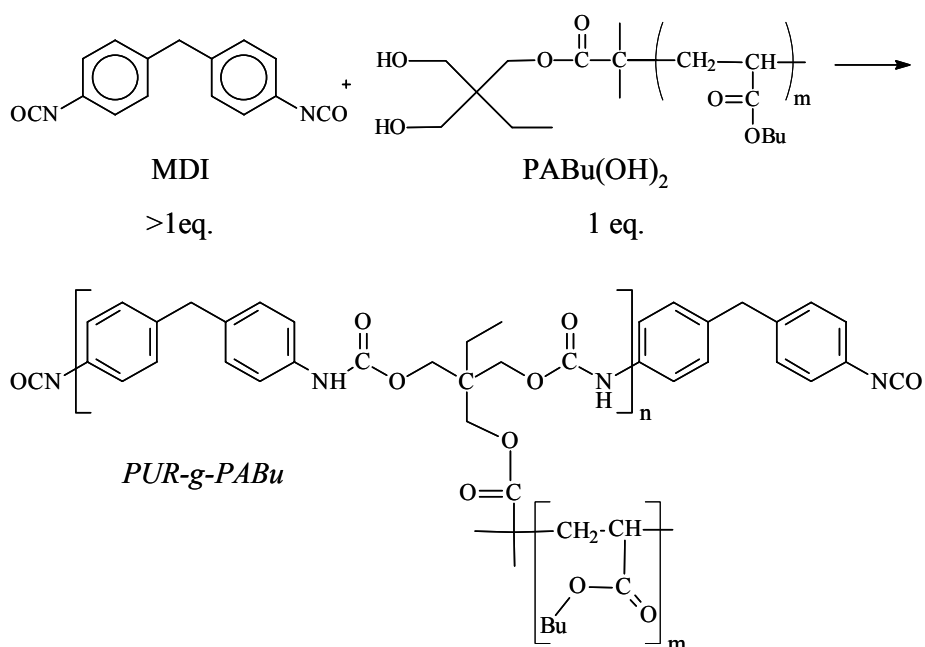


Schéma III- 1: Schéma réactionnel de la synthèse de PUR-g-PABu.

Le diisocyanate a été introduit en excès, ce qui signifie que la fin de la réaction, ou la conversion totale, correspond alors une consommation des fonctions hydroxyle en défaut.

Dans notre cas, les deux réactifs sont bifonctionnels et on peut écrire que  $r=[\text{NCO}]/[\text{OH}]=[\text{MDI}]/[\text{PABu}(\text{OH})_2]>1$ . Il a été montré précédemment qu'il est possible de calculer le degré de polymérisation moyen dans un polycondensat pour lequel l'un des réactifs est en excès avec la formule suivante :

$$\overline{DP}_n = \frac{N_x(I+1/R)/2}{[N_x(I-p)+N_y(I-Rp)]/2} = \frac{1+R}{1+R-2Rp}$$

avec  $p$  le degré d'avancement de la réaction et  $R$  le rapport des fonctions réactionnels en présence dans le milieu avec  $R=1/r=[\text{OH}]/[\text{NCO}]<1$ .

A conversion totale, l'équation précédente devient alors  $\overline{DP}_n = (1+R)/(1-R)$ .

Lorsque le rapport initial  $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$  est égal à 1,4,  $R$  vaut  $1/r=1/1,4=0,71$ , le degré de polymérisation moyen en nombre ( $\overline{DP}_n$ ) est égal à 6. Cela signifie que les chaînes sont constituées théoriquement de 6 unités constitutives, mais seulement de 3 unités répétitives ( $n=3$  sur le Schéma III- 1).

## I.2 Caractérisation de la composition chimique des copolymères greffés

Afin de vérifier la structure chimique des polycondensats, des analyses par  $\text{RMN } ^1\text{H}$  ont été réalisées. Les pics caractéristiques des produits ont été observés et répertoriés comme indiqué dans le Tableau III-1.

$\delta(\text{ppm})$	Groupe chimique
0,9	$\text{CH}_3$
1,3-1,7	$-(\text{CH}_2)_n-$
2,3	$\text{CH}_2\text{-COO-}$
3,85	$\text{Ph-CH}_2\text{-Ph}$
4	$\text{CH}_2\text{-O-CO-}$
4,1-4,2	$-\text{CH}_2\text{-O-CO-NH}$
7-7,2	$\text{Ph(4H)}$

Tableau III-1: Identification des pics obtenus par RMN du proton pour un PUR-g-PABu

La Figure III-1 est un spectre  $\text{RMN } ^1\text{H}$  d'un PUR-g-PABu ayant des greffons de faibles masses molaires (1200g/mol). Compte tenu de la faible longueur des chaînes pendantes, certains pics sont particulièrement bien visibles et définis. C'est le cas du pic  $\delta_{\text{CH}_2\text{-O-CO-NH}}$  à

4,1ppm, tout comme le pic  $\delta_{\text{Ph-CH}_2\text{-Ph}}$  à 3,85ppm. Lorsque la masse molaire du  $\text{PABu}(\text{OH})_2$  est supérieure, le pic à 4ppm correspondant aux fonctions ester est large et les pics adjacents sont alors moins bien définis. Tous les pics sont identifiés mais, compte tenu de la nature du mélange réactionnel et de l'excès d'un des réactifs, il n'est pas possible de calculer le degré de polymérisation moyen des *PUR-g-PABu* par cette méthode de caractérisation.

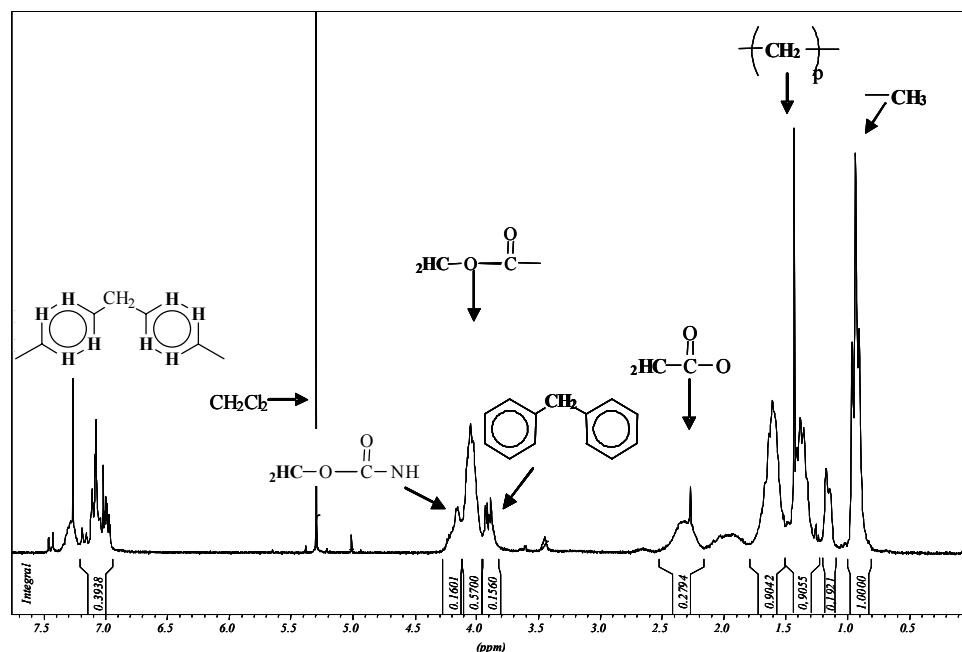


Figure III-1 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  d'un *PUR-g-PABu*1200.

## II SUIVI DE LA REACTION ET REACTIVITE DES FONCTIONS HYDROXYLE

Les polyuréthanes obtenus ont été caractérisés par diverses techniques d'analyse afin de s'assurer de l'efficacité de la polyaddition et de confirmer l'architecture greffée des produits synthétisés.

Comme les études concernant la synthèse de polyuréthanes greffés sont en nombre limité dans la littérature (*Kazama, 1989 ; Tezuka 1993 ; Radhakrishnan Nair, 1997*), il existe peu d'informations concernant la réactivité des fonctions hydroxyle portées par la même extrémité d'une chaîne polymère. Pourtant, l'architecture greffée ne peut être obtenue que si les deux fonctions hydroxyle de chaque chaîne de  $\text{PABu}(\text{OH})_2$  ont réagi. Différentes analyses (*RMN  $^1\text{H}$ , IRTF* et *CES*) ont été utilisées afin de mettre en évidence la construction et de l'architecture des chaînes polyuréthane.

Afin de suivre l'avancement de la réaction, la consommation des fonctions  $-\text{NCO}$  a été mesurée par analyse *IRTF*. L'appareil utilisé est le Spectrum-One de Perkin-Elmer. Quelques milligrammes de produit sont dissous dans du THF et la solution est ensuite

déposée sur un cristal de NaCl. Une fois le solvant évaporé, le film est analysé par transmission. L'avancement de la réaction est ainsi évalué par la consommation des fonctions isocyanate. La diminution de la bande caractéristique de la fonction  $-NCO$ , ( $\nu_{NCO}$ ) localisée à  $2274\text{cm}^{-1}$ , par rapport à une bande de référence, située à  $2960\text{cm}^{-1}$  et qui correspond à la bande de vibration des groupes  $-CH$  ( $\nu_{CH}$ ) appartenant au  $PABu(OH)_2$ , permet de calculer le taux de conversion des fonctions isocyanate en fonctions uréthane (Figure III-2).

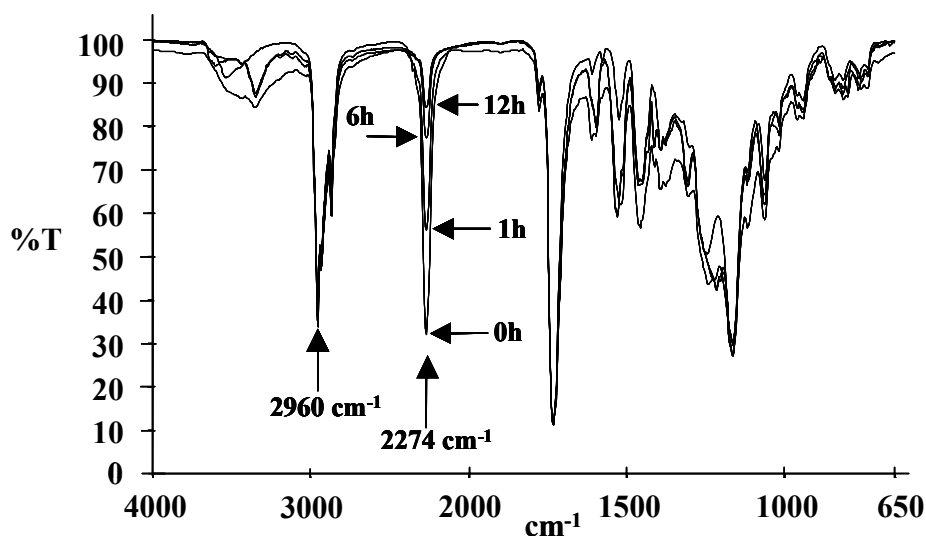


Figure III-2 : Spectres IRTF d'un PUR-g-PABu2300. Evolution de la consommation des fonctions  $-NCO$  ( $2274\text{cm}^{-1}$ ) par rapport à une bande de référence ( $2960\text{cm}^{-1}$ ) en fonction du temps de réaction.

Le calcul du taux de conversion est basé sur la consommation des fonctions  $-NCO$ . Au début de la réaction ( $t=0$ ), le nombre de fonctions  $-NCO$ , ( $[NCO]_0$ ), est déterminé à partir de la masse de MDI introduite dans le milieu réactionnel. La valeur du rapport d'intensité  $\nu_{NCO}/\nu_{CH}$  est calculée sur la base d'un spectre IRTF réalisé à  $t=0$  et ce rapport est noté  $(\nu_{NCO}/\nu_{CH})_0$ . Le nombre de fonctions  $-NCO$  résiduelles à la fin de la réaction,  $[NCO]_{100}$ , est déterminé par la différence entre le nombre de fonctions  $-NCO$  et le nombre de fonction  $-OH$  introduites initialement. On peut ainsi déduire le rapport d'intensité final entre les deux bandes IRTF,  $(\nu_{NCO}/\nu_{CH})_{100}$ , de la manière suivante :

$$(\nu_{NCO}/\nu_{CH})_{100}/[NCO]_{100} = (\nu_{NCO}/\nu_{CH})_0/[NCO]_0$$

Connaissant les valeurs des rapports d'intensité des bandes  $\nu_{NCO}/\nu_{CH}$  à l'état initial et à l'état final et, en supposant que la relation entre l'évolution de la consommation des fonctions isocyanate et les rapports d'intensité des bandes en IRTF est proportionnelle, on peut calculer le taux de conversion des fonctions isocyanate de la manière suivante :

$$\begin{array}{l}
 t=0, 0\% \rightarrow (v_{\text{NCO}}/v_{\text{CH}})_0 \\
 t=t_f, 100\% \rightarrow (v_{\text{NCO}}/v_{\text{CH}})_{100} \\
 t, x\% \rightarrow (v_{\text{NCO}}/v_{\text{CH}})_x
 \end{array}
 \quad \Rightarrow \quad
 \text{Conv} = \frac{(v_{\text{NCO}}/v_{\text{CH}})_0 - x}{(v_{\text{NCO}}/v_{\text{CH}})_0 - (v_{\text{NCO}}/v_{\text{CH}})_{100}} * 100$$

Une fois la valeur de  $(v_{\text{NCO}}/v_{\text{CH}})_{100}$  atteinte, la réaction est arrêtée afin de ne pas former de fonctions allophanate à partir des fonctions uréthane créées. Comme le calcul du taux de conversion est fait à partir de la consommation des fonctions isocyanate et que ces dernières sont en excès, la valeur maximale définie par ce calcul peut dépasser les 100% de conversion lors d'une extension de chaîne. En effet, le taux de conversion 100% correspond à la consommation totale des fonctions hydroxyle introduites initialement et donc, à la consommation des fonctions isocyanate associées. Lors de l'introduction d'un second diol, les fonctions isocyanate sont de nouveau consommées et le taux de conversion tel qu'il a été défini prend une valeur supérieure à 100%. La valeur maximale atteinte par ce taux, avec cette méthode de calcul, est définie par le rapport  $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$  initial. Par exemple, un rapport égal à 1,4 entraîne un maximum de conversion des fonctions isocyanate en fonction uréthane correspondant à 140%.

Les analyses  $\text{RMN } ^1\text{H}$  ont permis de mettre en évidence la consommation des fonctions hydroxyle à travers la disparition du signal des protons du groupement méthylène adjacent à la fonction hydroxyle à 3,65ppm ( $\delta_{\text{CH}_2\text{-OH}}$ ) (Figure III-3).

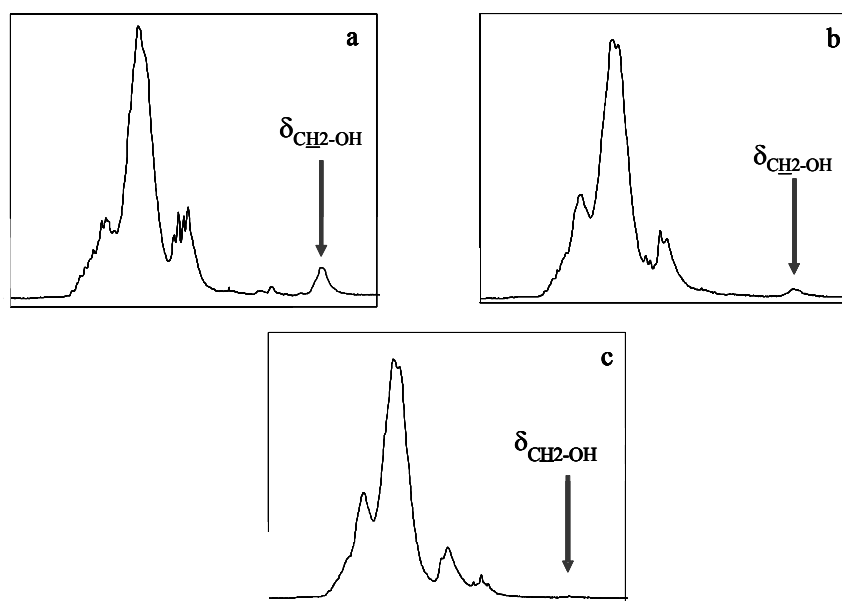


Figure III-3 : RMN du proton pour trois échantillons à différents avancements de réaction : (a) à conversion nulle, (b) à environ 80% de conversion, (c) à environ 90% de conversion.

Si, au début de la réaction, ce pic est nettement observable, nous constatons sa disparition à la fin de la réaction (à la précision de la *RMN* près soit environ 5%). Ceci montre très clairement que les deux fonctions hydroxyle ont participé à la polyaddition.

La disparition des fonctions  $-NCO$  par *IRTF* et des fonctions  $-OH$  par *RMN* tend à prouver que la synthèse des polyuréthanes s'est effectivement réalisée. Ceci est confirmé par l'évolution des masses molaires, mesurées par *CES*. L'appareil utilisé comprend quatre colonnes étalonnées avec des échantillons de polystyrène. La détection est assurée par deux détecteurs : une détection par réfractométrie différentielle (Varian RI-4) et une détection UV-Visible (TSP UV150,  $\lambda=254\text{nm}$ ). Le solvant d'éluion est le THF. Compte tenu du calibrage, cette technique ne permet d'obtenir qu'une valeur relative de ces masses molaires. Sans tenir compte précisément des valeurs numériques, il semble intéressant d'étudier l'évolution des masses molaires.

La Figure III-4 montre l'évolution des masses molaires des *PUR-g-PABu* en fonction du taux de conversion de fonctions isocyanate. La détection RI a été choisie afin de pouvoir montrer l'augmentation de celle-ci par rapport à celle du macromonomère, qui n'est pas détectable en UV. Un déplacement des pics des *PUR-g-PABu* à différents taux de conversion vers les fortes masses molaires avec le temps de réaction est observé.

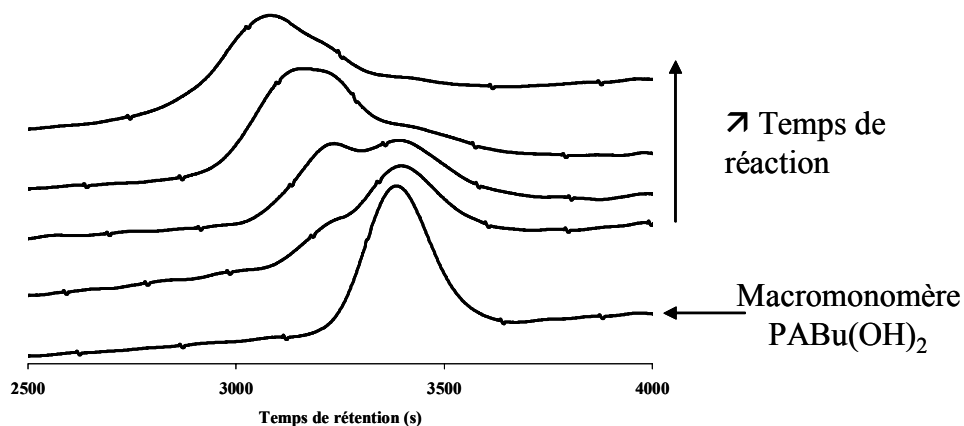


Figure III-4 : Chromatogramme d'un *PUR-g-PABu5000* à différents temps de réaction et celui du macromonomère *PABu(OH)<sub>2</sub>* correspondant (Détection RI).

Cependant, les pics, obtenus en détection RI, ne sont pas très intenses et la croissance de la masse molaire et de leur distribution est plus visible avec la détection UV (Figure III-5). Cette analyse montre très nettement la diminution de la proportion des faibles masses avec l'avancement de la réaction et, dans le même temps, l'augmentation de l'intensité du signal vers les fortes masses. La croissance de l'indice de polymolécularité est également très marquée.

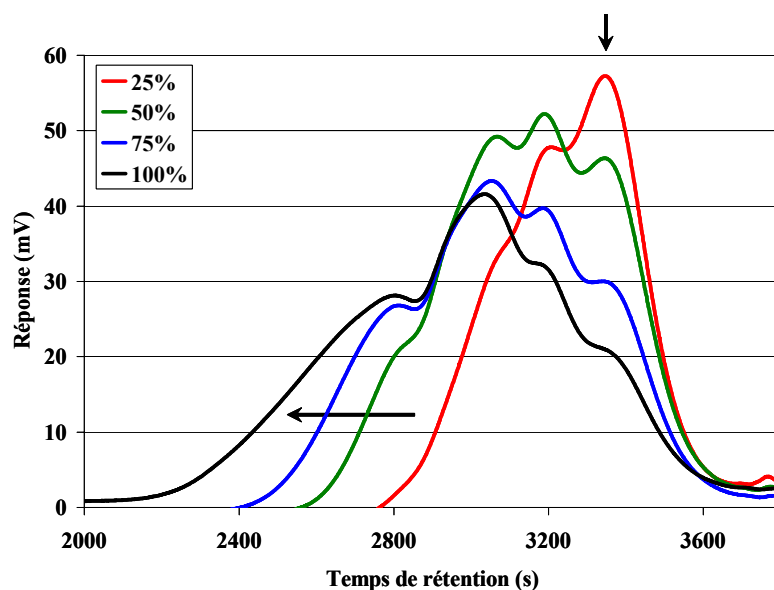


Figure III-5 : Evolution de la masse molaire en détection UV d'un PUR-g-PABu2500 à 25, 50, 75 et 100% de conversion.

De plus, l'évolution de la masse molaire est conforme à celle attendue lors d'une polyaddition, c'est-à-dire que la masse molaire reste constante jusqu'à un degré d'avancement de réaction élevé puis elle augmente très rapidement vers les forts taux de conversion. Cette évolution est illustrée Figure III-6 pour des PUR-g-PABu avec des greffons de longueurs variables.

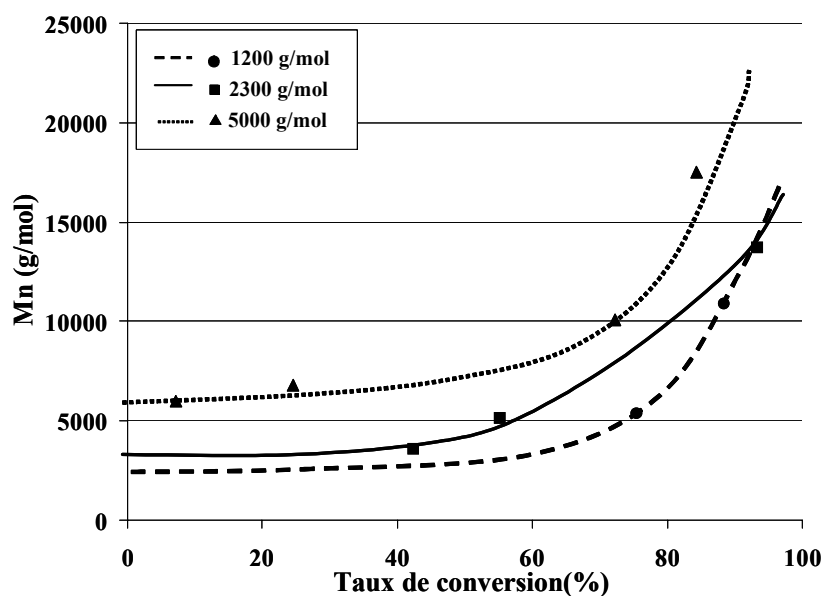


Figure III-6 : Evolution de la masse molaire en fonction du taux de conversion pour trois PUR-g-PABu : PUR-g-PABu5000, PUR-g-PABu2300, PUR-g-PABu1200 (Détection UV).

Des Analyses Enthalpiques Différentielles (AED) (Voir Annexe N°5) des polyuréthanes ont été réalisées afin de caractériser l'avancement de la réaction et la

construction des chaînes, en suivant le profil de l'exotherme de polyaddition (Figure III-7). Les analyses ont été effectuées de  $-90^{\circ}\text{C}$  à  $220^{\circ}\text{C}$  avec une vitesse de chauffe de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Un échantillon à conversion nulle a été analysé (a) et montre un pic exothermique très large. Il correspond à une chaleur de  $45\text{ J/g}$ . Au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, ce pic diminue et il disparaît complètement à la fin de la réaction. De la même manière que ce qui a été présenté précédemment, il est possible d'évaluer un taux de conversion en fonction de la valeur de l'aire sous le pic exotherme. Il est à noter que le pic de fusion du MDI dont la température est proche de  $45^{\circ}\text{C}$  n'est jamais observé. Le suivi cinétique par *IRTF*, en raison de sa simplicité de mise en œuvre et de la reproductibilité de ces résultats, a été préféré à celui effectué par *AED*.

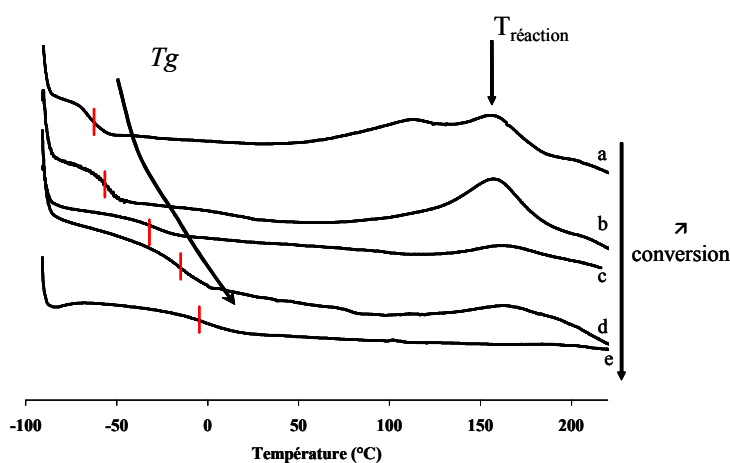


Figure III-7: Analyses thermiques de PUR-g-PABu1200 à différents taux de conversion.

Une fois la synthèse terminée, la valeur de  $T_g$  des polyuréthanes a été évaluée dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment. La valeur de température de transition vitreuse ( $T_g$ ) d'un poly(acrylate de *n*-butyle) est de l'ordre de  $-50$  à  $-60^{\circ}\text{C}$ . Celle des polyuréthanes, issus des travaux déjà publiés, est moins bien définie et dépend de la nature du diisocyanate et du diol utilisé. Des valeurs classiques de  $T_g$  pour des polyuréthanes avec des diols courts sont de l'ordre de  $80$ - $100^{\circ}\text{C}$ . Les analyses des *PUR-g-PABu* montrent qu'une seule  $T_g$  est observée (de l'ordre de  $-30^{\circ}\text{C}$ ) dans l'exemple présenté (Figure III-8) qui reflète la contribution croisée des greffons PABu et du squelette PUR. La présence d'une unique  $T_g$  est sans doute le reflet de la miscibilité totale des deux constituants. D'autre part, ces analyses montrent également une augmentation de la valeur de  $T_g$  avec l'avancement de la réaction et la construction du squelette PUR. Il faut noter que les températures mesurées sont très basses et proches de la valeur de la  $T_g$  d'un poly(acrylate de *n*-butyle) seul. Cependant, une augmentation de la valeur de  $T_g$  avec la conversion est significative, et indique une importante contribution du tronc PUR. En effet, bien que la  $T_g$  du tronc PUR ne soit pas visible, sa construction a une influence notable sur le comportement du matériau. D'autre



part, les valeurs mesurées au début de la réaction sont à prendre avec précaution car le milieu réactionnel est composé d'un mélange de réactifs d'une part, et, d'autre part, les valeurs mesurées sont proches de la limite de l'appareil à basse température (-90°C pour ces analyses).

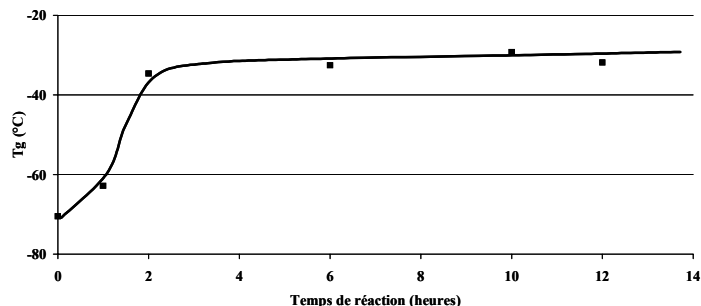


Figure III-8: Evolution de la température de transition vitreuse de PUR-g-PABu2300 en fonction du temps de réaction.

Compte tenu des analyses effectuées et de l'augmentation des valeurs des masses molaires, l'isoreactivité des deux fonctions hydroxyle semble être démontrée et la structure greffée confirmée.

### III ETUDE DE L'INFLUENCE DES PARAMETRES REACTIONNELS

Afin d'évaluer le rôle respectif de chacun des blocs (squelette polyuréthane et chaînes pendantes PABu(OH)<sub>2</sub>) dans les polyuréthanes attendus, des copolymères greffés avec des longueurs de troncs et de greffons variables ont été préparés et caractérisés en terme de réactivité et de composition chimique.

#### III.1 Taille du tronc polyuréthane

Il est possible de faire varier la longueur du squelette PUR en faisant varier le rapport initial [NCO]/[OH] et donc le degré de polymérisation moyen théorique (Tableau III-2). Comme il a été indiqué précédemment, plus le rapport [NCO]/[OH] initial est proche de l'unité, plus le degré de polymérisation est élevé. On rappelle que est  $r$  le rapport initial [NCO]/[OH].

$r$	1,01	1,4	2	3
$\overline{DP}_n/2 = \bar{n}$	100	3	1,5	1

Tableau III-2 : Nombre théorique moyen d'unités répétitives dans chaque chaîne PUR en fonction du rapport [NCO]/[OH] initial.

Compte tenu des différents excès en fonctions isocyanate par rapport aux fonctions hydroxyle, la cinétique de la réaction est modifiée. Lorsque l'excès est très faible (1%), le temps de réaction pour atteindre 100% de conversion est d'environ 20 heures. Lorsque l'excès

est de l'ordre d'au moins 40%, la cinétique est moins sensible à la proportion des réactifs et 10 heures de réaction sont suffisantes pour atteindre une conversion totale des fonctions hydroxyle (Figure III-9). Pour les valeurs comprises entre  $r=1,01$  et  $r=1,4$ , les temps de réaction sont intermédiaires. On peut cependant considérer que la cinétique de polycondensation est identique quel que soit le rapport  $r$  dans les premiers instants.

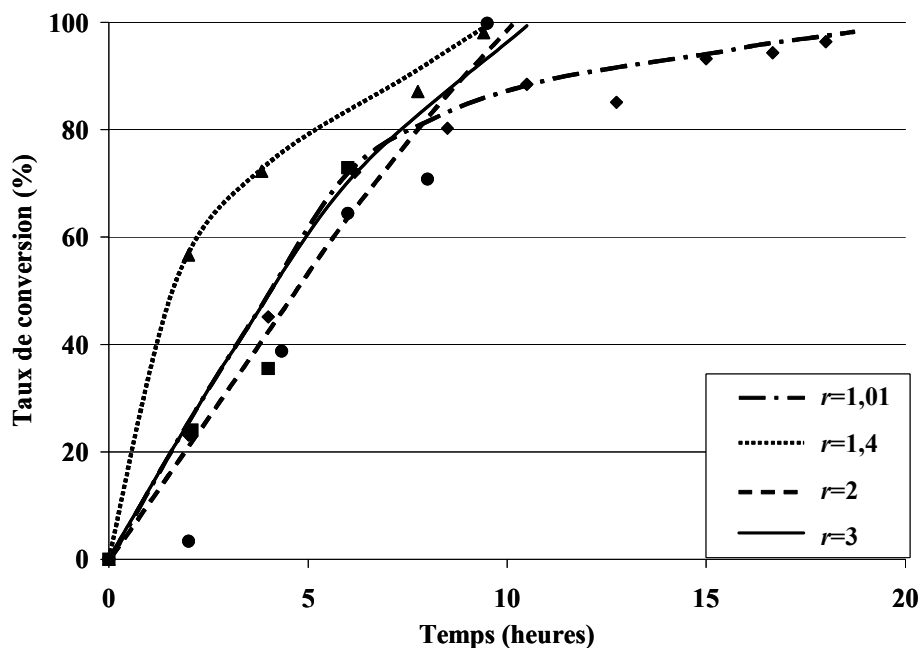


Figure III-9: Evolution du taux de conversion avec le temps de réaction pour différentes valeurs du rapport initial  $[NCO]/[OH]$  dans le cas de PUR-g-PABu2300.

D'autre part, la diminution de la valeur de  $r$  entraîne une augmentation du degré de polymérisation et donc de la masse molaire (Tableau III-3). On remarque également une nette augmentation de la distribution des masses molaires lorsque  $r$  tend vers 1. Ceci peut être expliqué par le fait que le système est constitué d'oligomères de longueurs très différentes, dont le nombre de motifs atteint la valeur théorique de 100. Au contraire, lorsque  $r$  est égal à 3, la nature des chaînes est forcément restreinte à celles de type : MDI-PABu, MDI-PABu-MDI, structures prévues théoriquement. Dans ce cas, la distribution des masses molaires est logiquement plus étroite. Enfin, il semble difficile d'atteindre la valeur de distribution théorique de 2, prévue par les travaux de Carothers.

$r$	$\overline{M}_n$ (g/mol)	$\overline{M}_w$ (g/mol)	$I_p$
1,01	22600	117500	5,2
1,05	20000	94900	4,8
1,15	16500	64400	3,9
1,4	9500	22900	2,4
3	5300	9600	1,8

Tableau III-3 : Evolution des masses molaires et des indices de polymolécularité en fonction des valeurs du rapport initial  $[NCO]/[OH]$  pour des PUR-g-PABu2300.

Une étude semblable avec des greffons de masse molaire 7500g/mol et avec des valeurs de  $r$  comprises entre 1,1 et 1,4 donne des résultats similaires en terme de cinétique de réaction et d'évolution de masses molaires.

Ainsi, il est possible d'augmenter la longueur du tronc polyuréthane en faisant varier les proportions des deux réactifs. Le temps de réaction est plus important lorsque les réactifs sont introduits dans des proportions proches de l'équimolarité et, dans le même temps, une augmentation significative de la masse molaire est observée.

### III.2 Influence de la taille des greffons poly(acrylate de n-butyle)s

Des polyuréthanes avec des greffons de taille variable ont été synthétisés. Les conditions opératoires sont identiques à celles décrites précédemment et le rapport initial  $r$  est fixé à 1,4. Trois longueurs de greffons sont étudiées :

$$1200 (\overline{DP}_n=7), 2300 (\overline{DP}_n=16) \text{ et } 5000 \text{ g/mol } (\overline{DP}_n=37).$$

En terme de cinétique, le temps de réaction est légèrement plus long lorsque la taille du greffon augmente. Cela peut s'expliquer par le fait que les fonctions hydroxyle sont un peu plus encombrées et donc moins accessibles lorsque la taille de la chaîne croît mais également par le fait que la viscosité du système est plus élevée. Un temps de réaction compris entre 12 et 15 heures semble nécessaire pour atteindre la conversion totale des fonctions hydroxyle en fonctions uréthane (Figure III-10).

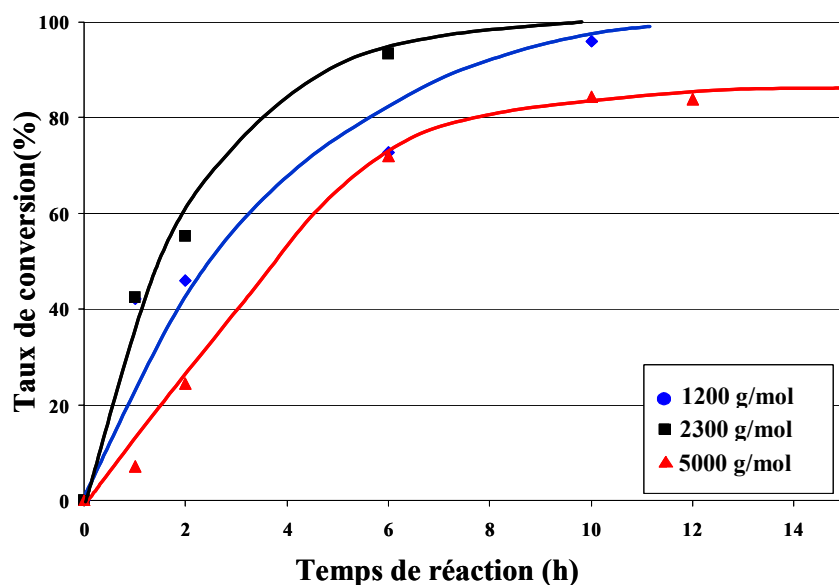


Figure III-10 : Evolution du taux de conversion de PUR-g-PABu en fonction du temps de réaction pour différentes longueurs de greffons PABu(OH)<sub>2</sub>.

L'évolution des masses molaires des différents PUR-g-PABu est illustrée dans la Figure III-6. Non seulement leur croissance est conforme à une polyaddition mais, en plus, pour des taux de conversion proches, les masses molaires sont supérieures quand le greffon est plus long (Tableau III-4). Les valeurs numériques des masses molaires sont à prendre avec précaution car non seulement la CES est calibrée avec des standards de polystyrène linéaire mais, de plus, les polymères ont ici une architecture greffée qui leur confère un volume hydrodynamique différent d'un polymère chimiquement identique mais dont l'architecture serait linéaire.

$\overline{M}_n$ (PABu) (g/mol)	$\overline{M}_n$ (PUR-g-PABu) (g/mol)	$I_p$
1200	10900	2,1
2300	15600	2,4
5000	29000	1,6

Tableau III-4 : Evolution des masses molaires et des indices de polymolécularité en fonction de la masse molaire des greffons pour 100% de conversion.

Une étude du comportement thermique de ces PUR-g-PABu a été menée par AED, en choisissant une montée en température de -90°C à 220°C à 10°C/min. Quelle que soit la taille du greffon, une seule valeur de température de transition vitreuse a été mesurée. Ceci indique une miscibilité totale entre le tronc PUR et les greffons PABu, et peut être expliqué par la compatibilité chimique, dans cette gamme des masses molaires, entre les greffons PABu et le

squelette PUR. Les liaisons hydrogène, susceptibles d'être créées, ne sont pas suffisantes pour engendrer une microséparation de phase.

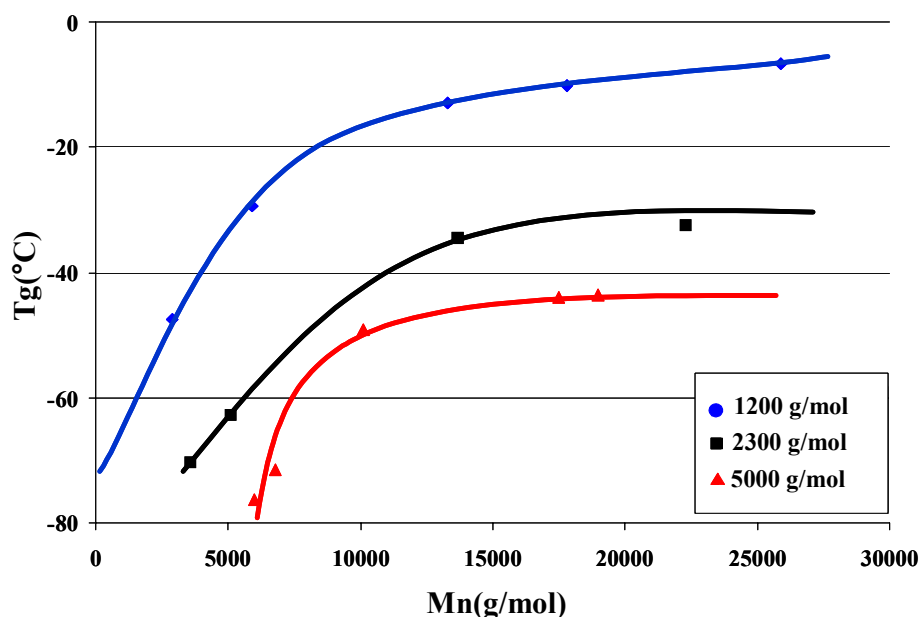


Figure III-11 : Evolution de la température de transition vitreuse en fonction de la masse molaire pour des PUR-g-PABu avec des greffons de longueurs variables.

Au début de la réaction, le taux de conversion est faible. Le milieu réactionnel est constitué d'un mélange de MDI, de PABu(OH)<sub>2</sub>, et d'adduits MDI-PABu. Les valeurs de  $T_g$  mesurées ne sont alors pas très fiables en raison du faible avancement de la réaction. Cependant, comme il a été observé précédemment, la construction du tronc PUR affecte de manière significative la valeur de  $T_g$ , qui augmente continûment avec l'avancement de la réaction (Figure III-11). Dans le même temps, l'effet de la longueur des greffons PABu est très marqué. Plus le greffon est court, plus la valeur de  $T_g$  augmente. Ceci peut s'expliquer par le fait que pour un système contenant trois unités répétitives, la proportion de PABu et sa contribution dans le matériau, augmentent lorsque la taille des greffons croît. Dans le cas de *PUR-g-PABu1200*, la contribution massique des chaînes pendantes PABu est de l'ordre de 83%, alors qu'elle atteint 95% dans le cas des *PUR-g-PABu5000*. Ceci justifie le fait que la  $T_g$  d'une chaîne *PUR-g-PABu5000* est de l'ordre de -45°C, soit très proche de celle d'un PABu, contrairement aux cas des greffons plus courts, qui exaltent la contribution du squelette PUR. Des analyses faites avec des *PUR-g-PABu7500* indiquent également une valeur de  $T_g$  de l'ordre de -45°C avec une contribution des greffons PABu de l'ordre de 97% en masse dans les polyuréthanes.

## IV PROPRIETES D'ADHESION – ETUDE PRELIMINAIRE DU TEST DE TACK

Afin de confirmer qu'il existe une relation entre l'architecture des PUR greffés, leur composition (molaire ou massique) et leurs propriétés d'adhésion instantanée, une étude visant à évaluer la contribution de la structure chimique sur les comportements thermo-mécanique et d'adhésion instantanée a été menée. Il faut rappeler ici que les polyuréthanes sont des matériaux largement utilisés comme joints d'assemblage et qu'ils sont connus pour le fait que toute modification de leur structure chimique a pour conséquence une évolution de leur comportement en adhésion et en adhérence.

Nous avons montré que l'avancement de la réaction peut être suivi par diverses analyses chimiques. La création de fonctions uréthane et l'incorporation de greffons poly(acrylate de *n*-butyle) ont été mises en évidence. Cette construction des chaînes a également été suivie par l'analyse des propriétés d'adhérence. Dans une étude préliminaire visant à définir les conditions de test et à vérifier que ces matériaux présentent des propriétés intéressantes, le rôle de la valeur du rapport initial  $[NCO]/[OH]$ , donc en d'autres termes de la longueur du tronc PUR, a été évalué.

Pour cela, les propriétés d'adhésion instantanée ont été caractérisées à différents taux de conversion. Les mesures ont été réalisées de la manière suivante : les *PUR-g-PABu* ont été mis en solution dans du dichlorométhane ( $CH_2Cl_2$ ) puis cette solution a été étalée sur une plaque en aluminium ayant subi au préalable un traitement de surface par sablage afin d'avoir une rugosité de surface contrôlée. Les films sont ensuite laissés à température ambiante pendant une durée de séchage correspondant à l'élimination totale du solvant (4 ou 24 heures). Les épaisseurs de film sont de l'ordre de 150-200 $\mu$ m. Les tests sont effectués à température ambiante avec un poinçon en acier inoxydable dont l'aire vaut 1,4cm<sup>2</sup>. Lors des calculs de l'énergie de tack, l'aire de contact sera supposée totale et égale à la surface du poinçon. Les conditions utilisées lors des diverses mesures de tack sont les suivantes :

Vitesse de compression	Force de maintien	Temps de maintien	Vitesse de traction
1mm/min	50N	5s	300mm/min

Tableau III-5 : Conditions utilisées pour les tests de probe-tack

Des mesures de propriétés de tack en fonction de l'avancement de réaction ont été faites sur des *PUR-g-PABu2800* et comparées à celle des oligomères PABu seul. Les courbes, présentées Figure III-12, ont une allure semblable à celles théoriques présentées dans l'étude

bibliographique : dans un premier temps, la présence d'un pic, suivi d'un plateau annonçant la présence de fibrilles est effectivement observée lors des différentes mesures, chacune des deux parties étant plus ou moins accentuée selon le degré d'avancement de la réaction.

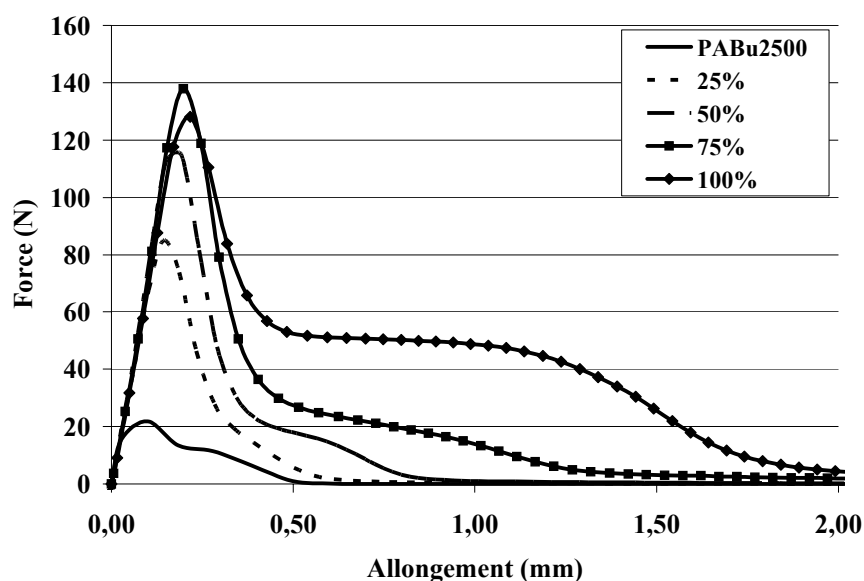


Figure III-12: Evolution des propriétés de tack d'un PUR-g-PABu2800 en fonction du taux de conversion ainsi que la courbe de tack d'un PABu2500 seul.

L'évolution de l'allure des courbes montre de manière très significative que le matériau polyuréthane obtenu a un comportement différent du réactif principal, le *PABu*, même si les analyses thermiques ne montrent qu'une seule transition vitreuse très proche de celle des greffons (Figure III-13). Le *PABu* seul a une force de tack de l'ordre de 20N et une énergie de tack d'environ 40J/m<sup>2</sup>. Ces valeurs sont faibles en comparaison des valeurs obtenues pour les *PUR-g-PABu* à différents taux de conversion :

Echantillons	Force de tack (N)	Energie de tack (J/m <sup>2</sup> )
<i>PABu2500</i>	22	40
<i>PUR-g-PABu-25%</i>	85	135
<i>PUR-g-PABu-50%</i>	115	220
<i>PUR-g-PABu-75%</i>	140	380
<i>PUR-g-PABu-100%</i>	130	680

Tableau III-6 : Evolution de la force et de l'énergie de tack d'un PUR-g-PABu2800 à divers taux de conversion.

La force de tack, qui correspond au maximum du pic (Tableau III-6) augmente de manière significative avec l'avancement de la réaction. Cette partie de la courbe traduit le caractère cohésif de l'adhésif et peut être expliqué par le fait qu'au fur et à mesure de la conversion, le nombre de fonctions uréthane augmente. Celles-ci peuvent interagir entre elles par la création de liaisons hydrogène et générer une réticulation physique, qui apporte une résistance du matériau plus forte lors de l'initiation de la phase de traction du test. Ceci se traduit par une force de tack plus élevée. D'autre part, si le PABu seul présente déjà un plateau, ce dernier est d'autant plus important que la réaction avance. Il caractérise le comportement visqueux de l'adhésif et sa capacité à conserver une certaine cohésion avec l'éloignement du poinçon. Au fur et à mesure que les greffons PABu s'incorporent dans la chaîne polyuréthane, ils apportent du « collant » au matériau.

On remarque qu'à partir d'un taux de conversion relativement élevé, 75% dans ce cas, la force de tack reste constante, à l'incertitude de la mesure près, mais le plateau et sa hauteur augmentent. Ce double phénomène peut s'expliquer par la composition du milieu réactionnel. En effet, on peut supposer que pour des taux de conversion supérieurs à 75%, la proportion de chaînes de fortes masses molaires augmente par réaction de  $n$ -mères avec leurs homologues  $m$ -mères. Les produits résultants ont une proportion de greffons supérieure sans pour autant qu'il y ait création de fonctions uréthane supplémentaires. Ceci peut donc expliquer l'augmentation de la longueur du plateau.

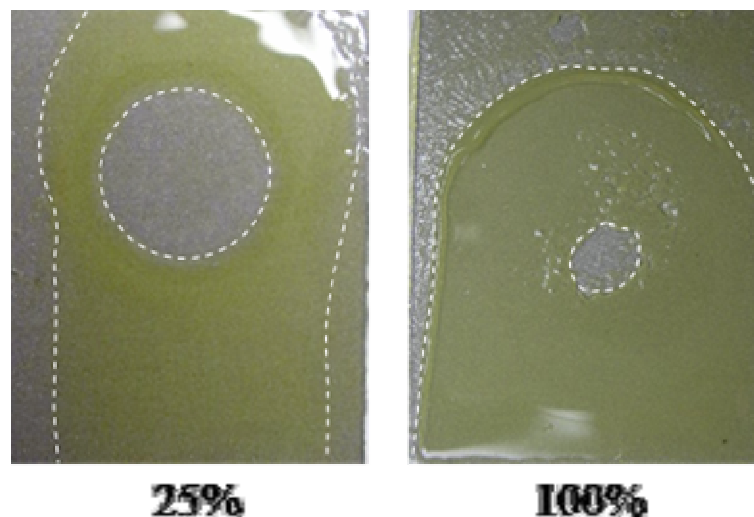


Figure III-13 : Photos des films adhésifs PUR-g-PABu2500 après la mesure de tack pour deux taux de conversion.



## V CONCLUSION

Nous avons pu proposer, dans cette première partie de l'étude, une stratégie de synthèse visant à élaborer, de manière contrôlée, des oligomères de PABu portant des fonctions hydroxyle en position géminée. Ces macromonomères ont la capacité de réagir avec des molécules de type diisocyanate pour former des polyuréthanes de structure greffée. Celle-ci a été confirmée au moyen de différentes techniques d'analyses spectroscopiques (*IRTF*, *RMN*) et calorimétriques (*AED*). Nous avons montré que la longueur du squelette des polyuréthanes est contrôlée par le rapport  $[NCO]/[OH]$  et que les propriétés thermomécaniques sont dépendantes de leur composition.

Ces chaînes, à la structure originale, portent des greffons PABu de longueur variable et également, à la fin de cette première étape, de fonctions  $-NCO$  en position  $\alpha$  et  $\omega$ , qui sont capables de réagir avec des diols extenseurs de chaîne, ce qui fait l'objet du chapitre suivant.

De même, une voie d'élaboration d'oligomères de PABu porteurs d'une seule fonction hydroxyle a été présentée. Ces précurseurs peuvent permettre la synthèse de copolymères triblocs, dont une stratégie de préparation est développée dans le *chapitre IV*.



## ***DEUXIEME PARTIE***

### ***CHAPITRE IV***

***ETAPE DE L'EXTENSION DE CHAÎNE :  
ELABORATION ET CARACTERISATION DE  
POLYURETHANES GREFFES POLY(ACRYLATE DE *n*-BUTYLE) ETENDUS***



## CHAPITRE IV

### **ETAPE DE L'EXTENSION DE CHAÎNE : ELABORATION ET CARACTERISATION DE POLYURETHANES GREFFES POLY(ACRYLATE DE n-BUTYLE) ETENDUS**

Les propriétés de tack des prépolymères *PUR-g-PABu* ont mis en évidence leur manque de cohésion. Une extension de chaîne avec un second diol a été utilisée pour apporter de la rigidité. Après quelques essais exploratoires, la polycaprolactone  $\alpha, \omega$  diol, polymère semi-cristallin, s'est avérée être un extenseur apportant de la cohésion aux matériaux sans pour autant altérer leurs propriétés d'adhésion instantanée.

C'est ainsi que de nouveaux polyuréthanes ont été élaborés à partir de prépolymères de longueurs variables auxquels la PCL a été additionnée. L'influence de sa proportion a été étudiée en terme de propriétés thermo-mécaniques et de tack.

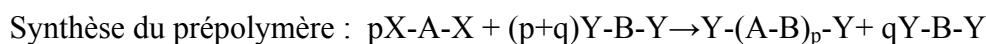
Enfin, la préparation de polyuréthanes dont les architectures sont des variantes de celles précédemment étudiées (architectures à blocs) est présentée.

# I MISE AU POINT DU PROTOCOLE D'EXTENSION DE CHAÎNE

## I.1 Principe

Nous avons montré dans le chapitre précédent que des prépolymères polyuréthane ont été synthétisés avec un excès de diisocyanate dans le milieu réactionnel, afin qu'ils soient terminés par une fonction isocyanate à chacune de leurs extrémités. Le principe de l'extension de chaîne est de faire réagir un diol sur le prépolymère dans le but de créer de nouvelles fonctions uréthane en consommant totalement les fonctions isocyanate résiduelles. Il est montré dans la littérature que l'extension de chaîne permet de faciliter la microséparation de phase, grâce à la création de nouvelles fonctions uréthane et d'améliorer la tenue mécanique du matériau final pour contrebalancer la flexibilité du prépolymère.

Le bilan réactionnel peut s'écrire de la manière suivante :



Dans le cas de notre étude, on peut schématiser la nouvelle architecture des chaînes, comme indiqué dans le schéma suivant :

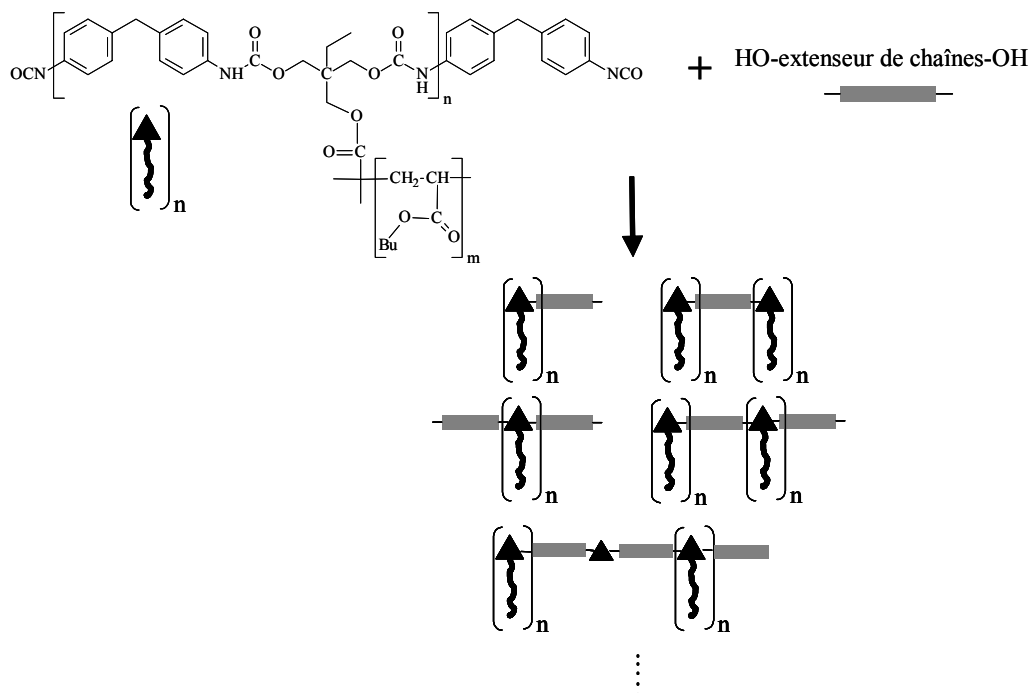


Schéma IV-1: Structures des polyuréthanes après l'extension de chaîne.

La réaction a lieu dans les mêmes conditions que celles décrites dans le *chapitre III*. Grâce au suivi par *IRTF* qui permet d'évaluer le taux de conversion, il est possible de déterminer le moment où toutes les fonctions hydroxyle présentes initialement ont réagi avec

des fonctions isocyanate lors de la première étape de pré-polymérisation. A cet instant, la quantité appropriée du second diol est ajoutée au milieu réactionnel. La fin de la réaction correspond à la disparition totale de la bande caractéristique des fonctions isocyanate  $\nu_{\text{NCO}}$  à  $2274\text{cm}^{-1}$ .

## I.2 Choix de l'extenseur de chaîne

Afin d'apporter de la cohésion aux matériaux *PUR-g-PABu*, trois extenseurs de chaîne potentiels ont été sélectionnés et testés : l'éthylène glycol, le poly(oxyde de tétraméthylène), la polycaprolactone diol (Figure IV-1). Avant toute utilisation, les diols sont séchés par chauffage sous vide à  $60^\circ\text{C}$  pendant quelques heures.

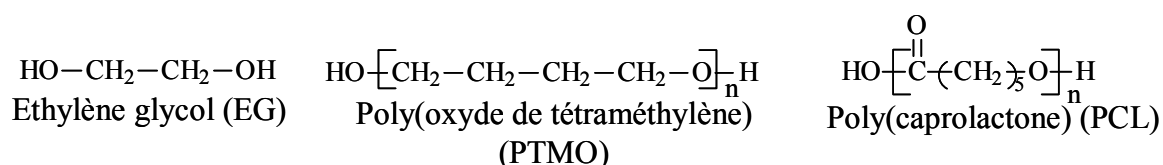


Figure IV-1 : Structures chimiques des extenseurs de chaînes utilisés

L'éthylène glycol (EG) a été choisi car il s'agit d'un diol court, comme la butane-1, 4-diol ou l'hexane-1, 6-diol. Dans la littérature, ce sont des diols courts qui sont couramment utilisés comme extenseurs de chaîne. Ils permettent d'augmenter le nombre de fonctions uréthane sur une courte « distance » et ainsi de créer des zones de segments rigides capables de gouverner la microséparation de phase. Les autres diols utilisés sont des polymères semi-cristallins. Leur organisation, liée à leur caractère semi-cristallin favorise la séparation de phase. Les caractéristiques des diols sont présentées dans le tableau suivant :

	EG	PTMO	PCL
$\bar{M}_n$ (g/mol)	62	1000	4000
$T_f$ ( $^\circ\text{C}$ )	-	22	53

L'étude de la réactivité des différents extenseurs de chaîne avec des prépolymères polyuréthane préparés avec un rapport  $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$  initial égal à 1,4 et portant des greffons *PABu* de  $4000\text{g/mol}$  a permis de choisir le diol le plus à même de remplir le cahier des charges que nous nous sommes fixés. A partir des quantités initiales de réactifs, l'extenseur de chaîne nécessaire à la consommation des fonctions isocyanate résiduelles est ajouté, le milieu est homogénéisé en présence d'un bon solvant du prépolymère et de l'extenseur de chaîne, puis il est remis à l'étuve à  $60^\circ\text{C}$  sous agitation.

Les courbes de tack des matériaux avant l'extension sont parfois très différentes pour des matériaux a priori très semblables. Ces différences de comportement s'expliquent par la précision de la mesure du taux de conversion (IRTF) et par des masses molaires de greffons qui varient légèrement autour de 4000g/mol,

### I.2.1 Réaction avec l'éthylène glycol

La synthèse du prépolymère est complète après 7 heures et la seconde étape a duré une dizaine d'heures. La réaction est stoppée après la consommation totale des fonctions isocyanate, grâce au contrôle « en ligne » par IRTF (Figure IV-2).

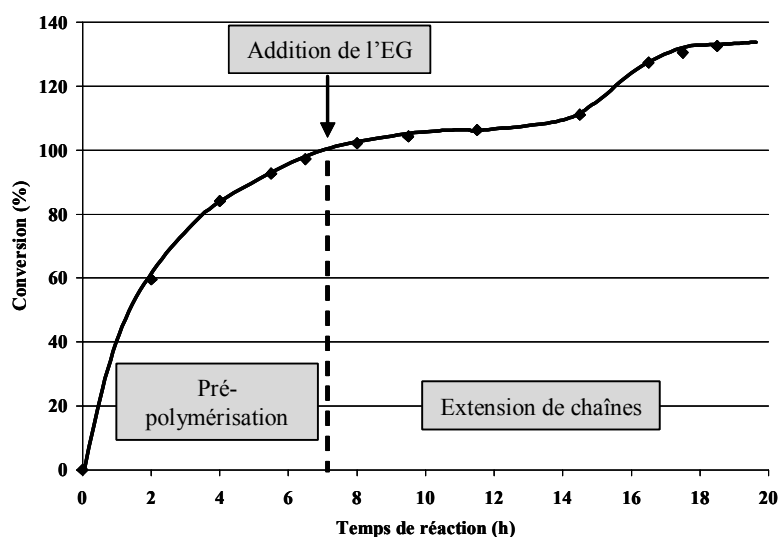


Figure IV-2 : Evolution de la conversion des fonctions isocyanate en fonction du temps de réaction pour des PUR-g-PABu4000 avant et après extension de chaîne avec de l'éthylène glycol.

	Avant extension	Après extension
$\bar{M}_n$ (g/mol)	13700	16000
$\bar{M}_w$ (g/mol)	28600	39500
$I_p$	2,1	2,5

Tableau IV-1: Masses molaires (détection UV) de PUR-g-PABu4000 avant et après extension de chaîne avec l'éthylène glycol.

Malgré une consommation totale des fonctions isocyanate prouvée par IRTF et une absence de signaux caractéristiques des fonctions hydroxyle ( $\delta_{\text{CH}_2\text{-OH}} = 3,65\text{ppm}$ ) vérifiée par RMN  $^1\text{H}$ , l'augmentation de la masse molaire des polyuréthanes « après extension » est très faible (Tableau IV-1). On pouvait imaginer que cette masse augmenterait de manière significative du fait du couplage des chaînes greffées par une unité EG. Cela n'a pas été



observé. Les analyses thermo-mécaniques indiquent une seule transition vitreuse dont la valeur ( $-70^{\circ}\text{C}$ ) ne semble pas être affectée par l'extension de chaîne. Concernant les courbes de tack, aucune modification de leur allure n'est observée avec l'extension de chaîne (Figure IV-3).

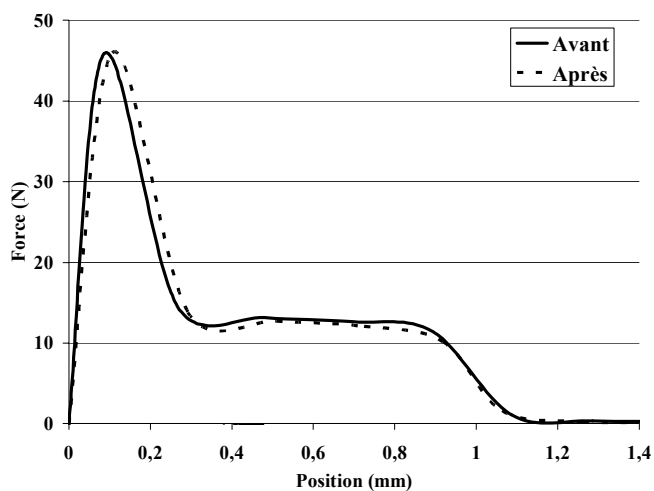


Figure IV-3 : Courbes de tack PUR-g-PABu4000 avant et après extension avec de l'éthylène glycol avec un séchage de 4 heures.

N'étant pas sûr de maîtriser l'incorporation de l'éthylène glycol, nous avons choisi d'abandonner l'utilisation de ce monomère.

### I.2.2 Réaction avec le poly(oxyde de tétraméthylène)

Le poly(oxyde de tétraméthylène) (PTMO), préalablement séché, possède une masse molaire de 1000g/mol. Il présente un pic de fusion vers  $20^{\circ}\text{C}$ . La conversion a été suivie par *IRTF* dans les mêmes conditions que précédemment. Le temps global de réaction est de l'ordre de 10 heures dont 4 heures pour la première étape (Figure IV-4).

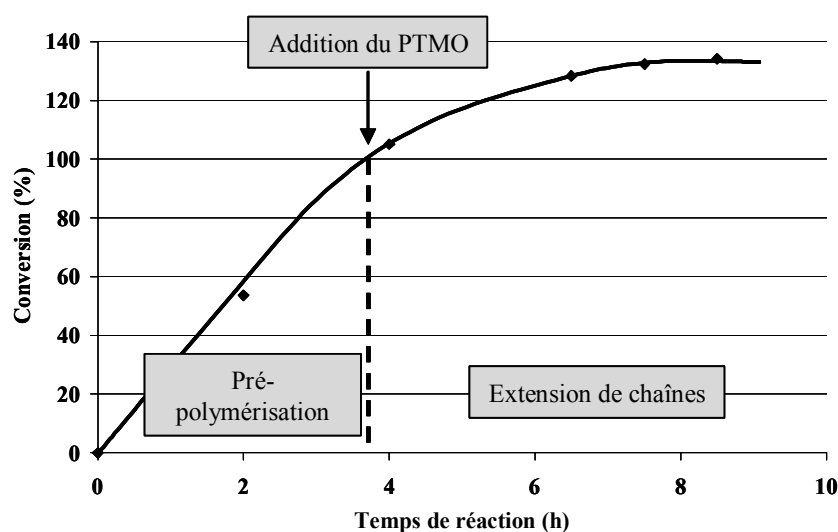


Figure IV-4 : Evolution du taux de conversion en fonction du temps de réaction de PUR-g-PABu4000 avant et après extension.

Malgré l'invariabilité de la masse molaire (Tableau IV-2), la RMN et l'IRTF montrent que les fonctions antagonistes ont bien réagi. Nous n'avons pas d'explication valable quant à ce résultat (pas de réaction de couplage mais juste la fixation d'une unité PTMO à l'extrémité des prépolymères ou valeurs erronées des masses molaires dues au calibrage)

	Avant extension	Après extension
$\bar{M}_n$ (g/mol)	13800	12800
$\bar{M}_w$ (g/mol)	29500	30700
$I_p$	2,1	2,4

Tableau IV-2 : Masses molaires (détection UV) des PUR-g-PABu4000 avant et après extension.

Pour confirmer la réactivité du système, des analyses calorimétriques de ces échantillons ont été réalisées (Figure IV-5). Lors d'un premier passage en montée de température à 10°C/min, le PUR-g-PABu4000 après l'extension de chaîne présente une température de transition vitreuse à -68°C ainsi qu'un pic de fusion à une température de 6°C soit une température très inférieure à la celle de l'extenseur de chaîne pur (20°C) et une enthalpie associée également très faible comparée à celle du PTMO seul.

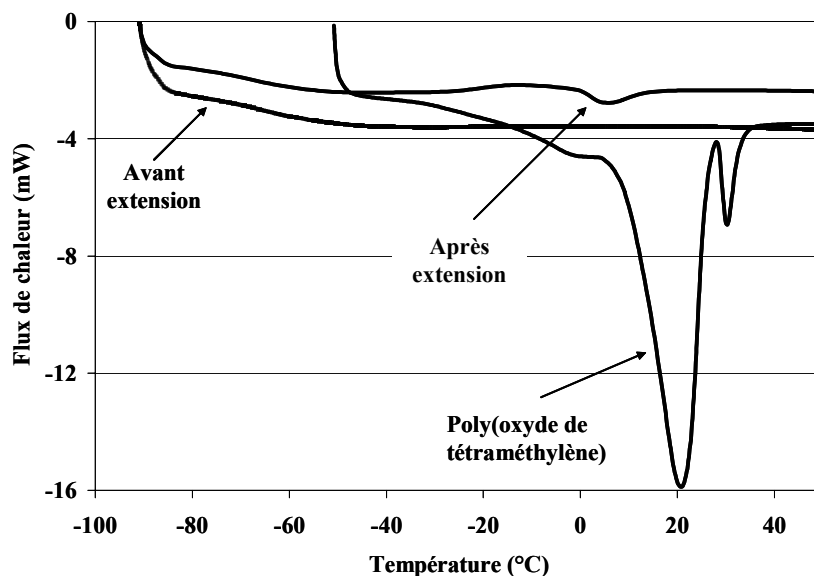


Figure IV-5: Analyses AED du PTMO et des PUR-g-PABu4000 avant et après l'extension de chaîne avec celui-ci, lors d'une première montée en température à 10°C/min.

Après un refroidissement à 2°C/min, une seconde montée est effectuée à la même vitesse, aucun pic de cristallisation ou de fusion n'est observé. Le PTMO, associé aux chaînes

de PUR, n'a pas réussi à recristalliser dans les conditions de l'analyse. La présence d'une seule  $T_g$  indique l'absence de séparation de phase après ce cycle de température.

La présence d'un pic de fusion au premier passage prouve le caractère semi-cristallin du polyuréthane porteur de segments PTMO. Pour compléter cette analyse, nous avons effectué un test de tack. Comme le montre la Figure IV-6, aucune différence n'est observée avant et après l'étape de l'extension, ce qui tend à prouver que le PTMO incorporé ne modifie pas les propriétés rhéologiques du matériau. Celui-ci présente un comportement d'huile visco-élastique. C'est pour cette raison que nous n'avons pas jugé nécessaire d'aller plus loin dans l'exploitation de ce système, bien que la structure de ce polymère soit maîtrisée. Cependant d'autres expériences auraient pu être menées en utilisant des PTMO de masses molaires plus élevées.

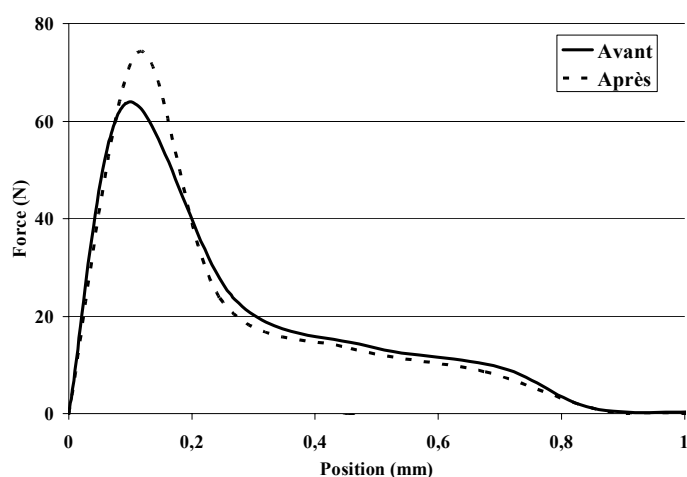


Figure IV-6 : Courbes de tack de PUR-g-PABu4000 avant et après extension avec du poly(oxyde tétraméthylène) après un séchage de 4 heures des films adhésifs.

### 1.2.3 Réaction avec la polycaprolactone

Le système est constitué de polycaprolactone  $\alpha, \omega$  diol (PCL), de masse molaire 4000g/mol, en mélange avec le PUR-g-PABu4000. La réaction a duré 14 heures dont environ la moitié pour chacune des deux étapes.

Les analyses chimiques ont montré la présence des fonctions isocyanate à la fin de la première étape puis leur totale disparition après l'addition de la PCL (Figure IV-7). Une nette augmentation des masses molaires avant et après extension de chaîne est observée avec cet extenseur de chaîne (Tableau IV-3). Ce résultat montre l'efficacité de cette étape.

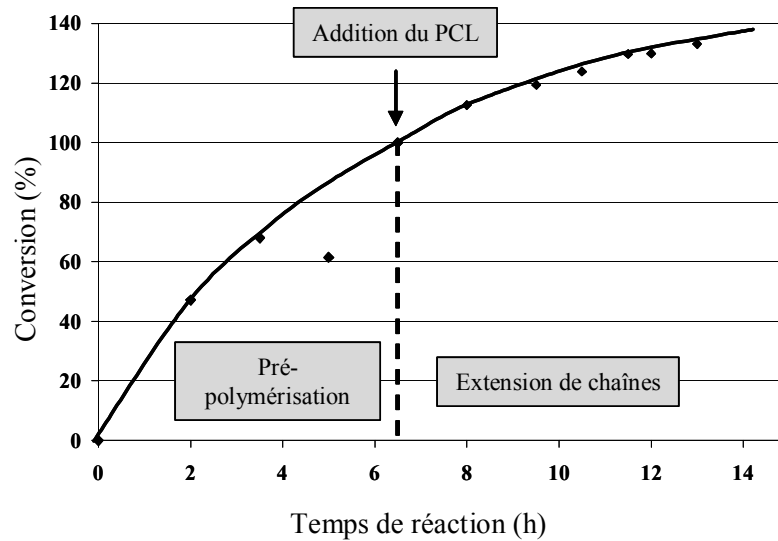


Figure IV-7 : Evolution du taux de conversion en fonction du temps de réaction de PUR-g-PABu4000 avant et après extension.

	Avant extension	Après extension
$\bar{M}_n$ (g/mol)	13500	23500
$\bar{M}_w$ (g/mol)	26000	59700
$I_p$	1,9	2,5

Tableau IV-3 : Masses molaires (détection UV) des PUR-g-PABu4000 avant et après extension.

Des analyses calorimétriques de ces matériaux ont été réalisées (Figure IV-8). Une première montée en température à 10°C/min révèle un pic de fusion. L'échantillon, ensuite refroidi à 2°C/min, puis chauffé de nouveau, montre une transition vitreuse vers -70°C avant et après l'extension mais également un pic exothermique de faible intensité vers -15°C, correspondant à une recristallisation du matériau, et enfin un pic de fusion vers 40°C. La température et la chaleur de fusion sont inférieures celles de la PCL pure, comme l'indique le tableau suivant :

	PCL pure	Avant extension	Après extension
$T_g$ (°C)	-60	-72	-73
$T_f$ (°C)	53	-	40
$\Delta H_f$ (J/g)	83	-	24

Tableau IV-4 : Valeurs des températures et chaleur de fusion de la polycaprolactone et de PUR-g-PABu4000 avant et après l'extension.

L'allure du thermogramme est caractéristique d'un polymère semi-cristallin. Ce résultat corrobore les conclusions quant à la réactivité de la polycaprolactone et son addition sur le squelette du prépolymère.

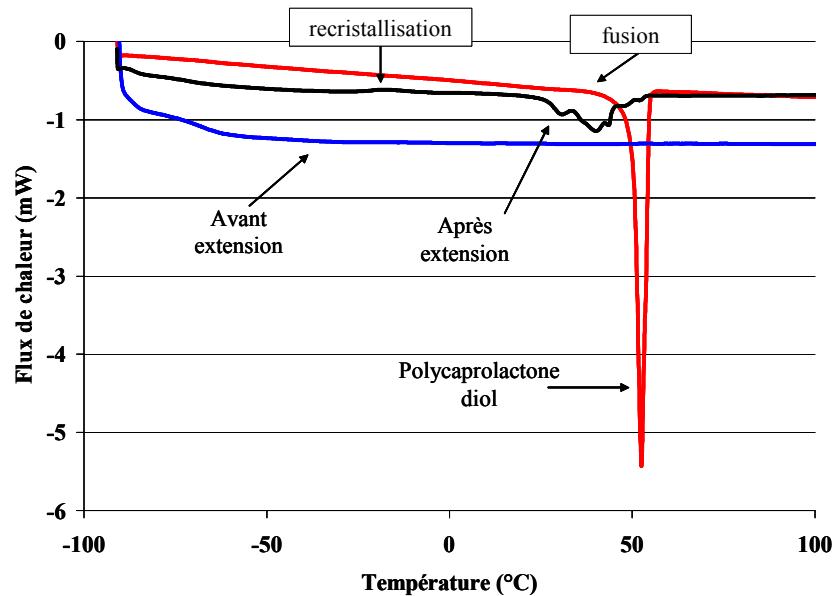


Figure IV-8 : Thermogrammes de la PCL pure et de PUR-g-PABu4000 étendus avec de la PCL avant et après extension de chaîne.

Des mesures de tack ont été faites sur des films de PUR-g-PABu4000 avant et après l'extension de chaîne. Deux tests ont été effectués selon la durée de séchage : 4 heures pour le premier et 24 heures pour le second. Bien que le solvant soit évaporé après 4 heures (séchage jusqu'à une masse constante), nous avons choisi un temps de séchage plus long afin de laisser le temps pour un éventuel réarrangement des chaînes par relaxation des contraintes.

Dans le premier cas (Figure IV-9a), la force et l'énergie associées à la séparation sont plus élevées après l'extension de chaîne. Bien que l'allure des courbes soit identique, le principal résultat est le changement du type de rupture. En effet, celui-ci est cohésif pour le prépolymère, il devient adhésif pour le polymère « étendu ». Nous pensons que ce résultat peut-être relié à l'augmentation de la cohésion du polymère gouvernée par le caractère semi-cristallin de ce dernier. Des fibrilles sont observées dans les deux cas. Leur comportement est cependant différent, lié à l'augmentation de la composante élastique dans le polymère « étendu ».

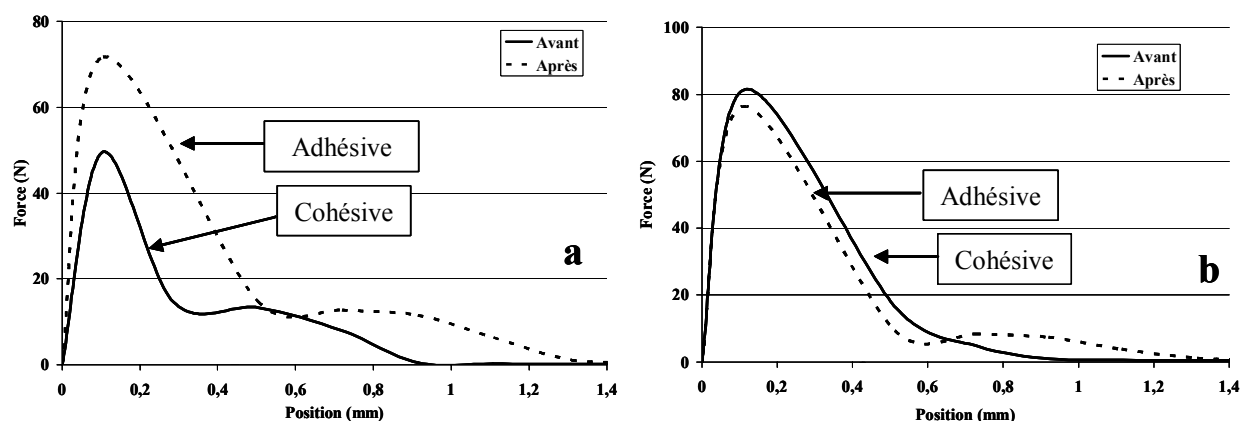


Figure IV-9 : Courbes de tack avant et après extension de chaîne par la polycaprolactone d'un PUR-g-PABu4000 après un séchage du film adhésif pendant : (a) 4 heures, (b) 24 heures.

Concernant le comportement des polymères séchés 24 heures, on remarque la disparition du plateau pour le prépolymère alors que l'allure de la courbe du polymère « étendu » présente ce plateau. Le type de rupture est le même. La différence de comportement des différents films séchés 4 heures ou 24 heures est difficile à expliquer : elle pourrait être liée à la capacité des chaînes de polymère à se réorganiser avec le temps, pour atteindre un état d'équilibre. Ce phénomène semble affecter plus le prépolymère, ce que nous ne sommes pas en mesure d'expliquer.

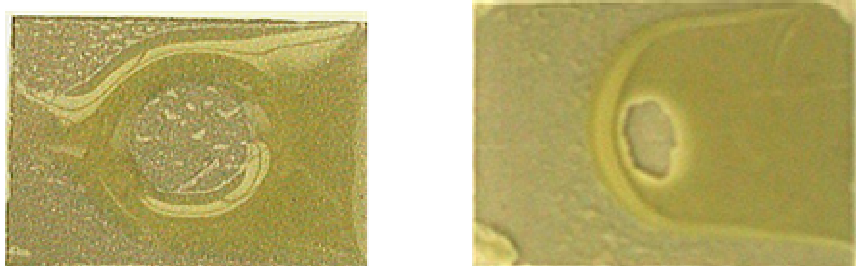


Figure IV-10 : Photos des films adhésifs après les tests de tack pour des PUR-g-PABu4000 étendus avec de la polycaprolactone. A gauche, film adhésif avant l'extension de chaîne et, à droite, le film après l'extension (Séchage 24 heures).

#### 1.2.4 Conclusion

L'étude de l'étape de l'extension de chaîne avec l'éthylène glycol, le poly(oxyde de tétraméthylène) et la polycaprolactone nous a permis de conclure quant à la réactivité des diols et d'observer l'évolution des propriétés thermo-mécaniques et de tack des polyuréthanes selon la nature de l'extenseur de chaîne. Contrairement à ce qui est très souvent remarqué dans la littérature, le diol court n'a pas favorisé la séparation de phase, ni amélioré les performances des polymères. Le poly(oxyde de tétraméthylène) n'a pas réussi à recristalliser

avec le système de *PUR-g-PABu4000*. Il est possible que malgré sa facilité à cristalliser, sa faible masse molaire et la présence de longs greffons souples de PABu aient défavorisé sa cristallisation. Le matériau n'est pas assez élastique pour développer un bon niveau de tack. L'amélioration des propriétés d'adhésion instantanée est intervenue avec la polycaprolactone. Non seulement les analyses chimiques ont confirmé l'extension de chaîne mais, surtout, le comportement mécanique des polyuréthanes est différent. Il est plus cohésif comme l'indique le mode de rupture à la fin du test de tack. C'est pourquoi, une partie de notre étude a consisté à préparer et à étudier les propriétés de polyuréthanes greffés poly(acrylate de *n*-butyle) après une extension de chaîne avec de la polycaprolactone. Ces produits, notés *(PUR-g-PABu)-b-PCL*, sont l'objet du paragraphe suivant.

## II SYNTHÈSE DE POLYURETHANES GREFFÉS POLY(ACRYLATE DE *n*-BUTYLE) ETENDUS AVEC DE LA POLYCAPROLACTONE $\alpha, \omega$ DIOL

Nous avons effectué la synthèse en deux étapes. La première a consisté à synthétiser des *PUR-g-PABu* de degré de polymérisation variable, en modifiant le rapport initial  $[NCO]/[OH]$ , puis, d'ajouter la polycaprolactone  $\alpha, \omega$  diol à ces prépolymères afin d'augmenter la cohésion des matériaux. Cette extension modifie également l'architecture des chaînes macromoléculaires (Schéma IV-2), conduisant à un polycondensat multiblocs.

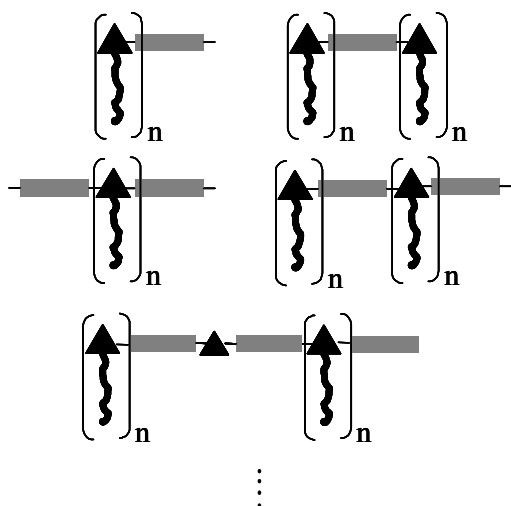


Schéma IV-2: Structures théoriques des chaînes *(PUR-g-PABu)-b-PCL* synthétisées.

### II.1 Caractérisations chimiques des *(PUR-g-PABu)-b-PCL*

La première étape de la synthèse a consisté à préparer des *PUR-g-PABu* de longueurs variables, en faisant varier le rapport initial  $[NCO]/[OH]$  entre 1,01 et 3 et en retenant une seule famille de greffons  $PABu(OH)_2$  de masse molaire égale à 2500g/mol et non 4000g/mol

comme dans l'étude précédente. Ensuite, la quantité stœchiométrique de polycaprolactone  $\alpha$ ,  $\omega$  diol de masse molaire 4000g/mol a été ajoutée. Les deux étapes de la réaction ont été menées à 60°C dans les conditions décrites précédemment. Le suivi de la cinétique a été fait par analyses *IRTF*. Les valeurs des degrés de polymérisation moyens théoriques de la première étape d'une série d'échantillons sont présentées dans le Tableau IV-5:

$r$	1,05	1,15	1,4	3
$\overline{DP}_n/2 = \bar{n}$	20	7	3	1

Tableau IV-5 : Valeurs des degrés de polymérisation moyens théoriques en fonction de la proportion de fonctions antagonistes.

Comme cela a été indiqué dans l'étude bibliographique, plus  $r$  tend vers l'unité, plus le nombre théorique de greffons *PABu* par chaîne greffée est élevé et plus la proportion de PCL dans le copolymère final sera faible. Les courbes cinétiques correspondant aux valeurs de  $r$  étudiées sont indiquées dans la Figure IV-11. La première étape est indépendante de cette valeur et nécessite environ 10 heures de réaction à 60°C.

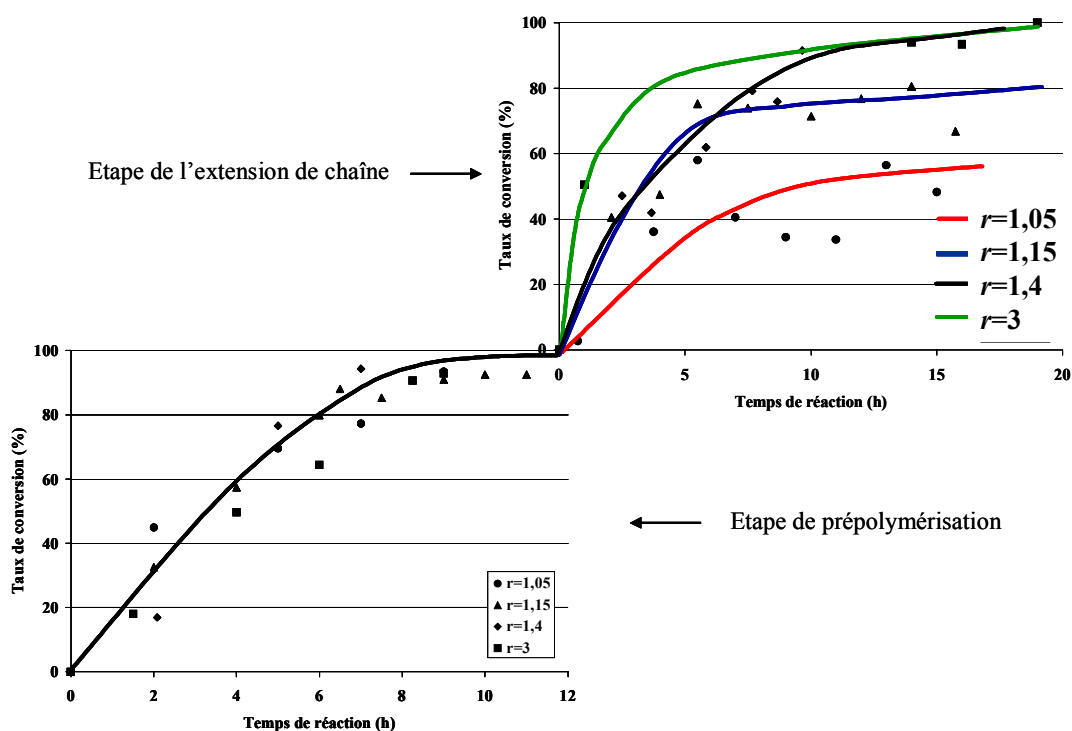


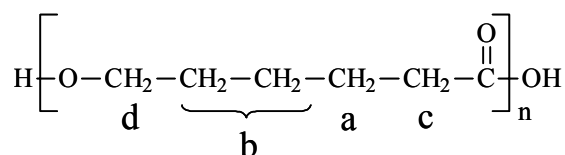
Figure IV-11 : Courbes de cinétique des deux étapes de la synthèse de (PUR-g-PABu2500)-b-PCL. Les valeurs de  $r$  indiquées sont celles qui correspondent à la première étape.

L'étape de l'extension de chaîne semble être dépendante de la valeur du rapport  $[NCO]/[OH]$ , donc de la valeur de la masse molaire du prépolymère. On remarque que plus



cette dernière augmente, plus la conversion totale des fonctions –NCO est difficile à atteindre. On peut supposer que la concentration en fonction –NCO ainsi que la viscosité du milieu peuvent affecter la réactivité vis-à-vis des fonctions –OH. Par exemple, pour  $r=3$ , s'il existe 100 équivalents –NCO au début de la première étape, il en reste théoriquement 67 disponibles au début de la seconde. Pour  $r=1,05$ , pour 100 équivalents au départ, il n'en reste que 5 avant l'étape de l'extension. Cette différence semble jouer un rôle essentiel sur la capacité des fonctions –NCO à être transformées en fonction uréthane. De plus, la viscosité du milieu est fortement dépendante de la masse molaire du prépolymère et de la présence de liaisons hydrogène qui assure une énergie de cohésion plus grande. Plus la valeur initiale de  $r$  augmente, plus la masse molaire des polyuréthanes synthétisés pendant la première étape est faible et moins le milieu est visqueux. Ceci a également pour conséquence l'apparition d'un problème technique car l'augmentation de la viscosité entraîne l'impossibilité d'agiter le milieu réactionnel. Le manque d'homogénéité peut également expliquer la mauvaise réactivité.

La Figure IV-12 montre les spectres  $RMN^1H$  de la polycaprolactone seule et d'un (*PUR-g-PABu2500*)-*b*-PCL avant et après extension de chaîne, pour une valeur de  $r$  égale à 1,15. Les pics caractéristiques de la PCL sont donnés dans le Tableau IV-6.



Groupement chimique	Déplacement chimique (ppm)
a	1,3
b	1,6-1,8
c	2,3
d	4

Tableau IV-6 : Déplacement chimique des pics caractéristiques de la PCL.

Le spectre du prépolymère est identique à ceux (*PUR-g-PABu2500*) étudiés précédemment (*Chapitre III, Figure III-1*, page 89). Après l'extension de chaîne, le spectre contient les signaux des « produits avant extension » et ceux de la PCL : un pic caractéristique de la PCL, qui correspond aux  $-\text{CH}_2-\text{CO}$ , est situé à 2,3 ppm. Ce pic existe également dans le PABu(OH)<sub>2</sub> mais il est moins intense et plus large. La présence du PABu dans le matériau est,

quant à elle, indiquée par le pic  $-\text{CH}_3$  de la fonction acrylate de *n*-butyle. L'absence de signal vers 3,6-3,8 ppm, correspondant aux fonctions  $-\text{CH}_2\text{-OH}$ , permet de confirmer que la réaction de la PCL avec le prépolymère a effectivement eu lieu. Ce signal est très bien identifié dans le spectre de la PCL mais il n'existe qu'à l'état de traces dans le produit à la fin de la réaction d'extension, à l'incertitude de la RMN près (Figure IV-12).

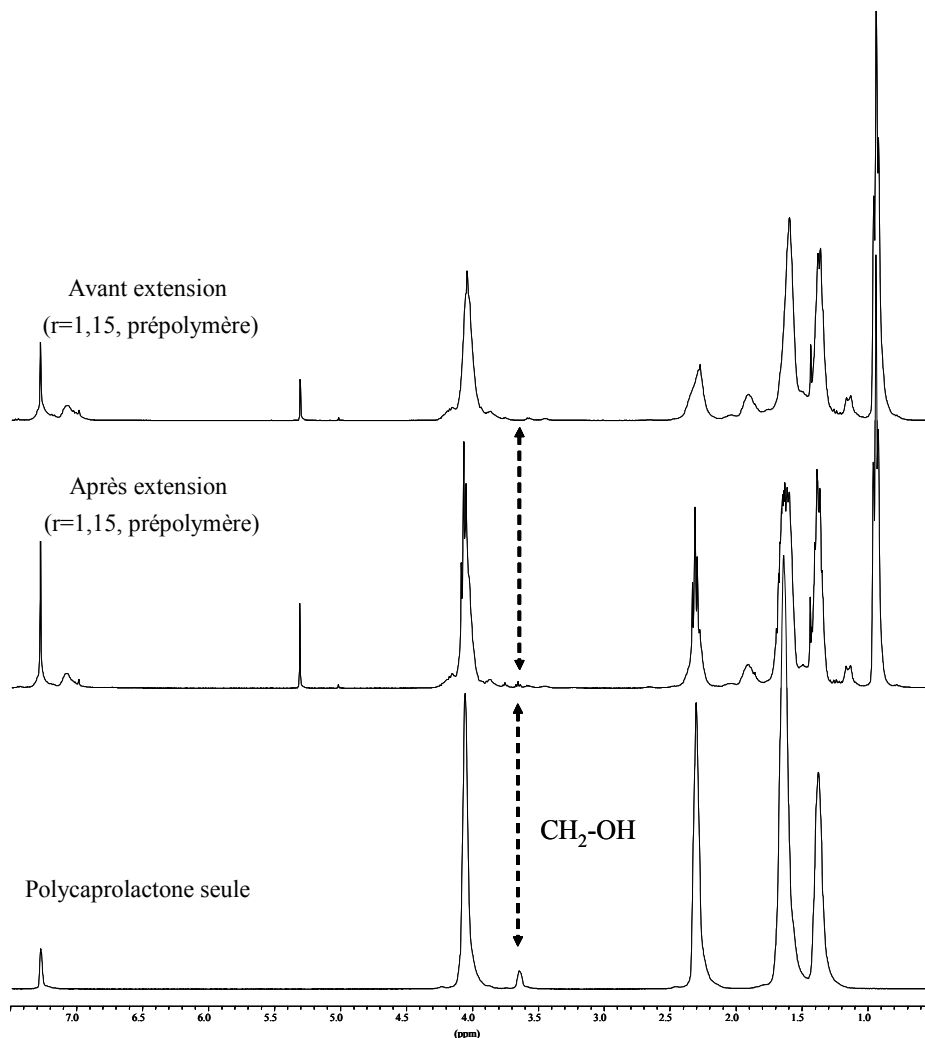


Figure IV-12 : Spectres RMN du proton d'un (PUR-g-PABu2500)-b-PCL avant et après l'extension de chaîne pour une valeur de  $r$  égale à 1,15 et celui de la polycaprolactone seule.

La présence d'un signal à 3,65 ppm de très faible intensité est cohérente avec le fait que la conversion, dans ce cas là, n'atteint que 80% (Figure IV-11). Pour confirmer que la réaction a bien lieu, des analyses de CES ont été effectuées. Elles montrent toute une augmentation significative des masses molaires (Figure IV-13).

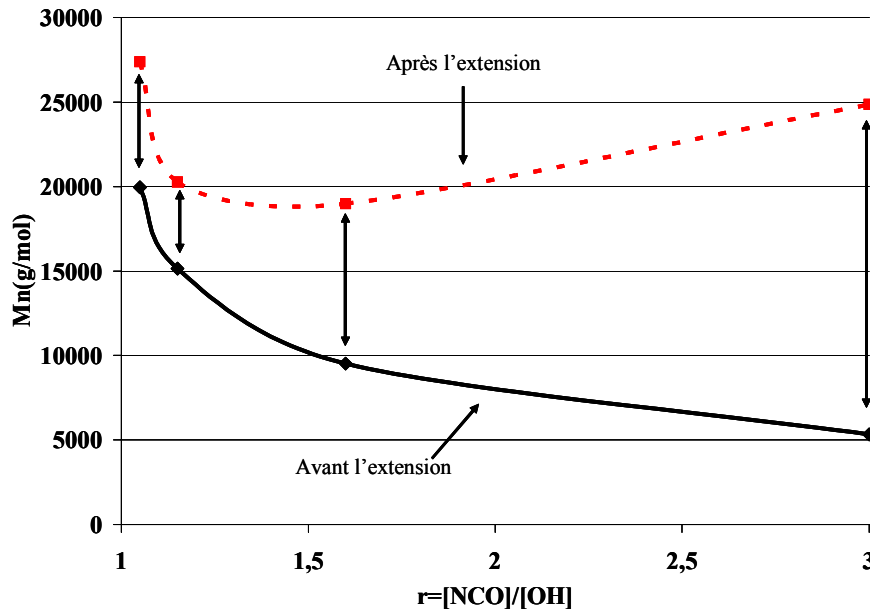


Figure IV-13 : Evolution des masses molaires des PUR-g-PABu avant et après l'extension avec de la PCL (Détection UV).

La croissance des masses molaires, après la seconde étape, est plus marquée pour les grandes valeurs de  $r$ , correspondant à un nombre supérieur de fonctions réactives dans le milieu réactionnel. Pour les faibles valeurs de  $r$ , l'augmentation des masses molaires moyennes bien que moins marquée, reste significative d'une croissance de la taille des chaînes.

## II.2 Comportements thermo-mécaniques et propriétés d'adhésion instantanée

Les polyuréthanes obtenus ont été caractérisés par *AED*, dans les conditions standard, afin de comparer leur comportement à celui de la PCL seule. Les analyses pendant la phase de refroidissement sont présentées Figure IV-14. La température de cristallisation et la chaleur associée diminuent fortement avec l'incorporation de l'extenseur de chaîne, par rapport à la polycaprolactone pure.

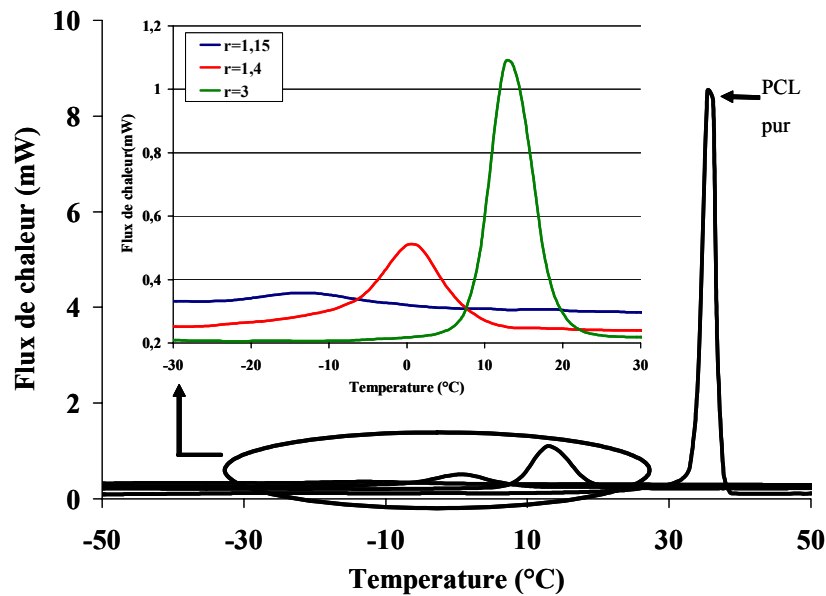


Figure IV-14 : Thermogrammes de la PCL et de (PUR-g-PABu)-b-PCL avec différentes valeurs de  $r$  comprises entre 1,05 et 3 pendant le refroidissement.

Les courbes représentant la seconde montée en température sont présentées dans la Figure IV-15. Le thermogramme de la PCL pure indique une température de fusion de 52°C et une chaleur associée de 83J/g. Concernant les polyuréthanes contenant de la PCL, dans tous les cas, une température de transition vitreuse est observée vers -50°C, correspondant à la  $T_g$  mesuré avant l'extension.

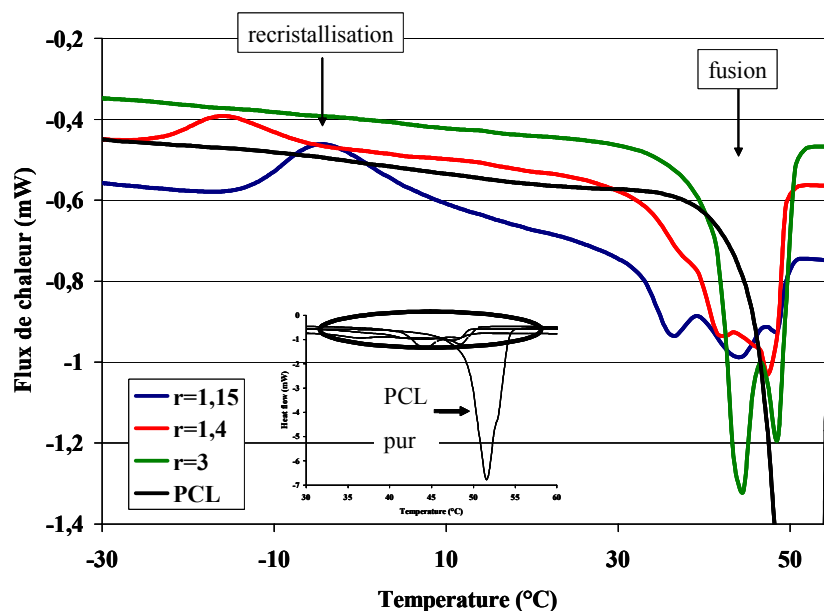


Figure IV-15 : Thermogrammes représentant le flux de chaleur en fonction de la température d'un échantillon de PCL pur et de (PUR-g-PABu)-b-PCL avec différentes valeurs de  $r$  comprises entre 1,05 et 3 pendant la seconde montée en température.

Un pic de recristallisation et un autre de fusion sont observés. Contrairement à la PCL seule, dont la cristallisation est complète dans les conditions d'analyse (cinétique de refroidissement adaptée), un pic de recristallisation est visible lors de la montée en température des polyuréthanes. Ceci indique que malgré la vitesse faible maintenue lors du refroidissement, les chaînes de polycaprolactone ne peuvent pas se réorganiser totalement, probablement en raison de leur intégration dans les chaînes de polyuréthanes. Cette tendance à recristalliser lors du chauffage est d'autant plus visible qu'il y a de PCL dans les chaînes. La température de fusion est légèrement inférieure à celle de la PCL pure et les chaleurs de fusion associées sont nettement plus faibles.

La Figure IV-16 représente l'évolution de la chaleur de fusion exprimée en joule par gramme de produit, ou bien en joule par gramme de PCL, en fonction du pourcentage de PCL. Dans le premier cas, plus la quantité de PCL dans le matériau est élevée, plus sa chaleur de fusion augmente indiquant que la cristallinité croît avec le pourcentage relatif de PCL. Cependant, lorsque la chaleur de fusion est exprimée par gramme de PCL, une augmentation de celle-ci est mesurée jusqu'à un certain pourcentage de PCL. Lorsque la proportion massique de polymère semi-cristallin est élevée, la chaleur de fusion a tendance à diminuer. La quantité de PCL introduite dépend de la dimension du prépolymère. Lorsque ce dernier est suffisamment long, son incompatibilité avec la PCL est plus importante. En revanche, la réduction de sa taille le rend miscible avec la PCL, rendant plus difficile l'organisation de la phase cristalline. Cela se traduit par une diminution de la chaleur de fusion. La séparation de phase est dans ce cas défavorisée, ce qui est en accord avec les travaux de Garrett (*Garrett, 2000*).

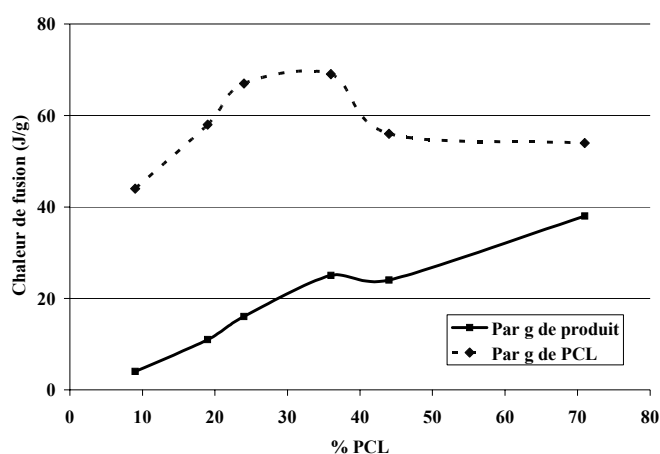


Figure IV-16 : Evolution de la chaleur de fusion des (PUR-g-PABu)-b-PCL en fonction du pourcentage de PCL (Il est possible d'exprimer la chaleur de fusion en J/gPCL en connaissant le pourcentage massique de PCL dans le produit).

Le comportement thermo-mécanique de ces copolymères reflète la miscibilité partielle des segments de PCL avec ceux du prépolymère. L'analyse d'un mélange des précurseurs

(PABu(OH)<sub>2</sub> et PCL) montre, par l'allure du signal relatif à la fusion des zones cristallines, qu'un pourcentage important des chaînes polyester est miscible avec les chaînes de PABu.

Les propriétés d'adhésion instantanée des polyuréthanes greffés étendus avec de la polycaprolactone ont été étudiées, après un séchage des films adhésifs pendant 24 heures afin de laisser aux matériaux le temps d'atteindre un état d'équilibre et éventuellement de s'organiser (Figure IV-17). Lorsque la proportion de PCL dans les polyuréthanes est élevée ( $r$  grand), au-delà d'une certaine valeur, la rigidité du film est trop importante pour qu'il développe des propriétés de tack. Dans les autres cas ( $r \leq 1,4$ ), les courbes de tack obtenues ne présentent pas de plateau ou, parfois, un plateau très court. Les modes de ruptures observés sont principalement adhésifs.

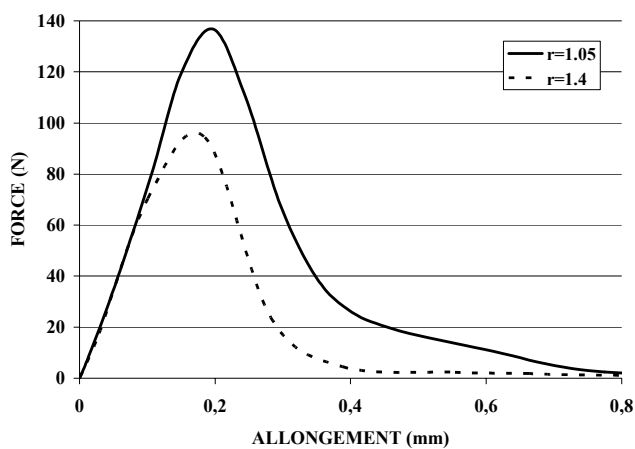


Figure IV-17 : Courbes de tack de (PUR-g-PABu)-b-PCL pour deux valeurs de  $r$  après un séchage du film adhésif de 24 heures.

Une étude plus détaillée des (PUR-g-PABu)-b-PCL, en faisant varier les proportions des parties souples et des segments apportant de la cohésion, est présentée dans la partie suivante en analysant plus précisément leurs comportements thermo-mécaniques et les propriétés qui en découlent.

### II.3 Quelques variations des architectures

Dans l'étude bibliographique, nous avons montré que l'ordre dans lequel sont ajoutés les réactifs et les conditions de synthèse ont une influence sur l'organisation des polyuréthanes et donc sur leur tenue mécanique (Kazama, 1989). C'est pourquoi nous avons voulu étudier la préparation de matériaux préparés à l'aide de MDI, de PABu fonctionnalisé et de PCL en faisant varier l'ordre d'introduction de ces précurseurs.



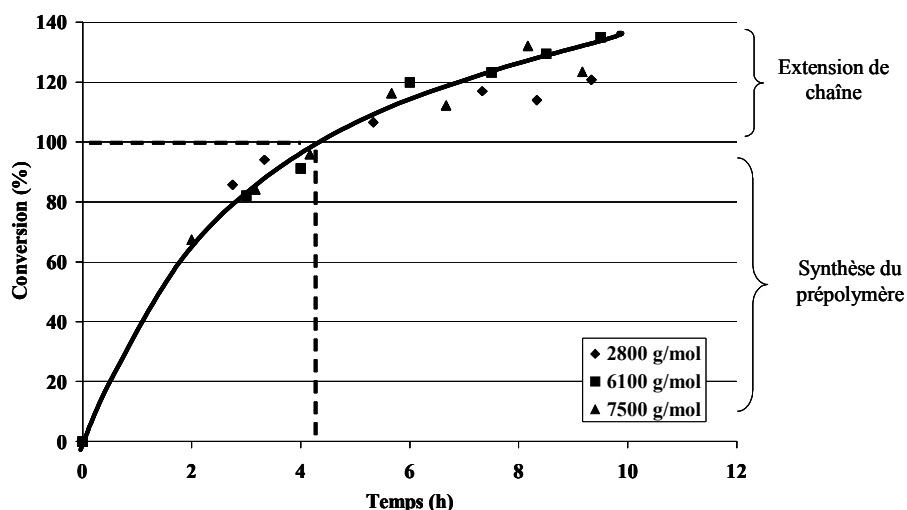


Figure IV-18 : Evolution de la conversion des fonctions isocyanate en fonction du temps de réaction pour des systèmes à base de MDI et de polycaprolactone avec une extension de chaîne PABu(OH)<sub>2</sub>.

L'évolution des masses molaires, étudiée par CES, est significative et confirme l'extension de chaîne.

$\bar{M}_n$ (PABu(OH) <sub>2</sub> ) (g/mol)	$\bar{M}_n$ (g/mol) Avant extension	$\bar{M}_n$ (g/mol) Après extension
2800	28200	34700
6100	22910	39000
7500	21900	37300

Tableau IV-7 : Masses molaires des polyuréthanes avant et après l'extension de chaîne avec le PABu(OH)<sub>2</sub> (détection UV).

Le prépolymère obtenu présente un caractère semi-cristallin très marqué en raison de la présence de PCL qui le constitue essentiellement ( $T_f=48^\circ\text{C}$  et  $\Delta H_f=41\text{ J/g}$ ). L'extension de chaîne, visant à incorporer les segments de PABu, conduit à des matériaux présentant toujours un caractère semi-cristallin. Cependant, l'intégration de PABu de masse molaire croissante engendre une diminution de la température de cristallisation ainsi qu'une diminution de la chaleur de fusion (Figure IV-19).



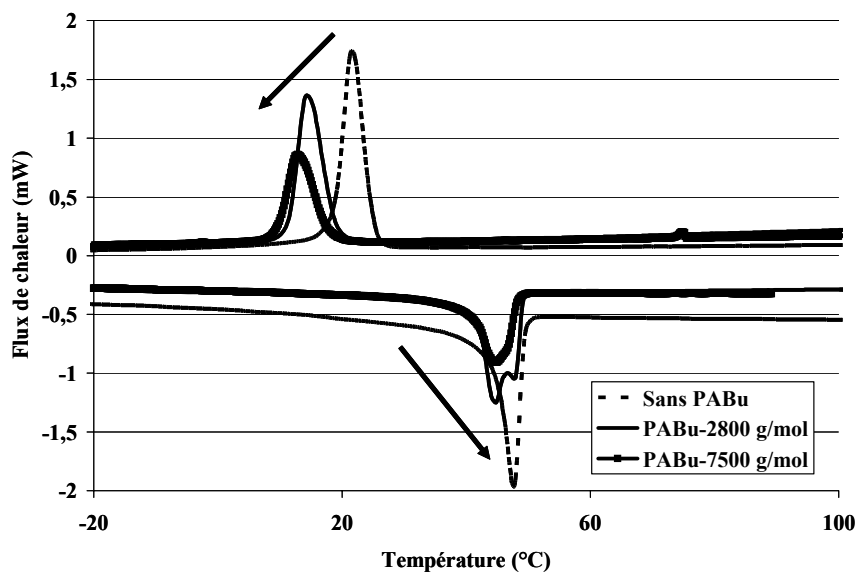


Figure IV-19 : Thermogrammes de polyuréthanes à base de MDI et de polycaprolactone avec ou sans extension de chaîne avec du PABu(OH)<sub>2</sub>.

$\bar{M}_n$ PABu (g/mol)	% PCL	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_f$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$\Delta H_f$ (J/g)
7500	54	-58	13	45	25	27
6100	59	-54	18	43	32	33
2800	74	-53	14	45	38	40
0	92	-49	22	48	44	41

Tableau IV-8 : Caractéristiques du comportement thermo-mécanique des polyuréthanes après une extension de chaîne avec des PABu(OH)<sub>2</sub> de masses molaires variables.

Du fait de la composition du prépolymère, les matériaux possèdent un pourcentage massique en PCL supérieur à 50%. Ces polymères sont tous constitués de prépolymère de dimension unique ( $r=1,4$ ) et la seule caractéristique, qui peut modifier la miscibilité des segments ainsi que sur la cristallinité, est la masse molaire du PABu(OH)<sub>2</sub>. La chaleur de fusion varie de manière significative avec la proportion relative de la PCL

Les propriétés d'adhésion instantanée, qui reflètent les contributions croisées des segments souples et rigides, sont nulles dans tous les cas. En effet, la proportion massique des unités PCL est trop importante et le caractère élastique l'emporte sur le caractère visqueux, ceci quelle que soit la masse molaire du PABu(OH)<sub>2</sub>.

Comme les conditions de l'obtention des PABu(OH)<sub>2</sub> limitent les masses molaires accessibles (ce n'est pas un problème de synthèse mais de caractérisation due à la sensibilité de la RMN pour vérifier la fonctionnalité des bouts de chaînes), nous avons choisi de diminuer

la masse molaire du prépolymère en utilisant un rapport  $[NCO]/[OH]=3$ . Des expériences ont été menées avec un  $PABu(OH)_2$  de 2800 g/mol. Tous les paramètres cinétiques sont similaires à ceux déjà mis en évidence. Bien que la proportion massique de  $PABu$  augmente, aucune propriété de tack n'est mesurable. Une augmentation de la masse molaire du  $PABu$  aurait probablement induit une force de tack. Cependant, faute de temps, nous n'avons pas pu réaliser ces expériences.

D'autre part, des essais de *probe-tack* en température ont montré qu'il était possible de mesurer de l'adhésion instantanée vers 50°C (ce qui correspond à la fusion des domaines cristallins). Nous n'avons pas poursuivi l'exploration de ce système bien qu'il eut été intéressant d'étudier les propriétés de tack à chaud de ces matériaux, capables de présenter des propriétés d'adhésifs de type Hot-Melt PSA.

### II.3.1.2 Comparaison de l'ordre d'introduction des précurseurs

Nous avons souhaité étudier l'influence de l'ordre d'introduction des précurseurs sur les propriétés des polyuréthanes en additionnant les trois réactifs (MDI,  $PABu(OH)_2$  de masse molaire 2500 g/mol et PCL de masse molaire 4000 g/mol) avec le même rapport initial  $[NCO]/[OH]$ , dans un premier cas, soit les greffons de  $PABu(OH)_2$  sont utilisés pour synthétiser le prépolymère, soit ils sont employés comme extenseur de chaîne dans un second cas.

- $r=1,4$

Une première comparaison est faite pour une valeur de  $r$  égale à 1,4, qui correspond à un degré de polymérisation moyen de 3 pour le prépolymère. Les cinétiques sont globalement identiques mais la synthèse du prépolymère est plus rapide lorsque le précurseur est la PCL (Figure IV-20).

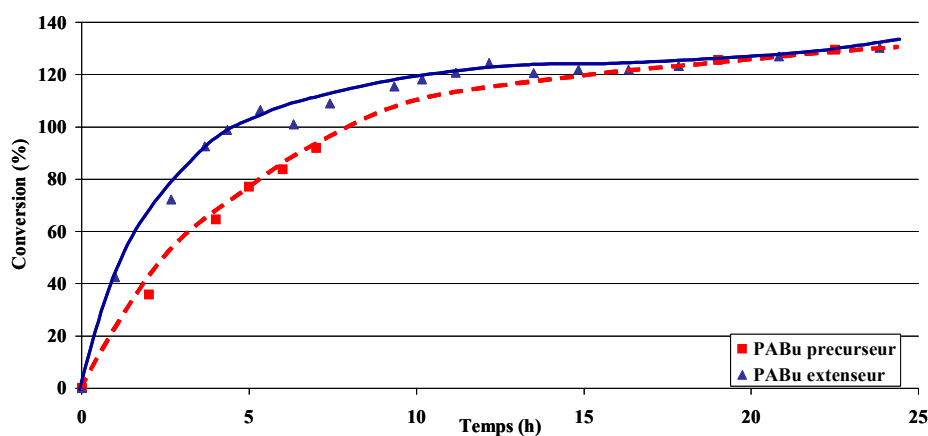


Figure IV-20 : Evolution de la conversion des fonctions isocyanate en fonction du temps de réaction lorsque le  $PABu(OH)_2$  est précurseur ou bien extenseur de chaîne,  $r=1,4$ .

Ceci peut s'expliquer par la position des fonctions hydroxyle, localisées à la même extrémité du PABu(OH)<sub>2</sub> et, probablement moins accessibles. Dans la seconde étape, ceci est d'autant plus vrai qu'en plus d'une réactivité probablement plus faible des fonctions hydroxyle du PABu(OH)<sub>2</sub>, les fonctions isocyanate portées par les prépolymères offrent une accessibilité réduite.

Compte tenu du fait que la masse molaire des deux diols est différente, il n'est pas possible de comparer celles des matériaux obtenus mais une nette augmentation des masses molaires a été mesurée entre les polyuréthanes avant et après l'extension de chaîne dans les deux cas.

PABu	$\bar{M}_n$ (g/mol) Avant extension	$\bar{M}_n$ (g/mol) Après extension
Précurseur	9500	19000
Extenseur	28600	34700

Tableau IV 9 : Evolution des masses molaires de polyuréthanes avant et après l'extension de chaîne lorsque le PABu est le précurseur ou l'extenseur de chaîne (Détection UV).

La différence entre les deux types de matériaux est surtout visible grâce aux analyses calorimétriques, réalisées dans les conditions standard (Tableau IV-10). Lorsque le PABu est l'extenseur de chaîne, la proportion de PCL dans le polyuréthane est supérieure et la chaleur de fusion associée est également plus grande, en raison de la contribution de la PCL.

PABu	% PCL	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_f$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$\Delta H_f$ (J/g)
Précurseur	36	-48	1	48	17	25
Extenseur	74	-53	14	45	38	40

Tableau IV-10 : Caractéristiques thermo-mécaniques de polyuréthanes avant et après l'extension de chaîne lorsque le PABu est le précurseur ou l'extenseur de chaîne.

Concernant les propriétés d'adhésion instantanée, le matériau contenant le PABu(OH)<sub>2</sub> dans le prépolymère possède des propriétés de tack avec une force d'environ 90N et une énergie d'environ 120J/m<sup>2</sup>. La courbe obtenue ne présente pas de plateau. Le matériau avec la PCL dans le prépolymère contient une quantité de PCL telle que le polyuréthane ne présente aucune propriété d'adhésion instantanée dans les conditions de test utilisées. Il semble que l'on puisse relier les propriétés de tack au pourcentage de zones cristallines dans le matériau, qui gouvernent la cohésion finale du film.

- $r=3$

Deux autres matériaux ont été préparés en utilisant le PABu(OH)<sub>2</sub> soit en tant que précurseur, soit en tant qu'extenseur mais avec une valeur de  $r$  égale à 3, qui correspond à un degré de polymérisation moyen de 1. Dans ce cas, les vitesses de réaction sont différentes pendant la première étape. Cette différence est plus grande que pour le système décrit précédemment pour lequel  $r$  vaut 1,4. La réaction est beaucoup plus rapide lorsque le précurseur est la PCL, probablement à cause d'une meilleure facilité d'accès des fonctions hydroxyle à chaque extrémité du polyester (Figure IV-21). Contrairement aux cas précédents, les cinétiques de la deuxième étape sont similaires dans les deux cas. Ceci peut s'expliquer par une meilleure accessibilité et, donc, réactivité des fonctions –NCO, qui sont portées, soit par des prépolymères de très faible longueur, soit par des MDI libres.

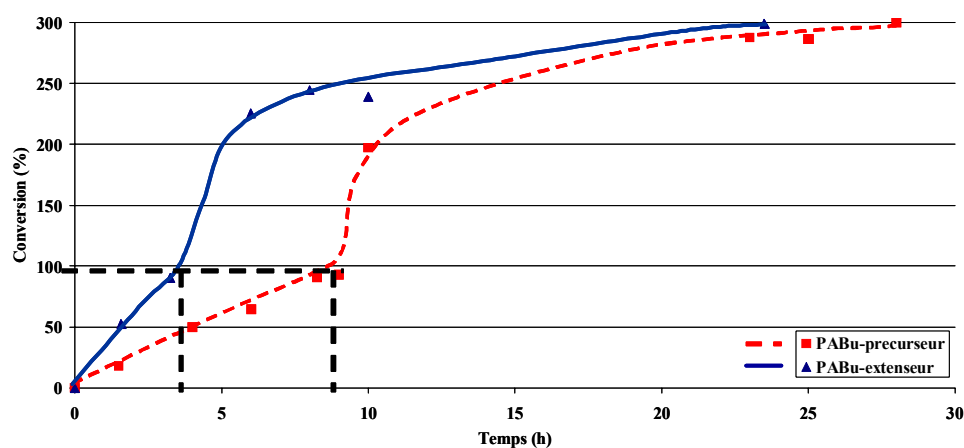


Figure IV-21 : Evolution de la conversion des fonctions isocyanate en fonction du temps de réaction lorsque le PABu(OH)<sub>2</sub> est précurseur ou bien extenseur de chaîne,  $r=3$ .

Toutefois, malgré une augmentation significative des masses molaires avec l'extension de chaîne, les analyses CES indiquent qu'une partie des greffons de PABu n'est pas fixée au prépolymère lorsqu'ils jouent le rôle d'extenseur (Tableau IV-11).

PABu(OH) <sub>2</sub>	$\bar{M}_n$ (g/mol)	$\bar{M}_n$ (g/mol)
	Avant extension	Après extension
Précurseur	5300	24900
Extenseur	10000	15000

Tableau IV-11 : Evolution des masses molaires de polyuréthanes avant et après l'extension de chaîne lorsque le PABu est le précurseur ou l'extenseur de chaîne. (Détection UV)

Un matériau identique a été réalisé à 80°C. La cinétique est plus rapide en particulier pendant la première étape. Dans ce cas, la quantité de PABu libre est très inférieure. Les

mesures calorimétriques et de tack de ce matériau ne sont révélées identiques à celle du matériau préparé dans les conditions standard de synthèse.

Les résultats des analyses calorimétriques sont présentés dans le Tableau IV-12. Les chaleurs de fusion sont en accord avec l'évolution du pourcentage massique de PCL et indiquent, comme précédemment, que le choix de la PCL comme extenseur favorise sa cristallisation et la séparation de phase.

PABu	%PCL	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$T_f(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_c(\text{J/g})$	$\Delta H_f(\text{J/g})$
Précurseur	71	-54	13	44	46	47
Extenseur	41	-51	13	44	21	22

Tableau IV-12 : Caractéristiques thermo-mécaniques de polyuréthanes avant et après l'extension de chaîne lorsque le PABu est le précurseur ou l'extenseur de chaîne.

Si l'on considère le cas où  $r=3$ , lorsque le PABu(OH)<sub>2</sub> est utilisé comme précurseur, la proportion de PCL dans le copolymère final est élevée (71% de PCL). La cristallinité du système ne permet pas de réaliser de films de bonne qualité pour une analyse de tack. En revanche, lorsque le PABu(OH)<sub>2</sub> est utilisé comme extenseur, sa proportion relative (52% de PABu(OH)<sub>2</sub>) plus grande permet de diminuer la cristallinité du système et la réalisation de films est alors possible. Cependant, le niveau de cohésion est tel que l'on ne mesure pas de tack.

### II.3.2 Conclusion

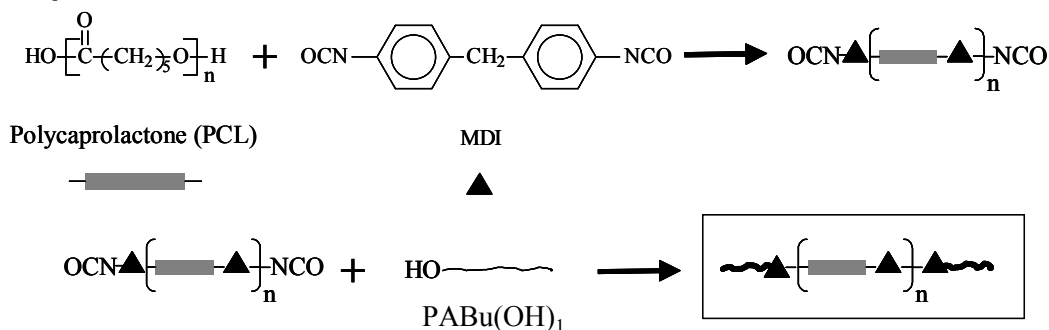
Ces expériences ont montré que, bien que la consommation des fonctions alcool soit totale, l'étape correspondant à la consommation du PABu a une cinétique plus longue. Ceci est dû à l'accessibilité réduite des fonctions géminées. Il est également démontré que c'est la proportion relative de segments souples et rigides qui gouverne les propriétés thermo-mécaniques des matériaux.

## II.4 LA SYNTHÈSE DE COPOLYMERES TRIBLOCS

C'est dans le but de proposer une nouvelle architecture que nous avons retenu la synthèse de polyuréthanes triblocs de type A-B-A où B est un segment polyuréthane et A un bloc de PABu. Pour réaliser cette architecture, nous avons utilisé des poly(acrylate de *n*-butyle)s porteurs d'un seul hydroxyle en bout de chaîne dont la synthèse a été présentée dans le chapitre II (page 71). Deux stratégies ont été utilisées : la première consiste à préparer le bloc central (MDI et PCL  $\alpha$ ,  $\omega$  diol) puis d'y ajouter le PABu(OH)<sub>1</sub> et la seconde est basée sur la réaction de MDI sur le PABu(OH)<sub>1</sub> pour donner des polyacrylates porteurs de fonctions

-NCO suivie de la construction du bloc central en ajoutant de la PCL  $\alpha, \omega$  diol (Schéma IV-4).

1<sup>ère</sup> stratégie:



2<sup>nd</sup>e stratégie:

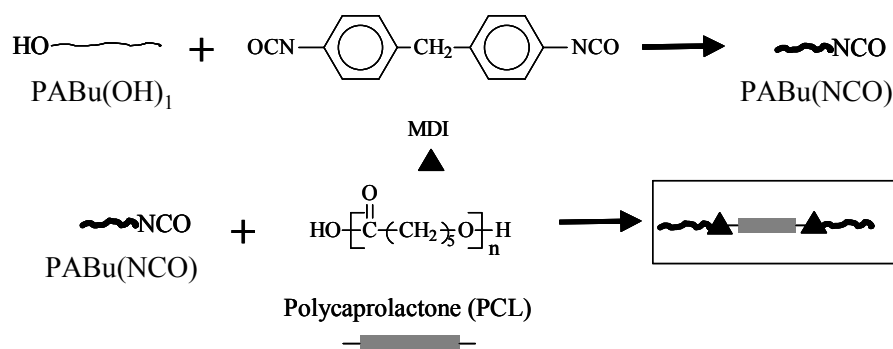


Schéma IV-4 : Stratégies de préparation de copolymères triblocs.

Les triblocs sont préparés avec des PABu de masse molaire 3500 et 6000 g/mol et sont notés *PABu-PUR-PABu*. Dans la littérature, les études portant sur des systèmes de type A-B-A avec un bloc central polyuréthane sont inexistantes. Si la première voie de synthèse retenue permet effectivement de créer un « vrai » bloc polyuréthane, en revanche, la seconde méthode aboutit à la préparation d'un *PABu-PCL-PABu*. C'est d'ailleurs pour la synthèse de triblocs à base de polyesters qu'elle est utilisée (Grezlak, 1975).

#### II.4.1 Première voie de synthèse : Construction du bloc central

La préparation de ces matériaux s'effectue en deux étapes. La première concerne la construction du bloc central résultant de la réaction entre le MDI et la PCL  $\alpha, \omega$  diol, avec un excès de MDI afin que ce prépolymère soit porteur de fonctions isocyanate à ses deux extrémités. L'ajout de PABu(OH)<sub>1</sub> se fait après la consommation totale des fonctions -OH de la PCL pour fixer les blocs extérieurs. Il est ainsi possible de contrôler la longueur du bloc central en faisant varier la valeur du [NCO]/[OH] initial. Des valeurs de 1,6 ou 3, correspondant respectivement à des degrés de polymérisation moyens de 2 et 1 ont été

utilisées. La réaction a été suivie par *IRTF* et le taux de conversion calculé à partir des spectres obtenus (Figure IV-22).

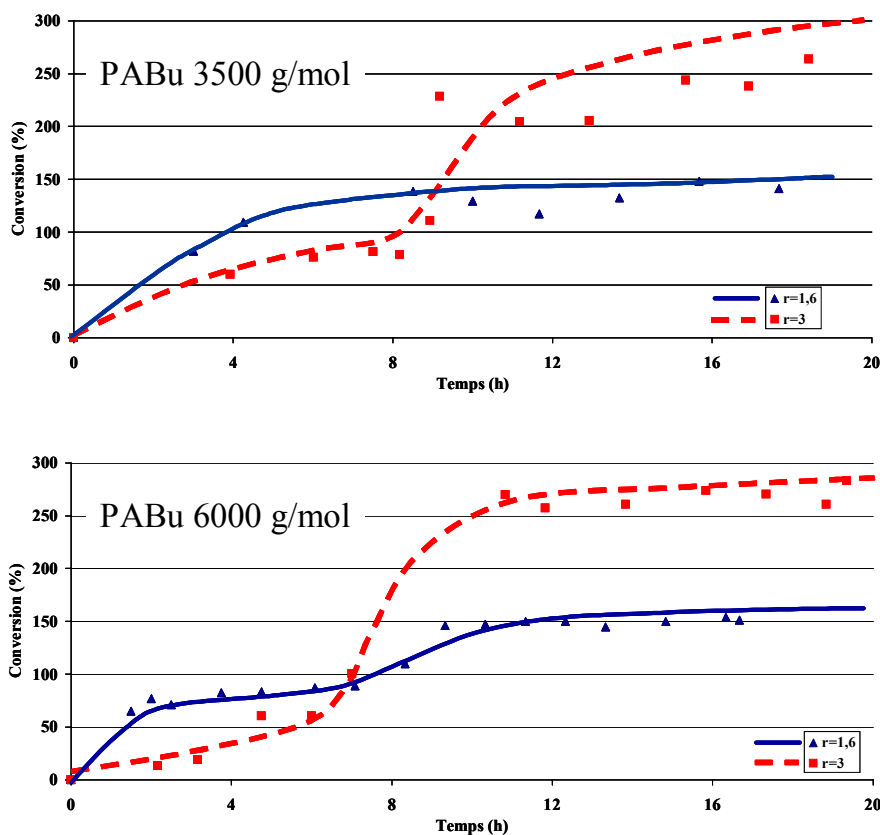


Figure IV-22: Evolution des taux de conversion ( $r=1,6$  et  $3$ ) pour deux tailles de PABu-OH : 3500 et 6000 g/mol.

La cinétique semble plus lente lorsque  $r$  vaut 3 et il faut au moins 8 heures pour que la conversion des fonctions  $-OH$  soit totale. La seconde étape nécessite 12 heures pour atteindre la disparition totale des fonctions antagonistes.

Les analyses chromatographiques et spectroscopiques de ces matériaux montrent d'une part, l'augmentation de la masse molaire des polyuréthanes mais également la présence d'une proportion de PABu(OH)<sub>1</sub> résiduel dûe à un manque de réactivité de ce précurseur (Figure IV-23). L'analyse comparée des masses molaires des précurseurs et des polycondensats indique clairement que la PCL a réagi au cours de la première étape. On peut également conclure à une réactivité partielle du PABu(OH)<sub>1</sub> pendant la seconde étape.

Une purification a été mise au point afin d'éliminer les réactifs n'ayant pas réagi. Un solvant sélectif de la PCL a été identifié et a permis de séparer les polyuréthanes contenant de la PCL de ceux n'en ayant pas (Voir Annexe N°6).

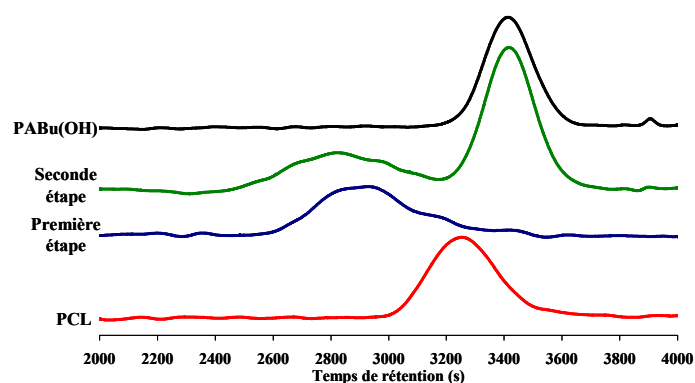


Figure IV-23 : Chromatogrammes obtenus en CES d'un PABu-PUR-PABu3500 avec  $r=1,6$  avant et après l'addition du PABu(OH)<sub>1</sub> et ceux du PABu(OH)<sub>1</sub> et de la PCL (Détection RI).

En raison de la difficulté d'atteindre des structures « bien maîtrisées », liée à la présence de précurseurs résiduels malgré des étapes de purification, ces matériaux n'ont pas été étudiés plus en détails.

#### II.4.2 Seconde voie de synthèse : Fonctionnalisation des blocs externes

La stratégie consiste à transformer les PABu(OH)<sub>1</sub> en PABu(NCO) et à additionner la PCL  $\alpha, \omega$  diol. Les précurseurs sont tous introduits dans des proportions stœchiométriques dans la première étape. Les conditions opératoires ont été choisies afin d'éviter des réactions non désirées :

- Le PABu(OH)<sub>1</sub> a été ajouté progressivement dans le milieu réactionnel afin d'éviter les réactions de couplage conduisant à des condensats de PABu-MDI-PABu.
- Dans la seconde étape, la polycaprolactone  $\alpha, \omega$  diol est introduite en défaut pour éviter la présence de PCL résiduelle, qui ne peut être séparée par la méthode de purification mise au point (Voir Annexe N°6).

Ainsi, des polyuréthanes ont été préparés avec des PABu(OH)<sub>1</sub> de masses molaires : 3500 et 6000 g/mol.

L'avancement de la réaction a été suivi par *IRTF* (Figure IV-24-a et b). La Figure IV-24-a représente l'évolution de la consommation des fonctions isocyanate par réaction avec le PABu(OH)<sub>1</sub>. Quelle que soit la longueur du PABu(OH)<sub>1</sub>, on observe une période pendant laquelle le taux de conversion n'évolue pas ou peu. Puis après ce temps d'induction, l'avancement de la réaction est rapide. Le temps de réaction est plus long avec le greffon de 3500g/mol. Ceci est dû au fait que le PABu a été ajouté en plusieurs fois : un tiers de la quantité nécessaire a été introduit au début de la réaction, les deux autres tiers correspondant aux temps indiqués par les flèches. Les taux de conversion à la fin de cette première étape sont légèrement supérieurs à 100%, correspondant à des polymères du type PABu-MDI-PABu, qui peuvent être séparés par purification. Lors de la seconde étape, la PCL a été



introduite en léger défaut stœchiométrique, ce qui implique que les taux de conversion n'ont pas atteint les 100%. Dans le cas du PABu-NCO de 3500g/mol, la PCL a été introduite en deux temps, comme l'indique la flèche verticale sur la Figure IV-24-b.

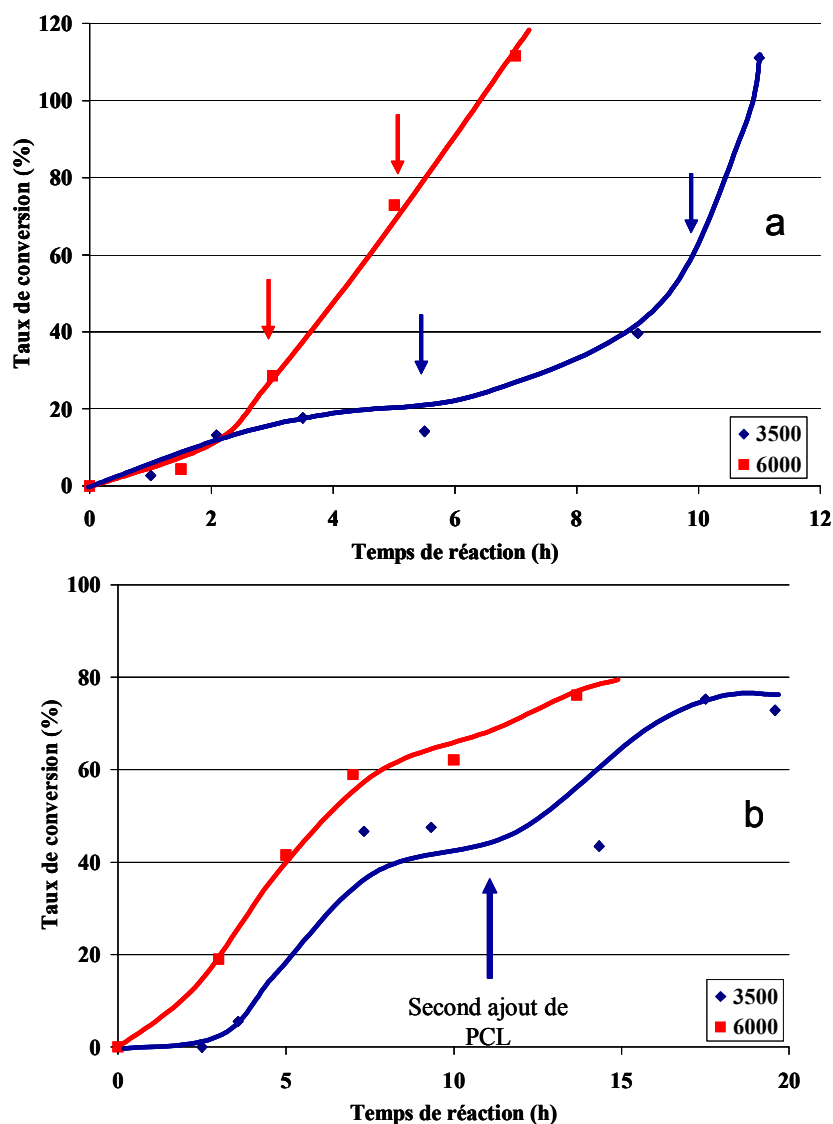


Figure IV-24 : Evolution du taux de conversion de la synthèse de triblocs (PABu-PUR-PABu) : (a) : Première étape de fonctionnalisation des PABu(OH)<sub>1</sub>, (b) : Construction du bloc central avec l'ajout de PCL.

Les produits non purifiés ont été caractérisés par des analyses chromatographiques et spectroscopiques. A la fin de la première étape, un seul signal est observé et attribué à l'adduit PABu-NCO. En effet, le PABu(OH)<sub>1</sub> n'est pas détecté avec le détecteur UV mais il l'est si une unité MDI est fixée à son extrémité, ce qui est le cas ici. Cependant, à la fin de la réaction, trois signaux sont identifiés : un premier correspond au PABu-NCO qui n'a pas réagi, un second est attribué au PABu-MDI-PABu et enfin, un troisième, dont la masse est la

plus élevée, révèle la présence de polycondensats qui présentent vraisemblablement la structure tribloc recherchée.

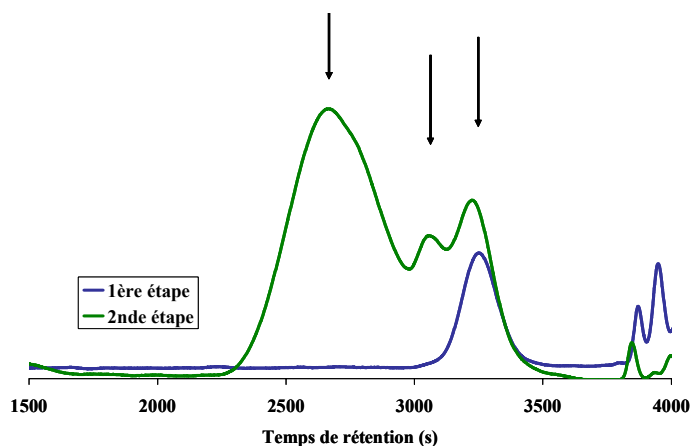


Figure IV-25 : Chromatogrammes CES d'un PABu-PUR-PABu6000 à la fin de la première étape (courbe bleue) et de la seconde étape (courbe verte) (Détection UV).

### II.4.3 Conclusion

Une première approche concernant la synthèse de polyuréthanes triblocs a été réalisée par deux méthodes de préparation visant différentes tailles pour chacun des deux blocs. Les analyses révèlent la présence de condensats de natures diverses indiquant que les méthodes retenues ne garantissent pas le contrôle des structures. Ceci nous amène à conclure qu'une mise au point de cette synthèse nécessite des investigations plus complètes qui n'ont été réalisées faute de temps.

La purification des condensats, par l'utilisation de solvants sélectifs, bien qu'elle sépare les produits contenant la PCL et les autres, ne permet pas d'obtenir des produits suffisamment purs pour être analysés du point de vue de leur comportement thermo-mécanique ou en adhésion instantanée. En effet, les analyses *RMN* des produits purifiés (*Annexe N°6*) ont mis en évidence qu'ils étaient en fait composés d'un mélange contenant beaucoup de diblocs et peu de triblocs, vraisemblablement très difficile, voire impossible, à séparer. C'est pourquoi, aucune caractérisation supplémentaire n'a été effectuée sur ces matériaux, la mise au point d'un nouveau protocole d'élaboration étant indispensable.

## III CONCLUSION

Les propriétés d'adhésion instantanée des *PUR-g-PABu* ont révélé que les matériaux présentent, quelle que soit la proportion molaire de chacun des segments, squelette ou greffon, un manque de cohésion. C'est grâce à l'étape de l'extension de chaîne avec un polymère semi-cristallin, la polycaprolactone  $\alpha, \omega$  diol, qu'il est possible d'améliorer sensiblement la tenue mécanique des matériaux.

La réactivité des différents précurseurs a été suffisamment bien maîtrisée pour conduire à des macromolécules originales à l'architecture complexe. Cependant, la stratégie visant à élaborer des structures à blocs a montré ses limites et mérite d'autres efforts de recherche.

La stratégie d'élaboration de ces matériaux, basée sur un véritable « Lego<sup>®</sup> » macromoléculaire, permet de faire varier la composition des polycondensats pour gouverner la balance cohésion/viscosité indispensable à la maîtrise des propriétés d'adhésion instantanée.



***TROISIEME PARTIE***

***ETUDE DE L'EVOLUTION DES PROPRIETES DE TACK  
AVEC L'ARCHITECTURE ET LA COMPOSITION DE  
POLYURETHANES GREFFES***



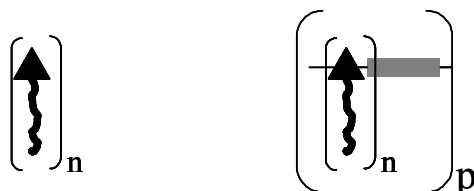
## TROISIEME PARTIE

### ETUDE DE L'EVOLUTION DES PROPRIETES DE TACK AVEC L'ARCHITECTURE ET LA COMPOSITION DE POLYURETHANES GREFFES

Les matériaux polymères dont la synthèse a été décrite dans les chapitres précédents présentent des architectures qui sont les suivantes :

- des copolymères greffés à squelette PUR et à chaînes latérales PABu, qui forment les prépolymères (*PUR-g-PABu*),
- des copolymères à blocs alternés de (*PUR-g-PABu*)-*b*-*PCL* associant un bloc linéaire (PCL) et un autre possédant des greffons extra-caténaux (*PUR-g-PABu*).

Les systèmes présentent des architectures déterminées par diverses analyses physico-chimiques et leurs comportements, à la fois thermo-mécanique et rhéologique, ainsi que leurs propriétés d'adhésion instantanée peuvent être reliés à leurs structures bien définies. Nous traiterons du contrôle des propriétés de tack des précurseurs macromonomères *PUR-g-PABu*, dans le *Chapitre V*, et, dans le *Chapitre VI*, de celles des copolymères multiblocs.



*PUR-g-PABu*    (*PUR-g-PABu*)-*b*-*PCL*

*Schéma représentatif des architectures élaborées*





## ***TROISIEME PARTIE***

### ***CHAPITRE V***

#### ***MODULATION DES PROPRIETES DE TACK DE POLYURETHANES GREFFES POLY(ACRYLATE DE n-BUTYLE)***



## CHAPITRE V

### MODULATION DES PROPRIETES DE TACK DE POLYURETHANES GREFFES POLY(ACRYLATE DE *n*-BUTYLE)

Ce chapitre est consacré à la caractérisation de prépolymères *PUR-g-PABu* avant l'étape de l'extension de chaîne. L'influence de la longueur du squelette PUR ainsi que celle des greffons PABu est particulièrement analysée. L'étude des propriétés thermo-mécaniques, rhéologique et d'adhésion instantanée a permis d'identifier des comportements originaux pour cette série de polyuréthanes greffés.

# I INFLUENCE DES PARAMETRES STRUCTURAUX SUR LES PROPRIETES D'ADHESION INSTANTANEE

## I.1 Préambule : Les paramètres de mise en œuvre des films

Des solutions à 15% en masse ont été déposées sur des plaques en aluminium dont la surface a été préalablement sablée. La rugosité ainsi contrôlée permet un très bon ancrage du film de polymère. Deux durées de séchage ont été définies : 4 heures et 24 heures. Après 4 heures de séchage, nous avons vérifié que la masse du film est constante, ce qui tend à prouver que la totalité du solvant est évaporée. La raison pour laquelle nous avons également étudié le comportement des films séchés pendant 24 heures est liée à la possibilité que les matériaux puissent se réorganiser sur une échelle de temps plus longue.

## I.2 Evolution des propriétés de tack en fonction du taux de conversion

### I.2.1 Corrélation Taux de conversion-Propriétés de tack

Nous avons choisi d'illustrer l'évolution des propriétés de tack en fonction de l'avancement de la réaction dans le cas d'un *PUR-g-PABu2500* avec  $r=1,4$  (Figure V-1). Le comportement des films adhésifs séchés 4h ou 24h est significativement différent.

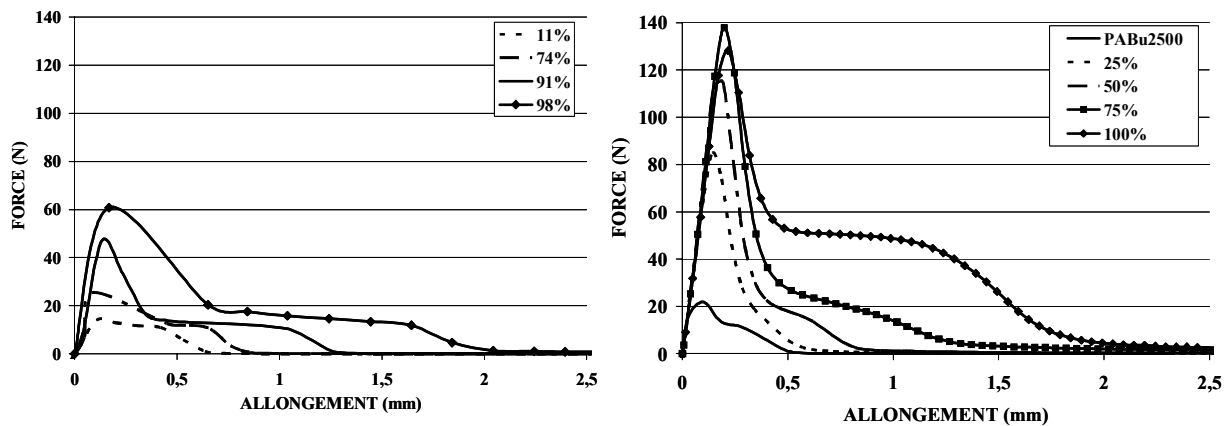


Figure V-1: Courbes de tack à différents taux de conversion pour des *PUR-g-PABu2500* après un séchage de 4 heures (courbe de gauche) ou de 24 heures (courbe de droite).

Les films séchés 4 heures montrent un comportement d'adhésion instantanée qui évolue en fonction de l'avancement de la réaction. Il apparaît une augmentation de la force de tack et de la longueur du plateau. Quel que soit le taux de conversion, les ruptures sont cohésives et des fibrilles ont été observées. Ainsi, le maximum de contrainte, qui correspond à

la première partie de la courbe, est associé au caractère élastique, plutôt représentatif du tronc polyuréthane : la construction de la chaîne principale PUR entraîne une augmentation du nombre de fonctions uréthane par chaîne. Ces fonctions sont à même de créer des interactions de type liaison hydrogène entre elles et d'apporter de la cohésion aux matériaux. De manière simultanée, le plateau apparaît plus distinctement et s'allonge avec la construction du squelette PUR, et donc avec l'incorporation des greffons PABu. En effet, compte tenu de la réaction mise en jeu, la création d'une fonction uréthane et l'incorporation d'un greffon PABu sont simultanées. Des fibrilles, parfois de plusieurs millimètres, permettent de dissiper l'énergie pendant la phase de séparation. La force pour laquelle le plateau se maintient (13 N) peut être assimilée à celle exercée par la pression atmosphérique. Ce constat a été réalisé par Poivet (*Poivet, 2003*), qui a analysé le comportement de liquides simples : la force associée au plateau correspond à la pénétration de l'air dans des bulles fixées à l'interface entre le film et l'indenteur qui sont créées au moment de l'extension de fibrilles. Cette théorie s'appuie sur le fait que des bulles d'air peuvent être piégées au moment du contact entre le poinçon et le film adhésif (*Gay, 1999*). Le « modèle simple », décrit dans ces travaux, est basé sur le fait que le plateau de force provient essentiellement de l'étirement de ces bulles et néglige la contribution des autres forces (force capillaire, force provenant de l'écoulement du film entourant les bulles). Ce modèle suppose que la force mesurée, durant la phase de traction, est proportionnelle à la différence entre la pression atmosphérique et celle à l'intérieur des bulles, ainsi qu'à la dimension des bulles. Initialement, ces bulles sont remplies d'air, mais lors de la phase de séparation poinçon/film adhésif, elles sont étirées. L'étirement vertical de celles-ci implique une augmentation du volume des bulles et donc une diminution de leur pression interne jusqu'à ce qu'elles deviennent vides. Le plateau correspond à la traction des bulles vides piégées dans le film adhésif. Enfin, lors de la pénétration de l'air, la différence de pression devient nulle et entraîne la chute du plateau.

Après un séchage de 24 heures, tout comme précédemment, on observe une augmentation de la force de tack et de la longueur du plateau. Les ruptures sont cohésives et des fibrilles ont été observées sauf à 100% de conversion où la rupture est partiellement adhésive et sans fibrille. La croissance de la force est très marquée dès les faibles taux de conversion pour atteindre des valeurs de l'ordre de 140 N. Dans le même temps, la seconde partie de la courbe, qui correspond au caractère visqueux du matériau, se développe. Le plateau est mal défini et est légèrement incliné, à l'exception de l'échantillon à 100% de conversion où sa longueur atteint environ 0,5mm. La courbe de tack du PABu montre, quant à

elle, un plateau court dont la hauteur correspond également à la pénétration d'air dans des bulles vides.

Dans ce modèle, l'inclinaison du plateau est attribuée aux forces provenant du joint liquide entourant les bulles et négligé dans le « modèle simple » décrit précédemment (Poivet, 2003). La modélisation des mécanismes complexes mis en jeu lors des tests de tack n'est pas l'objet de cette étude, et, par conséquent, les modèles décrits dans la littérature ne sont pas abordés plus en détails. D'autre part, la hauteur des plateaux mesurée dans les PUR-g-PABu séchés pendant 24 heures est très supérieure à celle observée pour un séchage de 4 heures. Elle atteint 60N à 100% de conversion. Pour ce matériau, le mode de rupture est différent et aucune fibrille n'a été observée. Il semble que dans ces conditions de séchage, le matériau présente une cohésion supérieure à un matériau semblable séché pendant 4 heures. Le modèle décrit auparavant a été développé dans le cas de la déformation de liquide simple. Or, le film adhésif séché 24 heures ne s'écoule pas et a l'apparence d'un solide visco-élastique. La théorie de Poivet n'est plus applicable dans ces conditions. L'élasticité des films entraîne une plus grande rigidité des joints et des murs qui entourent les cavités et les forces qui en résultent ne sont probablement plus négligeables. Le mode de rupture est alors totalement différent.

### 1.2.2 Comportement en fonction du temps de séchage

Afin de comprendre l'effet de la durée du séchage sur le comportement des films adhésifs, un échantillon de PUR-g-PABu2500 avec  $r=1,6$ , soit un degré de polymérisation moyen de 2, a été caractérisé par un test de tack après une durée de séchage de 4 et de 24 heures. Des prélèvements ont été effectués sur les films afin d'être analysés. Les courbes de tack sont présentées dans la Figure V-2. Le film adhésif séché 24 heures a une force de tack plus élevée et un plateau de longueur et de hauteur supérieures à ceux du film séché pendant 4 heures. Les valeurs des énergies de tack évoluent également dans ce sens.

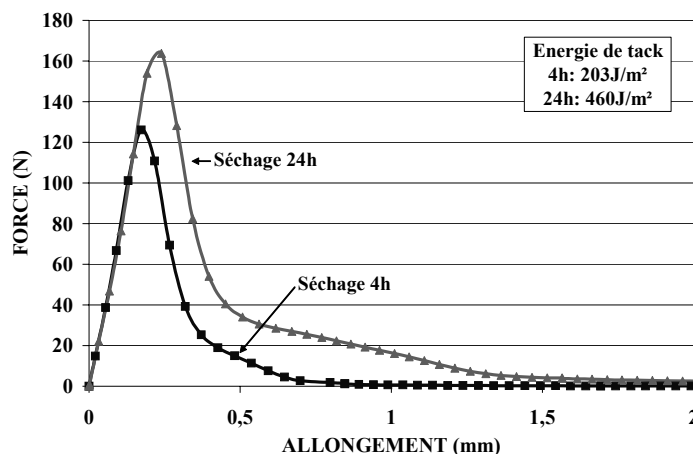


Figure V-2 : Courbes de tack d'un PUR-g-PABu2500 avec  $r=1,6$  pour deux durées de séchage : 4 heures (courbe bleue) et 24 heures (courbe verte).

Compte tenu du fait que la masse des films adhésifs n'évolue plus après 4 heures de séchage, l'éventualité d'une structuration des films a été envisagée. En effet, les polyuréthanes sont connus dans la littérature pour présenter une organisation en domaines rigides et domaines souples, provenant de l'existence de segments rigides contenant une forte densité de fonctions uréthane qui se regroupent, par l'intermédiaire de liaisons hydrogène, dans des zones dures. Pour vérifier cette hypothèse, des prélèvements sur les films adhésifs ont été effectués pour être caractérisés. Deux méthodes ont été utilisées (l'analyse enthalpique différentielle et l'analyse par Diffraction des rayons X aux petits angles) pour caractériser les prélèvements effectués sur le film de tack. Aucune de ces analyses n'a permis d'expliquer les différences obtenues sur les courbes de tack.

En effet, les analyses *AED* ont consisté à une montée en température à 2°C/min. Seul une  $T_g$  est observée pour chaque échantillon et leurs valeurs sont très proches : -37°C (séchage 4 heures) et -39°C (séchage 24 heures). Aucun autre phénomène thermique, qui aurait pu être attribué à une quelconque organisation, n'a été observé.

Enfin, la diffraction des rayons X aux petits angles n'a pas mis en évidence la présence d'une structuration au sein des matériaux. Aucun pic de diffraction n'est observé sur les spectres.

Ces analyses n'ont pas permis d'expliquer les différents résultats obtenus avec les tests de tack selon les conditions de séchage. Deux hypothèses peuvent être avancées :

- après 4 heures de séchage, il peut rester une faible quantité de solvant capable de plastifier le matériau et de lui donner un comportement de liquide simple.
- 24 heures de séchage permettent aux liaisons hydrogène de s'établir pour augmenter la cohésion sans pour autant induire une séparation de phase.

Afin d'éliminer l'influence de la durée de séchage sur les propriétés de tack, les films adhésifs présentés dans la suite de l'étude sont séchés pendant 24 heures avant d'être caractérisés.

### **I.3 Influence de la longueur des greffons PABu**

Les synthèses de copolymères greffés ont été réalisées avec des tailles de greffons comprises entre 2500 et 7500g/mol et avec des valeurs de  $r$  variables. Les *PUR-g-PABu7500* ont été testés en tack après un séchage de seulement 4 heures. Les courbes montrent des forces de tack relativement faibles (20N). Les matériaux se comportent comme des liquides. Une courbe de tack assez similaire, mais dont le commentaire est à l'opposé du précédent, a été observée avec un *PUR-g-PABu1200* séché pendant 4 heures. Dans ce cas, le matériau

contient un pourcentage massique de PABu de l'ordre de 80%, induisant une grande rigidité du film. La valeur de  $T_g$  de ce matériau est de l'ordre de  $-7^\circ\text{C}$ . Les tests de tack étant réalisés à température ambiante, la condition proposée par Zösel (Zösel, 1991), à savoir que les meilleures propriétés de tack sont observées quand le test est effectué à une température supérieure de  $50$  à  $60^\circ\text{C}$  à la  $T_g$  du polymère, n'est pas respectée dans ce cas. La rigidité de ce matériau à température ambiante explique la difficulté du poinçon à assurer un bon contact avec la surface du film adhésif.

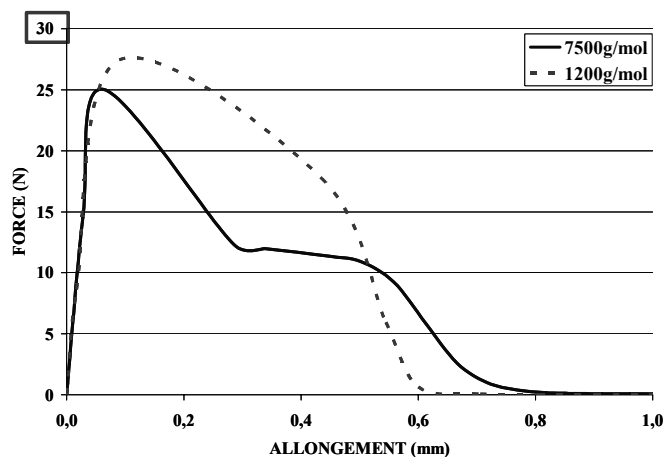


Figure V-3 : Courbes de tack de PUR-g-PABu1200 et PUR-g-PABu7500 avec  $r=1,4$  pour un séchage de 4 heures.

D'autre part, des films adhésifs de PUR-g-PABu2500 et PUR-g-PABu4000 ont été séchés pendant 24 heures et leurs courbes de tack comparées (Figure V-4).

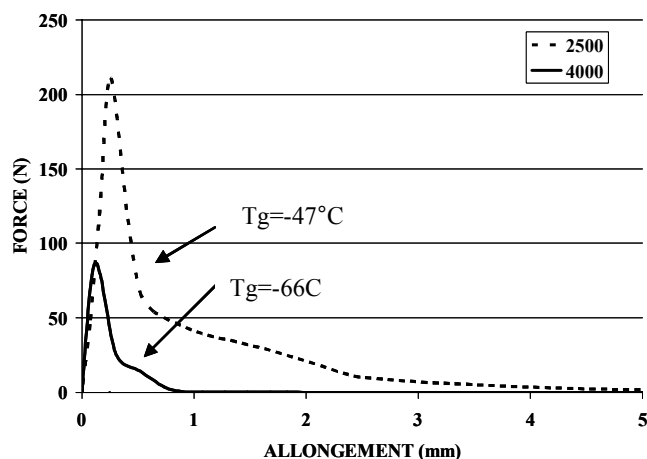


Figure V-4 : Courbes de tack de PUR-g-PABu 2500 et 4000 après un séchage de 24 heures.

Quelle que soit la longueur des greffons, des ruptures cohésives ont été observées ainsi que de courtes fibrilles. Dans ces deux exemples, la proportion des chaînes pendantes PABu est de l'ordre de 90% pour les PUR-g-PABu2500 et de 93% avec les greffons de 4000g/mol. Cet écart semble faible mais il suffit à expliquer la différence de comportement des matériaux. Le caractère liquide du PUR-g-PABu4000 est plus marqué que celui du PUR-g-PABu2500. Ceci s'explique par la valeur de  $T_g$ , qui est environ  $20^\circ\text{C}$  inférieure avec les greffons les plus



longs. Sa résistance lors de la traction est beaucoup plus faible ce qui se traduit par des propriétés d'adhésion instantanée plus faibles.

En raison du comportement liquide (ou solide) trop marqué des polymères lorsque la taille du greffon est grande (ou trop petite), nous avons choisi d'approfondir l'étude de polyuréthanes greffés avec une longueur de greffon PABu fixée à 2500 g/mol.

## I.4 Influence de la longueur de la chaîne principale polyuréthane

Nous avons synthétisé des *PUR-g-PABu* dont la taille des greffons PABu est fixée à 2500 g/mol mais dont la longueur du squelette PUR est variable et contrôlée par le rapport  $[NCO]/[OH]$  initial. Le comportement d'adhésion instantanée de ces polyuréthanes greffés a été étudié en fonction de leur composition et du rapport squelette PUR/greffons PABu. En effet, ce changement entraîne une variation du nombre de greffons et de fonctions uréthane par chaînes et modifie le rapport adhésion/cohésion au sein des matériaux.

Le contrôle de la longueur du squelette PUR est réalisé par l'intermédiaire de la valeur de  $r$ , égale au rapport initial  $[NCO]/[OH]$ , dont les valeurs, comprises entre 1,01 et 3, correspondent aux degrés de polymérisation moyens suivants (Tableau V-1) :

$r$	1,01	1,05	1,15	1,4	2	2,5	3
$\overline{DP}_n/2 = \bar{n}$	100	20	7	3	1,5	1,2	1

Tableau V-1: Valeurs des degrés de polymérisation moyens en fonction des valeurs de  $r$ .

### I.4.1 Le pourcentage de segments rigides

#### I.4.1.1 Définition

Il est d'usage, dans la technologie des PUR, de définir ces matériaux par leur pourcentage de segments rigides (Hard Segments en anglais). Ce pourcentage, noté %HS, est le rapport entre la contribution massique du diisocyanate et du diol court sur la masse totale (Jung, 2000). Dans le cas des *PUR-g-PABu*, il n'y a pas d'extension de chaîne et donc pas de diol court. Le pourcentage de segments durs est alors défini par :

$$\%HS = (\text{masse de diisocyanate} / \text{masse totale})$$

Compte tenu de la masse molaire du diisocyanate et des greffons, la gamme de pourcentages accessibles est comprise entre 0% et 23%. En effet, la limite inférieure correspond à des greffons PABu(OH)<sub>2</sub> qui n'ont pas subi de réaction chimique. La limite supérieure est déterminée par la valeur minimale que le degré de polymérisation moyen peut atteindre. Cette valeur vaut 2 ce qui correspond à une unité répétitive (MDI+PABu), soit  $r=3$

( $\%HS=100*(3*250)/(2500+3*250)=23\%$ ). Les valeurs de pourcentages de segments rigides associées à ces échantillons sont présentées dans le Tableau V-2.

Pour comparer de manière rationnelle le comportement de ces matériaux, nous avons choisi d'utiliser le paramètre  $\%HS$ .

$r$	1,01	1,05	1,15	1,4	2	2,5	3
$\%HS$	9	9,5	10,5	12	15	18	23

Tableau V-2 : Valeurs du pourcentage de segments rigides correspondant à quelques valeurs de  $r$ .

#### I.4.1.2 Contribution massique du squelette PUR par rapport à celle des greffons PABu

La notion de pourcentage massique de segments rigides permet, dans la littérature, de comparer les polyuréthanes entre eux. Il reflète la contribution de la chaîne principale sur l'ensemble de la chaîne (chaînes principale et pendantes), mais en raison de l'architecture greffée, cette dernière est faible, comme le décrit le critère  $\%HS$ .

La structure des PUR-g-PABu peut se schématiser de la manière suivante :

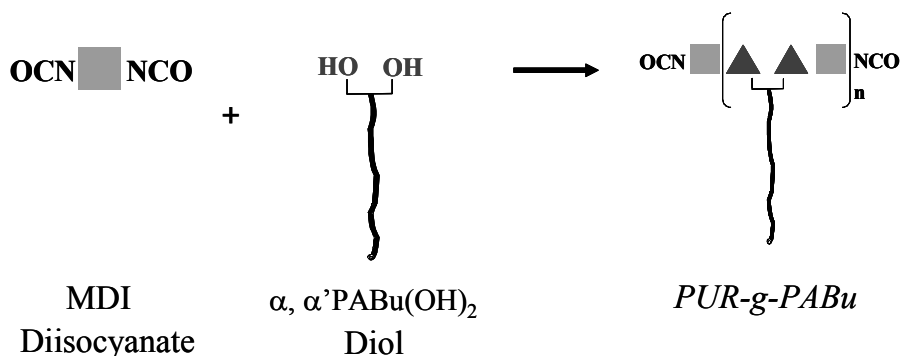


Schéma V-1 : Schéma réactionnel et structures des chaînes PUR-g-PABu.

A chaque fois qu'une fonction uréthane est créée, un greffon PABu est fixé. Selon la valeur de  $\bar{n}$ , nombre moyen d'unités répétitives, la contribution massique du diisocyanate par rapport à celle des greffons PABu varie. Les calculs ont été faits pour trois valeurs de  $\bar{n}$  (Tableau V-3).

$\bar{n}$	1	10	20
$w_{\text{tronc}}/w_{\text{greffons}}$	0,20	0,11	0,105
$\%HS$	23	10	9,5

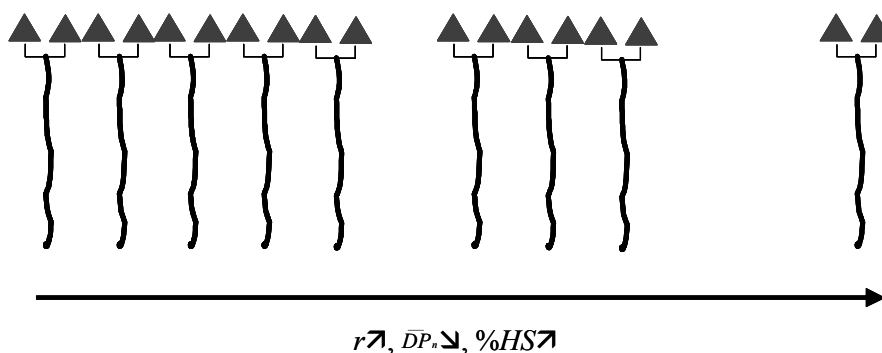
Tableau V-3: Contribution massique du squelette PUR par rapport aux greffons PABu et pourcentage de segments rigides correspondants.

Cette variation paraît faible mais elle peut être corrélée à des différences significatives de comportement, comme le montrent diverses analyses.

### ***1.4.2 Propriétés de tack en fonction du pourcentage de segments rigides***

#### ***1.4.2.1 Rappel des différentes architectures***

D'une manière théorique et selon le mécanisme de polymérisation par étapes, le rapport initial  $r = [\text{NCO}]/[\text{OH}]$  permet de définir la longueur du squelette PUR. Selon ses valeurs, trois types de matériaux peuvent être proposés. On distingue trois cas :  $r$  est proche de 1,  $r$  est proche de 3 et  $r$  a une valeur intermédiaire.



*Figure V-5 : Illustration des structures en fonction de la longueur du squelette PUR.*

#### Pour les valeurs de $r$ proches de 1 :

Le degré de polymérisation moyen est élevé ce qui signifie, d'une part, que le squelette PUR est long et que le matériau possède de nombreuses fonctions uréthane par chaîne. La simultanéité de la création des fonctions uréthane et de l'incorporation des greffons PABu implique que la proportion relative de ce dernier est grande. Le pourcentage de HS est petit.

Dans ce cas, les chaînes sont longues et peu mobiles, et la présence de nombreux greffons rend l'accessibilité des fonctions uréthane plus faible, ce qui entraîne une difficulté à créer des liaisons hydrogène entre elles.

#### Pour les valeurs de $r$ proches de 3 :

Le degré de polymérisation moyen est faible, le polymère est en fait constitué de PABu(MDI)<sub>2</sub>. Le pourcentage de HS est élevé, la contribution des unités uréthane est intensifiée.

La petite dimension des chaînes favorise leur mobilité et l'accessibilité des fonctions uréthane vis à vis de la création de liaisons hydrogène.

Pour les valeurs de  $r$  intermédiaires :

La création de fonctions uréthane étant simultanée avec la fixation d'un greffon PABu, les matériaux ont des longueurs intermédiaires avec des proportions relatives du squelette et des chaînes pendantes variables.

Dans ce cas, un compromis entre la mobilité des chaînes, le nombre de fonctions uréthane et leur accessibilité ainsi que la proportion de chacun des éléments des chaînes provoque une modulation de leurs effets. Le comportement de ces polymères résulte d'un équilibre entre la facilité à créer des interactions de type liaison hydrogène et la proportion de PABu.

*I.4.2.2 Comportement thermo-mécanique des matériaux*

Des analyses *AED* des polymères greffés ont été réalisées afin de comparer le comportement de ces matériaux avec la température. Quel que soit le pourcentage de segments rigides, les matériaux présentent une seule température de transition vitreuse, se situant dans le domaine des basses températures (Tableau V-4).

$r$	1,01	1,4	2	2,5	3
%HS	9	12	15	18	23
$T_g(^{\circ}\text{C})$	-46	-44	-42	-37	-47

*Tableau V-4: Evolution de la température de transition vitreuse de PUR-g-PABu2500 ayant des pourcentages de segments rigides variables.*

La  $T_g$  des greffons de PABu seul se distingue par sa valeur à  $-51^{\circ}\text{C}$ . L'évolution des valeurs de  $T_g$  des copolymères greffés montre que le tronc PUR, quelle que soit sa taille, n'affecte pas de manière significative le comportement des matériaux. La présence de nombreux greffons souples diminue les possibilités d'interactions entre les fonctions uréthane.

*I.4.2.3 Propriétés de tack*

Afin de déterminer les propriétés d'adhésion instantanée de ces matériaux, des essais de probe-tack ont été menés. Les films, préparés par l'évaporation d'une solution à 15% dans le dichlorométhane, sont séchés pendant 24 heures. Leurs épaisseurs sont de l'ordre de  $150\mu\text{m}$ .

Les résultats présentés sont la force et l'énergie de tack mesurées en fonction du pourcentage de segments rigides (Figure V-6). Comme nous l'avons déjà expliqué précédemment, la force de tack représente le maximum de la force nécessaire à la séparation de l'indenteur avec le film adhésif et l'énergie de tack est l'énergie associée à cette opération.

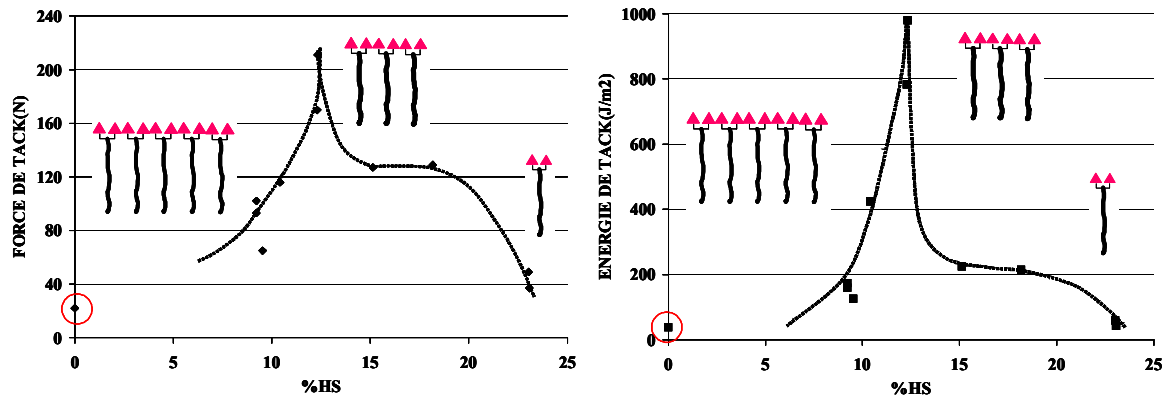


Figure V-6 : Force et énergie de tack pour des PUR-g-PABu2500 en fonction de leur pourcentage de segments rigides. Le cercle rouge indique les caractéristiques de greffons PABu(OH)<sub>2</sub>.

Les courbes, force de tack ou énergie associée, présentent une même allure et indiquent que les propriétés de tack passent par un maximum pour un pourcentage de segments rigides de l'ordre de 12%, reflétant un bon compromis entre, la longueur du squelette PUR et sa capacité à créer des liaisons hydrogène, et le pourcentage massique de PABu. Au-delà de cette valeur, les performances diminuent.

Tout d'abord, il y a la valeur à 0% correspondant au PABu seul. Le film est, dans ce cas, tellement liquide que pendant la phase de compression, le matériau est expulsé à l'extérieur de la surface de contact entre l'indenteur et le substrat. Les valeurs mesurées dans ce cas n'ont pas de signification.

Pour les pourcentages de segments rigides, de l'ordre de 9 à 10%, le matériau se comporte comme un liquide visco-élastique. Il n'est pas assez cohésif (Figure V-7). Cette gamme de pourcentage de segments rigides correspond aux degrés moyens de polymérisation élevés ( $r$  petit,  $n$  grand).

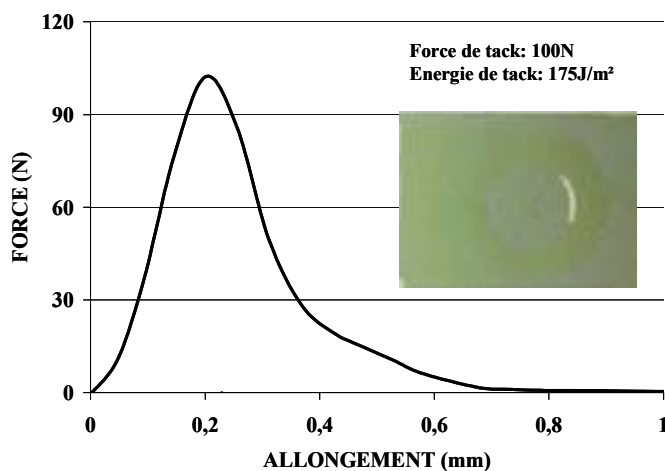


Figure V-7 : Courbe de tack d'un PUR-g-PABu2500 avec un %HS de 9%,  $r=1,01$ .

L'interprétation de ce comportement est la suivante : bien que la densité de fonctions uréthane par chaîne macromoléculaire soit élevée, ce qui favorise la création de liaisons hydrogène entre elles, la contribution des greffons prédomine. Le matériau présente peu de cohésion et il résiste mal à la traction.

Pour  $r=1,4$ , soit  $n=3$ , les performances de ce matériau en terme de force et d'énergie de tack sont élevées. Cela correspond à un pourcentage de segments rigides égal à 12% (Figure V-8).

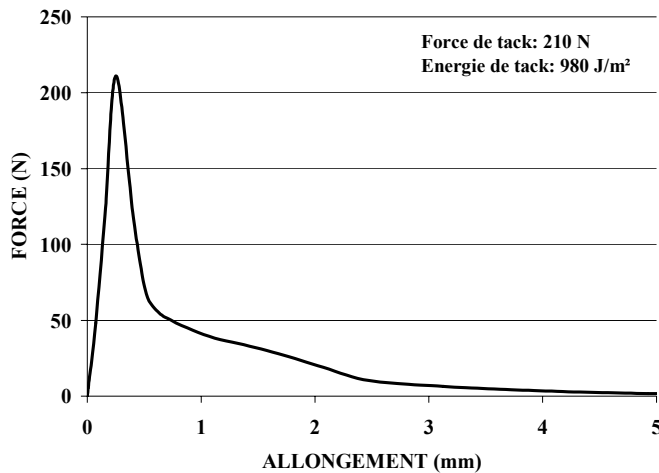


Figure V-8: Courbe de tack d'un PUR-g-PABu2500 avec un %HS de 12 ( $r=1,4$ ).

La rupture devient même partiellement adhésive : une partie du film, en contact avec le poinçon, est restée solidaire de la plaque en aluminium tandis que sa complémentaire est collée au poinçon (Figure V-9). De courtes fibrilles sont observées. Le matériau est plus élastique qu'auparavant et sa résistance à l'étirement plus élevée. Il ne s'écoule pas comme cela a pu être observé pour des plus faibles pourcentages de segments rigides. Ce comportement est original et peut être attribué à un juste équilibre entre la longueur du squelette PUR et celle des greffons.

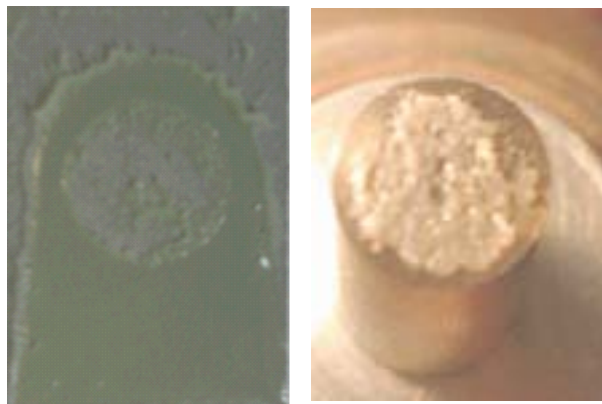


Figure V-9 : Photo du film adhésif d'un PUR-g-PABu2500 ayant un pourcentage de segments rigides égal à 12 après le test de tack.

Enfin, pour les pourcentages supérieurs à 12%, les ruptures sont adhésives sans phénomène de fibrillation. Ce domaine de pourcentages correspond aux petits degrés de polymérisation où la contribution des fonctions uréthane est la plus élevée, bien qu'elles soient en petit nombre. Les propriétés de tack de ces matériaux diminuent en raison d'une rigidité apparente du film accrue. Cependant, ce comportement n'est pas corrélé avec la valeur de  $T_g$  des PUR présentant un %HS égal à 23%. En effet, les valeurs mesurées sont très basses, indépendamment de la valeur %HS et de la longueur du tronc. Des analyses complémentaires sont nécessaires pour expliquer la particularité de ce comportement, mais l'analyse visuelle des films en rend déjà bien compte. Il existe une différence d'aspect entre un film très riche en PABu et en fonctions uréthane ( $r=1,01$ ) et un film contenant deux fonctions uréthane et une seule chaîne pendante ( $r=3$ ) après un séchage de 24 heures (Figure V-10).

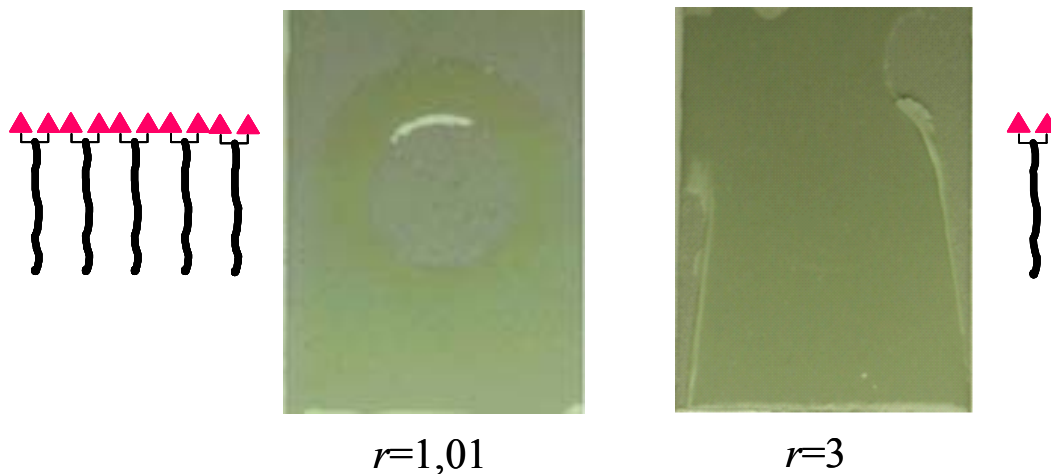


Figure V-10 : Illustrations des films adhésifs de PUR-g-PABu2500 avec deux tailles de squelette PUR :  $n=100$  (%HS=9) (Photo de gauche) et  $n=1$  (%HS=23) (Photo de droite) utilisés pour les tests de tack.

Le film adhésif, qui correspond à  $r=1,01$ , est semblable à celui du PABu seul. Le matériau se comporte comme un liquide, et montre très peu de résistance à la traction. Lorsque  $r$  vaut 3, la courte chaîne ne contient qu'une seule unité répétitive et sa structure est de la forme : MDI-PABu-MDI. Le film se comporte comme un solide, il ne s'écoule pas. Aucun impact du poinçon, maintenu pendant 5s à 50N, n'est visible dans le film malgré sa faible  $T_g$ . Les propriétés de tack sont peu élevées mais très différentes de celles des greffons de PABu seuls (Figure V-11). La présence de deux fonctions uréthane, dont l'accessibilité vis-à-vis de la formation de liaisons hydrogène est grande, apporte de la cohésion au matériau. L'interprétation de ce résultat n'est pas aisée. Le film après le test de tack possède la même structure et sa dissolution dans un solvant est possible, ce qui tend à prouver qu'aucune

réaction de réticulation des fonctions  $-NCO$  libres n'a eu lieu. Cependant, on peut imaginer que ces mêmes fonctions, localisées en surface, pourraient être consommées, ce qui conduirait à une réticulation de l'extrême surface et entraînerait une rigidité superficielle, empêchant un bon contact entre le film et le poinçon. A ce stade de l'étude, nous ne pouvons pas confirmer cette hypothèse.

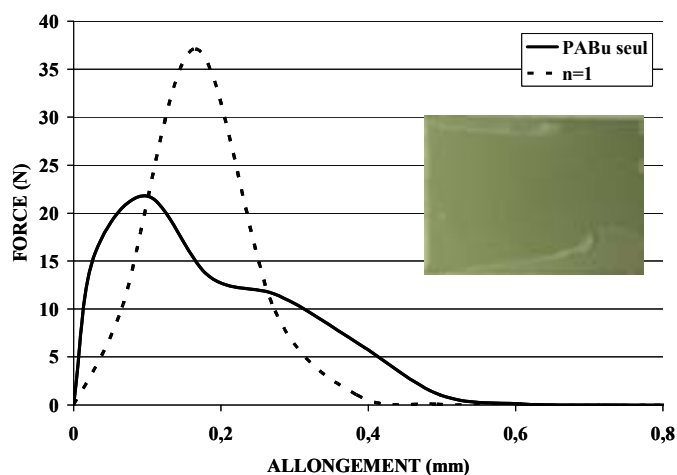


Figure V-11: Courbes de tack d'un PABu2500 (trait plein) et d'un PUR-g-PABu2500 (pointillé) avec un degré de polymérisation moyen égal à 2.

## I.5 Compromis adhésion/cohésion

Ainsi pour les faibles pourcentages de segments durs, le matériau se comporte comme le PABu, dont il est très riche. Il s'écoule et a un comportement de liquide. Les propriétés de tack qu'il développe sont contrecarrées par son manque de cohésion. Le mode de rupture est totalement cohésif. A 12% de segments rigides, le matériau développe une élasticité suffisante pour résister à la sollicitation et, dans le même temps, sa souplesse lui permet de bien rentrer en contact avec la surface du poinçon et de libérer l'énergie qu'il a emmagasinée. Au-delà de 12%, le matériau est plus rigide. La proportion de PUR qu'il contient lui confère une bonne cohésion mais il ne lui permet pas de créer un bon contact avec le substrat. Même si les ruptures sont de type adhésif, les propriétés de tack sont affaiblies par la rigidité du film adhésif.

Ces observations indiquent qu'il est indispensable de trouver un bon compromis entre les caractères adhésif et cohésif des matériaux. C'est cet équilibre qui permet d'obtenir de bonnes propriétés d'adhésifs PSA.

En effet, la courbe en cloche (Figure V-6, page 155) traduit en fait un comportement subtil que nous tentons d'expliquer par l'effet de la structure (longueurs comparées du squelette et des greffons) mais également par le rapport entre les unités qui apportent de la cohésion et celles qui sont responsables de la faible viscosité du matériau. Il semble que le comportement en adhésion instantanée est le résultat de la contribution croisée de chacun des



segments. L'analyse des courbes rhéologiques (*Paragraphe II.2*, page 161) ne nous a pas renseigné sur le comportement aux basses fréquences. Cependant, on peut imaginer que la capacité des fonctions uréthane à créer des liaisons hydrogène entre elles est plus importante lorsqu'elles sont placées à l'extrémité d'un greffon PABu ( $r=3$ ) que lorsqu'elles sont distribuées le long de la chaîne ( $r=1,01$ ).

Afin d'essayer de mieux comprendre comment la structure et la composition des polyuréthanes greffés peuvent modifier le comportement de tack des matériaux, nous avons effectué des analyses complémentaires de matériaux caractéristiques de chacun des domaines de %HS définis précédemment.

## II COMPLEMENTS DE CARACTERISATION DE TROIS PREPOLYMERES PUR-g-PABu ORIGINAUX

Trois comportements remarquables ont été distingués : pour un pourcentage de segments durs de 12% et pour des valeurs inférieures et supérieures à celui-ci. Un matériau représentatif de chacun de ces domaines a été sélectionné et caractérisé par diverses techniques d'analyse afin d'essayer de comprendre comment les paramètres architecturaux et la composition chimique de ces matériaux peuvent gouverner des propriétés de tack très différentes dans les conditions retenues. Pour les présenter, nous avons choisi de les dénommer de la manière suivante PUR-xx, où xx est le pourcentage de segments rigides du matériau. Ils sont présentés dans le Tableau V-5:

Nom	$r$	$n_{th}$	%HS	$\overline{Mn}$ (UV) (g/mol)	$\overline{Mw}$ (UV) (g/mol)	$I_p$	$Tg(^{\circ}C)$	$F_{tack}$ (N)	$G_{tack}$ (J/m <sup>2</sup> )
PUR-9	1,01	100	9	22600	117500	5,2	-46	100	175
PUR-12	1,4	3	12	9500	22900	2,4	-44	210	980
PUR-23	3	1	23	5300	9600	1,8	-47	37	42

Tableau V-5: Principales caractéristiques des PUR-9, PUR-12 et PUR-23.

Les courbes de tack sont superposées dans la Figure V-12 et mettent en évidence les différents comportements.

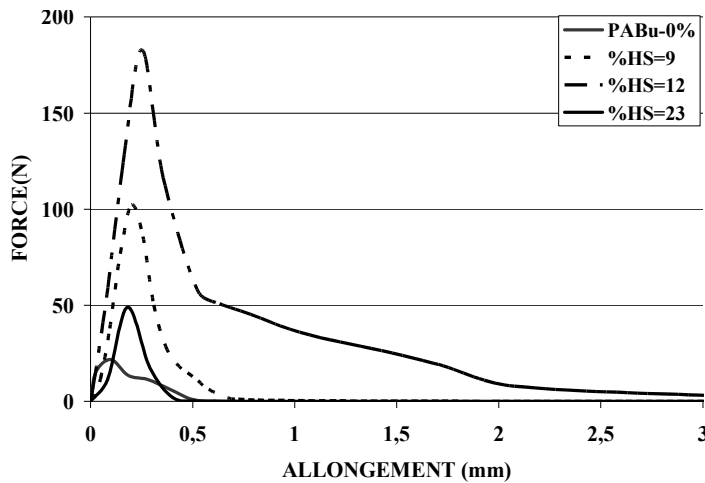


Figure V-12 : Courbes de tack des PUR-9, PUR-12, PUR-23 et de PABu2500 après un séchage de 24 heures des films adhésifs.

Afin de comprendre les différents comportements adhésifs des matériaux, ils ont été caractérisés par des analyses de surface et en volume, et de l'échelle nanoscopique à l'échelle macroscopique.

## II.1 Les paramètres moléculaires

Les masses molaires des échantillons de PUR-g-PABu ont été obtenues en CES calibrée avec des étalons de PS. Cette technique ne donne que des informations relatives.

Dans le premier chapitre de cette étude, il a été précisé que Zösel (Zösel, 1991 et 1992) a montré que le phénomène de fibrillation est favorisé lorsque la masse molaire d'un homopolymère est supérieure à 10000g/mol et que de bonnes propriétés de tack sont optimales lorsque le polymère présente une masse molaire très supérieure à la masse molaire entre enchevêtrements, selon l'équation (a), et possède un indice de polymolécularité élevé.

$$\overline{M}_w \approx 5 - 10 \overline{M}_e \quad (a)$$

Ces conditions sont corrélées à un large spectre des temps de relaxation et correspondent à des films polymères dont l'équilibre entre le caractère liquide et le comportement élastique est maximal.

La masse molaire moyenne entre enchevêtrements des PUR-g-PABu que nous avons élaborés n'a pas pu être déterminée car les courbes de modules, obtenus en rhéologie, ne montrent pas de plateau : il semble évident que, dans les conditions de synthèse que nous avons retenues, les masses molaires des PUR-g-PABu sont très inférieures à la masse molaire moyenne entre enchevêtrements. Le phénomène de fibrillation provient principalement de la contribution des greffons de PABu qui présentent une viscosité très faible. La masse molaire moyenne entre enchevêtrement du PABu est de l'ordre de 26000g/mol, soit bien supérieure à

celle des polymères utilisés dans cette étude. La condition décrite par Zösel n'est donc pas remplie.

Une information intéressante est le fait que les *PUR-g-PABu* présentent des distributions d'autant plus larges que le rapport  $[NCO]/[OH]$  initial est proche de l'unité. Ceci est donc un critère favorable pour atteindre des propriétés de tack intéressantes en relation avec une gamme de relaxation des chaînes large.

## II.2 Le comportement visco-élastique (Collaboration C. Derail, LPCP)

Dans le *chapitre I*, nous avons montré que les propriétés d'adhésion instantanée des polymères proviennent essentiellement de leur caractère visco-élastique. C'est pourquoi des analyses rhéologiques ont été effectuées. Elles permettent d'accéder aux valeurs des modules de conservation et de perte en cisaillement et donnent une indication du comportement rhéologique du matériau lorsqu'il subit de faibles déformations.

Les analyses rhéologiques permettent d'évaluer les propriétés macroscopiques des *PUR-g-PABu* aux faibles déformations en cisaillement et peuvent mettre en évidence la contribution de la composition squelette PUR/greffons PABu. Les informations obtenues (valeurs de  $G'$  et  $G''$ , respectivement modules de conservation et de perte) sont complémentaires à celles obtenues par le test de probe-tack, bien que les déformations subies par les films adhésifs représentent, dans ce cas, des grandes déformations.

Les analyses ont été menées par balayages en fréquence successifs à différentes températures avec une géométrie plan-plan. Les courbes maîtresses ont été établies à une température de référence de 20°C. Elles ont pu être construites pour chaque échantillon à l'aide des constantes  $C_1$  et  $C_2$  (Tableau V-6) qui relient les coefficients de translation à la température (voir *Annexe N°7*).

	$C_1$	$C_2$
PUR-9	6,7	115
PUR-12	6,4	115
PUR-23	6,2	115

Tableau V-6 : Valeurs des constantes  $C_1$  et  $C_2$ .

Les courbes maîtresses de chaque matériau sont présentées Figure V-13. Dans le domaine des hautes fréquences (basse température),  $G'$  est supérieur à  $G''$  : le comportement élastique des matériaux prédomine. On distingue la fin du plateau vitreux dont le module est de l'ordre de  $10^8$  Pa et la transition vitreuse. Le passage entre la zone de transition et la zone

d'écoulement est très peu marqué. Les faibles masses molaires des chaînes macromoléculaires ne permettent pas aux chaînes de s'enchevêtrer et donc aucun plateau visco-élastique n'est observé. Il existe un seul point de croisement entre les courbes  $G'$  et  $G''$  pour les PUR-9 et PUR-23 à des modules élevés et supérieurs à  $10^7$  Pa. Pour le PUR-12, le croisement a lieu à un module inférieur à  $10^7$  Pa et après cette intersection des courbes, celles-ci restent parallèles sur un large domaine de fréquence. Dans les basses fréquences,  $G''$  passe au dessus de  $G'$  : le caractère visqueux est prédominant, en particulier, pour les PUR-9 et PUR-23 où l'écart entre les courbes  $G'$  et  $G''$  croît lorsque la fréquence diminue, leurs pentes étant différentes. Les pentes des courbes de  $G'$  sont proches pour les PUR-9 et PUR-23 et de l'ordre de 1 tandis la pente est inférieure pour le PUR-12 est de l'ordre de 0,6. D'après les bases de la rhéologie, une pente de 2 est représentative de matériaux désordonnés tandis qu'une pente inférieure à 2 correspond à des matériaux plus ordonnés.

Le PUR-12 a un comportement remarquable qui ressemble à un comportement de type « gel ». Typiquement, les gels physiques sont caractérisés par un module  $G'$  légèrement au-dessus de  $G''$  et la pente de  $G'$  est de l'ordre de 0,5. Ici, pour le PUR-12, la pente de  $G'$  est égale à 0,6. Les courbes de  $G'$  et  $G''$  sont très proches l'une de l'autre, elles sont parallèles mais  $G''$  est légèrement au-dessus de  $G'$ . Ce comportement de type « gel » signifie que le matériau ne se comporte pas vraiment comme un liquide. Il garde une consistance qui ne lui permet pas de s'écouler facilement. Une structuration affecte peu la viscosité mais elle a une grande influence sur le caractère élastique du matériau. Ce que l'on peut dire pour l'échantillon PUR-12, c'est que contrairement aux deux autres copolymères, le module de conservation ne s'effondre pas vers les basses fréquences, il se maintient. Ce comportement peut être relié à une structuration ou bien à une augmentation d'interactions physiques entre les chaînes.

Même si les mesures de rhéologie n'ont pas été effectuées sur des matériaux ayant subi la même préparation que pour les tests de tack, il est intéressant de regarder où se situe, sur les courbes rhéologiques, la fréquence de sollicitation qui correspond aux conditions de mesure du tack. Dans la gamme de fréquence caractéristique des adhésifs PSA ( $10^{-2}$  à  $10^2$  Hz), les modules de  $G'$  et  $G''$  sont inférieurs à  $10^5$  Pa, ce qui est favorable à l'apparition de propriétés d'adhésion instantanée d'après le critère de Dahlquist (*Dahlquist, 1966*).

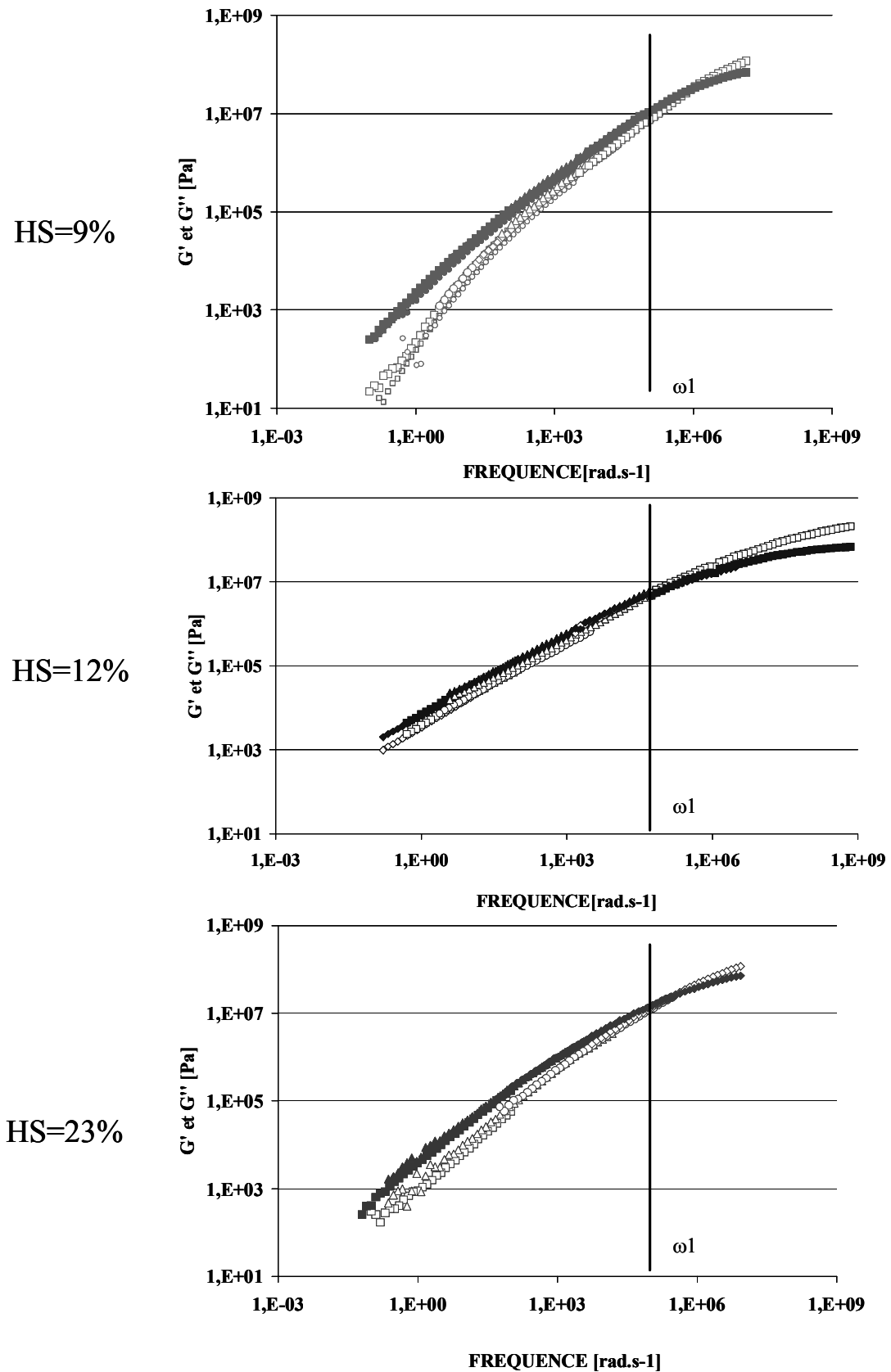


Figure V-13 : Courbes rhéologiques de  $G'$  (symboles vides) et  $G''$  (symboles pleins) des PUR-9, PUR-12 et PUR-23.

Les conditions utilisées lors des tests imposent deux fréquences qui représentent la sollicitation : une fréquence  $\omega_2$  caractéristique de la mise en contact du poinçon et du film adhésif dont la valeur est l'inverse du temps de contact (5s), soit  $\omega_2=1,25 \text{ rad.s}^{-1}$  et une fréquence  $\omega_1$  caractéristique de la séparation égale au rapport entre la vitesse de traction (300 mm/min) et l'épaisseur moyenne du film (0,2 mm), soit  $6.10^4 \text{ rad.s}^{-1}$ . Cette seconde fréquence se situe avant l'intersection de  $G'$  et  $G''$ , pour les PUR-9 et PUR-23, dans le domaine où  $G''$  est légèrement au-dessus de  $G'$  : le matériau se comporte comme un liquide. Dans le cas du PUR-12, la sollicitation a lieu dans la zone où les courbes sont très proches l'un de l'autre et où  $G'$  est légèrement supérieur à  $G''$ .

Ces courbes rhéologiques mettent en évidence la différence de comportement en cisaillement du PUR-12 par comparaison aux deux autres matériaux : le module de conservation, caractéristique du caractère élastique des matériaux, se maintient alors qu'il chute assez brutalement pour les autres *PUR-g-PABu* à l'approche de l'écoulement.

### **II.3 Analyse de l'organisation des matériaux PUR** (*Collaboration F. Nallet, CRPP*)

Afin d'expliquer les différents comportements observés pendant les tests de tack, des analyses des matériaux en masse ont été effectuées sur les échantillons dont l'adhésion instantanée a été mesurée.

La diffraction des rayons X est une méthode qui permet de révéler les parties organisées et de donner une signature précise de leur structure. Jusqu'à présent, aucun élément ne nous a indiqué la présence d'une organisation mais il nous a paru intéressant de confirmer ces observations. En effet, ces matériaux sont largement dispersés et dans le même temps, ils contiennent des fonctions capables d'interagir les unes avec les autres par l'intermédiaire de liaisons hydrogène. Une large distribution des masses molaires est peu favorable à l'organisation des polymères aux petites échelles mais, comme cela a été décrit précédemment, les polyuréthanes linéaires ont la capacité de former des domaines rigides à partir du regroupement de segments durs. Cette analyse peut permettre de savoir si ces films présentent une organisation en volume des *PUR-g-PABu*. Ces analyses ont été menées sur des films séchés pendant 24 heures (Figure V-14).

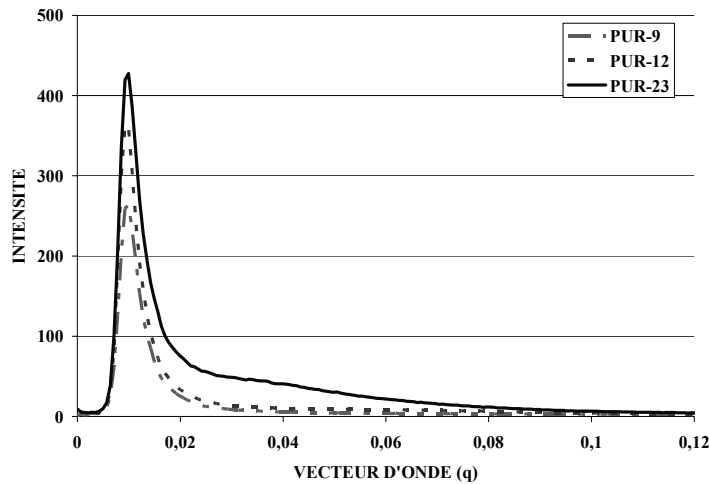


Figure V-14 : Analyses RX aux petits angles de PUR-9, PUR-12 et PUR-23.

Les échantillons à 9% et 12% de segments rigides ne présentent aucun signe d'organisation. La courbe de l'échantillon à 23% de segments rigides présente un léger épaulement. Cela n'est pas significatif d'une organisation mais peut expliquer un changement du comportement des films. Nous rappelons que plus le pourcentage de segments rigides est élevé, plus la chaîne principale PUR est courte. Les fonctions uréthane sont nombreuses globalement mais présentes en faible quantité sur chaque chaîne. Leur accessibilité pour que puissent s'établir des interactions de type liaison hydrogène est plus grande et peut induire un « semblant d'organisation ».

Cependant, cette analyse n'a pas permis de révéler une organisation des films adhésifs de *PUR-g-PABu*. Ces résultats, qui sont les premiers à avoir été obtenus sur des polyuréthanes greffés, doivent être confirmés. Dans la littérature, ce sont des polyuréthanes linéaires « classiques » qui font l'objet d'études similaires. L'architecture greffée de tels matériaux est peut être défavorable à l'organisation des chaînes. Des études sont envisagées sur la préparation et la caractérisation de films adhésifs à partir de solutions faites dans des solvants sélectifs de l'un des blocs ou des deux blocs. Cependant, il sera nécessaire de faire de nouvelles mesures de tack, afin de relier les différents résultats.

### III CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons identifié le comportement de prépolymères au moyen de différentes techniques d'analyse. Leurs caractéristiques sont liées à leur composition chimique qui affecte directement leurs propriétés rhéologiques. Trois structures ont été plus particulièrement étudiées :

- des prépolymères contenant 9% de segments rigides présentent une viscosité très faible et se comportent comme des liquides lors des tests de tack,

- des prépolymères contenant 12% de segments rigides présentent des propriétés d'adhésion instantanée tout à fait remarquables et très différentes des autres matériaux issus de cette même série. Bien qu'aucune organisation n'ait pu être identifiée et malgré un comportement thermo-mécanique identique à ses homologues, les propriétés de tack semblent être très liées à un comportement rhéologique original de type « gel » (voir *mesures rhéologiques, paragraphe II.2*) caractérisé par une absence d'écoulement,

- des prépolymères contenant 23% de segments rigides offrent un comportement que nous avons du mal à expliquer. De manière intuitive, nous pouvons imaginer que ces oligomères, ayant pour structure théorique une séquence de PABu terminée par deux groupements issus de la réaction avec le MDI, présentent un comportement de type liquide visqueux, confirmé par les valeurs de  $G'$ ,  $G''$  et  $T_g$ . Cependant, le test de probe-tack montre plutôt un comportement de type cohésif. Les seuls arguments que nous pouvons mettre en avant sont de deux natures :

- il peut exister un problème expérimental lié à la préparation des échantillons. Le test de probe-tack a été effectué sur des échantillons séchés pendant 24 heures, temps suffisant pour que le matériau puisse se réorganiser (les liaisons hydrogène peuvent s'établir plus facilement entre les fonctions uréthane portées par les chaînes PABu), ce qui pourrait être en relation avec l'épaulement visualisé par les analyses RX, alors que la rhéologie a été effectuée sans mise en solution et séchage du film.

- il peut se produire une dégradation de l'échantillon en raison de la grande quantité de fonctions isocyanate libres. Leur consommation conduirait à une réticulation *a minima* de la surface, ce qui entraînerait une augmentation de la cohésion apparente du film. Bien que ceux-ci aient été redissous dans un solvant après le test de probe-tack, nous n'avons pas la certitude que les fonctions –NCO restent toutes intactes.

Malgré ces incertitudes concernant le comportement surprenant d'un des matériaux, nous avons montré qu'il est possible, par une synthèse garantissant le contrôle des structures, d'élaborer des copolymères greffés dont la composition molaire gouverne les propriétés thermo-mécaniques et rhéologiques. Il semble possible, en ciblant le rapport  $[NCO]/[OH]$  et, par voie de conséquence, le critère %HS, d'orienter le comportement macroscopique des films polymères. Nous retiendrons qu'il existe une composition pour laquelle les propriétés d'adhésion instantanée sont optimales. Leur contrôle dépend à la fois de la taille des précurseurs PABu(OH)<sub>2</sub> et du rapport  $[NCO]/[OH]$ , qui détermine la taille du squelette PUR. Par faute de temps et choix personnel, il n'a pas été possible d'aller plus loin sur la synthèse



d'autres compositions (variation de la masse molaire du PABu(OH)<sub>2</sub>) mais c'est certainement la clé pour balayer un spectre plus large de comportements.

Les polyuréthanes greffés poly(acrylate de *n*-butyle) ont montré des performances de tack intéressantes. Il persiste une limite à l'usage de ces matériaux en tant qu'adhésif : leur mode de rupture. En effet, elle reste majoritairement cohésive. Dans le but de modifier cette rupture tout en garantissant de bonnes propriétés d'adhésion instantanée, nous avons choisi de faire réagir un polymère semi-cristallin, la polycaprolactone  $\alpha, \omega$  diol avec des PUR-g-PABu2500. L'étude de la relation entre cette nouvelle architecture de type « multiblocs » et leurs propriétés fait l'objet du chapitre suivant.



## ***TROISIEME PARTIE***

### ***CHAPITRE VI***

***MODULATION DES PROPRIETES DE TACK DE POLYURETHANES GREFFES  
POLY(ACRYLATE DE n-BUTYLE) ETENDUS AVEC DE LA POLYCAPROLACTONE***



## CHAPITRE VI

### MODULATION DES PROPRIETES DE TACK DE POLYURETHANES GREFFES POLY(ACRYLATE DE *n*-BUTYLE) ETENDUS AVEC DE LA POLYCAPROLACTONE

L'analyse des propriétés de tack des *PUR-g-PABu* a révélé que ces matériaux développaient de l'adhésion instantanée mais que leur manque de cohésion ne permettait pas d'obtenir des ruptures de type adhésif. Pour apporter de la rigidité aux matériaux une extension de chaîne a été effectuée avec de la polycaprolactone  $\alpha, \omega$  diol, un polymère semi-cristallin, rendant à leur tour les polyuréthanes semi-cristallins. L'effet de la proportion relative de PCL sur les structures de ces matériaux mais également sur leurs comportements thermo-mécaniques et leurs propriétés de tack fait l'objet de ce chapitre. En particulier, la cristallinité de ces matériaux a été examinée à travers l'étude de films minces révélant l'organisation des chaînes cristallines.

Les matériaux caractérisés dans ce chapitre ont été synthétisés comme indiqué dans le *chapitre IV*. Il s'agit de copolymères « multiblocs » (PUR-g-PABu)-b-PCL composés de blocs PUR-g-PABu (prépolymères) auxquels a été additionnée de la polycaprolactone  $\alpha, \omega$  diol dans le but de faire une extension de chaîne. L'objet de ce chapitre concerne l'étude de cette nouvelle structure.

## I LES POLYURETHANES GREFFES POLY(ACRYLATE DE *n*-BUTYLE) ETENDUS AVEC DE LA POLYCAPROLACTONE

La synthèse des (PUR-g-PABu)-b-PCL a été décrite dans le *chapitre IV*. Elle se déroule en deux étapes : la première consiste en la synthèse de PUR-g-PABu terminés di-NCO puis de la polycaprolactone diol est additionnée dans diverses proportions donnant lieu à des architectures telles que :

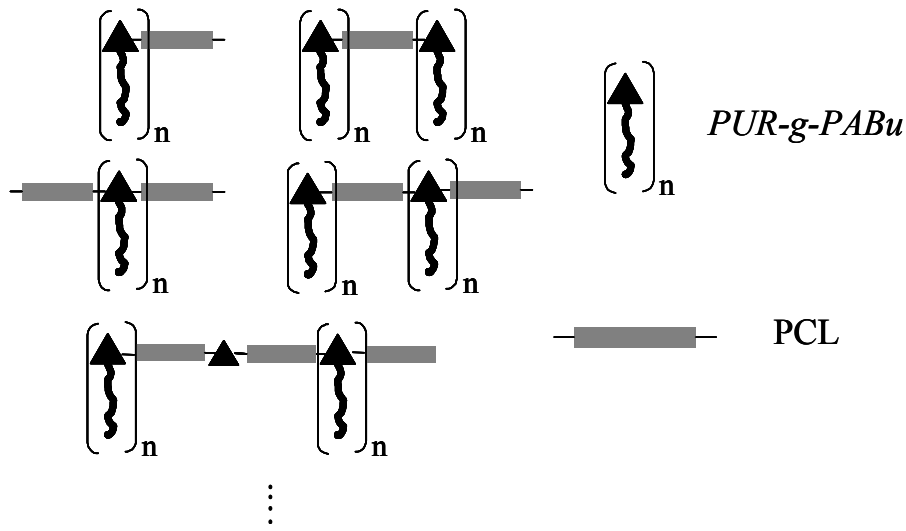


Schéma VI-1 : Structures des (PUR-g-PABu)-b-PCL.

Comme l'indique le schéma, les chaînes constitutives du nouveau matériau (PUR-g-PABu)-b-PCL sont des copolymères pour lesquels il existe une alternance entre des blocs constitués de PUR-g-PABu et d'autres de polycaprolactone.

### I.1 La polycaprolactone

La polycaprolactone  $\alpha, \omega$  diol utilisée dans cette étude a une masse molaire de 4000g/mol. Ce polymère présente un comportement de polymère thermoplastique semi-cristallin résultant de la coexistence de zones amorphes et de zones cristallines. L'organisation à l'échelle nanométrique dépend du taux de cristallinité des polymères. Pour les faibles taux, les chaînes forment des cristallites, qui résultent de l'association de segments appartenant à

une même chaîne, dispersées dans une matrice amorphe. Elles jouent le rôle de nœuds de réticulation physique. Pour les forts taux de cristallinité, les zones cristallines sont majoritaires et s'assemblent en lamelles par repliement des chaînes (Schéma VI-2). Les zones amorphes sont rejetées entre les lamelles.

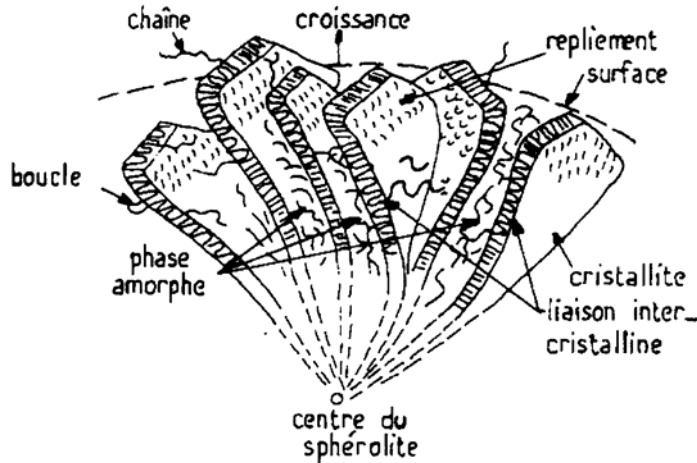


Schéma VI-2 : Schéma d'une sphérolite

Ces lamelles peuvent aboutir à la formation de sphérolites, structures de symétrie sphérique. Ces structures se forment à partir d'un germe autour duquel des lamelles croissent. Elles sont observables par microscopie en lumière polarisée.

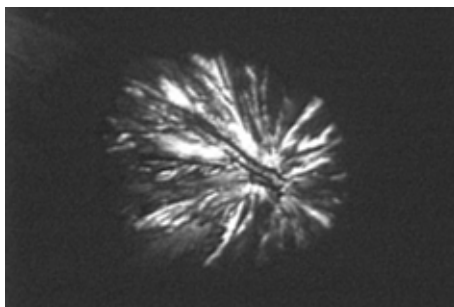


Figure VI-1 : Image au microscope à lumière polarisée d'un film mince de polycaprolactone montrant une sphérolite.

Dans les deux cas, la proportion relative de chacun des domaines joue un rôle important sur la tenue thermo-mécanique du matériau.

Le taux de cristallinité dépend de l'histoire thermique du matériau. En effet, après chauffage au-delà de la température de fusion des zones cristallines, la vitesse à laquelle le polymère est refroidi a un impact sur la capacité des chaînes à recristalliser. Une cinétique lente permet une recristallisation maximale alors qu'une cinétique trop rapide (trempe) empêche les chaînes de cristalliser.

La polycaprolactone est un polymère semi-cristallin à fort taux de cristallinité. La microscopie permet de visualiser des sphérolites. Sa température de fusion est de l'ordre de 53°C et la chaleur de fusion associée vaut 83 J/g dans les conditions d'analyse standard utilisées dans cette étude. La partie amorphe est caractérisée par la température de transition vitreuse qui est de l'ordre de -60°C et qui très peu visible sur les thermogrammes.

## I.2 Les (PUR-g-PABu)-b-PCL

Les polyuréthanes greffés poly(acrylate de *n*-butyle) sont synthétisés à partir de MDI, un diisocyanate aromatique, et de greffons de PABu(OH)<sub>2</sub> dont la masse molaire est fixée à 2500g/mol. La taille du squelette *PUR-g-PABu* est variable et dépend du rapport initial [NCO]/[OH]. Plus il est proche de l'unité, plus le degré de polymérisation moyen est grand et plus le nombre de fonctions isocyanate résiduelles, pouvant réagir avec la polycaprolactone, est faible. Les analyses thermiques des *PUR-g-PABu* ont révélé une seule température de transition vitreuse vers -45°C et indiquent que les matériaux ne sont pas organisés. L'addition de PCL permet d'apporter un caractère semi-cristallin aux matériaux. Cette nouvelle organisation des chaînes et la cristallinité qui en découle rendent le matériau plus rigide en dessous de la température de fusion des zones cristallines. Les analyses calorimétriques des nouveaux matériaux sont essentielles pour déterminer l'aptitude de la polycaprolactone à cristalliser dans son nouvel environnement.

## II CARACTERISATION DES (PUR-g-PABu)-b-PCL

### II.1 Définition du pourcentage de segments rigides

Dans le chapitre précédent, le pourcentage de segments rigides (%HS) a été défini comme le rapport entre la contribution massique du diisocyanate et du diol court sur la masse totale (Jung, 2000). Le diisocyanate et le diol court sont, dans ce cas, définis comme les constituants qui apportent de la cohésion et de la rigidité aux matériaux. Contrairement à ce qui est couramment décrit dans la littérature, nous n'avons pas utilisé de diol court comme extenseur de chaîne mais un polymère semi-cristallin, la polycaprolactone  $\alpha$ ,  $\omega$  diol. Dans cette étude, sa contribution est similaire à celle d'un diol court, elle apporte de la rigidité aux matériaux et favorise la séparation de phase. Nous avons donc défini le pourcentage de segments rigides comme le rapport entre la masse de diisocyanate et de polycaprolactone  $\alpha$ ,  $\omega$  diol sur la masse totale de réactifs introduits dans le milieu réactionnel :

$$\%HS = (\text{masse diisocyanate} + \text{masse polycaprolactone}) / \text{masse totale}$$

Ce paramètre permet de comparer les différents matériaux et de les classer en terme de proportion de segments rigides. Contrairement aux matériaux avant extension, la gamme de %HS accessible est comprise entre 0 et 78%. La valeur de 0% correspond au PABu seul et celle à 78% au rapport initial [NCO]/[OH], *r*, égal à 3. Dans ce cas, le prépolymère est formé d'un seul greffon PABu avant l'extension de chaîne. Il est possible d'atteindre la valeur limite



de 100% de segments rigides en considérant un polyuréthane linéaire composé de MDI et de PCL uniquement.

Le calcul du pourcentage de segments rigides a été effectué pour quelques valeurs de  $r$  comprises entre 1,05 et 3 :

$r$	1,05	1,15	1,25	1,4	3
%HS	16	27	32	44	78

Cette notion de segments (ou zones) rigides et souples est couramment utilisée pour décrire le comportement des polyuréthanes. Les segments souples se regroupent en zones déformables et sont responsables de leur flexibilité dans le domaine des basses températures. Les segments rigides, qui peuvent également s'organiser en zone de grande cohésion exaltent la résistance mécanique du matériau vers les plus hautes températures. La cristallisation de ces domaines est un critère favorable pour générer la séparation de phase et pour induire une organisation semi-cristalline aux toutes petites échelles.

## II.2 Evolution des masses molaires avec l'extension de chaîne

L'évolution des masses molaires avant et après l'extension de chaîne dépend de la valeur du rapport  $[NCO]/[OH]$  initial choisi pour synthétiser le prépolymère *PUR-g-PABu*. Le Tableau VI-1 regroupe l'évolution des masses molaires moyennes en nombre et en masse pour quelques valeurs de  $r$ . Les résultats sont obtenus par *CES* calibrée avec des étalons de polystyrène linéaire. Les valeurs sont relatives et nécessitent d'être comparées avec précaution.

$r$	Avant extension			Après extension		
	$\overline{M}_n$ (g/mol)	$\overline{M}_w$ (g/mol)	$I_p$	$\overline{M}_n$ (g/mol)	$\overline{M}_w$ (g/mol)	$I_p$
1,05	11100	25600	2,1	13800	35100	2,8
1,15	15200	45500	3,0	20300	92100	4,5
1,4	8500	19500	2,3	26900	143800	5,3
3	5300	9600	1,8	24900	56600	2,3

Tableau VI-1 : Valeurs des masses molaires moyennes en nombre et en masse ainsi que les indices de polymolécularité des (PUR-g-PABu)-b-PCL pour différentes valeurs de  $r$  (CES détection UV).

La réactivité des fonctions isocyanate a été mise en évidence par  $RMN^1H$  et  $IRTF$  (Chapitre IV). L'accrochage des chaînes PCL a bien lieu et entraîne une augmentation

significative des masses molaires, quel que soit le pourcentage de fonctions –NCO résiduelles.

Il est bien évident que les valeurs numériques n'ont pas de réelle signification et qu'il est impossible de vérifier par le biais de cette analyse les calculs théoriques que nous pourrions faire. L'accroissement des masses molaires est bien dû à la réaction d'extension de chaîne et l'absence de pic résiduel des précurseurs est une preuve supplémentaire de l'efficacité de la réaction. Cependant, l'écart de ces valeurs avant et après extension n'a aucune signification (les volumes hydrodynamiques n'ont aucune correspondance avec le calibrage effectué). L'information la plus pertinente est sans doute l'accroissement de la distribution des masses molaires que l'on peut relier à la nature du processus de polyaddition. Il résulte une grande hétérogénéité des chaînes et le Schéma VI-1 (page 172) reflète la composition réelle de chaque échantillon.

### II.3 Caractérisations par Analyse Enthalpique Différentielle

Les divers polyuréthanes ont été caractérisés par des analyses *AED* dans les conditions standard (voir *Annexe N°5*). Le premier passage permet de déterminer la température de transition vitreuse dans les mêmes conditions qu'avant l'extension de chaîne et également de faire fondre le matériau. En effet, pour chaque matériau, une température de transition vitreuse est déterminée vers les basses températures. Elle est de l'ordre de  $-50^{\circ}\text{C}$  et est caractéristique des segments souples des polyuréthanes, composés essentiellement des segments riches en PABu et des zones amorphes de la PCL (Figure VI-2).

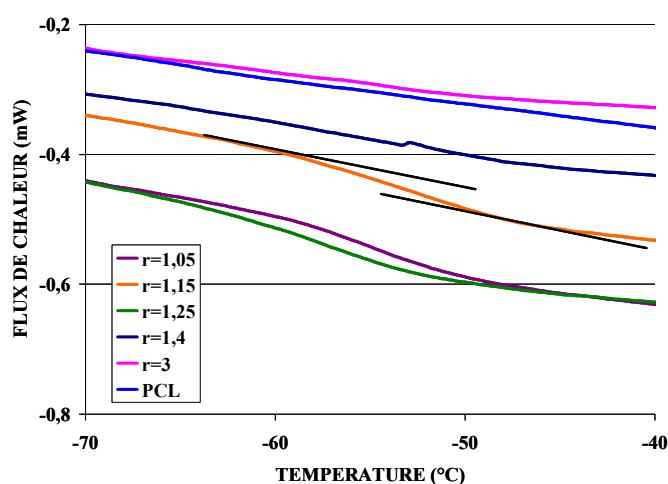


Figure VI-2 : Thermogrammes du PCL seul et de quelques copolymères greffés (PUR-g-PABu)-b-PCL, mettant en évidence la transition vitreuse.

Le second et le troisième passage permettent de déterminer les caractéristiques de la cristallisation et de la fusion des zones cristallines si elles existent. En effet, les matériaux semi-cristallins « gardent en mémoire » leur histoire thermique et cela peut modifier leur

capacité à s'organiser. Afin de pouvoir les comparer, ils sont fondus, ce qui « efface leur mémoire », et tous refroidis dans les mêmes conditions à vitesse lente pour favoriser la réorganisation des chaînes et leur cristallisation. Le refroidissement permet de définir la température et la chaleur de cristallisation ( $T_c$  et  $\Delta H_c$ ) et le troisième passage détermine les caractéristiques de la fusion :  $T_f$ , la température de fusion et  $\Delta H_f$ , la chaleur associée au phénomène. Les courbes obtenues pendant le refroidissement et le second chauffage sont présentées à la Figure VI-3. La courbe de la polycaprolactone seule se distingue très nettement des autres. Le caractère cristallin de la PCL est très développé par rapport aux polyuréthanes synthétisés, qui ont des taux de cristallinité plus faible.

Vers les hautes températures, une température de fusion (ou de cristallisation), selon si l'on chauffe (ou l'on refroidit) est mesurée. Cela signifie que, malgré la présence de liaisons covalentes qui lient la polycaprolactone aux *PUR-g-PABu*, les chaînes sont encore suffisamment libres pour s'organiser et cristalliser. La coexistence de deux phénomènes thermiques, l'un dans le domaine des basses températures et l'autre vers les hautes températures laisse penser à une organisation en segments cristallisés et segments amorphes capables de générer une microséparation de phase. Si on compare les valeurs obtenues à celles de la PCL seule, les températures et les chaleurs associées à la fusion sont beaucoup plus faibles dans les copolymères.

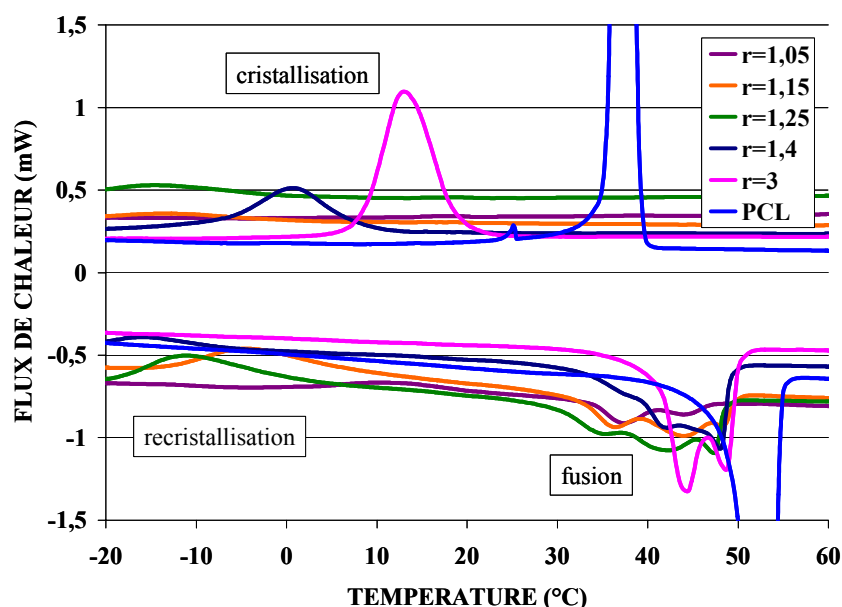


Figure VI-3 : Courbes obtenues par AED sur des (PUR-g-PABu)-b-PCL avec différentes valeurs de  $r$  ainsi que le thermogramme de la PCL seule mettant en évidence les phénomènes de fusion, cristallisation et recristallisation.

Les valeurs caractéristiques sont regroupées dans le Tableau VI-2 et sont comparées à celle de la PCL seule.

$r$	%HS	$T_f$ (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$\Delta H_f$ (J/g <sub>PCL</sub> )
1,05	16	34	4	-	-	44
1,15	27	44	11	-13	2	58
1,25	32	47	16	-11	7,5	67
1,4	44	48	25	1	17	69
3	78	44	38	10	41	54
PCL seule	-	53	83	38	83	83

Tableau VI-2 : Valeurs des températures et des chaleurs de fusion et de cristallisation de divers (PUR-g-PABu)-b-PCL ainsi que ceux de la PCL pure.

Plus le pourcentage de segments rigides augmente, plus les valeurs mesurées sont élevées. Même si elles se rapprochent de celles de la polycaprolactone seule, elles en restent tout de même assez éloignées (Figure VI-4 a et b).

Les résultats expérimentaux nous amènent à plusieurs conclusions concernant le comportement thermo-mécanique de ces matériaux :

- l'enthalpie de fusion est fortement affectée par la longueur du squelette *PUR-g-PABu*. La capacité d'organisation des segments PCL est diminuée, ce qui est confirmé par les valeurs de  $T_c$  très basses et les valeurs de  $\Delta H_c$  très faibles. Ceci est en accord avec le fait que les chaînes qui n'ont pas cristallisé pendant le refroidissement, recristallisent lors de la montée en température au troisième passage. Enfin, l'allure du pic de cristallisation (pic large) évoque une organisation cristalline différente de celle de la PCL seule.

- la transition vitreuse, qui reste constante, est due à la mobilité des chaînes PABu dans la zone amorphe.

Nous sommes donc en présence d'un matériau semi-cristallin dont le taux de cristallinité dépend de la composition molaire du copolymère (Figure VI-5).

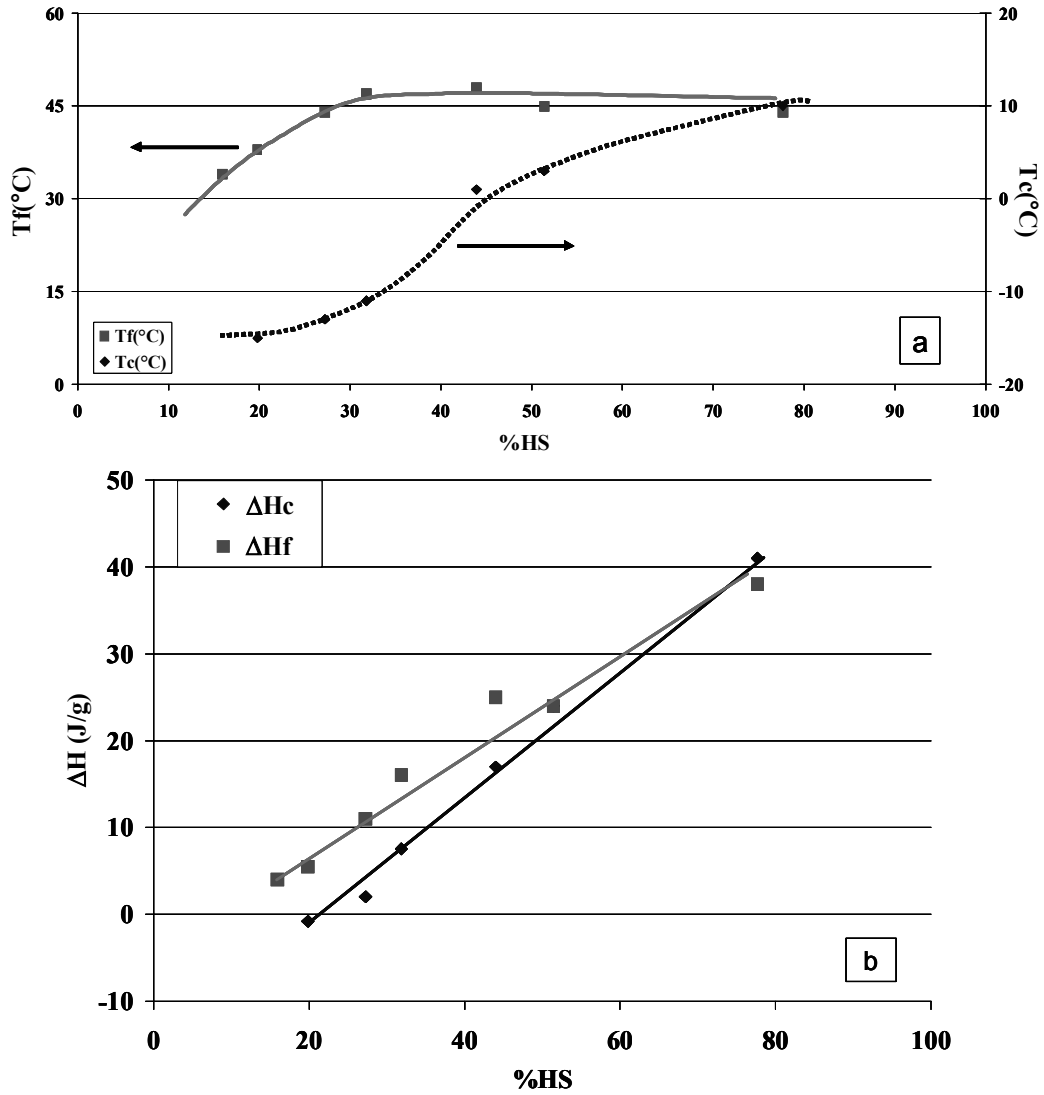


Figure VI-4 : (a) Evolution des températures de fusion ( $T_f$ ) et de cristallisation ( $T_c$ ) et (b) des chaleurs de fusion ( $\Delta H_f$ ) et de cristallisation ( $\Delta H_c$ ) en fonction du pourcentage de segments rigides.

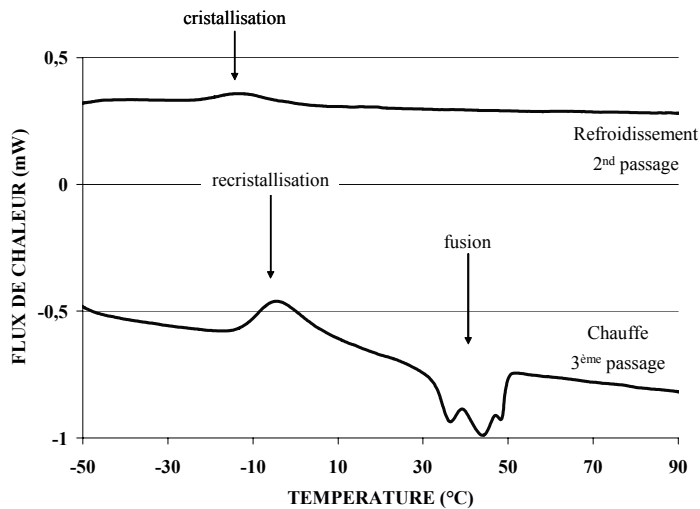


Figure VI-5 : Thermogrammes d'un (PUR-g-PABu)-b-PCL avec  $r=1,15$ .

Les analyses calorimétriques ont permis de mettre en évidence la présence de deux phénomènes thermiques au sein des matériaux (PUR-g-PABu)-b-PCL. Dans le domaine des basses températures, une température de transition vitreuse caractéristique des zones amorphes est mesurée. Vers les hautes températures, un phénomène de fusion révèle l'existence de zones cristallisées provenant principalement de la polycaprolactone. Plus la fraction massique d'extenseur de chaîne est grande, plus la capacité du matériau à s'organiser est élevée, sans jamais atteindre le niveau d'organisation de la PCL seule. Si l'on considère que les matériaux qui présentent une structure macromoléculaire telle qu'une ségrégation de phase puisse se produire sont de bons candidats pour le développement de propriétés d'adhésion instantanée, alors les polyuréthanes que nous avons élaborés font partie de cette catégorie. L'association du caractère visqueux des zones amorphes, riches en PABu, et du caractère cohésif des zones cristallisées doit permettre le développement des propriétés d'adhésion instantanée.

## **II.4 Propriétés d'adhésion instantanée des (PUR-g-PABu)-b-PCL**

### ***II.4.1 En fonction du pourcentage de segments rigides***

Afin de caractériser les propriétés d'adhésion instantanée des (PUR-g-PABu)-b-PCL, des tests de probe-tack ont été effectués. Les produits sont dissous dans du dichlorométhane et les solutions (15% en masse) ainsi préparées sont déposées sur une plaque en aluminium. Le film adhésif est séché pendant 24 heures à la température ambiante afin que le solvant s'évapore complètement et qu'un état d'équilibre soit atteint pour notamment favoriser l'organisation des chaînes. Quelques courbes sont présentées dans la Figure VI-6. Elles permettent de rendre compte de l'évolution de leur allure en fonction du pourcentage de segments rigides.

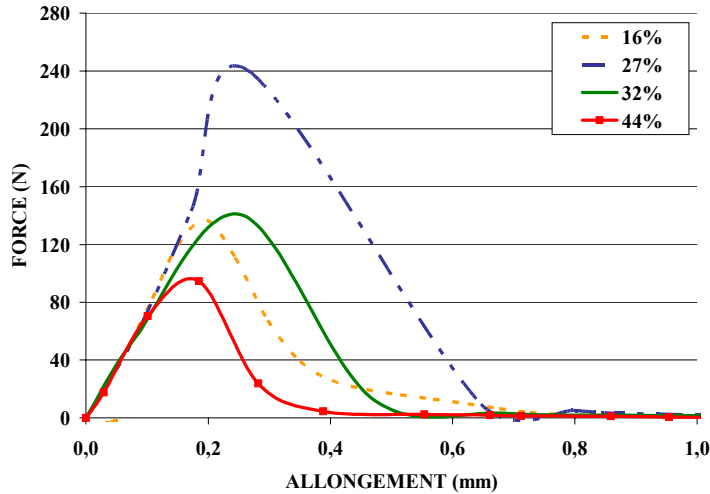


Figure VI-6 : Courbes de tack de (PUR-g-PABu)-b-PCL avec des pourcentages de segments rigides variables.

Les courbes de tack présentent toutes la même allure quelle que soit leur composition : le mode séparation est plutôt de nature interfaciale sans aucun phénomène de fibrillation. Ceci est très différent du comportement des précurseurs qui présentent tous, à quelques précisions près des ruptures cohésives avec fibrilles.

Il nous a paru intéressant de reporter l'évolution de la force et de l'énergie de tack en fonction du pourcentage de segments rigides. Ces courbes montrent un comportement similaire à celui des précurseurs par la présence d'une force et d'une énergie maximum pour un pourcentage critique de segments rigides. De plus, les propriétés de tack sont tout à fait intéressantes pour une large gamme de composition (jusqu'à environ 40%).

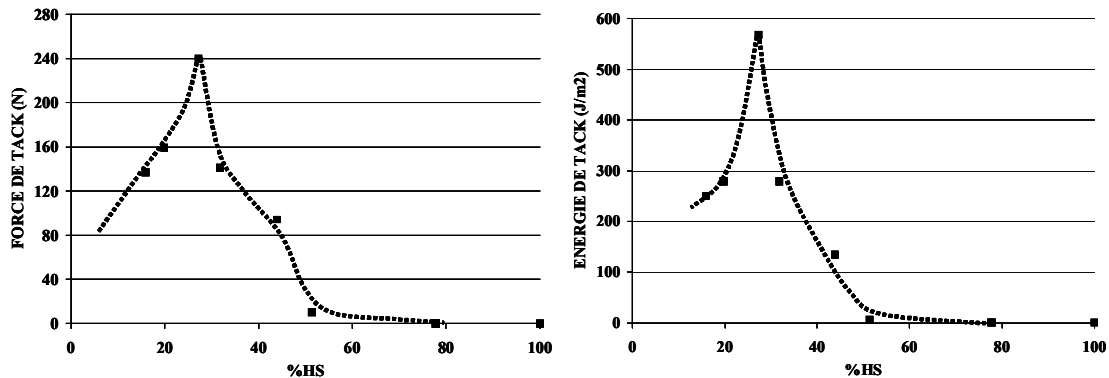


Figure VI-7 : Evolution de la force et de l'énergie de tack en fonction du pourcentage de segments rigides de (PUR-g-PABu)-b-PCL.

#### II.4.2 Etude de trois comportements

Nous avons étudié plus particulièrement le comportement de trois copolymères qui présentent des taux différents de segments rigides correspondant au maximum (%HS=27) de la courbe et de part et d'autre de celui-ci (16 et 51%), notés respectivement PURCL-27, PURCL-16 et PURCL-51.

Les résultats des analyses calorimétriques sont regroupés dans le Tableau VI-3 :

	%HS	$T_g$ (°C)	$T_f$ (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)
PURCL-16	16	-54	34	4	-	-
PURCL-27	27	-52	44	11	-13	2
PURCL-51	51	-63	45	24	3	24
PCL	-	-60	53	83	38	83

Tableau VI-3: Caractéristiques obtenues par AED concernant les PURCL-16, 27 et 51 ainsi que celle de la PCL seule.

Les copolymères qui possèdent 16% de segments rigides présentent une cohésion faible et le mode de rupture est plutôt cohésif, avec l'apparition de fibrilles de petites dimensions. Ceci peut être relié au comportement thermo-mécanique de ce type de copolymère qui possède la plus faible enthalpie de fusion, ce qui prouve un caractère semi-cristallin très peu marqué. Dans ce cas, la proportion massique de PCL est la plus faible de la série.

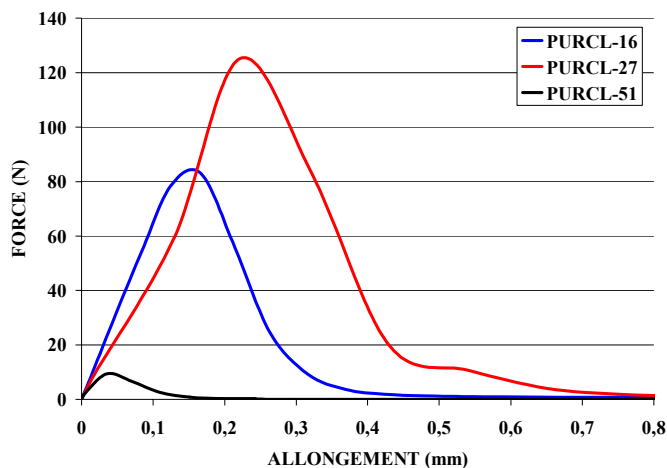


Figure VI-8: Courbes de tack des PUR-16, 27 et 51.

Les copolymères possédant 51% de segments rigides présentent la cohésion la plus forte de la série. Il en résulte un comportement d'adhésion instantanée difficilement détectable en raison du contact limité avec le poinçon du probe-tack. Cela peut être également relié au comportement thermo-mécanique de ce matériau qui présente une enthalpie de fusion la plus élevée, en relation avec un caractère semi-cristallin très marqué. Le film est en fait trop rigide pour développer des interactions avec l'indenteur et bien qu'il s'en établisse, aucune déformation du film n'est visible pendant la phase de séparation.



Les copolymères qui possèdent 27% de segments rigides ont le meilleur comportement en tack. Nous pouvons reprendre une conclusion proposée pour le comportement des prépolymères. La composition de 27% représente le meilleur compromis entre les zones amorphes souples et les zones cristallisées rigides et la rhéologie de ce matériau permet le développement des meilleures propriétés de tack.

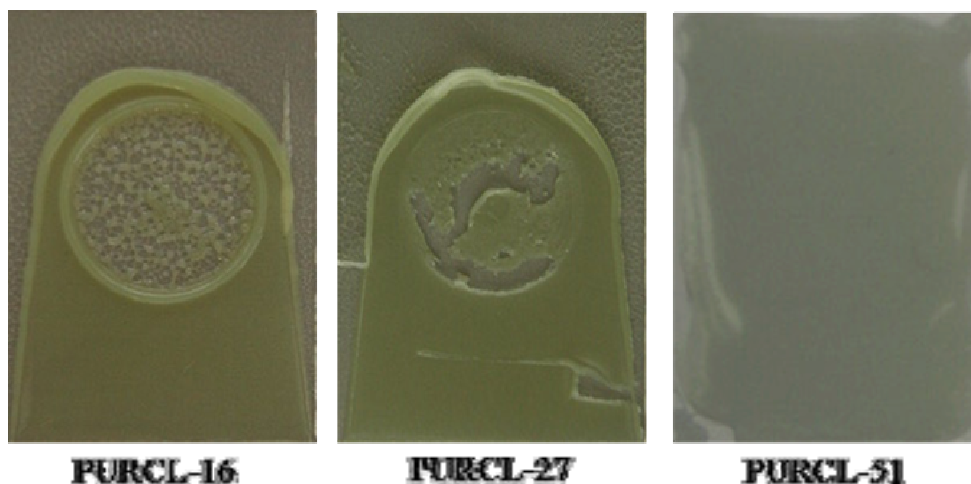


Figure VI-9 : Illustrations des films adhésifs après les mesures de tack.

### III ETUDE DE LA RELATION STRUCTURE /PROPRIETES D'ADHESION INSTANTANEE

#### III.1 Comparaison des propriétés de tack des polyuréthanes avant et après l'extension de chaîne avec la polycaprolactone

Les propriétés de tack des *PUR-g-PABu* ont été mesurées avant et après l'extension de chaîne avec la polycaprolactone  $\alpha, \omega$  diol. Dans les deux cas, la force et l'énergie de tack passent par un maximum pour un pourcentage de segments rigides qui est différent : 12% avant l'extension de chaîne et 27% après (Figure VI-10). Alors que les forces de tack sont équivalentes pour les deux architectures, les énergies mises en jeu sont supérieures dans le cas des systèmes sans PCL. Cela provient essentiellement du fait que les courbes de tack présentent un plateau en raison de la présence de nombreuses fibrilles lors du décollement du poinçon. En revanche, les énergies, dans le cas des copolymères « étendus », sont conséquentes et relatives à des ruptures adhésives.

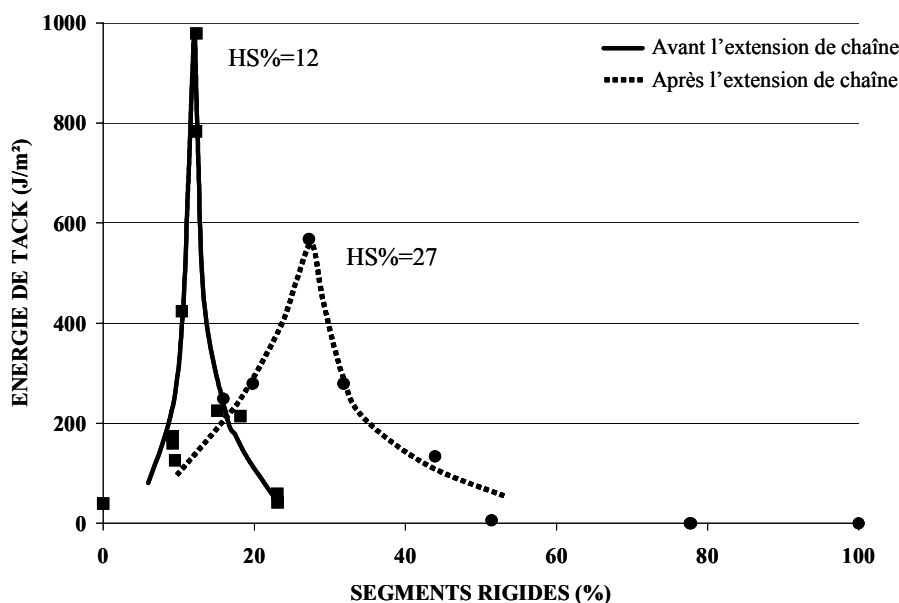


Figure VI-10: Evolution de l'énergie de tack pour des PUR-g-PABu et des (PUR-g-PABu)-b-PCL.

L'étude de ces deux systèmes montre combien il est indispensable de trouver un compromis entre la souplesse d'un matériau et sa rigidité afin qu'il développe des propriétés adhésives optimales. L'allure des courbes est originale et leur similitude ne provient pas des mêmes facteurs. Dans le cas des prépolymères, les propriétés sont gouvernées par la capacité des fonctions uréthane à interagir entre elles pour une composition molaire donnée. Dans le cas des copolymères « étendus », les propriétés sont gouvernées par la présence de zones amorphes souples et de zones cristallines rigides dont l'existence est liée à la structure macromoléculaire (rapport entre le squelette PUR du prépolymère et les segments cristallins de la PCL).

Ainsi, l'analyse des propriétés de tack a permis de mettre en évidence que le caractère dual adhésif/cohésif est indispensable pour développer les caractéristiques des adhésifs PSA. Quel que soit le matériau analysé (prépolymère PUR-g-PABu ou copolymère « étendu » (PUR-g-PABu)-b-PCL), les propriétés de tack résultent d'un ajustement du comportement de chaque segment qui compose le matériau. Nous avons montré qu'il peut s'agir, dans le cas du prépolymère, de la contribution du squelette PUR par rapport à celle des séquences PABu. Dans le cas des copolymères « étendus », c'est le rapport entre les blocs polyester et les séquences PABu répétées le long du squelette PUR qui semble prépondérant.

On peut considérer que ces polymères modèles permettent d'affiner la compréhension des critères moléculaires qui gouvernent le tack. L'utilisation de copolymères reste la clé pour la maîtrise de telles propriétés.

### III.2 Analyse de deux compositions identiques obtenues par deux processus différents

Dans le *chapitre IV*, il a été montré que l'ordre d'introduction des précurseurs peut jouer un rôle sur les propriétés thermo-mécaniques des matériaux car il modifie la proportion relative des segments rigides et souples. Nous rappelons dans le Schéma VI-3 les deux méthodes d'élaboration.

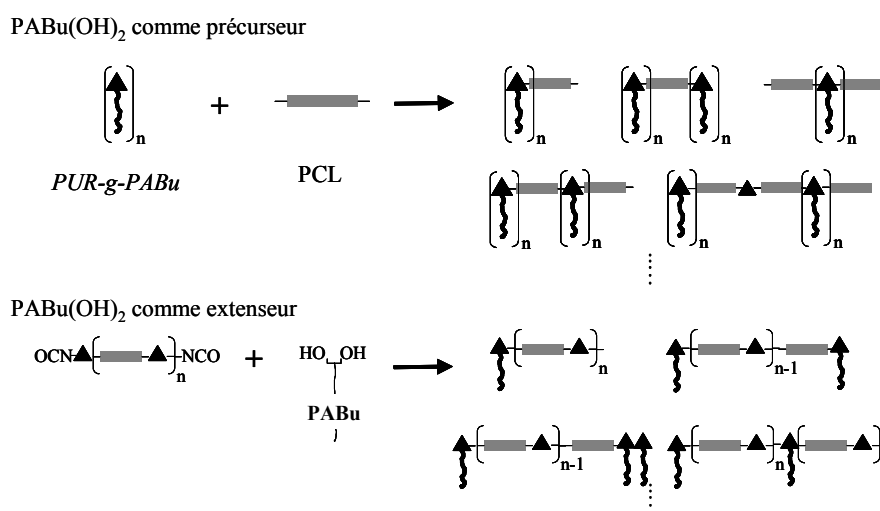


Schéma VI-3 : Illustration de deux processus d'élaboration.

Ainsi des matériaux contenant du MDI, des greffons PABu (2500g/mol) et de la PCL ont été synthétisés et possèdent la même proportion de chacun de ces éléments. Cependant, ils ont été obtenus en faisant varier l'ordre d'introduction des précurseurs. On peut supposer que le facteur que l'on doit considérer est l'organisation des séquences au sein des films polymères. Pour obtenir le même pourcentage de segments rigides, si le PABu est précurseur, l'élaboration implique  $r=1,6$ , l'extension de chaîne étant réalisée par la PCL. Si le PABu est utilisé comme extenseur, le rapport initial  $[NCO]/[OH]$  doit être égal à 3 pour garantir un même pourcentage de segments rigides, de l'ordre de 50%.

Les analyses calorimétriques de ces matériaux ont été effectuées dans les conditions standard et les résultats sont présentés dans le Tableau VI-4.

La température de cristallisation est plus faible (3°C contre 13°C) lorsque le PABu est introduit dans le prépolymère tandis que les chaleurs associées sont équivalentes (24J/g contre 21J/g). Lors de la montée en température, les chaleurs de fusion sont équivalentes de l'ordre de 22-24J/g mais l'allure des pics est différente. Lorsque le PABu est le précurseur, une seule température de fusion est mesurée à 46°C, tandis que lorsqu'il est l'extenseur de chaîne, le pic est composé de deux extrema (45 et 48°C).

PABu	%HS	$r$	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$T_f(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_c(\text{J/g})$	$\Delta H_f(\text{J/g})$
P	51	1,6	-63	3	45	24	24
E	48	3	-51	13	44	21	22
P	78	3	-54	13	44	46	47
E	82	1,4	-53	14	45	38	40

Tableau VI-4 : Caractéristiques thermo-mécaniques de polyuréthanes où l'ordre d'introduction des précurseurs est différent (E : Extenseur, P : Précurseur).

Les courbes du refroidissement et de la seconde montée en température sont présentées (Figure VI-11). La seule explication à l'allure du signal bimodal est que la PCL entourée de deux segments PUR-g-PABu lorsqu'elle est utilisée en tant que précurseur, est gênée au moment de sa cristallisation par les chaînes PABu, ce qui entraîne la formation de cristallites de deux natures différentes.

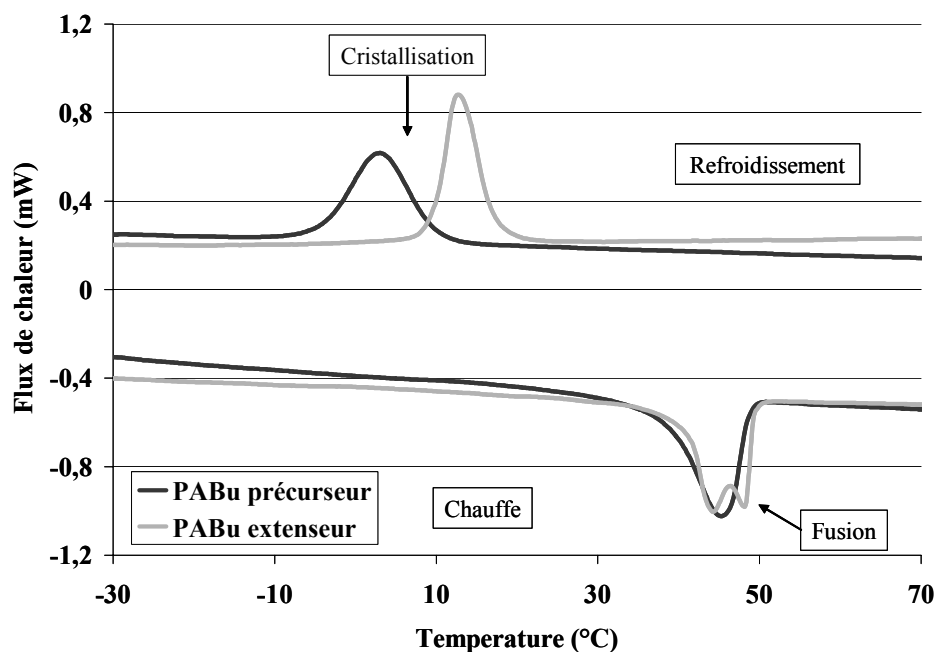


Figure VI-11 : Thermogrammes de deux polyuréthanes où le PABu est soit le précurseur, soit l'extenseur de chaîne.

Les propriétés de tack de ces différents matériaux n'ont pas pu être mesurées car les segments rigides sont trop importants. Il y a cependant un effet subtil de l'organisation des chaînes sur les propriétés de tack. En effet, les deux échantillons possédant le même pourcentage de segments rigides (50%), présentent un comportement de tack pour l'un (PABu(OH)<sub>2</sub> extenseur) et sans tack pour l'autre (PABu(OH)<sub>2</sub> précurseur). Ne pouvant pas corréler ces propriétés aux valeurs de  $T_g$ , ni aux températures et chaleurs de fusion, la

différence qui existe est forcément reliée à un effet d'organisation. Nous n'avons aucun autre élément pour étayer cette conclusion. En effet, l'utilisation de PABu plus longs associés à des PCL plus courtes permettrait de balayer une gamme de pourcentage de segments rigides plus large, en particulier vers les plus faibles valeurs pour lesquelles les propriétés de tack devraient être intéressantes.

Les analyses présentées précédemment ont révélé trois comportements distincts des matériaux. Ces différences s'expliquent par la présence en plus ou moins grande quantité de PCL et surtout par sa capacité à cristalliser dans ces conditions. Les analyses *AED* ont montré qu'un pic de fusion est mesuré pour les trois matériaux mais avec une intensité très variable. Cela se traduit par des propriétés d'adhésion instantanée différentes allant d'un adhésif au comportement visco-élastique à un film trop rigide en passant par un matériau pour lequel les performances de tack sont remarquables. Afin de comprendre les résultats obtenus, des analyses complémentaires ont été menées pour caractériser le comportement de ces matériaux sous forme de films minces ou bien en masse. Les nouvelles mesures ne sont pas toutes faites dans les conditions des tests de probe-tack mais elles apportent des informations supplémentaires sur l'organisation et les propriétés mécaniques des polyuréthanes.

#### **IV CARACTERISATIONS COMPLEMENTAIRES DE (PUR-g-PABu)-b-PCL**

Trois polyuréthanes greffés contenant de la polycaprolactone, qui correspondent à des comportements remarquables ont été distingués : pour un pourcentage de segments durs de 27% et pour des valeurs inférieures et supérieures à celui-ci. Un matériau représentatif de chacun de ces domaines a été sélectionné et caractérisé par des analyses supplémentaires. Le but de l'extension de chaîne est d'apporter de la cohésion par l'intermédiaire de la cristallinité de la PCL et de favoriser la séparation de phase. La cristallisation de ces chaînes réduit leur mobilité et favorise leur résistance à tous les types de sollicitation mécanique.

Les analyses *AED* montrent à travers la présence d'un pic de fusion que la cristallinité des (PUR-PABu)-b-PCL est favorisée lorsque que la quantité de PCL est la plus élevée. Cependant, même avec un rapport molaire de diols PABu/PCL égal à 100/5, un pic de fusion est observé. Ce phénomène, associé à la présence d'une température de transition vitreuse vers les basses températures, indique que les matériaux ont la capacité de s'organiser même pour de faibles quantités de PCL. Afin de compléter les données expérimentales visant à qualifier l'organisation des chaînes, de nouvelles analyses ont été effectuées. Différents types de microscopie qui permettent visualiser des objets à diverses échelles : de l'ordre de

quelques centaines de nanomètres (*AFM*) à quelques dizaines de microns (microscopie à balayage ou à lumière polarisée) ont été utilisés, tout comme des analyses rhéologiques.

## **IV.1 Analyse de films de (PUR-g-PABu)-b-PCL**

### ***IV.1.1 Microscopie à Force Atomique***

#### ***IV.1.1.1 Préparation des échantillons***

Les échantillons ont été préparés par dépôt sur un substrat d'une solution à 0,15% massique de polymère dans le diméthylacétamide puis séchés à 40°C pendant 24 heures. Ce solvant a été choisi car il est couramment utilisé pour ce type d'analyse concernant les polyuréthanes et qu'il est un bon solvant des trois segments constituant les matériaux (poly(acrylate de *n*-butyle), polycaprolactone et fonctions uréthane). Son point d'ébullition élevé (165°C) permet une évaporation lente favorable à l'organisation des matériaux. Deux types de support ont été utilisés : le graphite et la silice. Les échantillons analysés sont les PURCL-16, PURCL-27, PURCL-51 et la polycaprolactone  $\alpha, \omega$  diol pure. Le principe de la microscopie à force atomique (*AFM*) est décrit en *Annexe N°8*.

#### ***IV.1.1.2 Support de graphite***

Le graphite est l'une des deux formes cristallines du carbone. Il est choisi en tant que support apolaire pour les études en *AFM*. Les images obtenues sur ce support sont présentées dans la Figure VI-12. Les dimensions des images sont de l'ordre de 5  $\mu\text{m}$ \*5  $\mu\text{m}$ . Sur les images de contraste de phase, les zones claires représentent les zones dures de l'échantillon et sont caractéristiques des segments cristallisés du PCL, les zones sombres sont des domaines souples.

Les analyses *AFM* ont révélé l'hétérogénéité des surfaces des films minces. Dans le cas du PURCL-16, la proportion de PCL est faible (<5%), des bâtonnets fins et courts sont observés. Il existe quelques zones claires mal définies réparties aléatoirement à la surface et des zones où des bâtonnets clairs sont présents en grand nombre et sont alignés. Leur longueur est de l'ordre de 400-500nm. Des observations semblables ont été faites par Garrett (*Garrett 2000 et 2001*) sur des copolymères à blocs de poly(uréthane-urée). Il observe des cylindres d'environ 100 nm de longueur et 5-10 nm de largeur ainsi que quelques domaines sphériques. Cependant, les cylindres qu'il décrit sont orientés aléatoirement ce qui n'est pas le cas pour nos échantillons où des alignements d'aiguilles rigides sont observés.

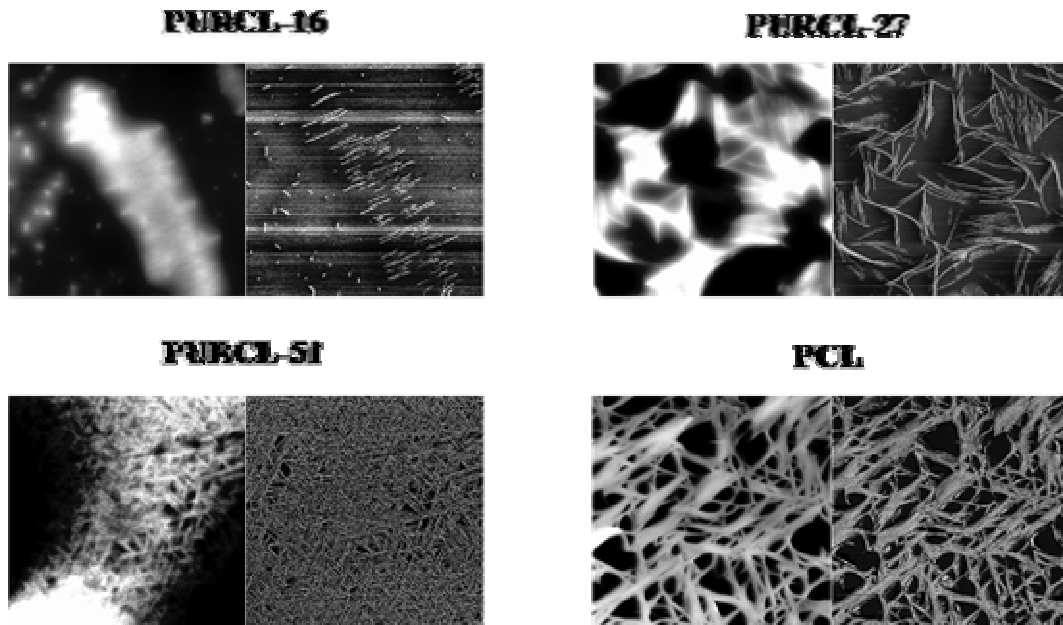


Figure VI-12 : Images AFM sur un support de graphite de (PUR-g-PABu)-b-PCL avec différents pourcentages de segments rigides et celle de la polycaprolactone  $\alpha$ ,  $\omega$  diol pure. Image  $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ . L'image de gauche est la représentation topographique et celle de droite en contraste de phase.

Le PURCL-27 présente des bâtonnets clairs plus longs (600-800 nm) et en plus grand nombre. Les directions prises par ces amas d'aiguilles sont aléatoires sur la surface de l'échantillon, on distingue, cependant, quelques zones où ils sont alignés. Le matériau est plus riche en PCL et, sur la surface d'observation, la quantité de zones claires est plus importante que pour le PURCL-16.

Les images du PURCL-51, riche en PCL, montre que la surface est recouverte en quasi-totalité d'aiguilles réparties aléatoirement dans toutes les directions et de manière assez dense. Il est difficile de déterminer la longueur des filaments car ils sont emmêlés les uns avec les autres mais ils semblent de plus en plus longs. L'image de la topographie montre que l'empilement des aiguilles se fait également dans une structure à trois dimensions et non parallèlement à la surface du support.

Enfin, la polycaprolactone pure, dont la cristallinité et la rigidité à température ambiante sont connues, se présente sous forme de faisceau de fibres parallèles très longues et réparties dans les trois dimensions de l'espace. Elles sont interconnectées entre elles.

Ces observations ont également été faites par Revenko (*Revenko, 2001*) sur des poly(uréthane-urée) contenant du polycarbonate, agissant en tant que diol long et capable de cristalliser. Dans cette étude, les mesures ont été faites sur des matériaux avec des molécules de diisocyanate de nature différente. Les bâtonnets sont observés pour des matériaux qui

présentent la plus grande séparation de phase, avec une cristallisation significative du diol long. Les dimensions sont plus petites que celles rencontrées dans notre étude.

Garrett (*Garrett, 2000 et 2001*) a également observé des structures en aiguilles pour des poly(uréthane-urée) contenant des pourcentages de segments rigides variables. Les structures se ressemblent beaucoup pour différents pourcentages. Il en déduit que la composition des copolymères ne modifie ni la morphologie de la surface, ni les dimensions des domaines. Dans notre étude, quel que soit le pourcentage de segments rigides, des bâtonnets sont observés avec des longueurs et une densité variables. Leur présence est essentiellement due à l'existence de segments cristallisés de PCL et à la séparation de phase.

Compte tenu des fortes distributions des masses molaires ( $I_p > 2$ ) et de la proportion relative de parties amorphes, il peut paraître surprenant que les matériaux puissent aussi bien s'organiser. Cela peut s'interpréter par la capacité de la PCL à contrôler l'organisation globale, dans ces conditions de préparation des films minces. Les résultats d'analyses *AED* montrent un pic de fusion, présent même pour de faibles quantités de PCL.

Afin d'exploiter au mieux les clichés *AFM*, une grandeur caractéristique,  $l$ , peut être mesurée. Elle correspond à une unité répétitive segments rigides/segments souples (zones claires/zones sombres) et décrit la distance entre deux parties identiques des copolymères auto-assemblés.

Un agrandissement des images des PURCL-51 et de la PCL est présenté Figure VI-13. Les images de PCL montrent les fibres très longues, collées les unes aux autres et formant un faisceau de fibres dont la dimension  $l$  vaut environ 12 nm. Même si le PURCL-51 contient une grande proportion de PCL, les fibres sont isolées et leur longueur caractéristique  $l$  est de l'ordre de 30 nm. La présence des blocs *PUR-g-PABu* modifie l'organisation et l'assemblage des chaînes. Les dimensions caractéristiques des PURCL-16 et PURCL-27 n'ont pas pu être mesurées avec précision.



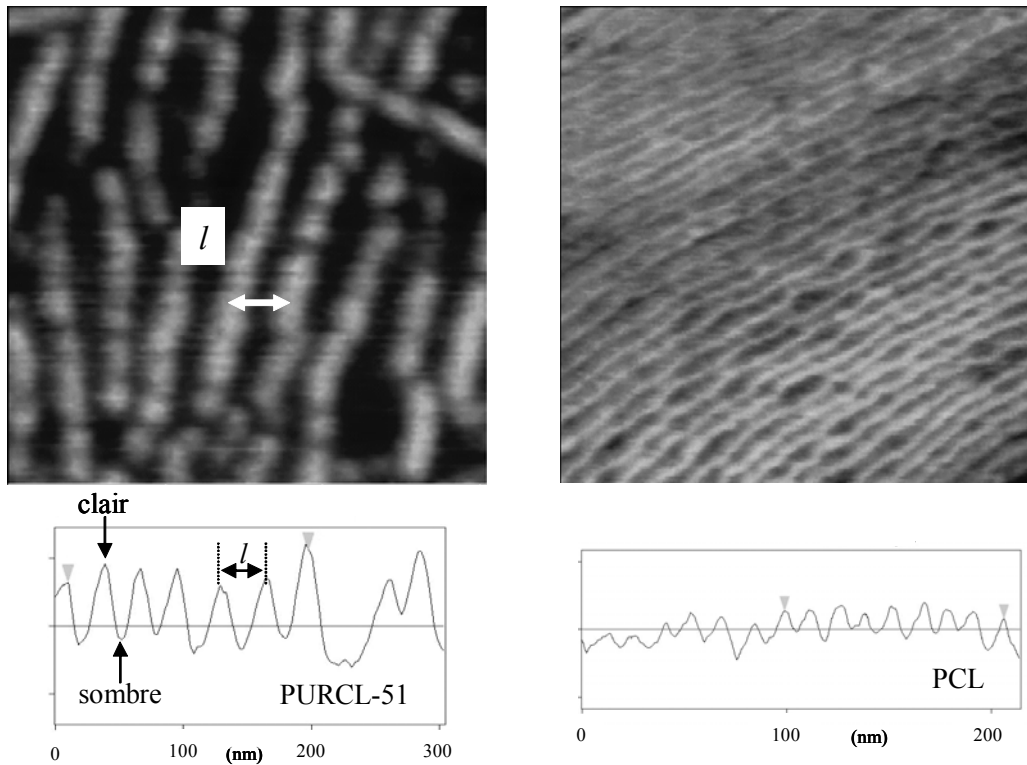


Figure VI-13: Images en contraste de phase du PURCL-51 (à gauche) et de la PCL pure (à droite) sur un support de graphite (300 nm\*300 nm).

La dimension caractéristique du PURCL-51 est supérieure à la valeur correspondant au double de celle de la PCL, ce qui laisse supposer que les bâtonnets résultent de l'assemblage de deux segments de diol long. En considérant les structures théoriques, on peut imaginer que le PURCL-51 est composé de copolymères pour lesquels le nombre de segments répétés est de l'ordre de trois mais la distribution des masses molaires, qui est très large, nous indique que le matériau est constitué de chaînes multiblocs et essentiellement de diblocs et de triblocs.

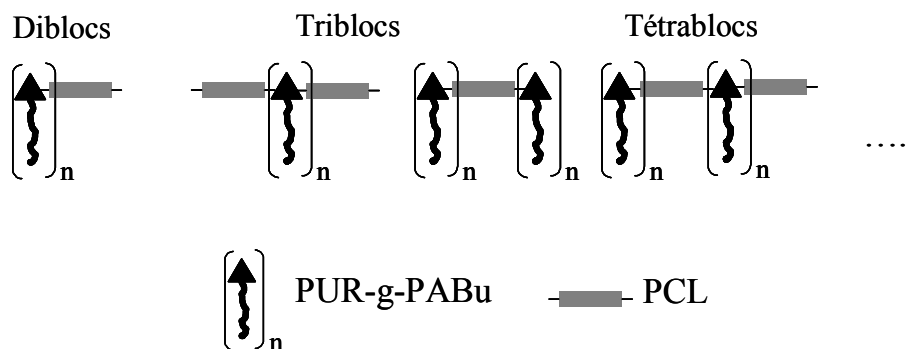


Schéma VI-4: Illustrations de l'architecture des copolymères qui composent le PURCL-51.

Nous avons essayé de proposer un modèle d'auto-assemblage des chaînes en nous basant sur les observations faites avec le PURCL-51. Pour cela, nous avons fait l'hypothèse

que les films sont constitués d'architectures triblocs. Les modèles imaginés sont présentés dans le Schéma VI-5. Le modèle A correspond à un recouvrement des segments de PCL sur toute leur longueur mais le calcul théorique de  $l$  ne correspond pas à la valeur expérimentale déterminée sur les clichés *AFM*. Le modèle B schématise un empilement simple de triblocs sur leur longueur totale les uns alignés à côté des autres. Le modèle C s'appuie quant à lui sur l'expulsion à l'extérieur du bâtonnet des segments *PUR-g-PABu* et considère que les segments de PCL s'associent par leur extrémité. Dans les deux cas, les filaments rigides sont alors entourés de segments souples. Cependant, la différence entre les dimensions caractéristiques ne permet pas de valider l'un ou l'autre des modèles B ou C. La distance entre deux segments rigides identiques est de l'ordre de 30 nm. Si l'on suppose qu'il y a deux motifs de PCL dans une unité répétitive de PURCL-51, la distance occupée par le *PUR-g-PABu* est de l'ordre de 5 nm. La longueur théorique maximale atteinte par une chaîne *PABu2500* étendue est de l'ordre de 6nm, mais en raison de la valeur de sa  $T_g$ , elle ne peut être extrêmement tendue. D'autres analyses sont nécessaires pour permettre de choisir l'un des deux modèles (B et C).

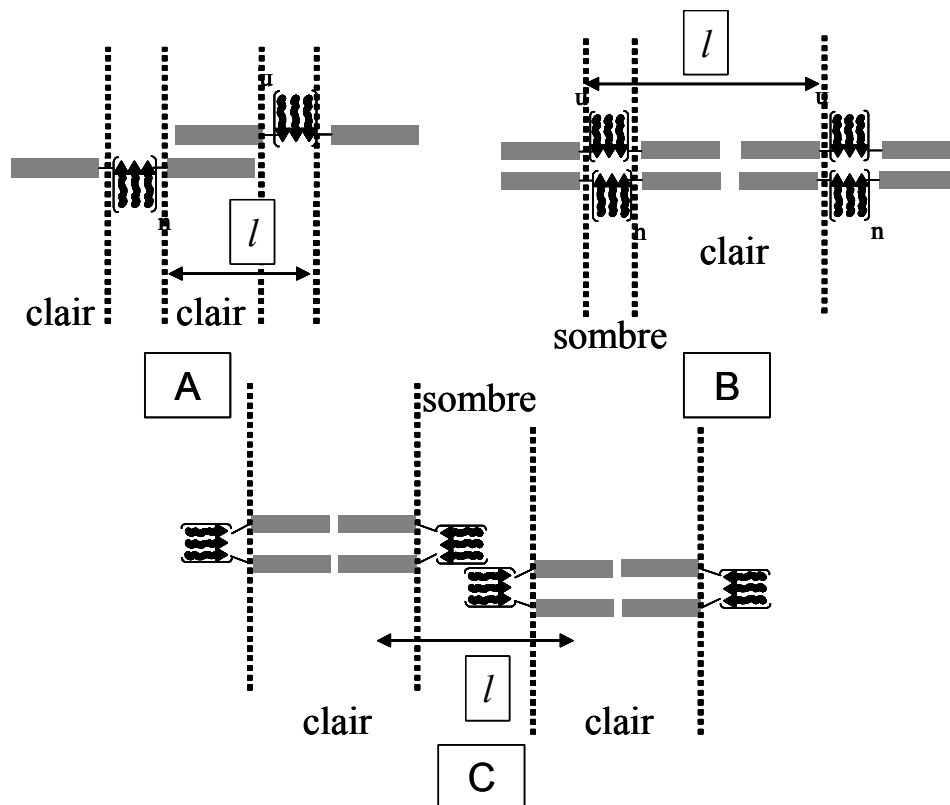


Schéma VI-5: Modèles proposés pour illustrer l'organisation des (PUR-g-PABu)-b-PCL.

Ces analyses *AFM* sont les premières concernant des polyuréthanes greffés et nécessitent d'être complétées. Par exemple, des études (Elzein, 2005) ont utilisé le mode

*tapping* en faisant varier la force de contact par l'intermédiaire de l'amplitude de la fréquence de la pointe et ont pu mettre en évidence la présence de segments souples à la surface de zones rigides. Des analyses similaires sont indispensables pour distinguer la présence ou non des segments PABu à la surface des aiguilles rigides.

#### IV.1.1.3 Support de silice

Des films minces ont été préparés dans les mêmes conditions que précédemment sur des supports polaires de silice. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure VI-14. Les dimensions des images sont de l'ordre de  $40\ \mu\text{m} \times 40\ \mu\text{m}$ . Les zones claires représentent les zones dures de l'échantillon et sont caractéristiques de la PCL, les zones sombres sont des domaines souples. Les images sont totalement différentes de celles obtenues sur graphite et montrent l'importance de la nature du support sur les analyses de films minces. Les matériaux contenant peu de PCL, seuls éléments des chaînes qui cristallisent facilement, ont des architectures en forme de feuilles d'arbre ou dendritique tandis que le PURCL-51 apparaît sous forme de « sphérolites annelées » et la PCL pure de sphérolites classiques. Ces structures fibreuses de la PCL ont déjà été observées dans la littérature (Keith, 1989 ; Beekmans, 2002) et traduisent la capacité élevée de la polycaprolactone à cristalliser sous forme de sphérolites.

Les structures observées pour les PURCL-16 et 27 sont semblables et sont des morphologies de type dendritique. La principale différence provient de la quantité de polycaprolactone qu'ils contiennent et par conséquent sa capacité à cristalliser. Nous rappelons ici que la chaleur de fusion du PURCL-27 (11 J/g), déterminée par AED, est trois fois supérieure à celle du PURCL-16 (4 J/g). Cela se traduit sur les images AFM par la présence de zones claires et rigides plus nombreuses pour le PURCL27. Les images de topographie montrent que ces architectures ne sont pas planes mais bien dans les trois directions de l'espace.

Dans la littérature, à notre connaissance, seules deux études ont permis l'observation de telles organisations. Les travaux de Qiao (Qiao, 2005) portent sur l'effet de l'épaisseur de films de PCL. Il observe des objets allant de la sphérolite aux formes dendritiques, proches de ce qui a pu être observé pour les PURCL-16 et 27, en diminuant l'épaisseur des films. Il explique que lorsque le film est épais, l'organisation de la PCL provient d'un phénomène de cristallisation, que lorsque les films sont minces, c'est la diffusion qui contrôle la morphologie du film et que le passage d'un système à l'autre a lieu pour une épaisseur critique égale à  $2R_g$ ,  $R_g$  étant le rayon de giration. Cependant, dans notre étude, l'épaisseur des films est de l'ordre de 150-170nm, soit probablement au-delà de cette valeur critique.

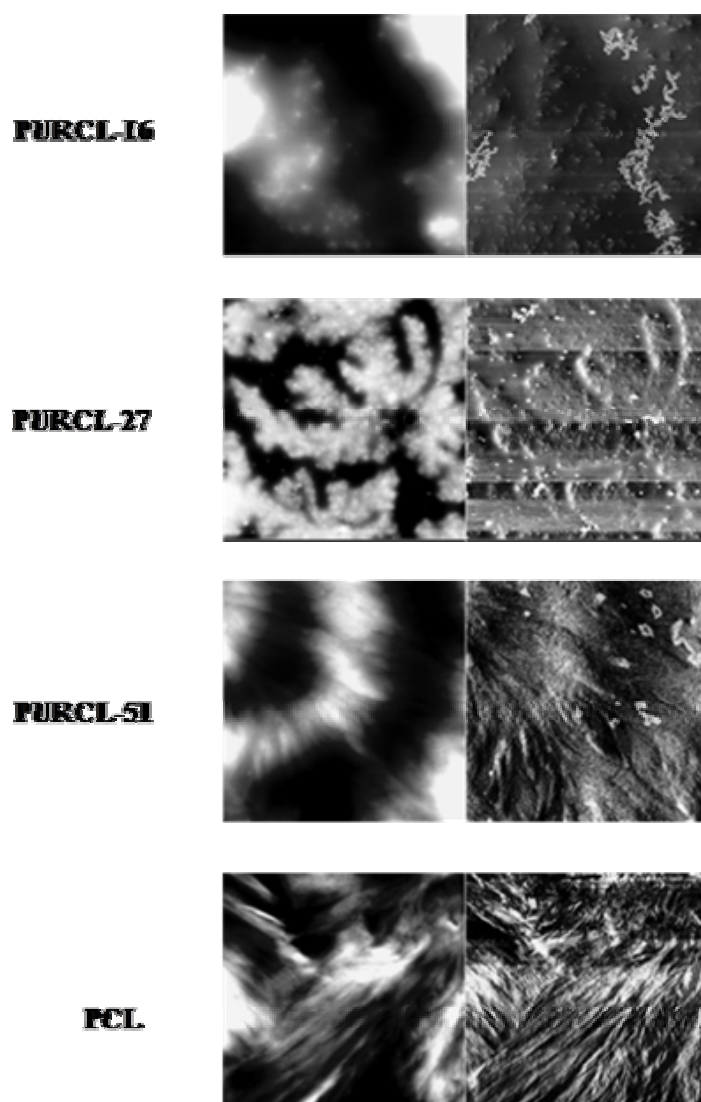


Figure VI-14: Images AFM sur un support de silice de PURCL avec différents pourcentages de segments rigides et celle de la polycaprolactone. Image  $40\ \mu\text{m} \times 40\ \mu\text{m}$  à l'exception du PURCL-51 où les dimensions sont  $30\ \mu\text{m} \times 30\ \mu\text{m}$ . L'image de gauche est la représentation topographique et celle de droite en contraste de phase.

Enfin, les travaux de Elzein (Elzein, 2005) décrivent des structures de cette forme, les qualifiant de structures en forme de doigts. Elles sont obtenues pour des copolymères diblocs de polycaprolactone-*b*-poly(méthacrylate de méthyle) sur des supports en or. Les différentes analyses effectuées lui ont permis de montrer que les zones rigides provenaient de la cristallisation de la PCL mais qu'elles étaient recouvertes d'une couche de PMMA. Des mesures en *AFM* complémentaires en faisant varier l'amplitude de l'oscillation sont nécessaires pour déterminer si une organisation similaire est présente dans nos films. En faisant varier la force du contact, il est possible de mettre en évidence d'abord les couches souples puis les couches les plus rigides pour les forces élevées.

Un agrandissement de l'image du PURCL27 montre comment, à l'intérieur de ces feuilles, les zones claires sont organisées (Figure VI-15). Les feuilles sont composées de petits pétales rigides posés les uns à cotés des autres. Aucune observation semblable n'est présentée dans la littérature et il est actuellement très difficile d'expliquer les morphologies obtenues. Elles sont par ailleurs également observées par d'autres types de microscopies et présentées dans le paragraphe suivant.

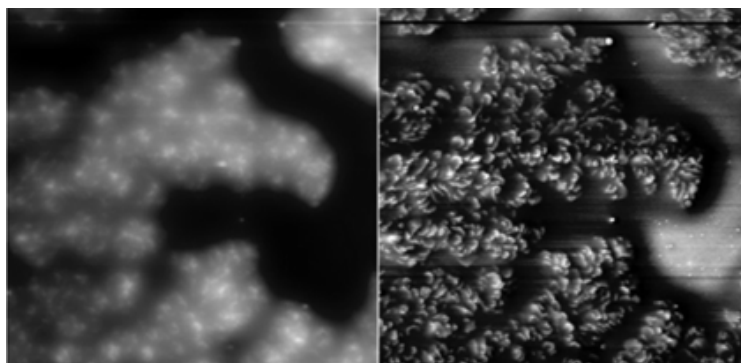


Figure VI-15 : Images AFM du PURCL-27 sur support de silice. Image  $14 \mu\text{m} \times 14 \mu\text{m}$ .

Concernant le PURCL-51, des sphérolites annelées sont observées. Les images aussi bien en phase qu'en hauteur montrent l'alternance de cercles clairs et sombres. La différence de hauteur entre deux domaines est de l'ordre de  $15 \mu\text{m}$ . Il existe plusieurs exemples, dans la littérature, de ce type de structures (Zhang, 2000 ; Keith, 1989) qui concernent des matériaux contenant de la polycaprolactone. Ces observations de cercles concentriques alternés sont décrites comme une distorsion, (en anglais *twisting*), des orientations cristallographiques des domaines cristallins. Des paquets entiers de lamelles cristallines changent d'orientation tous ensembles et ont tendance à rejeter la partie amorphe dans les vallées (zones sombres). Les images de la PCL montrent des sphérolites de grande dimension dont on peut observer la structure fibreuse (Figure VI-14). La présence de sphérolites dans les matériaux contenant la plus grande proportion de PCL sont à mettre en relation avec les chaleurs de fusion mesurées ( $24\text{J/g}$  pour le PURCL-51 et  $83\text{J/g}$  pour la PCL) mettant en évidence l'influence de la cristallisation sur les morphologies.

Ces analyses *AFM* sur support de silice ont mis en évidence les différents modes de cristallisation de la PCL dans les copolymères. Ces matériaux ont également été caractérisés par d'autres formes de microscopie afin de confirmer ces premières observations.

### IV.1.2 Autres microscopies

Afin de compléter l'étude des (PUR-g-PABu)-b-PCL, des caractérisations par microscopie électronique à balayage et microscopie optique à lumière polarisée ont été menées.

#### IV.1.2.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le principe du microscope électronique à balayage est décrit en *Annexe N°8*. Les films analysés sont ceux qui ont été utilisés pour l'*AFM* sur support de silice (Figure VI-16).

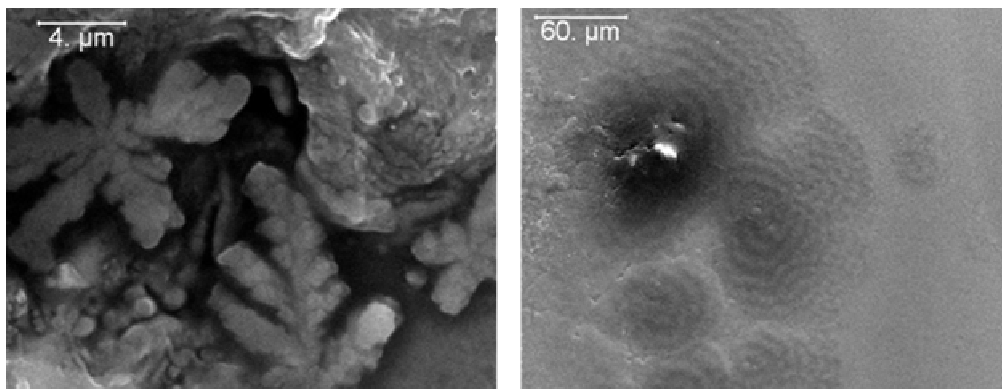


Figure VI-16 : Images de microscope électronique à balayage du PURCL-27 (gauche) et du PURCL-51 (droite) sur un support de silice.

L'image du PURCL-27 permet de visualiser dans l'espace la structure en feuilles d'arbres du matériau. La taille des objets est de l'ordre de quelques dizaines de microns. Concernant le PURCL-51, le contraste entre les anneaux est moins bien défini que sur les images *AFM*. On distingue une alternance de cercles clairs et de cercles sombres, qui se regroupent autour d'un point central, le germe de cristallisation. Les sphérolites ont une dimension de plusieurs dizaines, voire centaines, de microns.

#### IV.1.2.2 Microscopie optique à lumière polarisée

Le principe de la microscopie optique à lumière polarisée est décrit en *Annexe N°8*. Des solutions, à 0,15% dans le diméthylacétamide, des matériaux sont préparées. Quelques gouttes sont ensuite déposées sur une lame de verre (le support est nécessairement transparent) et séchées à 40°C pendant 24 heures.

Les images obtenues au microscope sont présentées dans la Figure VI-17. Le PURCL-16 et le PURCL-27 contiennent peu de PCL. Les analyses ont montré quelques petites taches claires mal définies. En absence de polarisation, on distingue nettement que la plaque est recouverte de l'échantillon et il est également possible de distinguer les formes dendritiques. Cependant, la qualité des images n'a pas permis de les présenter dans ce mémoire.

L'image du PURCL-51 correspond parfaitement à ce qui a été observé en *AFM*. Des sphérolites annelées recouvrent l'échantillon dans sa totalité. Leur taille est évaluée à environ 100  $\mu\text{m}$  et l'épaisseur des stries à environ 15  $\mu\text{m}$ . On distingue assez nettement le cœur de sphérolites d'où partent les lamelles. Enfin, la polycaprolactone cristallise sous forme de sphérolites non striées. Tous ces films ont été préparés dans les mêmes conditions d'évaporation de solvant à température ambiante. Cependant, les travaux de Keith (*Keith, 1989*) montrent que la PCL peut, dans certaines conditions, cristalliser sous forme de sphérolites striées. Les films sont maintenus au-dessus de la température de fusion puis selon la température de cristallisation, des sphérolites annelées peuvent être observées. Dans notre étude, les conditions de préparation sont toutes identiques, et obtenues par évaporation du solvant et séchage. Nous observons la cristallisation de la PCL sous forme de sphérolites simples et la présence de stries dans le PURCL-51. C'est donc bien la nature du matériau et non la préparation des films qui est à l'origine des anneaux.

Bien que les films n'aient pas été préparés sur le même support que pour l'*AFM*, les observations faites en microscopie à lumière polarisée confirment les images obtenues sur un support de silice. Afin de compléter cette étude, l'influence de la concentration de la solution et des conditions de préparation (cycles thermiques) permettrait de confirmer ces observations et peut-être d'expliquer l'origine des structures obtenues.

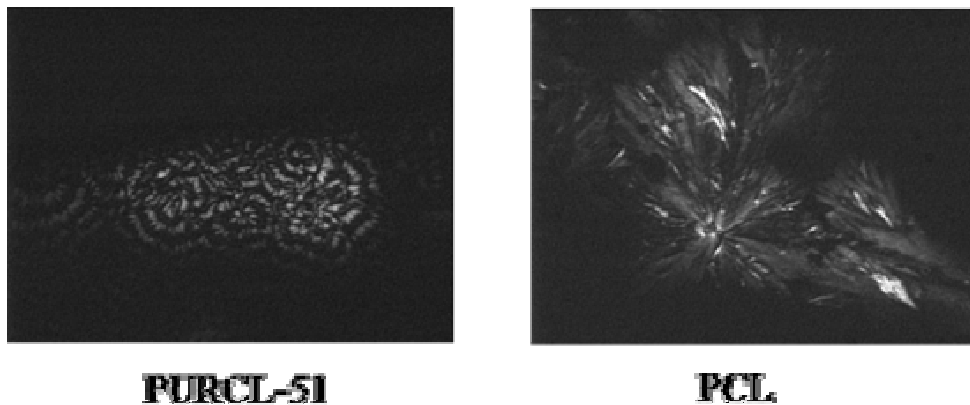


Figure VI-17 : Images de Microscopie à lumière polarisée de PURCL-51 (grossissement \*10) et PCL (grossissement \*20).

En conclusion, trois types de microscopie ont été utilisés pour caractériser des films minces de (PUR-g-PABu)-b-PCL. La nature chimique du substrat joue un rôle prédominant sur la morphologie des différentes structures. Si, dans le cas d'une surface apolaire, les objets ont la forme de bâtonnets plus ou moins longs, la surface polaire génère la présence de deux types de structure en fonction de la quantité de PCL : soit des structures dendritiques, soit des sphérolites.

Un support en graphite apolaire permet d'observer des organisations en bâtonnets, dont la longueur et le nombre augmentent avec la quantité de polycaprolactone présente dans le matériau. Alors que la PCL apparaît comme un faisceau dense de très longs bâtonnets enchevêtrés, les copolymères apparaissent comme des aiguilles pour les faibles taux de PCL puis comme des filaments rigides non solidaires les uns des autres et enchevêtrés pour les forts taux de PCL. Les modèles, qui ont été proposés pour expliquer l'assemblage des chaînes PCL, nécessitent des validations expérimentales complémentaires.

Concernant le support en silice, les structures sont de type dendritique. Lorsque la quantité d'éléments cristallisables augmente, des sphérolites annelées sont observées. Ces observations ont été confirmées par des analyses de MEB et en lumière polarisée.

Des analyses complémentaires (Diffraction des RX, TEM, ..) sont nécessaires pour confirmer les morphologies et comprendre comment s'assemblent les chaînes. Les blocs *PUR-g-PABu* sont-ils bien à l'extérieur des bâtonnets? Où se situent les germes de nucléation dans les structures en forme de feuilles? Pourquoi observe-t-on des pétales? Voici quelques énigmes qu'il reste à résoudre. D'autre part, le solvant choisi est couramment utilisé pour l'analyse des polyuréthanes en *AFM* car il permet de solubiliser parfaitement ces matériaux. Une étude dans des solvants sélectifs pourrait permettre de mieux comprendre l'organisation de ces matériaux en films minces. Cette étude a été débutée mais il a été difficile de sélectionner des solvants sélectifs. Les premiers essais ne sont guère concluants et n'ont pas mérité de figurer dans ce mémoire de thèse. De plus, l'analyse de films après des cycles thermiques pourrait fournir des informations complémentaires.

Enfin, nos résultats sont en accord avec ceux publiés à ce jour. Il n'en demeure pas moins que les analyses *AFM* que nous avons effectuées sont les premières qui concernent des copolymères greffés semi-cristallins. Bien qu'il reste à affiner les méthodes de préparation des films, les informations contenues dans les images sont suffisamment pertinentes pour être reliées aux architectures originales que nous avons élaborées.

## **IV.2 Etude du comportement visco-élastique**

Afin d'évaluer les propriétés thermo-mécaniques des matériaux lors de faibles déformations en cisaillement, des analyses mécaniques dynamiques ont été effectuées avec un rhéomètre. Les informations extraites (valeurs de  $G'$  et  $G''$ , respectivement modules de conservation et de perte en cisaillement) sont complémentaires à celles de tack, où les déformations subies par les matériaux sont très importantes (*voir Annexe N°7*).



Les analyses ont été menées par balayages en fréquence à différentes températures avec une géométrie plan-plan. Seuls les PURCL-16 et 27, dont les quantités étaient suffisantes, ont été caractérisés par cette méthode. Pour aucun d'eux, l'équivalence temps-matériaux n'est applicable. Cela provient de la cristallinité qui, bien que faible dans ces matériaux, provoque une modification du comportement du matériau dès qu'il subit une élévation de température. Ainsi, les courbes présentées sont celles obtenues à 20°C, qui est la température la plus proche des conditions du test de tack. Les comportements des deux matériaux sont significativement très différents (Figure VI-18). Le PURCL-16 a un comportement liquide, proche des précurseurs *PUR-g-PABu* qui présentent les faibles pourcentages de segments rigides. La courbe de  $G''$  est au dessus de celle de  $G'$  dans les conditions de mesure. Concernant le PURCL-27, un plateau se dessine vers les basses fréquences. Il est également identifié pour d'autres températures d'analyse qui ne sont pas présentées dans ce mémoire. La valeur constante de  $G'$  sur ce domaine de fréquence est caractéristique des solides visco-élastiques. La présence de zones cristallines bloque l'écoulement des parties amorphes du matériau. La chute du module de perte associée à la présence du plateau montre la prédominance du caractère élastique. Dans la littérature, les matériaux qui présentent ce type de comportement donnent lieu à des ruptures interfaciales lorsqu'ils sont sollicités.

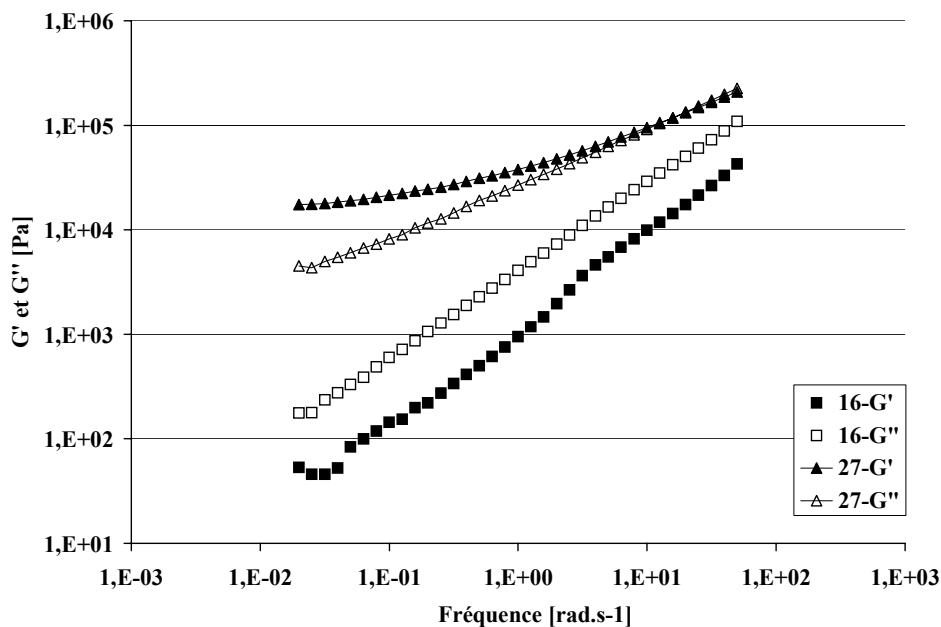


Figure VI-18 : Courbes de module de conservation et de perte à 20°C des PURCL-16 et 27.

Le comportement rhéologique de ces deux matériaux est en accord avec les propriétés de tack mesurées : un comportement liquide du PURCL-16 et une plus grande résistance du PURCL-27 lors du retrait du poinçon, caractéristique d'un comportement visco-élastique.

Des analyses dynamiques mécaniques en compression ont également été faites sur les PURCL-16, 27 et 51 entre  $-100^{\circ}\text{C}$  et  $+100^{\circ}\text{C}$  à  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  et à une fréquence de 1 Hz. Ces analyses ont confirmé les valeurs de  $T_g$  dans le domaine des basses températures mais elles n'ont pas permis d'étudier le comportement des matériaux vers les plus hautes températures, car les matériaux sont trop liquides.

Enfin, il est difficile de comparer les courbes rhéologiques avant et après extension de chaîne (Figure VI-19). En effet, le seul critère de pourcentage de segments rigides ne permet pas de différencier des chaînes qui présentent des masses molaires très différentes. En revanche, les valeurs de module qui correspondent à la structure la plus cristalline (PURCL-27) sont les plus élevées. Ceci corrobore les résultats de tack.

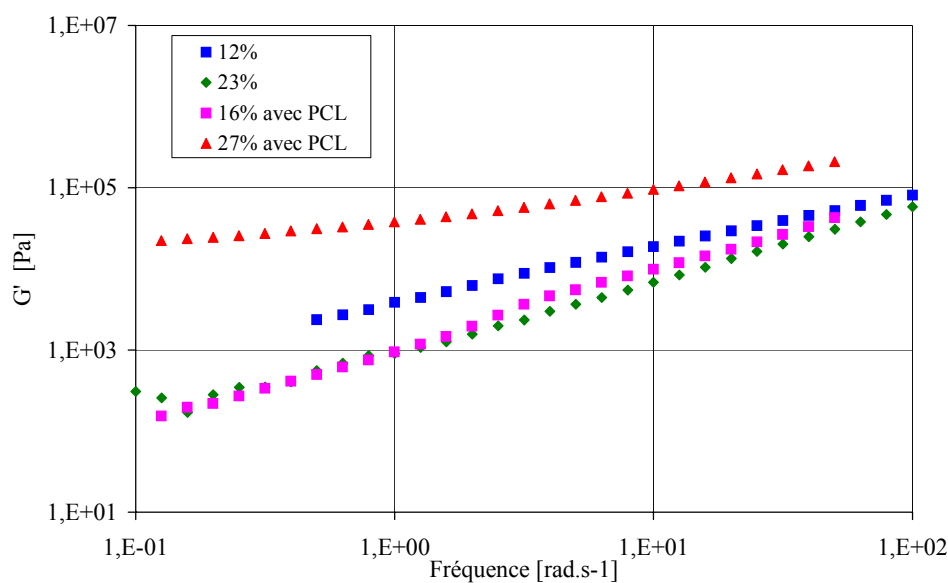


Figure VI-19 : Courbes rhéologiques de polyuréthanes greffés avant et après l'extension de chaîne pour différents %HS.

### IV.3 Conclusion

L'analyse croisée des courbes de tack, du comportement thermo-mécanique, de la rhéologie et de l'*AFM* permet de dégager des tendances.

La cohésion des matériaux (PUR-g-PABu)-b-PCL est gouvernée par la capacité des segments PCL à cristalliser. L'architecture en multiblocs est responsable d'une organisation en domaines amorphes plus souples et en domaines cristallisés rigides. Les images obtenues en *AFM* rendent bien compte de l'organisation cristalline qui co-existe avec des phases

souples. Ces résultats confirment que les propriétés d'adhésion instantanée des films polymères sont optimales lorsqu'il existe un compromis entre domaines rigides et souples. Cela signifie, en outre, que le design macromoléculaire est une stratégie incontournable pour créer des matériaux à ségrégation de phase contrôlée.

Enfin, les outils qui ont été utilisés, même s'ils n'ont pas été optimisés, comme l'*AFM* ou la rhéologie, sont aujourd'hui indispensables pour analyser le comportement de tels matériaux aux architectures complexes. Cette approche est la seule qui puisse apporter les réponses aux questions que se posent les chercheurs de ce domaine, notamment sur la relation entre les architectures à blocs et les propriétés d'adhésion instantanée de ces systèmes. Hélas, par faute de temps, nous n'avons pas pu aller très loin dans l'exploitation de ces techniques. Par exemple, des analyses complémentaires sont nécessaires pour mieux comprendre les observations faites par microscopie, notamment l'influence de la nature du substrat sur lequel sont déposés les films ou encore le rôle du solvant. Une étude dans un solvant sélectif de la PCL ou des *PUR-g-PABu* sur les deux substrats est certainement une des études à mener pour analyser plus finement l'organisation des polyuréthanes greffés. De même, l'analyse des films après un recuit pourrait fournir des informations complémentaires sur l'organisation des films.

Enfin, pour les matériaux très cohésifs à température ambiante, comme le PURCL-51 ou le PURCL-78, l'apparition de propriétés d'adhésion instantanée vers 30°C à 40°C pourrait être exploitée pour des applications de revêtement adhésif pour le corps humain. Leur utilisation en tant que « hot-melt à température peu élevée » est peut-être envisageable.

C'est la première fois que des polyuréthanes partiellement greffés et contenant des segments cristallisables sont synthétisés et étudiés. Ces travaux sont une première étape. Des études sont encore indispensables pour mieux analyser leur structure et leur comportement. La mise au point du protocole expérimental de synthèse a consommé un temps tel qu'il ne nous a pas été possible, à la fin de cette thèse, de définir le spectre complet des caractéristiques de ces matériaux et des propriétés associées.

## V CONCLUSION

L'incorporation de segments PCL dans une structure de polyuréthane conduit à l'apparition de propriétés de semi-cristallinité qui semblent particulièrement intéressantes vis-à-vis des propriétés d'adhésion instantanée. Toutes les analyses ont montré que l'extension de chaîne se fait dans des conditions aisées et permet l'obtention de matériaux semi-cristallins. Les résultats obtenus en *AED*, indiquant clairement les phénomènes thermiques liés à cet état, sont corroborés par l'analyse par *AFM*. L'organisation de ces matériaux, liée à leur

composition molaire (rapport entre segments rigides cristallisés et segment souples amorphes) gouverne les propriétés de tack. Le lien avec le comportement rhéologique a été identifié mais mérite des analyses complémentaires.

La capacité pour un chimiste des polymères d'élaborer des structures bien définies en composition est un atout vis-à-vis du contrôle final des propriétés d'adhésion instantanée. L'association au sein d'un même matériau de zones pouvant agir comme des nœuds de réticulation physique au sein d'une matrice visqueuse est la clé pour gouverner les propriétés de tack. Le matériau modèle que nous avons synthétisé est perfectible, notamment par rapport au contrôle des masses molaires et de leur distribution mais illustre clairement l'apport essentiel de l'ingénierie macromoléculaire à la science de l'adhésion.

## ***CONCLUSION GENERALE***

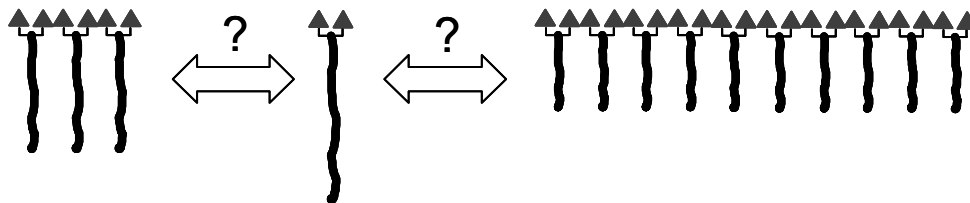
Notre étude a porté sur l'élaboration et la caractérisation de polyuréthanes aux propriétés d'élastomère thermoplastique, dont le comportement général est lié à la coexistence de segments rigides ( $T_g$  élevée) et souples (basse  $T_g$ ). Cette dualité est également une des caractéristiques principales des adhésifs sensibles à la pression (PSA) auxquels nous sommes intéressés et rend les polyuréthanes de bons candidats pour ce type d'application.

Nous avons choisi de préparer des *PUR-g-PABu*, polymères constitués d'une chaîne principale PUR, apportant de la rigidité, et de greffons souples de PABu. Leur cohésion provient de la capacité des fonctions uréthane d'interagir les unes avec les autres par l'intermédiaire de liaisons hydrogène. La synthèse de ces prépolymères PUR greffés a nécessité deux principales étapes. La première a consisté à l'élaboration des précurseurs  $\text{PABu(OH)}_2$  par *ATRP*. Les conditions opératoires ont été établies pour préparer, à partir d'amorceur d'*ATRP* également synthétisés par nos soins, des PABu de longueurs contrôlées. Ces derniers ont, dans un second temps, été mélangés à un diisocyanate, le MDI, afin de réaliser une polymérisation par étapes. Des analyses spectroscopiques ont permis de suivre l'avancement de la réaction et de confirmer l'architecture greffée de ces copolymères. L'évolution des propriétés de tack a, en particulier, été étudiée en fonction de l'avancement de la réaction et a permis d'identifier la contribution de chacun des éléments des chaînes (chaînes principale et pendantes). C'est la première fois que de tels matériaux polyuréthanes greffés sont élaborés et caractérisés, en terme de tack, au fur et à mesure de la construction de leurs chaînes.

Une fois le mode opératoire établi, il s'est agi de faire varier la composition, et par conséquent, la structure de ces matériaux. Dans un premier temps, la longueur (soit la masse molaire) des chaînes pendantes a été variée. Son influence sur les propriétés des matériaux a été significative et a montré qu'une longue chaîne apportait un caractère liquide trop marqué pour que les matériaux présentent de bonnes propriétés d'adhésion instantanée, tandis que qu'une chaîne courte induisait un caractère trop rigide. Pour confirmer le rôle de chacun des constituants des chaînes, nous avons choisi de fixer la masse molaire des greffons à 2500g/mol et de faire varier la longueur du squelette PUR en modifiant l'excès initial de fonctions isocyanate. C'est alors le nombre de fonctions uréthane par chaîne, leur accessibilité et leur capacité à interagir qui sont modifiés. Ceci peut être notamment exprimé par le pourcentage de segments rigides ( $\%HS$ ) qui représente la contribution massique des éléments des chaînes qui apportent de la cohésion aux matériaux. En raison de la nature de la réaction chimique mise en jeu, à chaque étape de la polymérisation, la création d'une fonction uréthane est simultanée à la fixation d'un greffon PABu. Cela signifie que l'augmentation de

la dimension du squelette PUR entraîne une croissance du nombre de greffons par chaîne. L'étude des propriétés d'adhésion instantanée en fonction de %HS a mis en évidence qu'il était nécessaire de trouver un compromis entre la contribution du squelette PUR et celle des greffons PABu. En effet, dans les systèmes ayant un squelette PUR long et de nombreux greffons, la contribution des fonctions uréthane est masquée par la trop grande proportion des segments souples. Pour les matériaux ayant un seul greffon PABu, une meilleure accessibilité des fonctions uréthane apporte une plus grande cohésion aux PUR. Un matériau présentant le meilleur compromis entre la rigidité provenant du squelette PUR et la souplesse des greffons a montré qu'il est possible d'ajuster la structure chimique de ces systèmes pour obtenir des propriétés de tack optimales.

Tous les résultats présentés sont ceux obtenus pour des PUR greffés dont la masse molaire des PABu est 2500g/mol. Des systèmes similaires associant des greffons de masses molaires différentes auraient été intéressants à étudier. En effet, des chaînes pendantes plus courtes auraient permis de balayer une gamme de %HS plus large et d'évaluer si de telles symétries étaient capables de générer une séparation de phase. Car la question à laquelle nous n'avons pas pu répondre demeure la relation entre l'organisation aux petites échelles et les propriétés d'adhésion instantanée et implique une certaine frustration qui vient du fait que nous n'avons pas pu élaborer des structures possédant le même rapport massique en squelette et greffons mais issues d'architectures différentes (Schéma suivant).



*Illustration schématique de structures ayant des compositions massiques globales identiques et présentant des structures différentes.*

Nous n'avons pas pu conclure que, pour développer les meilleures propriétés d'adhésion instantanée, un squelette doit posséder un tronc long et des greffons courts ou l'inverse. Il ne nous a pas été possible d'élaborer des structures telles qu'une organisation puisse être révélée et corrélée aux propriétés de tack. Malgré ces commentaires négatifs, l'étude des prépolymères *PUR-g-PABu* a permis de mettre en évidence la contribution, sur les propriétés d'adhésion instantanée de tels matériaux, du squelette PUR et des greffons PABu.

Cependant, sans aucune exception, le mode de rupture de ces films polymère est de nature cohésive, démontrant un manque important de rigidité lors de la phase de traction du

test de « *probe-tack* ». Afin de contourner ce problème, nous avons choisi de réaliser une extension de chaîne à partir des prépolymères. C'est la polycaprolactone qui a été utilisée pour cette seconde étape de polymérisation et son incorporation a induit un caractère semi-cristallin aux PUR « étendus » et cela quelle que soit la proportion de PCL additionnée : les films polymère possèdent ainsi des zones organisées (majoritairement constituées de segments cristallins) et des domaines amorphes (majoritairement constitués de prépolymère). La quantité de PCL présente dans le copolymère dépend de la longueur du prépolymère et donc du nombre de fonctions isocyanate portées par les prépolymères *PUR-g-PABu*. De la même manière que précédemment, un %*HS* a été défini et a permis de comparer les propriétés d'adhésion instantanée des différents polyuréthanes. Un matériau présentant des propriétés de *tack* optimales a été identifié, ses propriétés correspondent à un compromis entre le caractère liquide des PUR riches en PABu et la grande rigidité apportée par les blocs riches en PCL. Des analyses en *AFM* ont permis d'observer comment la présence des blocs *PUR-g-PABu* liés à la PCL peut modifier sa capacité à s'organiser. Ces caractérisations sont les premières concernant des copolymères PUR greffés semi-cristallins. Elles ont mis en évidence la possibilité d'organisation de ces matériaux mais nécessitent d'être complétées. En effet, de nombreuses questions subsistent concernant la capacité de ces matériaux à s'organiser et la relation entre l'organisation et l'adhésion. Il est, par exemple, nécessaire de faire des études dans des solvants sélectifs et pour des épaisseurs de films différentes afin de voir comment ces paramètres peuvent influencer l'organisation des films.

Mais parmi les pistes intéressantes à suivre et compte tenu des évolutions récentes des méthodes de polymérisation contrôlée, il peut être envisagé l'utilisation de greffons composés de copolymères à blocs, contenant, par exemple, un bloc amorphe à basse *T<sub>g</sub>* et un bloc cristallisable, dans le but d'obtenir un compromis optimal entre le caractère adhésif et cohésif.

Cette perspective, associée aux résultats préliminaires est un encouragement à poursuivre l'étude de l'impact des structures macromoléculaires sur les propriétés d'adhésion instantanée. L'ingénierie macromoléculaire ouvre des champs d'investigation extraordinaires vers les matériaux de fonction. Si l'on considère la fonction d'« adhésion », gouvernée à la fois par des paramètres rhéologiques mais également des caractéristiques de surface, il est possible de balayer toutes les stratégies d'élaboration contrôlée d'architectures macromoléculaires pour préparer des matériaux sur mesure. L'assemblage des briques (Lego<sup>®</sup>), de structures chimiques et de dimension ciblées, capables de s'organiser aux toutes petites échelles, doit conduire à des polymères particulièrement bien adaptés à la fonction d'« adhésion ».



**ANNEXES**

## *ANNEXE N° 1*

### **LES REGIMES DE SEGREGATION DE PHASE**

Afin de prédire les phases observées dans un matériau, plusieurs théories ont été décrites. Elles ont permis de définir des régimes de comportement en fonction de la valeur de  $(\chi N)$ . Pour les faibles valeurs de  $\chi N$  ( $\chi N \ll 1$ ), le copolymère est à l'état désordonné, les chaînes sont indépendantes les unes des autres. Lorsque la valeur de  $(\chi N)$  augmente, le matériau franchit la transition ordre-désordre. A proximité de cette transition, lorsque  $\chi N \approx 10$ , les interactions de type A-B sont encore suffisamment faibles pour que les chaînes copolymères ne soient pas perturbées mais des microdomaines apparaissent. On appelle ce régime, le régime de faible ségrégation. Il se caractérise par un profil de composition quasi sinusoïdal. Pour les grandes valeurs de  $\chi N$  ( $\chi N \gg 10$ ), le régime est dit régime de forte ségrégation. Dans ce domaine, les microdomaines sont composés de polyA ou de polyB presque purs. Les interactions de type A-B sont localisées au niveau des interfaces. Le profil de composition est alors en crêtes, avec une forte variation de composition sur une faible distance (Figure A-1).

#### a) Régime de forte ségrégation

Le régime de forte ségrégation a été développé à partir des années 70, en particulier par Helfand et Wasserman (*Helfand, 1975, 1976 et 1982*). Ils se sont appuyés sur une théorie qui permet de quantifier l'énergie de libre, le profil de composition et de déterminer la conformation des chaînes. Cette théorie a été complétée par les travaux de Semenov (*Semenov, 1985*).

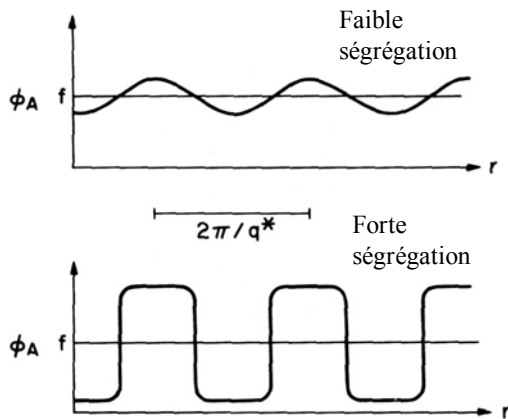


Figure A-1 : Profil de composition à une dimension caractérisant le régime de faible et de forte ségrégation (Adapté de Bates, 1990).

Les résultats obtenus par les différents chercheurs sont très proches. Cette théorie repose sur le fait que l'énergie libre d'un système de copolymères diblocs polyA-polyB possède deux composantes :

- une contribution d'origine enthalpique qui, en raison de la forte incompatibilité entre les blocs, tend à minimiser la surface de contact entre les deux espèces chimiques en provoquant un étirement des chaînes.
- une contribution élastique d'origine entropique qui tend à ce que chaque chaîne adopte une conformation la plus proche possible de celle d'une chaîne gaussienne.

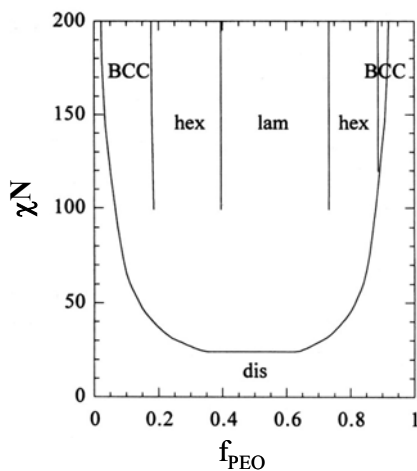


Figure A-2: Diagramme de phases en régime de forte ségrégation d'un copolymère dibloc poly(oxyde d'éthylène)-poly(oxyde de butylène)(PEO-PBO)(Hamley, 1998).

#### b) Régime de faible ségrégation

Deux théories ont été développées pour décrire le régime de faible ségrégation :

- une théorie de champ moyen. Elle a été élaborée par Leibler (Leibler, 1980) et repose sur le fait que près de la transition ordre-désordre, le profil de composition est sinusoïdal.
- une théorie de fluctuation de composition. Cette théorie (Frederickson, 1987) repose sur la théorie du champ moyen mais en tenant compte des fluctuations de la composition.

Ces théories s'appuient sur la comparaison de l'énergie libre des différentes phases ordonnées entre elles et celle des phases ordonnées par rapport à la phase désordonnée. Elles

ont permis de construire des diagrammes de phases tel que celui présenté à la Figure A-3. Dans le cas du régime de faible ségrégation, il a été montré que les frontières entre les domaines dépendent du pouvoir de ségrégation ( $\chi N$ ) et de la composition du système. Pour le régime à forte ségrégation, les frontières ne dépendent que de la fraction volumique et sont donc verticales. La valeur remarquable de ( $\chi N$ ) à la transition ordre-désordre, ( $\chi N$ )<sub>TOD</sub>, dépend également de la composition du système. Dans le cas d'un copolymère symétrique ( $f=0,5$ ), la théorie prévoit que ( $\chi N$ )<sub>TOD</sub> vaut 10,5.

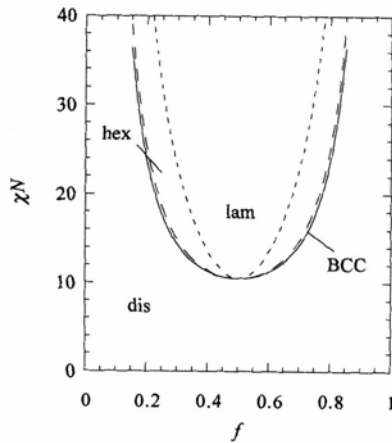


Figure A-3 : Diagramme de phases d'un copolymère dibloc en régime de faible ségrégation (Leibler, 1980).

### c) Approche du champ auto-cohérent

Les théories développées précédemment ont été unifiées par les travaux de Matsen (Matsen, 1996) avec une approche de champ auto-cohérent. Ces travaux consistent à trouver des solutions numériques aux équations de champ auto-cohérent sans utiliser d'approximations telle que l'existence d'une interphase de faible épaisseur entre les blocs de polyA et de polyB dans le régime de forte ségrégation de phase. La composition de l'énergie des différentes phases a permis d'établir un diagramme de phases (Figure A-4). Ces travaux ont permis de montrer que la phase giroïde était stable.

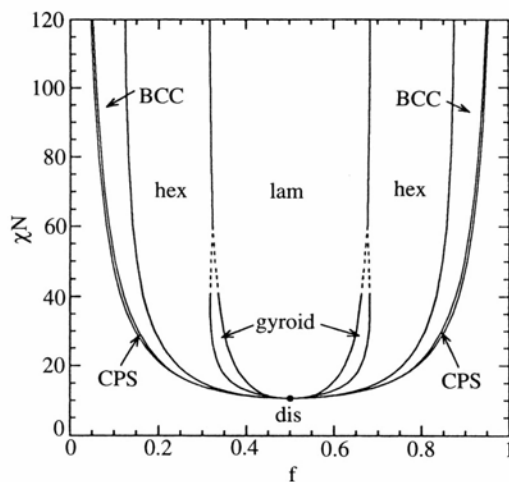


Figure A-4 : Diagramme de phases d'un copolymère dibloc sans asymétrie conformationnelle calculé avec la théorie de champ auto-cohérent. La phase CFS correspond à une phase micellaire sans ordre à longue distance (Matsen, 1994).

## *ANNEXE N°2*

### PARAMETRES EXTRAITS DES COURBES RHEOLOGIQUES

Des paramètres essentiels à l'évaluation et à la caractérisation des propriétés d'adhésion peuvent être extraits des courbes rhéologiques (Figure A-5). Dans la zone de transition, on peut déterminer la valeur de  $T_g$  (maximum de  $G''$  et de  $\tan\delta$ ). Dans la zone de plateau visco-élastique, on peut déterminer :

- le temps d'enchevêtrements  $\tau_e$  ou temps de relaxation des chaînes polymères entre deux nœuds d'enchevêtrements. Cette valeur est déterminée au minimum de  $\tan\delta$  et définie comme :

$$\tau_e \cong \frac{\zeta_0 \cdot N_e^2 b^2}{kT}$$

avec :  $\zeta_0$ : coefficient de friction du monomère,  $N_e$  : nombre d'unités constitutives entre deux nœuds d'enchevêtrements,  $b$  : longueur d'un motif constitutif,  $k$  : constante de Boltzmann,  $T$  : température

- le module de conservation au plateau  $G_n^0$  (abscisse de  $\tau_e$ ). Sa valeur est liée à la masse entre enchevêtrements  $\bar{M}_e$  qui est un paramètre déterminant pour les propriétés d'adhésion.

$$G_n^0 = \frac{\rho RT}{\bar{M}_e} \quad \text{Avec } \rho : \text{ masse volumique du polymère, } R :$$

constante des gaz parfaits,  $T$  : température de référence choisie pour la construction de la courbe maîtresse.

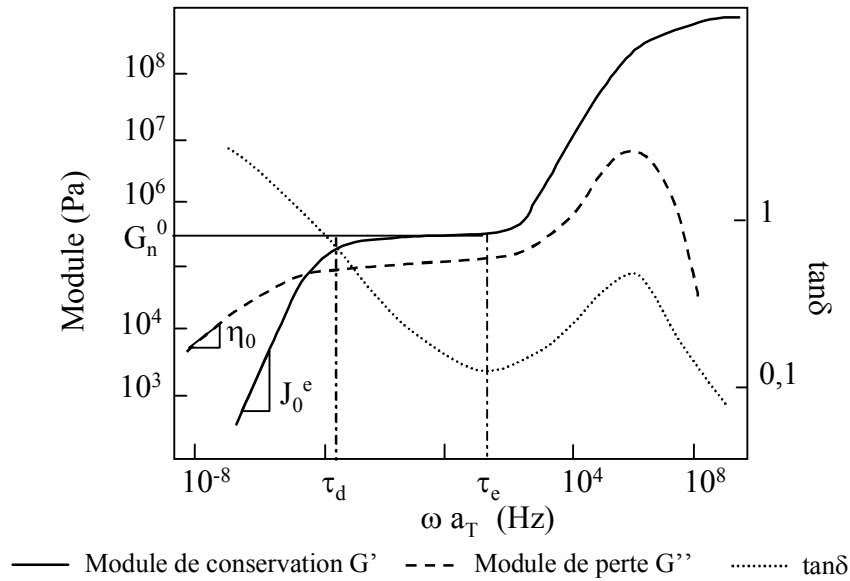


Figure A-5 : Evolution de  $G'$ ,  $G''$  et  $\tan\delta$  en fonction des coordonnées réduites  $\omega a_T$ .

- le temps de désenchevêtrement  $\tau_d$  ou temps de relaxation terminal, qui représente le temps nécessaire aux chaînes pour se désenchevêtrer. Il détermine le début de la zone d'écoulement. Il permet de déterminer la longueur du plateau visco-élastique, qui apparaît comme proportionnelle au cube de la masse molaire du polymère.

$$\tau_d \approx \tau_e \left( \frac{\bar{M}}{\bar{M}_e} \right)^3$$

Dans la zone d'écoulement, trois paramètres limites de la relaxation des chaînes (Derail, 1997) peuvent être définies :  $\eta_0$  la viscosité limite ou newtonienne,  $J_0^e$  la complaisance d'équilibre ou recouvrance élastique du polymère fondu et  $\tau_0$ , le temps de relaxation maximum de l'adhésif :

$$\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G''(\omega)}{\omega}, \quad J_0^e = \frac{1}{\eta_0^2} \cdot \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G'(\omega)}{\omega} \quad \text{et} \quad \tau_0 = \eta_0 \cdot J_0^e$$

### ANNEXE N°3

#### EVALUATION DES PROPRIETES D'UN ADHESIF SENSIBLE A LA PRESSION

Trois caractéristiques permettent d'évaluer les propriétés d'un adhésif PSA. Il s'agit de l'adhésion, de la cohésion et du tack. L'adhésion aux temps longs peut se mesurer avec un test de pelage, la cohésion peut être évaluée avec un test de résistance au cisaillement et, enfin, le tack met en évidence le caractère adhésif aux temps courts.

##### a) Test d'adhésion

Le test de pelage consiste à décoller une bande adhésive d'épaisseur  $h$  et de largeur  $b$  d'un substrat rigide (Figure A-6), en exerçant une traction de force  $F$  sur un support souple sur lequel le film adhésif a été préalablement enduit. La traction se fait à une vitesse  $v$  et avec un angle  $\alpha$  ( $\alpha=90^\circ$  ou  $180^\circ$ ) (Norme PSTC-1M).

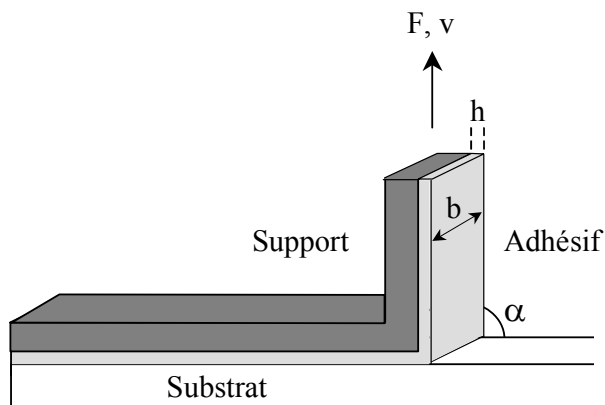


Figure A-6 : Test de pelage.

Le résultat est une force par unité de longueur (quotient de  $F$  par  $b$ ) qui dépend de l'adhésif (nature chimique) mais surtout il dépend très fortement du test (nature et module élastique du support et du substrat, vitesse et angle de pelage, épaisseur de l'adhésif).

### b) Test de cohésion

Le test de résistance au cisaillement détermine la résistance au fluage de l'adhésif en cisaillement. Un film d'adhésif (adhésif PSA enduit sur un support) est collé sur un substrat rigide. L'assemblage est soumis à la sollicitation constante et statique d'une masse  $m$  (Figure A-7). Le test consiste à mesurer le temps nécessaire à la rupture de l'assemblage par fluage. Ce test peut être réalisé à température variable. Dans ce cas, on parle de test SAFT pour *Shear Adhesion Failure Temperature* (Norme PSTC-7M).

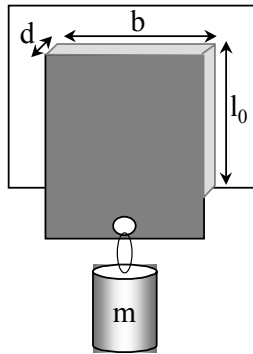


Figure A-7: Test de résistance au cisaillement.

### c) Tests de tack

Le test le plus utilisé en milieu industriel est le tack à la bille qui permet d'évaluer la capacité du film adhésif à freiner une bille lancée dans des conditions fixées (Figure A-8).

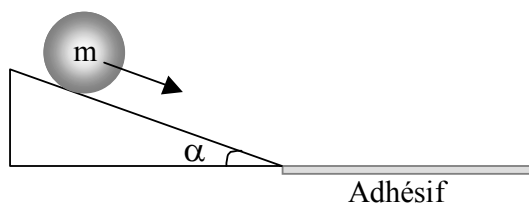


Figure A-8: Test de tack à la bille.

Il s'agit de mesurer la distance parcourue par la bille sur la bande adhésive (Mizumachi, 1985 ; Cantor 2000). Ce test a l'avantage d'être simple à mettre en place, peu coûteux et répétable mais les fabricants utilisent des conditions différentes, adaptées aux propriétés d'usage des adhésifs qu'ils recherchent. Les résultats sont généralement qualitatifs et peu comparables.

Un autre test, le tack à la boucle, permet de mesurer la force maximale à exercer pour séparer une bande adhésive souple mise en contact avec la surface déterminée d'un substrat (Norme ASTM D6195-97) (Figure A-9). Un facteur limitant de ce test est la difficulté de contrôler l'aire exacte en contact. D'autre part, la nature du support flexible influence fortement la phase de traction.



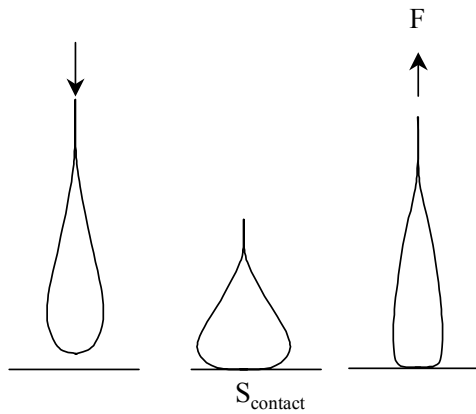


Figure A-9: Test de tack à la boucle.

#### d) Le probe-tack

La mise au point d'essais dont les paramètres sont mieux contrôlés que le déplacement d'une bille ou le collage aléatoire d'une bandelette s'avère nécessaire à la caractérisation des PSA. Les méthodes dites de « Probe-tack » ont été développées dans ce but : elles visent à accéder aux données techniques intrinsèques à l'adhésif.

Le principe de ces tests consiste à mettre en contact la surface d'un poinçon rigide avec un film adhésif plan et d'enregistrer l'évolution de la force au cours de l'étape de séparation. Cette méthode permet de faire varier de nombreux paramètres expérimentaux (température, vitesse de mise en contact, temps et pression de contact, vitesse de séparation, nature chimique, rugosité et géométrie du poinçon). La géométrie du poinçon est, soit plane, soit sphérique (Figure A-10) : ceci implique des différences de distribution des contraintes appliquées sur la surface de l'adhésif, plus homogène et moins complexe pour la géométrie plane et plus propice à la réduction des défauts de contact adhésif/poinçon pour la géométrie sphérique.

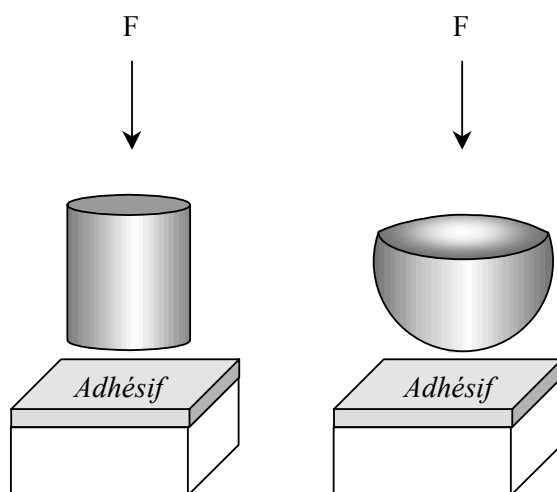


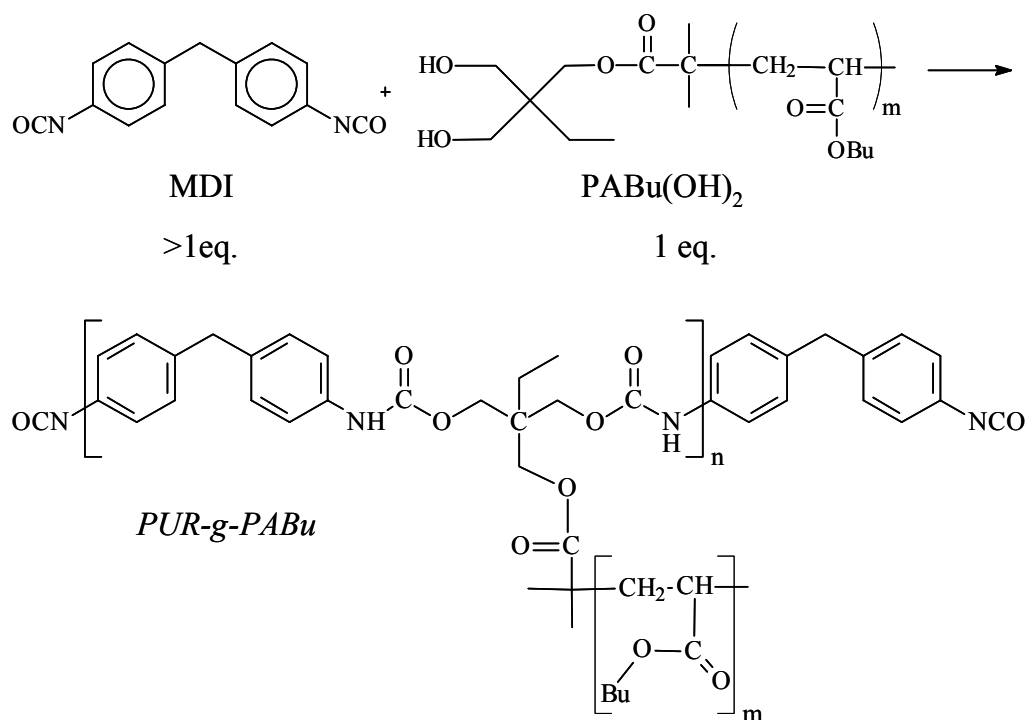
Figure A-10: Test de "probe tack" avec un poinçon plat ou sphérique.

## *ANNEXE N°4*

### **PARTIE EXPERIMENTALE POUR LA SYNTHÈSE DES COPOLYMERES GREFFES**

La synthèse des *PUR-g-PABu* a été réalisée à partir de 4, 4'-methylene bis(phenyl isocyanate) (MDI), fourni par Aldrich dont la pureté est de 98% et de PABu(OH)<sub>2</sub> synthétisé par nos soins dont les analyses *RMN* <sup>1</sup>H ont permis d'établir la fonctionnalité des bouts de chaînes.

L'élaboration des *PUR-g-PABu* se déroule de la manière suivante : le MDI, sous forme solide, a été utilisé sans qu'aucun traitement n'ait été préalablement effectué. Il a été finement broyé à l'aide d'un mortier. La quantité requise pour la réaction de polymérisation est ensuite pesée et dissoute dans du dichlorométhane. La solution est ensuite agitée afin de faciliter la solubilisation des cristaux de MDI. Cette dernière n'est pas totale à température ambiante, mais la température de fusion du MDI étant environ à 45°C, soit au dessous de la température de la réaction, lorsque le mélange réactionnel est placé à 60°C, la solution devient limpide, les derniers cristaux fondent. La proportion nécessaire de PABu(OH)<sub>2</sub> est ajoutée à la solution qui est de nouveau agitée avant d'être placée dans un étuve à 60°C. Grâce à l'utilisation d'un agitateur magnétique sans fil, il nous a été possible de maintenir l'agitation au sein de l'étuve. L'agitation a été interrompue naturellement au fur et à mesure de la réaction lorsque la viscosité du mélange ne permettait plus au barreau aimanté de tourner.



*Schéma A-1: Schéma réactionnel de la synthèse de PUR-g-PABu.*

Deux expériences de polymérisation ont été réalisées : soit il s'agissait de synthétiser le polymère jusqu'à son terme ou bien, dans le but d'étudier l'évolution des propriétés en fonction de l'avancement de la réaction, il était nécessaire de récupérer des échantillons à différents instants de la polymérisation. Dans le premier cas, des prélèvements sont effectués à l'aide d'une pipette sur la solution puis analysés par *IRTF* afin de calculer le taux de conversion et éventuellement de stopper la réaction lorsque toutes les fonctions hydroxyle introduite initialement sont consommées. Dans le second cas, la solution initialement préparée est divisée en cinq solutions. Des prélèvements sont effectués aléatoirement dans une des cinq solutions afin de mesurer l'avancement de la réaction. Lorsque le taux de conversion est proche de la valeur attendue, une solution est alors retirée de l'étuve. La réaction est stoppée en plongeant le réacteur dans l'azote liquide puis le produit est stocké au congélateur à  $-25^{\circ}\text{C}$  avant d'être caractérisé ultérieurement. Lors du stockage, il est nécessaire de prendre quelques précautions afin d'éviter que l'humidité ne puisse pénétrer dans le réacteur. Il s'agit essentiellement de prendre un réacteur hermétique et de le placer dans divers emballages pour le protéger.

Pour réaliser les réactions d'extension de chaîne, la polycaprolactone a également été finement broyée dans un mortier. La quantité requise est alors ajoutée au prépolymère *PUR-g-PABu*, puis le tout est dissout dans le dichlorométhane pour rendre le milieu homogène. Enfin, le milieu réaction est placé dans l'étuve à  $60^{\circ}\text{C}$  afin que la réaction de polymérisation ait lieu.

## ***ANNEXE N°5***

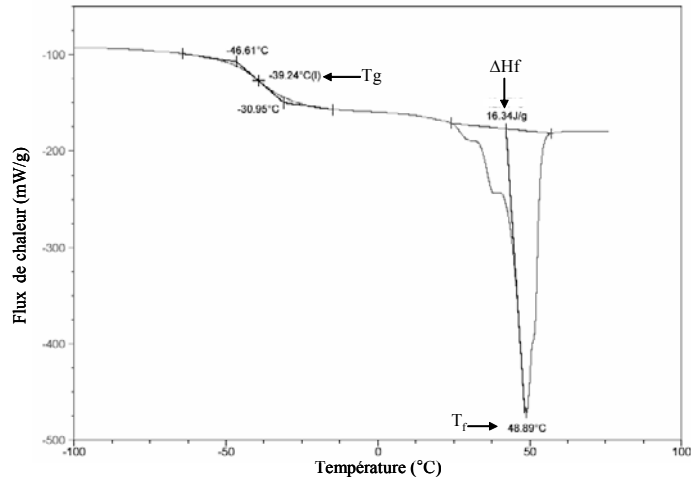
### **ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE (AED)**

Le principe de cette analyse consiste à mesurer le flux de chaleur nécessaire pour maintenir à égalité la température d'un échantillon et celle d'une référence en imposant un flux de chaleur (ou un refroidissement) avec une rampe contrôlée. Les courbes d'analyse, ou thermogrammes, sont réalisées à partir de deux appareils DSC Q100 de TA Instrument munis de deux systèmes de contrôle de température différents. Dans un premier temps, les mesures ont été faites sous balayage constant d'azote avec un système de froid électrique permettant d'atteindre une température minimale de  $-90^{\circ}\text{C}$ . Un second appareil a permis d'atteindre une température de  $-150^{\circ}\text{C}$  avec un refroidissement avec de l'azote liquide sous balayage constant d'hélium.

Les conditions d'analyse standard utilisées sont trois rampes de températures comprises entre  $-90^{\circ}\text{C}$  et  $220^{\circ}\text{C}$  (ou entre  $-100^{\circ}\text{C}$  et  $100^{\circ}\text{C}$ , selon l'appareil) à  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  pour la première montée puis, à  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  pour le refroidissement et le second chauffage. Les températures de transition vitreuse théoriques sont de  $-54^{\circ}\text{C}$  pour le poly(acrylate de *n*-butyle) et de l'ordre de  $100^{\circ}\text{C}$  pour un polyuréthane contenant du MDI et de l'éthylène glycol.

L'analyse permet d'accéder à la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) des polymères, correspondant au point d'inflexion (brusque variation de la capacité thermique) de la courbe de puissance de chaleur en fonction de la température. Elle permet également de définir la température de fusion ( $T_f$ ) (ou cristallisation ( $T_c$ )) ainsi que de mesurer la chaleur associée au phénomène ( $\Delta H_f$  ou  $\Delta H_c$ ). Pour cela, un pic de fusion (ou de cristallisation) est défini et il

détermine deux températures caractéristiques de ses extrémités. La température de fusion (de cristallisation) correspond à l'extremum de température sur ce domaine et la chaleur est calculée à partir de l'aire sous la courbe entre les deux températures aux extrémités (*Figure A-11*).



*Figure A-11: Thermogrammes d'un polyuréthane étendu avec de la polycaprolactone.*

## *ANNEXE N°6*

### **METHODE DE PURIFICATION ET ANALYSE DES COPOLYMERES TRIBLOCS**

Dans le *chapitre IV* (page 104), deux voies de synthèse de triblocs PABu-PUR-PABu ont été présentées. Nous rappelons ici que la première méthode consiste à synthétiser d'abord le bloc central avec de la polycaprolactone et du MDI puis d'ajouter des  $PABu(OH)_1$ . La seconde méthode de préparation vise à fonctionnaliser les  $PABu(OH)_1$  en PABu(NCO) par addition de MDI puis d'ajouter de la PCL afin de construire le bloc central. L'avantage de la première méthode provient du fait que l'on construit un vrai polyuréthane en faisant varier le rapport molaire de MDI/PCL initial mais son principal inconvénient provient de la forte présence de copolymères diblocs. L'avantage de la seconde méthode est qu'elle permet de synthétiser des copolymères à blocs bien définis et que l'on peut purifier. Cependant, chaque chaîne sera constituée théoriquement d'un seul bloc de PCL et ne possèdera que quatre fonctions uréthane. Deux longueurs de  $PABu(OH)_1$  ont été utilisées : 3500 et 6000 g/mol.

La polymérisation par étapes est rarement utilisée pour élaborer des copolymères triblocs car elle ne permet pas d'obtenir des architectures bien définies et faiblement distribuées. Afin d'obtenir les structures triblocs pures, il a été nécessaire de mettre au point des méthodes de purification.

## I MISE AU POINT DES CONDITIONS DE PURIFICATION

### I.1 La méthode utilisée

Afin de purifier les copolymères triblocs, nous avons choisi d'utiliser des solvants spécifiques d'un des blocs et de faire une précipitation sélective. Il est difficile de trouver un solvant sélectif du PABu et de la PCL car leur structure chimique est assez similaire. Le cyclohexane a répondu à ce critère de solubilité, c'est un mauvais solvant de la polycaprolactone mais il solubilise le PABu.

La purification consiste à préparer des solutions à 5% en masse dans le cyclohexane, à centrifuger cette solution pendant 15 min à 10000 tr/min. Dans ces conditions, la phase riche en polycaprolactone précipite. Une phase solide et une phase liquide (le surnageant) sont donc obtenues et analysées.

### I.2 Analyses des phases

Afin de caractériser les deux phases, des analyses *CES*, *AED* et *RMN <sup>1</sup>H* ont été réalisées. Toutes les analyses convergent et indiquent que la phase liquide est essentiellement constituée de PABu(OH)<sub>1</sub> pour la première voie de synthèse et de PABu(NCO) et de PABu-MDI-PABu avec la seconde méthode. La phase solide est celle contenant les chaînes avec de la polycaprolactone.

#### *I.2.1 Les analyses en Chromatographie d'Exclusion Stérique*

##### *I.2.1.1 La première voie de synthèse*

Avant l'addition de PABu(OH)<sub>1</sub>, la PCL et le MDI ont été mélangés dans des proportions variables. Les analyses *CES* (Figure A-12) montrent qu'après cette première étape, la PCL a complètement réagi. L'extension de chaîne entraîne un déplacement du pic vers les fortes masses molaires mais un second pic est visible pour un temps de rétention plus grand, qui est dû au PABu(OH)<sub>1</sub> qui n'a pas réagi avec le bloc central terminé -NCO. Après purification, la phase liquide présente un seul pic se superposant à celui du PABu seul tandis que la phase solide a un seul pic correspondant aux fortes masses molaires du mélange avant la purification. Les chromatogrammes sont présentés avec la détection RI car le PABu, la PCL, et le polymère contenu dans la phase liquide ne sont pas détectés par UV. La méthode de purification proposée permet donc de séparer ces différentes architectures, principalement des

diblocs et des triblocs, du PABu(OH)<sub>1</sub>. D'autre part, la présence d'un pic de PABu à la fin de la réaction laisse penser que la réactivité des PABu(OH)<sub>1</sub> avec les précurseurs (PCL+MDI) terminés -NCO n'est pas très élevée.

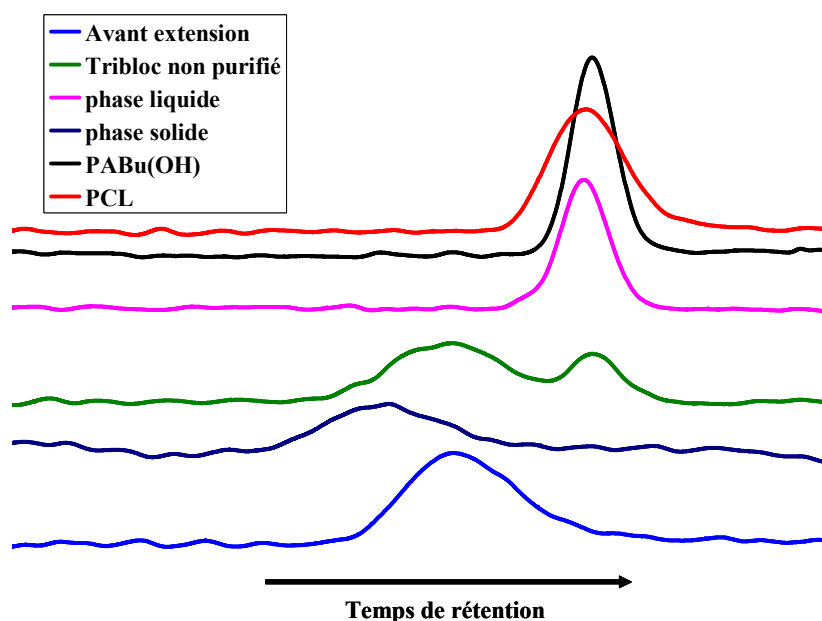


Figure A-12 : Chromatogrammes obtenus par CES d'un tribloc synthétisé par la première méthode avec  $r=1,6$  et une taille de PABu(OH)<sub>1</sub> de 6000g/mol (Détection RI).

#### 1.2.1.2 Seconde voie de synthèse

La purification des matériaux obtenus par la seconde voie de synthèse est analysée par CES en détection UV car la phase liquide est composée de PABu-MDI-NCO et de PABu-MDI-PABu qui sont détectables grâce à la présence des cycles aromatiques du MDI. A la fin de la seconde étape, trois pics se distinguent : un situé vers les fortes masses correspondant aux polyuréthanes contenant de la polycaprolactone, et deux pics proches l'un de l'autre, fins et correspondants à la masse molaire du PABu(OH)<sub>1</sub> et à son double. Après la purification, ces deux pics sont localisés sur le chromatogramme de la phase liquide tandis que la phase solide est principalement composée des produits de fortes masses molaires. Les analyses en détection RI indiquent l'absence de PCL résiduelle.



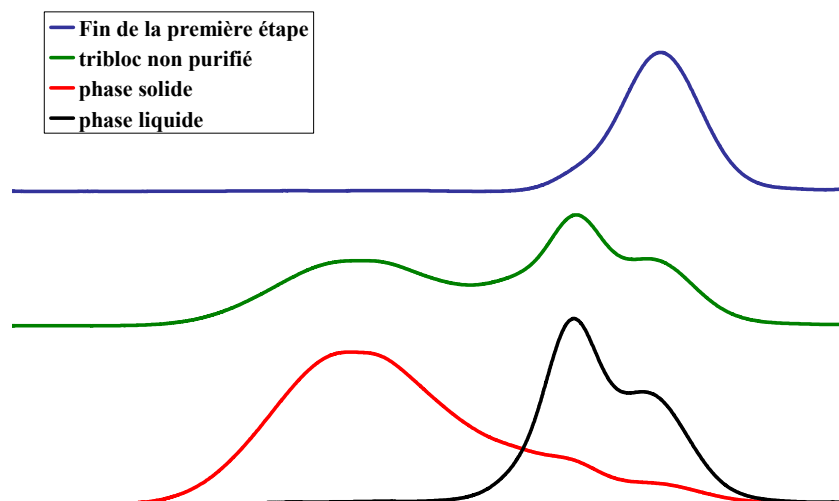


Figure A-13 : Chromatogrammes obtenus par CES d'un tribloc synthétisé par la seconde méthode avec une taille de PABu(OH)<sub>1</sub> de 3500g/mol (Détection UV).

### 1.2.2 Les analyses calorimétriques

Les analyses des deux phases séparées ont été faites de -100°C à 100°C avec une vitesse de 10°C/min. Les thermogrammes présentés sont ceux de triblocs contenant du PABu(OH)<sub>1</sub> de 3500 g/mol et pour lesquels le bloc central est théoriquement composé d'une seule unité PCL. Quelle que soit la voie de synthèse, le thermogramme de la phase liquide indique la présence d'une très faible quantité de polycaprolactone, car les pics de fusion mesurés sont très faibles, voire inexistant, comme l'indique la Figure A-14. La chaleur associée est inférieure à 1 J/g. Les chaleurs de fusion des phases solides ont été mesurées. Elles sont de l'ordre de 35-40 J/g et confirment la forte proportion en PCL.

Ces analyses prouvent que la phase solide est constituée de copolymères possédant des segments PCL.

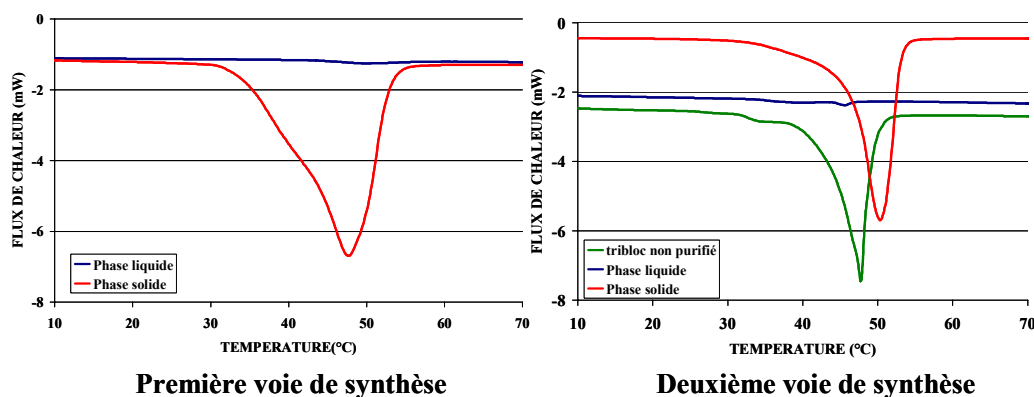
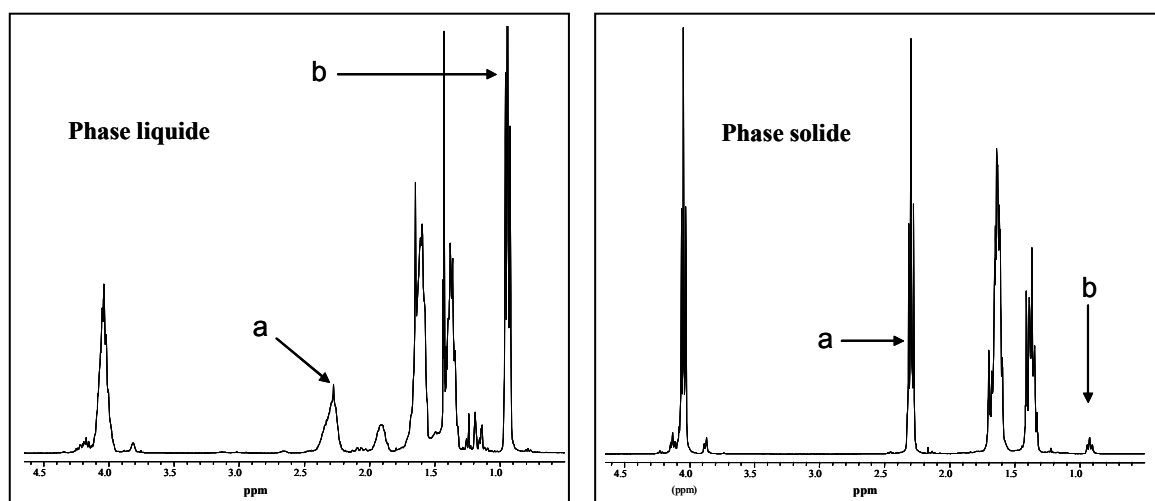


Figure A-14: Thermogrammes des phases extraites après la purification pour chacune des voies de synthèse.

### 1.2.3 Spectroscopie RMN $^1H$

Des analyses spectroscopiques de RMN  $^1H$  des différentes phases ont été effectuées. Concernant la première voie de synthèse, les spectres sont présentés *Figure A-15*. Deux pics caractéristiques permettent de distinguer la nature des phases. Le pic situé à 2,3ppm et correspondant au proton OOC-CH- est présent sur les deux spectres, cependant leurs allures sont différentes. Il est fin et intense dans la polycaprolactone et, petit et large, dans les greffons PABu. Une comparaison des spectres permet de conclure à l'absence de PCL dans la phase liquide et à sa présence dans la phase solide. De même, le pic à 0,9ppm caractéristique des groupements méthylène des bouts de chaînes du PABu est très faible dans le spectre de droite. Enfin, le pic situé à 4ppm correspondant aux fonctions ester COO-CH- est plus large dans la phase liquide, comme cela est observé dans le PABu.



*Figure A-15 : Spectres des phases extraites d'un tribloc synthétisé par la première voie de synthèse après une purification : à gauche, la phase liquide et à droite, la phase solide.*

Concernant les triblocs préparés par la seconde voie de synthèse, trois pics remarquables permettent de distinguer la nature des phases (*Figure A-16*). Le spectre du tribloc est bien une addition de ceux des deux phases extraites. On distingue les pics b et c caractéristiques des fonctions portées par le PABu. Le pic a est large à sa base comme le pic de la phase liquide et intense et fin en hauteur comme de celui de la phase solide et de la polycaprolactone. La présence du pic c dans la phase solide confirme la présence de bloc externe fixé au bloc contenant la PCL. D'autre part, les parties des spectres relatives au domaine compris entre 6 et 7,5ppm des phases liquides n'ont pas été présentées. Elles confirment l'absence de MDI avec la première méthode mais sa présence avec la seconde. Les produits présents dans ces phases sont respectivement le PABu et un mélange de PABu-MDI et PABu-MDI-PABu.

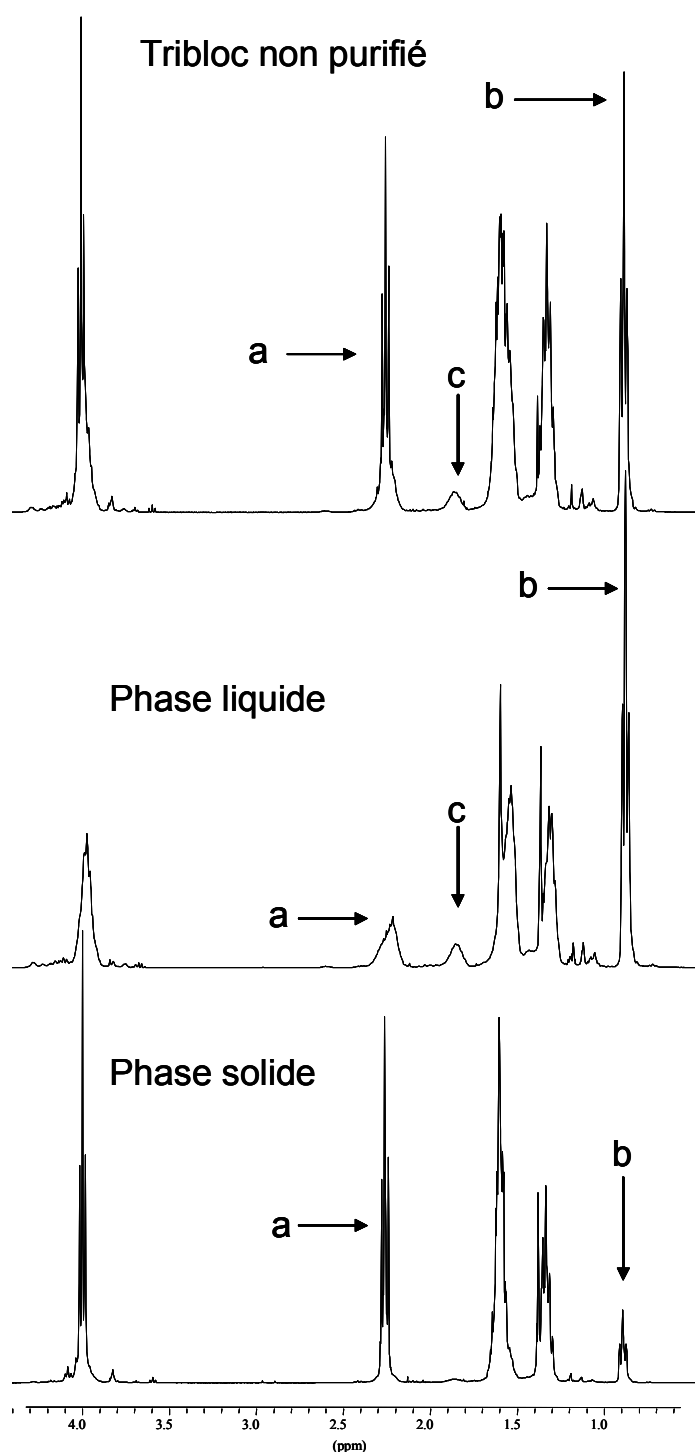


Figure A-16 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  des phases extraites après une purification et d'un tribloc synthétisé par la seconde voie de préparation.

Il est possible de calculer l'efficacité de la réaction en comparant les valeurs des intégrations d'un pic caractéristique de chacun des blocs soit le pic à 2,3ppm pour la PCL et celui à 0,9ppm pour le PABu(OH) $_1$  sur le spectre de la phase solide après purification. Le premier de ces deux pics représente la contribution de la PCL mais il contient également une

faible proportion des OOC-**CH** du PABu(OH)<sub>1</sub>, qui faudra soustraire pour le calcul. En théorie, concernant la PCL dont le degré de polymérisation moyen est de l'ordre de 30 et compte-tenu du fait qu'il y a 2 protons sous ce pic, l'intégration représente 60 protons. Pour les blocs externes PABu(OH)<sub>1</sub>, il y a deux segments contenant chacun 47 unités répétitives et comptant pour 3 protons, soit 282 protons. Le rapport d'intensité théorique  $\delta_{2,3 \text{ ppm}}/\delta_{0,9 \text{ ppm}}$  est égal à 0,16. Les intégrations obtenues sur les spectres donnent un rapport expérimental de 0,07. Ce résultat montre très significativement que le matériau est essentiellement constitué de diblocs et confirme le manque de réactivité de la fonction hydroxyle portée par le PABu(OH)<sub>1</sub>.

## II Bilan

Les trois analyses complémentaires (chromatographie, spectroscopie et analyse enthalpique) ont permis de déterminer la nature des phases. La phase liquide est constituée, respectivement, de PABu ou de PABu-MDI et PABu-MDI-PABu selon la méthode utilisée. Les phases solides sont celles contenant les chaînes riches en polycaprolactone que ce soit des diblocs ou des triblocs.

## ANNEXE N°7

### COURBES RHEOLOGIQUES

Les analyses rhéologiques ont été réalisées par C. Derail au *Laboratoire de Physico-Chimie des Polymères* de Pau. Elles ont été menées par balayages en fréquence successifs à différentes températures avec une géométrie plan-plan dont le diamètre a été varié selon la température. La gamme des fréquences accessibles est de l'ordre de 0,01 à 100 rad.s<sup>-1</sup> et les températures étudiées sont comprises entre -40°C et 30°C. Le balayage en fréquence permet de superposer par translation, l'ensemble des courbes à différentes températures, pour obtenir une courbe maîtresse, caractéristique de l'adhésif PSA analysé, à une température fixée (Figure A-17).

Les valeurs du logarithme des coefficients de translation horizontale sont répertoriées dans le tableau suivant :

Température (°C)	30	20	0	-20	-30	-40
Log (a <sub>T</sub> )	-0,59	0	1,48	3,39	4,48	6,85

*Tableau A-1 : Valeurs du logarithme des coefficients a<sub>T</sub>*

D'après l'expression de ces coefficients en fonction de la température donnée par la loi WLF,

$$\text{Log } a_T = -\frac{C_1 \times (T - T_{\text{réf}})}{C_2 + (T - T_{\text{réf}})}$$

le tracé de la courbe  $1/(\text{Log } a_T) = f[1/(T - T_{\text{réf}})]$  donne une droite de pente  $C_2/C_1$  et d'ordonnée à l'origine  $1/C_1$ . Ainsi  $C_1=6,4$  et  $C_2=115$  dans cet exemple.

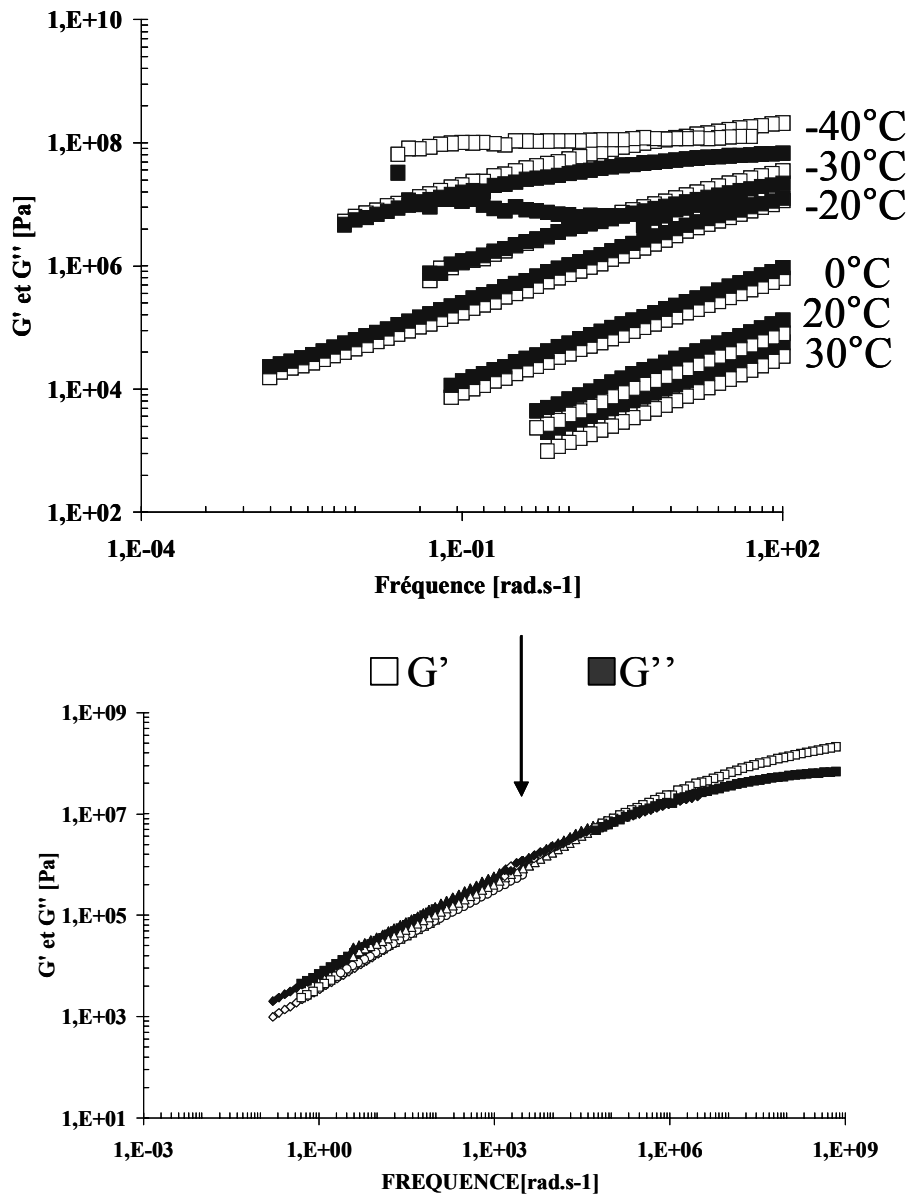


Figure A-17: Construction de la courbe maîtresse (courbe du dessous) à  $20^\circ\text{C}$  à partir des différents balayages (courbes du dessus) pour un PUR-g-PABu avec  $r=1,4$ .

## ***ANNEXE N°8***

### **MICROSCOPIES**

#### **I Microscopie à Force Atomique**

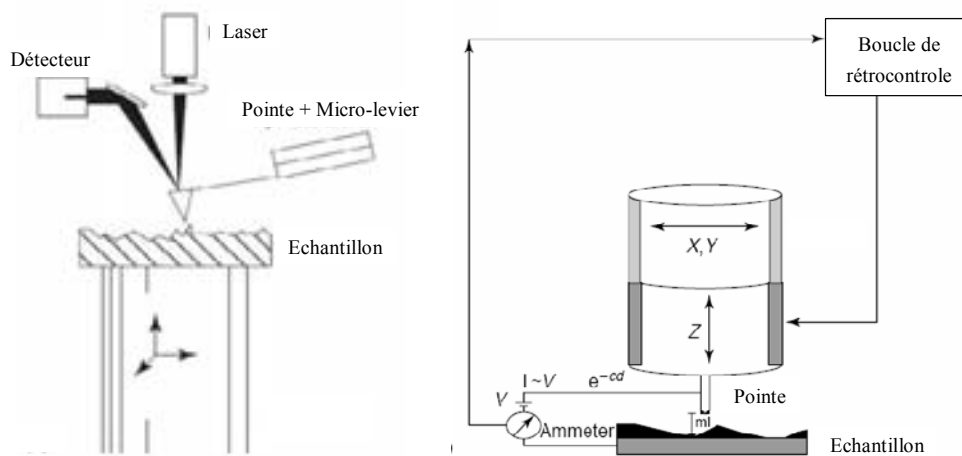
La Microscopie à Force Atomique, ou *AFM* (Atomic Force Microscopy), permet de visualiser la topologie de la surface d'un échantillon. Le principe est basé sur l'interaction entre l'échantillon et une pointe montée sur un micro-levier, dont la sensibilité est élevée (Schéma ). L'extrémité de la pointe, qui balaie la surface de l'échantillon, est de dimension atomique. La mesure de la flexion du levier permet de rendre compte des forces mises en jeu (Van der Waals). Il existe trois modes de fonctionnement : le mode contact, le mode non-contact et le mode contact intermittent (ou mode *tapping*). Le premier, plutôt utilisé pour les matériaux rigides, consiste à se placer proche de l'échantillon et à mesurer les forces répulsives. Le second mode utilise le domaine des forces attractives mais il est peu utilisé en pratique. Enfin, le dernier mode repose sur la vibration du levier à sa propre fréquence de vibration. Lorsque la pointe interagit avec la surface, les forces répulsives entraînent une modification de la fréquence de résonance et une diminution de son amplitude. C'est ce dernier mode qui a été utilisé car il est le plus adapté pour les matériaux plus souples, au-dessus de leur  $T_g$ . Il permet, d'autre part, d'obtenir deux types d'image, une image en topographie et une en contraste de phase :

- une image en mode topographique : à chaque déplacement dans le plan du support, le piézoélectrique placé sous l'échantillon corrige la hauteur de la surface pour maintenir l'amplitude de l'oscillation de la pointe constante. L'image est donc formée à partir de la

rugosité, mesurée perpendiculairement par rapport au plan de la surface et exprimée en nanomètre.

- une image en contraste de phase : elle est formée à partir du retard de phase qui s'établit entre le déplacement sinusoïdal imposé par le piézoélectrique et les oscillations du cantilever. Celles-ci dépendent du matériau étudié et des interactions surface-pointe. L'échelle de contraste correspond ici à un angle de déphasage en degré.

La résolution horizontale dépend uniquement de la dimension de l'extrémité de la pointe qui peut atteindre quelques dizaines de nanomètres. La résolution verticale est quant à elle de l'ordre de l'Angström.



*Schéma A-2 : Schéma des différents modes d'AFM (à gauche) et schéma de principe (à droite).*

## II Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Cette méthode consiste à bombarder la surface d'un échantillon à l'aide d'un faisceau d'électrons primaires. Ces derniers sont diffusés de manière élastique ou inélastique. L'interaction entre les électrons incidents et la surface de l'échantillon produit l'émission d'électrons d'énergies différentes. Soit les électrons conservent leur énergie cinétique et ils sont rétrodiffusés, soit ils cèdent une partie de leur énergie cinétique aux atomes et provoquent leur ionisation. Cela se traduit par l'émission d'un électron secondaire. Cet électron provient de la surface et il est sensible à sa topologie. Les électrons émis sont captés par un détecteur, qui permet une reconstruction de la surface de l'échantillon.

## III Microscopie optique à lumière polarisée

La microscopie à lumière polarisée est une microscopie optique qui permet de révéler les structures organisées. L'anisotropie d'un matériau lui confère un axe optique bien défini



auquel correspond un indice de réfraction et on désigne également un second indice de réfraction correspondant à la direction perpendiculaire à cet axe. La biréfringence est la différence entre les deux indices de réfraction. Le microscope polarisant est un microscope classique auquel on a ajouté un polariseur et un analyseur. La présence d'un filtre sur le microscope permet de privilégier une direction de propagation de la lumière. Ainsi, lorsque l'onde lumineuse polarisée frappe l'échantillon, elle se dédouble en deux faisceaux évoluant à des vitesses différentes à cause de la biréfringence de l'échantillon. Un analyseur, placé après l'échantillon, capte les rayons transmis en fonction de leur polarisation. Selon les changements de polarisation des faisceaux, les matériaux apparaissent plus ou moins lumineux. Un matériau isotrope ne présente pas de biréfringence, ce qui n'est pas le cas des zones cristallines anisotropes qui sont facilement reconnaissables.



## ***REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES***

- Norme PSTC-1M : resistance to peel for single coated pressure-sensitive tapes; American Pressure Sensitive Tape Council, 1986
- Norme PSTC-7M : holding power of pressure sensitive tape, American Pressure sensitive Tapes Council, 1986
- Norme ASTM D6195-97 : Standard Test Methods for Loop Tack
- Norme ASTM D1878-61T: définition du tack
- Norme NF T 76 001: définition des termes : adhérence, adhérence instantanée, adhésif sensible à la pression, adhésion, adhésivité, pégosité et tack

### **A**

- Adibi K., George M.H., Barrie J.A., *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **19**, 57-64 (1981)
- Aitken R. R., Jeffs G. M. F. *Polymer*, **18**, 197 (1977)
- Auten K.L., Petrovic Z. S., *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **40**, 1316–1333 (2002)
- Aymonier A., *Thèse de doctorat*, Université Bordeaux I (2001)

### **B**

- Bates F.S., Frederickson G.H., *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **41**, 525 (1990)
- Beachell H.C., Blumstein R., Peterson J.C., *J. Polym. Sci : Part C*, **22**, 569-585 (1969)
- Beekmans L.G.M., Vallée R., Vancso G.J., *Macromolecules*, **35**, 9383-9390(2002)
- Brown K., Hooker J.C., Creton C., *Macromol. Mater. Eng.*, **287**, 163-179 (2002)

### **C**

- Cantor A.S., *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 826-832 (2000)
- Cazenave M.N., Derail C., Leonardi F., Kappes N., Marin G., *J. of Adhesion*, **81**, 1-22 (2005)
- Chambon P., *Thèse de doctorat*, Université de Bordeaux I (2005)
- Chang E. P., *J. Adhesion*, **34**, 189-200 (1991)
- Chen T. K., Chui J. Y., Shieh T.S., *Macromolecules*, **30**, 5068-5074 (1997)
- Cho J.W., Jung Y.C., Lee S.H., Chun B.C., Chung Y.C., *Fibers and Polymers*, **4**(3), 114-118 (2003)
- Coessens V., Matyjaszewski K., *Macromol. Rapid Commun.* **20**, 127–134 (1999)
- Coessens V., Pintauer T., Matyjaszewski K., *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 337-377 (2001)
- Creton C., Leibler L., *J. Polym. Sci : Part B, Polym. Phys.*, **34**, 545-554 (1996)
- Creton C., Fabre P., *Adhesion Science and Engineering, I-The mechanics of adhesion*, D.A. Dillard, A.V. Pocius, Eds Elsevier, 535 (2002)

- Crosby A. J., Shull J. R., *J. Polym. Sci.: Part B, Polym. Phys.*, **37**, 3455-3472 (1999)
- Crosby A. J., Shull J.R., Lakrout H., Creton C., *J. Appl. Phys.*, **88**(5), 2956 (2000)

## D-E

- Dalquist C. A., *Proc. Nottingham Conf. on Adhes.*, Chap. 5, 143-151, Mc Lauren & Sons Ltd, London, 1966
- Derail C., Allal A., Marin G., Tordjeman Ph., *J. of Adhesion*, **61**, 123-157 (1997)
- Derail C., Cazenave M.N., Gibert F.X., Marin G., *J. of Adhesion*, **80**, 1131-1151 (2004)
- Dupré A., “*théorie mécanique de la chaleur*”, Ed. Gauthier-Villars, Paris, 369 (1869)
- Elzein T., Awada H., Nasser-Eddine M., Delaite C., Brogly M., *Thin solid films* 483, 388-395 (2005)

## F

- Falsafi A., Bates F. S., Tirrell M., *Macromolecules*, **34**, 1323-1327 (2001)
- Foks J., Janik H., Russo R., Winiecki S., *Eur. Polym. J.*, **25**(1), 31-37 (1989)
- Fontanille M., Gnanou Y., *Chimie et physico-chimie des polymères*, Dunod, Paris (2002)
- Frederickson G.H., Helfand E., *J. Chem. Phys.*, **87**, 697 (1987)

## G

- Galán, C., Sierra C.A., Gomez Fatou J. M., Delgado J. A., *Journal of Applied Polymer Science*, **62**, 1263-1275 (1996)
- Garrett J. T., Runt J., *Macromolecules*, **33**, 6353-6359 (2000)
- Garrett J.T., Siedlecki C.A., Runt J., *Macromolecules*, 34, 7066-7070(2001)
- Gay C., Leibler L., *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 936-939 (1999)
- Gehlsen M. D., Almdal K., Bates F. S., *Macromolecules*, **25**, 939-943 (1992)
- Gent A. N., Shultz J., *J. Adhesion*, 3, 281-294 (1972)
- Gibert F.-X., *Thèse de doctorat*, Université de Pau et des Pays de l'Adour (2001)
- Gido S.P., Lee C., Pochan D.J., Pispas S. , Mays J.W., Hadjichristidis N., *Macromolecules*, **29**, 7022-7028 (1996)
- Grezlak J.H., Wilkes G.L., *Jour. Appl. Polym. Sci.*, 19(3), 769-786 (1975)

## H

- Hamley I.W., *The physics of block copolymers*, Oxford University Press (1998)
- Hammond F. M., *ASTM Special Technical Publication*, **360**, 123(1964)
- Heintz A. M., Duffy D.J., Hsu S.L., *Macromolecules*, **36**, 2695-2704 (2003)
- Helfand E., Sapse A.M., *Macromolecules*, **8**, 552 (1975)
- Helfand E., Wasserman Z.R., *Macromolecules*, **9**, 879 (1976)

-Helfand E., Wasserman Z.R., Microdomain structure and the interface in block copolymers, dans *Developments in block copolymers*, Vol. 1 (Ed. I. Goodman) Applied Science, London, p.99 (1982)

## I-J

-Ito K., Graft Polymer Synthesis dans *Chemistry and Industry of Macromonomers*, Yamashita Y. Editions, Hüthig und Wepf (1993)

-Johnson K. L., Kendall K., Roberts A.D., *Proc., Royal Society of London, series A: Mathematical and Physical sciences*, **A234**, 301 (1971)

-Jung H.C., Kang S.J., Kim W.N., Lee Y.B., Choe K.H., Hong S.H., Kim S.B, *Journal of Applied Polymer science*, **78**, 624-630 (2000)

## K

-Kaelble D.H., *J. Adhesion*, **1**, 102-123, April (1969)

-Kaelble D.H., *J. Adhesion*, **1**, 124-135, April (1969)

-Kazama H., Ono T., Tezuka Y., Imai K, *Polymer*, **30**, 553 (1989)

-Kazama H., Hoshi M., Nakajima H., Horak D., Tzuka Y., Imai K., *Polymer*, **31**, 2207 (1990)

-Keith H.D., Padden Jr F.J., Russel Y.P., *Macromolecules*, **22**, 666-675 (1989)

-Khandpur A.K. , Förster S. , Bates F.S., Hamley I.W., Ryan A.J., Bras W., Almdal K., Mortensen K., *Macromolecules*, **28**,8796 (1995)

-Kim B. K., Lee S. Y., Xu M., *Polymer*, **37**(26), 5781-5793 (1996)

-Kim H.D., Lee T.J., Huh J.H., Lee D.J., *Journal of Applied Polymer Science*, **73**, 345–352 (1999)

-Kloss J., Munaro M., Pinto de Souza G., Gulmine J.V., Wang S.H., Zawadzki S., Akcelrud L., *J. Polym. Sci.: Part A, Polym. Chem.*, **40**, 4117-4130 (2002)

-Koberstein J.T., Galambos A.F., Leung L.M., *Macromolecules*, **25**, 6195-6204 (1992a)

-Koberstein J.T., Leung L.M., *Macromolecules*, **25**, 6205-6213 (1992b)

-Kossuth M.B., Morse D.C., Bates F.S., *Journal of rheology*, 43(1), 167 (1998)

-Kovacevic V., Smit I., Hace D., Suceska M., Mudri I., Bravar M., *Int. J. Adhesion and Adhesives*, **13**(2), 126 (1993)

## L

-Lakrout H., *Thèse de doctorat*, Université Paris VII (1998)

-Lakrout H., Sergot P., Creton C., *J. Adhesion*, **69**, 307-359 (1999)

-Leibler, *Macromolecules*, **13**, 1602 (1980)

**M**

- Martin D.J., Meijs G.F., Renwick G.M., Mc Carthy S.J., Gunatillake P.A., *Journal of Applied Polymer Science*, **62**, 1377-1386 (1996)
- Matsen M.W., Schick M., *Physical Review Letters*, **72**, 2660 (1994)
- Matsen M.W., Bates F.S., *Macromolecules*, **29**, p.1091 et p.7641 (1996)
- Matyjaszewski K., *Chem. Eur. J.*, **5**, 3095 (1999)
- Matyjaszewski K., Xia J., *Chem. Rev.*, **101**, 2921-2990 (2001)
- Mays J.W., Uhrig D., Gido S., Zhu Y., Weidisch R., Iatrou H., Hadjichristidis N., Hong K., Beyer F., Lach R., Buschnakowski M., *Macromol. Sym.*, **215**, 111-126 (2004)
- Milner S.T., *Macromolecules*, **27**, 2333-2335 (1994)
- Mizumachi H., *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2675-2686 (1985)

**N**

- Nakamae K., Nishino T., Asaoka S. and Sudaryanto, *Int. J. Adhesion and Adhesives*, **16**, 233-239(1996)

**O**

- O'Connor A. E., Macosko C. W., *Journal of Applied Polymer Science*, **86**, 3355–3367 (2002)
- Odian G., *Principles of Polymerization*, Wiley publication (1981)
- Okrasa L., Pakula T., Inoue Y., Matyjaszewski K., *Colloid Polym Sci*, **282**, 844–853(2004)
- Orban J.M., Chapman T.M., Wagner W.R., Jankowski R., *J. Polym. Sci.: Part A, Polym. Chem.*, **37**, 3441-3448 (1999)

**P**

- Pandya M. V., Deshpande D. D., Hundiwale D. G., *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 4959-4969 (1986)
- Pochan D.J., Gido S.P., Pispas S., Mays J.W., Ryan A.J., Patrick J., Fairclough A., Hamley I.W., Terrill N.J. *Macromolecules*, **29**, 5091-5098 (1996a)
- Pochan D.J., Gido S.P., Pispas S., Mays J.W., Ryan A.J., Patrick J., Fairclough A., Hamley I.W., Terrill N.J. *Macromolecules*, **29**, 5099-5105 (1996b)
- Pocius A.V. dans *Adhesion and Adhesives Technology : An introduction*, Hanser Publishers, (1997)
- Poivet S., *Thèse de doctorat*, Université Bordeaux I (2003)
- Portigliatti M., Hervet H., Léger L., *C. R. Acad. Sci. Paris*, t.1, Série IV, 1187-1196 (2000)

-Pyan J., Kowalewski T., Matyjaszewski K., *Macromol. Rapid. Commun.*, **24**, 1043-1059 (2003)

## **Q-R**

- Qiao C., Zhao J., Jiang S., Ji X., An L., Jiang B., *J. Polym. Sci. : Part B: Polym. Phys.*, **43**, 1303-1309 (2005)

-Radhakrishnan B., *Thèse de doctorat*, Université Bordeaux I (2002)

-Radhakrishnan B., Chambon P., Cloutet E., Cramail H., *Colloid Polym. Sci.*, **281**, 516–530 (2003)

-Radhakrishnan Nair P., Reghunadhan Nair C.P. Francis D.J., *Eur. Polym. J.*, **33**(1) 89-95 (1997)

-Revenko J., Tang Y., Sancerre J.P., *Surface science*, **491**, 346-354(2001)

-Rimmer S., George M. H., *Eur. Polym. J.*, **29**(2/3), 205-210 (1993)

-Roos A., Creton C., *Macromol. Symp.*, **214**, 147-156 (2004)

## **S**

-Sanchez-Adsuar M. S., Pastor-Blas M. M., Martin-Martinez J. M., Villenave J.-J., *Int. J. Adhesion and Adhesives*, **17**, 155-161 (1997)

- Sanchez–Adsuar M.S., Martin-Martinez J. M., *J. Adhesion Sci. Technol.*, **14**(8),1035–1055 (2000a)

-Sanchez–Adsuar M. S., Papon E., Villenave J.-J. , *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 1596–1601 (2000b)

-Sanchez–Adsuar M. S., Papon E., Villenave J.-J. , *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 1602–1607 (2000c)

-Sanchez–Adsuar M. S., Papon E., Villenave J.-J. , *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 1590–1595 (2000d)

-Satas D., *Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology*, D. Satas Ed., New York : Van Nostrand Reinhold (1989)

-Sawamoto M., *Chem. Rev.*, **101**, 3698 (2001)

-Schlademan, J. A., *Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology*, D. Satas Ed., New York: Van Nostrand Reinhold (1989)

-Schön F., Hartenstein M., Müller A. H. E., *Macromolecules*, **34**, 5394-5397(2001)

-Semenov A.N., *Soviet Physics JETP*, **61**, 733 (1985)

-Shull K. R., Crosby A.J., Lakrout H., Creton C., *Proc. Annu. Meet. Adh. Soc.*, **22<sup>nd</sup>**, 313-315 (1998)

-Sreenivasan K., Rao K. V. C., *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 1703-1709 (1992)

## I

- Taton D., Gnanou Y., *Macromolecular Engineering by Controlled/Living Radical*

*Polymerization* in Handbook of Radical Polymerization, Matyjaszewski K., Davis T., Wiley Ed., (2002)

-Tezuka Y., Araki A., *Polymer*, **34**(24), 5180 (1993)

-Tobing S. D., Klein A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 2230-2244 (2001)

-Tobing S. D., Klein A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 2558-2564 (2001)

-Tordjeman, P., Papon E., Villenave J-J, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **38**, 1201-1208 (2000)

## W-Y

-Weidisch R., Gido S.P., Uhrig D., Iatrou H, Mays J., Hadjichristidis N., *Macromolecules*, **34**, 6333-6337 (2001)

-Williams M.L., Landel R.F., Ferry J.D., *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 3701 (1955)

-Wilson D., George M.H., *Polymer*, **33**(17), 3723 (1992)

-Woods G., *The ICI Polyurethanes Book*, 2<sup>nd</sup> Edition, Wiley Ed. (1990)

-Young T., *Phil. Trans. Roy. Soc.*, London, 95, 65 (1805)

## Z

- Zhang J.-B., Ma D-Z, Zhong H., Luo X.-L., *Chinese journal of polymer science*, **18** (6), , 569-572 (2000)

-Zösel A., *Colloid Polym. Sci.*, **263**, 541-553 (1985)

-Zösel A., *J. Adhesion*, 34, 201-209 (1991)

-Zösel A., *Double liaison : Physique et Chimie des peintures et Adhésifs*, N°431-432 (1991)

-Zösel A., *Advances in Pressure Sensitive Adhesive Technology*, **1**, 92-127(1992)

-Zösel A., *J. Adhesion Sci. Techno.*, **11**, 1447-1457 (1997)

-Zösel A., *Int. J. Adhes. Adhes.*, **18**, 265-271 (1998)



## **Relation Structure-Propriétés d'adhésion instantanée : Etude de polyuréthanes greffés modèles**

Cette étude présente l'élaboration d'Adhésifs Sensibles à la Pression (PSA) non formulés pouvant donner lieu à des propriétés de tack intrinsèque. Il s'agit de matériaux polyuréthane (*PUR*). Ils sont obtenus par polyaddition d'un diisocyanate (MDI), introduit en excès, et d'un diol original, un polyacrylate de *n*-butyle (*PABu*) porteur de deux fonctions hydroxyle géminées, synthétisés par *ATRP*. La réaction conduit à la préparation de *PUR* à architecture greffée, constitués d'un squelette *PUR* porteur de greffons *PABu*.

La structure des chaînes a été modulée en faisant varier la longueur des deux éléments constitutifs (squelette *PUR* et greffons *PABu*) entraînant une modification de leur composition et de leur propriété d'adhésion instantanée. L'évolution de la propriété de tack en fonction du pourcentage massique de diisocyanate a révélé l'existence d'une composition pour laquelle cette caractéristique est optimale, correspondant à un bon compromis entre le caractère élastique et le caractère visqueux des matériaux. Cependant, le mode de rupture observé indique un manque de cohésion des films adhésifs. Pour palier ce problème, une extension de chaîne (polyaddition d'un second diol sur les fonctions isocyanate résiduelles) a été réalisée avec de la polycaprolactone diol (*PCL*), un polymère semi-cristallin. La réaction a conduit à l'élaboration de *PUR* semi-cristallins, grâce à la cristallisation des blocs *PCL*. Comme précédemment, une composition a permis d'obtenir des propriétés de tack optimales mais avec un mode de rupture interfaciale.

**Mots clés :** Polyuréthanes, Adhésifs Sensibles à la Pression, Relation Structure-Propriété, tack, polycaprolactone, polyaddition, copolymères greffés.

### **Structure-Tack properties relationship: Study of comb-like polyurethanes as models**

Model of Pressure Sensitive Adhesives (PSA) have been synthesized in order to develop intrinsic, additive free, tack properties. Polyurethanes (PURs) have been chosen for their versatility and their adhesive properties. They are prepared by the reaction of a diisocyanate (MDI) (in excess) and an original diol, which is a  $\alpha,\alpha'$ -di-hydroxyl poly(*n*-butyl acrylate)s (*PABu*), obtained by *ATRP*. As a result PURs exhibit a comb-like architecture with a *PUR* main skeleton and *PABu* grafts.

The structure of polymers, and therefore their tack properties have been modified changing the graft and PUR skeleton lengths. Maximal tack characteristics have been measured for a specific hard segment percentage (PUR content), where a compromise between elastic and viscous behaviour has been achieved. Tack of these materials is good, lacking on the other hand of the cohesiveness needed to obtain the interfacial failure. In order to improve their stiffness, a chain extension was realised in a second step. For that target, a second diol was added to the first NCO terminated polyurethane. Polycaprolactone diol, a semi-crystalline polymer, is the chain extender which has been chosen for the complementary study and affords unprecedented semi-crystalline PURs. These novels materials develop good tack properties with a maximum obtained for a specific composition and where with interfacial failure was obtained.

**Keywords:** Polyurethanes, Pressure Sensitive Adhesive, structure-properties relationship, polycaprolactone, step-growth polymerization, comb-like copolymers.