



**HAL**  
open science

# Synthèse et caractérisation de copolymères Silicone/Polyuréthane réticulés pour l'encapsulation de modules de puissance

Charlotte Colin

► **To cite this version:**

Charlotte Colin. Synthèse et caractérisation de copolymères Silicone/Polyuréthane réticulés pour l'encapsulation de modules de puissance. Chimie organique. Université Paris Saclay (COMUE), 2017. Français. NNT : 2017SACLV028 . tel-01825024

**HAL Id: tel-01825024**

**<https://theses.hal.science/tel-01825024>**

Submitted on 28 Jun 2018

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

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

NNT : 2017SACLV028

THESE DE DOCTORAT  
DE  
L'UNIVERSITE PARIS-SACLAY  
PREPAREE A  
L'UNIVERSITE VERSAILLES SAINT-QUENTIN EN YVELINES

ÉCOLE DOCTORALE N°571  
Sciences chimiques : molécules, matériaux, instrumentation et biosystèmes

Spécialité de doctorat : Chimie

Par

**Charlotte Colin**

Synthèse et caractérisation de copolymères Silicone/Polyuréthane réticulés pour  
l'encapsulation de modules de puissance

**Soutenance prévue à Cergy-Pontoise, le 27 juin 2017:**

**Composition du Jury :**

M. Philippe Roger	Professeur, Université Paris-Sud	Président
Mme Eliane Espuche	Professeur, Université de Lyon 1	Rapporteur
M. Sylvain Caillol	Chargé de Recherche, Université de Montpellier	Rapporteur
Mme Chantal Larpent	Professeur, Université de Versailles	Directrice de Thèse
Mme Odile Fichet	Professeur, Université de Cergy-Pontoise	co-Directrice de Thèse
Mme Linda Chikh	Maître de Conférences, Université de Cergy-Pontoise	Encadrante
M. Philippe Banet	Maître de Conférences, Université de Cergy-Pontoise	Encadrant
M. Jean-Michel Morelle	Ingénieur, Valeo	Invité







# Remerciements

---

Dans un premier temps, je remercie Pr. Espuche Eliane et Dr. Sylvain Caillol d'avoir accepté de rapporter ce travail de thèse. Je souhaite aussi remercier le Pr. Phillippe Roger d'avoir accepté de participer à mon jury.

Le travail présenté dans ce manuscrit a été financé par la chaire industrielle de l'ANR Matinnov. J'ai été très honorée de compter parmi les docteurs de cette chaire et je tiens à remercier Pr Yasser Alayli, actuel directeurs exécutifs de la chaire.

J'adresse aussi mes sincères remerciements au Pr. Frédéric Vidal, directeur du Laboratoire de Physico-chimie des Polymères et Interfaces, pour m'avoir accueillie durant cette thèse au sein de son laboratoire.

Je remercie aussi la société Valeo, et en particulier M. Jean-Michel Morelle et M. Arnaud Soisson pour avoir suivi avec intérêt l'avancée de mes travaux de thèse au cours de ces trois années ainsi que M. Ky Lim Tan pour les tests électriques qu'il a réalisés pour ma thèse.

Ces travaux de thèse ont été dirigés par le Pr. Chantal Larpent et le Pr. Odile Fichet.

Le Pr. Chantal Larpent, qui est arrivé lors de ma deuxième année de thèse, m'a permis d'avoir un œil nouveau sur mon projet. Ses nombreuses propositions, toujours très judicieuses, ont été un moteur pour ce projet.

Le Pr. Odile Fichet par son encadrement, son écoute, sa patience, ses conseils a été un élément indispensable à la réussite de ce travail. Je tiens aussi à la remercier pour son soutien et sa confiance sans faille qui m'ont permis d'accomplir des choses qui ne me paraissaient pas envisageables il y a 3 ans.

Mes encadrants, Dr. Linda Chikh et Dr. Philippe Banet, ont aussi eu une place très importante dans ce projet. Philippe, ton calme (que j'ai pu tester lors de la conférence à Moscou) et tes remarques toujours très pertinentes et très bien senties ont été d'une grande aide durant ma thèse. Linda, tes connaissances dans des domaines qui me paraissaient très obscurs, ta patience et ta disponibilité (j'espère ne pas avoir trop abusé) m'ont énormément apporté.

La réussite d'une thèse tient, entre autres, à un bon encadrement, et pour ma part, je peux dire que cette partie du contrat a été complètement remplie. J'ai tellement appris à vos côtés.

Un grand merci aussi à tous les membres permanents du LPPI, qui m'ont accueillie, accompagnée et avec qui j'ai pu échanger sur divers sujets pendant ces trois années. Je tiens également à remercier très chaleureusement, les membres non permanents du LPPI, sans qui ces trois années ne se seraient pas aussi bien déroulées : les anciens que j'ai connu au début de ma thèse et qui ont permis mon intégration au

## Remerciements

laboratoire, ceux que je considère comme étant de ma promo, même si je suis un petit peu plus vieille (Gwendo, Adeline, Clément et je n'oublie pas notre « Mémé » nationale) et puis toute la nouvelle génération avec qui j'ai partagé de très bons moments.

Ensuite j'aimerais faire des remerciements tout particuliers à Gwendo, Mémé et Adeline. Gwendo et Mémé pour avoir formé avec moi le triangle du feu (qu'est-ce que ça faisait du bruit mais qu'est-ce qu'on a pu rire!!). Cette thèse n'aurait pas été la même sans tous les fous rires que nous avons pu partager. Et Adeline, j'ai une énorme pensée pour toi, car en plus des bons moments passés ensemble, tu as partagé avec moi mes périodes de galère et mes coups de stress durant la rédaction. Je te souhaite de finir en beauté ta thèse (tout comme à Gwendo).

Durant ma thèse, heureusement que mes amis ont été là pour me permettre de souffler un peu dans les périodes où le travail prenait beaucoup de place. Je tiens à vous remercier chaleureusement, je serai maintenant un peu plus disponible pour vous (je l'espère).

Clément, sans ce doctorat on ne se serait jamais rencontré, rien que pour cela ça valait le coup ;). Cette thèse tu ne pouvais pas la vivre de plus près, à mes côtés dans la vie comme au travail. Je te dis un immense merci pour le soutien indéfectible que tu m'as apporté, et ce, malgré (parfois ! ;)) mon mauvais caractère. A mon tour d'être à la hauteur pour ta période de rédaction, je suis convaincue que tu finiras ta thèse avec brio !

Enfin, mes derniers remerciements, et non les moindres, vont à mes parents, à ma sœur et à Valentin, sans vous rien de tout cela ne serait possible. Je vous remercie infiniment de toujours croire en moi, je mesure la chance que j'ai de vous avoir à mes côtés, dans les bons comme dans les mauvais moments. Cette thèse vous l'avez aussi un peu faite avec moi ;).







# Sommaire

---

<b>Liste des abréviations.....</b>	<b>15</b>
<b>Introduction générale .....</b>	<b>17</b>
<b>Chapitre I : Etude bibliographique .....</b>	<b>19</b>
1. L'électronique de puissance et l'automobile .....	19
2. Les modules de puissance .....	21
2.1. Description.....	21
2.2. L'encapsulant.....	22
2.2.1. Matériaux polymères utilisés pour l'encapsulation .....	22
2.2.1.1. Polyacrylate, Epoxy et parylène .....	23
2.2.1.2. Silicones .....	24
2.2.1.3. Polyuréthane .....	27
2.2.2. Bilan .....	28
2.2.3. Cahier des charges et choix du nouvel encapsulant.....	29
3. Synthèse et propriétés de matériaux Silicone/Polyuréthane .....	30
3.1. Copolymères linéaires .....	30
3.2. Matériaux Si/PU (partiellement) réticulés.....	34
3.2.1. Réseaux interpénétrés de Polymères (RIP) .....	34
3.2.2. Architecture de Semi-RIP.....	39
3.2.3. Copolymères réticulés .....	40
4. Conclusion .....	46
<b>Chapitre II : Synthèse des copolymères Si/PU réticulés.....</b>	<b>51</b>
1. Choix de la voie de synthèse et des réactifs.....	51
1.1. Choix de la voie de synthèse .....	51
1.2. Choix des précurseurs siloxane .....	54
1.2.1. Précurseurs siliconés commerciaux.....	54
1.2.2. Précurseurs siliconés synthétisés .....	55
1.2.2.1. Synthèse du PDMS 9 propyle OH .....	56
1.2.2.2. Purification et caractérisation du précurseur PDMS 9 propyle OH.....	58
1.2.2.3. Généralisation de la synthèse avec d'autres PDMS H.....	60
2. Les matériaux de référence .....	61
2.1. Résine Silicone : Si <sub>ref</sub> .....	61
2.2. Résine polyuréthane : PU <sub>ref</sub> .....	61
3. Synthèse des matériaux Si/PU.....	62

## Sommaire

3.1. Influence du programme thermique .....	62
3.2. Elimination des composés volatils du PDMS n R OH .....	67
3.3. Influence du rapport molaire [NCO]/[OH] .....	69
3.4. Influence de la quantité de catalyseur .....	71
3.5. Optimisation du programme thermique .....	72
3.6. Bilan des matériaux synthétisés .....	74
4. Conclusion .....	76
<b>Chapitre III : Caractérisations des matériaux Si n R PU .....</b>	<b>79</b>
1. Relation structure/propriétés de matériaux Si n R PU .....	79
1.1. Influence de la nature de l'espaceur .....	80
1.1.1. Effet sur les propriétés mécaniques .....	80
1.1.2. Effet sur le caractère hydrophobe .....	82
1.1.3. Effet sur la stabilité thermique .....	84
1.1.3.1. Vieillessement thermique dynamique .....	84
1.1.3.2. Vieillessement isotherme .....	86
1.1.3.3. Analyse des composés volatils dégagés .....	88
1.1.3.4. Détermination des énergies d'activation .....	96
1.2. Influence du nombre de motifs DMS (n) du précurseur PDMS OH .....	99
1.2.1. Effet sur les propriétés mécaniques .....	99
1.2.2. Effet sur le caractère hydrophobe .....	100
1.2.3. Effet sur la stabilité thermique .....	101
2. Tests électriques .....	105
3. Conclusion .....	107
<b>Chapitre IV : Synthèse et caractérisation des matériaux Si 9 éther PU chargés .....</b>	<b>111</b>
1. Les charges utilisées .....	113
1.1. Le carbonate de calcium .....	113
1.2. Le noir de carbone .....	113
1.3. La silice fonctionnalisée par des chaînes octadécyle .....	114
2. Synthèse des matériaux chargés .....	114
2.1. Viscosité du mélange réactionnel .....	114
2.2. Protocole de synthèse .....	115
3. Caractérisation des matériaux chargés .....	118
3.1. Caractère hydrophobe .....	118
3.1.1. Angle de contact .....	118
3.1.2. Reprise en eau .....	119
3.2. Propriétés mécaniques .....	120

## Sommaire

3.2.1. Dureté.....	121
3.2.2. Module de conservation.....	122
3.2.2.1. Effet de la nature de la charge .....	122
3.2.2.2. Effet de la fraction volumique de charge .....	124
3.3. Stabilité thermique.....	126
3.3.1. Vieillissement dynamique .....	126
3.3.2. Vieillissement isotherme à 150°C.....	127
3.3.3. Etude des produits de dégradation des matériaux chargés.....	129
3.4. Mélange de charges de différentes natures.....	130
4. Conclusion .....	133
<b>Chapitre V : Synthèse et caractérisation de matériaux Silicone/Polyuréthane sans isocyanate .....</b>	<b>137</b>
1. Etude bibliographique .....	137
1.1. Différentes voies de synthèses des NIPU .....	137
1.1.1. Polycondensation. ....	137
1.1.2. Synthèse via réarrangement .....	138
1.1.3. Polymérisation par ouverture de cycle.....	139
1.1.4. Polyaddition d'un carbonate cyclique avec une amine.....	140
1.1.4.1. Mécanisme de réaction .....	141
1.1.4.2. Inconvénients de cette voie de synthèse .....	142
1.2. Facteurs affectant la réaction cyclocarbonate/amine .....	143
1.2.1. Influence de la nature du précurseur cyclocarbonate .....	143
1.2.2. Influence des substituants du cyclocarbonate .....	144
1.2.3. Nature de la structure de l'amine .....	144
1.2.4. Nature du solvant .....	145
1.2.5. Température et nature du catalyseur .....	145
1.3. Synthèse et caractérisation des PHU.....	147
1.3.1. PHU non réticulé.....	147
1.3.2. PHU réticulé.....	149
1.3.3. PHU et silicones .....	151
1.4. Conclusion .....	152
2. Synthèse et caractérisations des matériaux Si n PHU .....	153
2.1. Choix de la voie de synthèse .....	153
2.2. Détermination du programme thermique .....	154
2.2.1. Suivi rhéologique .....	154
2.2.2. Suivi par spectroscopie FTIR .....	154
2.3. Synthèse des matériaux.....	156
2.4. Caractérisation des propriétés physico-chimiques .....	157

## Sommaire

3. Vieillessement thermique des matériaux Si n PHU .....	159
4. Caractérisations du matériau vieilli Si 8 PHU' .....	166
5. Conclusion .....	167
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>173</b>
<b>Partie expérimentale.....</b>	<b>177</b>
1. Produits chimiques utilisés .....	177
1.1. Précurseurs polydiméthylsiloxane.....	177
1.2. Précurseur alcool .....	177
1.3. Précurseur isocyanate .....	177
1.4. Précurseurs amine .....	178
1.5. Catalyseurs.....	178
1.6. Solvants.....	178
1.7. Charges inorganiques .....	178
2. Synthèse .....	178
2.1. Synthèse des précurseurs PDMS n propyle OH.....	178
2.2. Synthèse des matériaux Si n R PU .....	179
2.3. Synthèse des matériaux Si 9 éther PU chargés .....	180
2.4. Synthèse des matériaux Si n PHU .....	181
3. Techniques de caractérisation.....	181
3.1. Techniques spectroscopiques.....	181
3.1.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	181
3.1.2. Résonance magnétique nucléaire du proton (RMN <sup>1</sup> H) .....	182
3.2. Extraction solide/liquide.....	182
3.3. Caractérisations rhéologiques .....	183
3.3.1. Mesure de la viscosité .....	183
3.3.2. Mesure du temps de gel.....	183
3.3.3. Mesure du module élastique.....	184
3.4. Caractère hydrophobe.....	184
3.4.1. Angle de contact.....	184
3.4.2. Reprise en eau .....	184
3.4.3. Reprise en humidité .....	184
3.5. Analyses thermiques et thermomécaniques.....	185
3.5.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) .....	185
3.5.2. Stabilité thermique.....	185
3.5.2.1. Analyse thermogravimétrique (TGA).....	185
3.5.2.2. Vieillessement isotherme .....	186

## Sommaire

3.5.2.3. Analyse thermogravimétrique couplée à la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (TGA-IRTF) .....	186
3.5.3. Analyse thermomécanique dynamique (DMTA) .....	187
<b>Annexe .....</b>	<b>189</b>
1. Caractérisation par analyse RMN $^1\text{H}$ du DMS 1 CC.....	189
2. Caractérisation par analyse RMN $^1\text{H}$ de l'octylamine.....	189



## Liste des abréviations

---

% <sub>m</sub>	Pourcentage massique
% <sub>mol</sub>	Pourcentage molaire
% <sub>vol</sub>	Pourcentage volumique
ATR	<i>Attenuated Total Reflectance</i> (Réflexion Totale Atténuée)
CaCO <sub>3</sub>	Carbonate de calcium
CCM	Chromatographie sur couche mince
CDCl <sub>3</sub>	Chloroforme deutéré
CTE	<i>Coefficient of Thermal Expansion</i> (Coefficient de dilatation thermique linéique)
DBTDL	Dilaurate de dibutylétain
DMTA	<i>Dynamic Mechanical Thermal Analysis</i> (Analyse thermomécanique dynamique)
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> (Calorimétrie différentielle à balayage)
IRTF	Infrarouge à transformée de Fourier
NDC	Noir de carbone
PDMS	Poly(diméthylsiloxane)
PHMDI	Poly(diisocyanate d'hexaméthylène)
PHU	Poly(hydroxyuréthane)
PPMS	Poly(phénylméthylsiloxane)
PU	Polyuréthane
RIP	Réseaux interpénétrés de polymères
RMN	Résonance magnétique nucléaire
Si	Silicone
SiC <sub>18</sub>	Silice fonctionnalisée C <sub>18</sub>
T <sub>α</sub>	Température de relaxation mécanique
Td <sub>x%</sub>	Température de dégradation à x% de perte de masse
T <sub>g</sub>	Température de transition vitreuse
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i> (Analyse thermogravimétrique)
TGA - IR	Analyse thermogravimétrique couplée à de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier)





# Introduction générale

---

Le début du XXI<sup>ème</sup> siècle est marqué par l'épuisement des énergies fossiles et la volonté de réduire l'impact de notre mode de vie sur l'environnement. Les moyens de transport, notamment, les automobiles, qui engendrent lors de leur fonctionnement des émissions de CO<sub>2</sub> et de particules fines sont particulièrement concernées par ces problématiques. Afin d'y répondre, les industries automobiles se doivent de diversifier les sources d'énergie dans les véhicules et d'optimiser la consommation de leurs équipements. C'est ainsi qu'a émergé la notion de véhicule décarboné, c'est-à-dire émettant le moins possible de CO<sub>2</sub> lors de son utilisation.

C'est dans ce contexte que Valeo, équipementier leader français dans la conception, la fabrication et la vente de composants, systèmes intégrés et modules pour l'automobile, et l'Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines (UVSQ) ont mis en place, en 2012, la chaire industrielle « Matinnov » subventionnée par l'ANR. Elle a pour principaux axes de recherche le développement de matériaux innovants et l'amélioration de la fiabilité des matériaux et systèmes dédiés à la mécatronique (discipline mettant en synergie les techniques du génie mécanique, de l'électronique, de l'automatisme et de la micro-informatique). Son objectif est de participer, de manière active et pertinente, au processus de mutation de la filière automobile vers la mise en place de véhicules « décarbonés grand public ». Le développement de véhicules qui tendent à être totalement « décarbonés » nécessite une électrification croissante et, par conséquent, une optimisation de leur gestion de l'énergie électrique. Les automobiles sont donc de plus en plus équipées d'électronique embarquée, et, notamment de modules de puissance, qui doivent résister à des environnements très divers et parfois à de sévères contraintes. Ainsi, l'innovation et la recherche dans le domaine de l'électronique de puissance sont devenues une priorité pour les industries automobiles.

Dans les modules de puissance, l'électronique est protégée des contraintes extérieures (humidité, agression chimique (huiles), vibrations...) par un boîtier rempli d'un polymère appelé encapsulant. A l'avenir, les résines d'encapsulation actuellement utilisées par Valeo ne seront pas assez performantes pour répondre aux nouvelles contraintes imposées par l'évolution de l'électronique de puissance. En effet, leurs propriétés mécaniques sont telles qu'elles résisteront mal aux vibrations et aux chocs si les modules sont déplacés près du moteur thermique comme cela est envisagé. De plus, leurs stabilités thermiques vont devenir trop faibles parce que la température de jonction des nouvelles puces en carbure de silicium envisagées est beaucoup plus élevée, Ainsi, le constat a été fait qu'il est nécessaire de développer de nouvelles résines d'encapsulation qui puissent répondre à ces nouvelles contraintes de fonctionnement du module de puissance de demain.

## Introduction générale

Les travaux décrits dans ce manuscrit portent donc sur le développement de nouveaux matériaux polymères pour l'encapsulation de composants électroniques dans des modules de puissance. Les matériaux développés sont destinés à une application plutôt à court terme. Ils devront notamment présenter des propriétés mécaniques et thermiques suffisantes pour répondre aux nouvelles contraintes subies par les modules de puissance. Le caractère hydrophobe du matériau restera, toutefois, également un critère important. Les aspects financiers et environnementaux, tout comme l'adéquation des solutions proposées avec les procédés industriels, ne seront pas non plus négligés.

Ce manuscrit est composé de cinq chapitres, le premier présentant succinctement les modules de puissance, leurs applications et les éléments qui les composent. Le matériau d'encapsulation est plus précisément décrit notamment les avantages et les limites des différents matériaux polymères actuellement utilisés à cet effet. Après avoir présenté le cahier des charges de l'encapsulant à développer, le choix de matériaux combinant Silicone et Polyuréthanes pour y répondre est expliqué ainsi que les différentes voies de synthèse et les propriétés de tels matériaux.

Le deuxième chapitre est consacré à la mise au point de la synthèse d'une série de copolymères Silicone/Polyuréthane réticulés. Dans un premier temps, le choix des précurseurs est justifié et la synthèse de certains précurseurs silicones est décrite. L'optimisation de la synthèse de ces copolymères (rapport molaire isocyanate/alcool, concentration de catalyseur, programme thermique) sera plus particulièrement détaillée. Les caractérisations des matériaux obtenus sont décrites et analysées dans le troisième chapitre. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux propriétés mécaniques et thermiques des matériaux ainsi qu'à leur caractère hydrophobe et à leur perte de masse à température élevée. Les premiers résultats de tests électriques réalisés sur des modules encapsulés avec les matériaux développés sont aussi présentés dans ce chapitre.

Pour réduire le coût de revient de l'encapsulant, et aussi améliorer certaines propriétés des copolymères Silicone/Polyuréthane, la synthèse et la caractérisation de matériaux dans lesquels des charges inorganiques ont été incorporées en différentes proportions volumiques ont été étudiés. Ces résultats sont résumés dans le quatrième chapitre.

Enfin, le cinquième et dernier chapitre se focalise sur le développement de nouveaux matériaux copolymères Silicone/Polyuréthane réticulés avec un impact environnemental réduit puisque synthétisés sans précurseur isocyanate. Une étude bibliographique sur de tels matériaux est préalablement détaillée. Ensuite, la synthèse développée et la caractérisation des premiers matériaux silicone/polyhydroxyuréthane obtenus en l'absence d'isocyanate, de solvant et de catalyseur sont décrites. Les différentes précisions expérimentales sont rassemblées dans la "Partie expérimentale" qui clôture de le manuscrit.

# Chapitre I : Etude bibliographique

A l'heure où les ressources fossiles se raréfient et où le réchauffement climatique devient une préoccupation, les industries automobiles prennent en compte, de plus en plus en amont, les contraintes sur l'impact environnemental des produits qu'elles développent. Aujourd'hui, l'électrification des véhicules est la principale solution mise en œuvre pour répondre à ces exigences et aller vers une transition énergétique. Dans ce contexte, l'électronique de puissance joue un rôle très important puisqu'elle permet de modifier l'énergie électrique et ainsi d'alimenter de façon optimale les différents équipements électriques des véhicules.

La première partie de ce chapitre détaille quelques exemples montrant la part croissante prise par l'électronique de puissance dans le domaine automobile. Elle sera suivie par la description d'un élément essentiel pour l'électronique de puissance : le module de puissance. Ses différents constituants seront présentés et, plus particulièrement l'un d'entre eux, l'encapsulant, qui a fait l'objet des travaux de recherche de cette thèse. Le cahier des charges de l'encapsulant à développer sera ensuite présenté et permettra de déterminer le type de matériau à mettre au point. Puis, dans une dernière partie, nous exposerons l'état de l'art sur la synthèse et la caractérisation des matériaux choisis.

## 1. L'électronique de puissance et l'automobile

L'électronique de puissance regroupe l'ensemble des dispositifs permettant de convertir l'énergie électrique issue d'une ou plusieurs sources primaires<sup>1</sup>. La Figure 1 résume les différents types de convertisseurs d'énergie électrique disponibles.

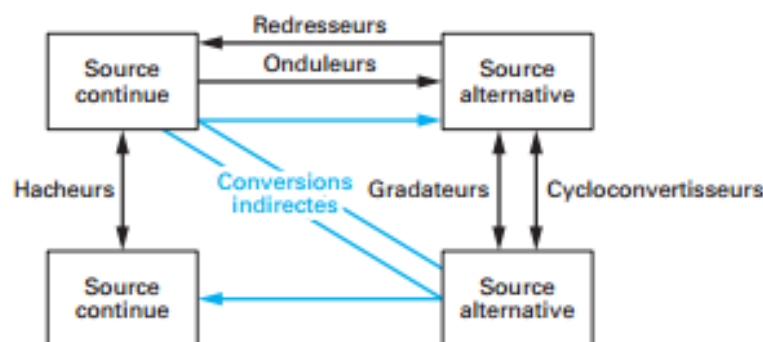


Figure 1 : Matrice de conversion d'énergie en fonction de la nature des sources et des récepteurs<sup>1</sup>

Ces dispositifs ont connu un fort développement dans les années 1970 grâce à l'essor des composants semi-conducteurs tels que les diodes, les thyristors ou les transistors. Depuis l'électronique de puissance n'a cessé

d'évoluer et de se perfectionner pour proposer aujourd'hui des modules de puissance qui regroupent des composants de puissance et leurs commandes, correspondant à des systèmes à l'intelligence accrue<sup>1</sup>.

Dans le secteur automobile, les modules de puissance ont été, dans un premier temps, utilisés pour des systèmes assez « simples » comme le chauffage du véhicule. Ensuite ils ont été perfectionnés pour être introduits dans des technologies de plus en plus complexes. Par exemple, en 2010, Valeo a lancé la deuxième génération de son système Stop & Start, le i-StARS<sup>2</sup> (Figure 2), qui permet de réduire la consommation de carburant jusqu'à 15%<sup>3</sup> et donc le rejet de CO<sub>2</sub>. Comme son prédécesseur le StARS, ce composant remplace l'alternateur et le démarreur conventionnels. Il permet de couper le moteur lorsque le véhicule est à l'arrêt, au « feu rouge » ou a fortiori dans un « bouchon », et de le redémarrer immédiatement et silencieusement dès que le conducteur manifeste l'intention de repartir, par exemple en levant le pied de la pédale de frein.

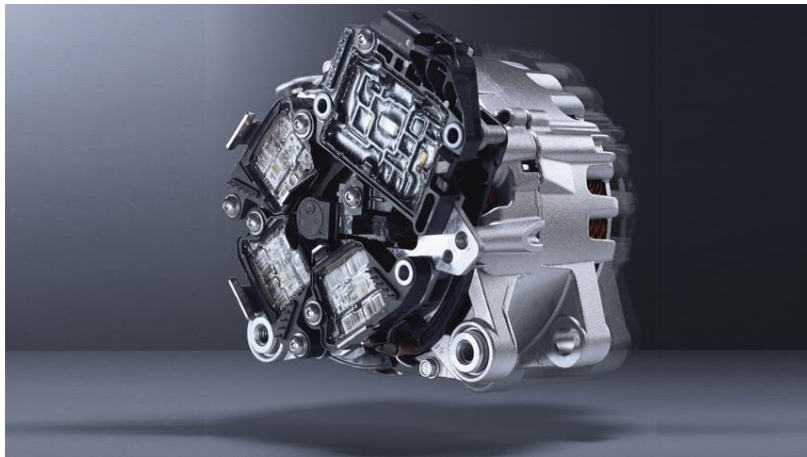


Figure 2 : Système i-StARS<sup>3</sup>

Le i-StARS se distingue de ces prédécesseurs de par son intégration sur la machine électrique grâce à une nouvelle technologie d'intégration de l'électronique dite Insulated Molded Leadframe (IML) qui a permis d'intégrer l'électronique dans des conditions d'environnement plus sévères<sup>4</sup>. Le positionnement des modules de puissance au plus près du moteur augmente les contraintes environnementales. Les matériaux constituant les modules de puissance doivent donc être adaptés afin de garantir la fiabilité des dispositifs.

Plus récemment, Valeo a présenté au Mondial de l'Automobile 2016, le système 48V e4Sport qui génère un accroissement des performances du moteur, tout en réduisant sa consommation de carburant et donc, ses émissions de CO<sub>2</sub><sup>5</sup>. Ce système permet le passage d'un réseau électrique de 12 à 48V, tension nécessaire pour alimenter les multiples équipements électriques très énergivores des véhicules actuels.<sup>6,7</sup> Le 48V e4Sport, composé d'un alterno-démarréur (IBSG 48V), d'un compresseur de suralimentation électrique (ESC 48V) et d'un essieu arrière électrique (ERAD 48V), récupère l'énergie dissipée lors des freinages et la stocke dans une batterie 48V qui, elle-même, ensuite :

- apporte du couple supplémentaire au moteur via l'alterno-démarréur,

- augmente la puissance du moteur lors des phases d'accélération et de reprise (boost) grâce au compresseur de suralimentation électrique,
- améliore la motricité en connectant l'essieu arrière à l'eRAD 48V en cas de faible adhérence, transformant ainsi la voiture en quatre roues motrices,
- voire, permet au véhicule de rouler en mode « pur électrique ».

Cette innovation technologique, qui marque un tournant en passant à un réseau en 48V, a nécessité une grande avancée dans la gestion de l'électronique de puissance afin de convertir et d'acheminer l'électricité dans les différents dispositifs.

Ces différentes innovations témoignent que le secteur automobile ne cesse de développer de nouvelles technologies afin de limiter les rejets de CO<sub>2</sub> tout en proposant une conduite toujours plus agréable, facile et sûre. L'électrification de plus en plus importante des véhicules est basée sur le développement de modules de puissance pouvant gérer de plus hautes tensions et/ou fonctionner dans des conditions plus sévères (température, humidité, fluides techniques, vibrations...). Ainsi ces développements impliquent simultanément l'amélioration des différents matériaux composant les modules de puissance.

## **2. Les modules de puissance**

### **2.1. Description**

Les modules de puissance, cœurs des circuits de conversion d'énergie, se composent de plusieurs puces semi-conductrices brasées sur un substrat métallisé (Figure 3). Ce dernier comporte des pistes conductrices qui permettent la connexion électrique des puces semi-conductrices, composées de silicium et plus récemment de carbure de silicium ou de nitrure de gallium, grâce à des fils de bonding. Le substrat, constitué de métaux isolés ou de céramique, assure une isolation électrique entre les puces et le support sur lequel est fixé le module de puissance. Il est également brasé, à une semelle, le plus souvent avec un alliage plomb/étain, qui a pour rôle le maintien mécanique de l'assemblage, et dont la conductivité thermique élevée permet de dissiper la chaleur produite par le module de puissance. Ce dispositif est placé dans un boîtier qui est ensuite recouvert par un matériau polymère, ou encapsulant, qui protège les puces semi conductrices des agressions externes (eau, huile...). Cet encapsulant assure également la tenue diélectrique du module en renforçant l'isolation électrique entre les composants conducteurs. L'ensemble de tous ces composants forme le module de puissance<sup>8</sup>.

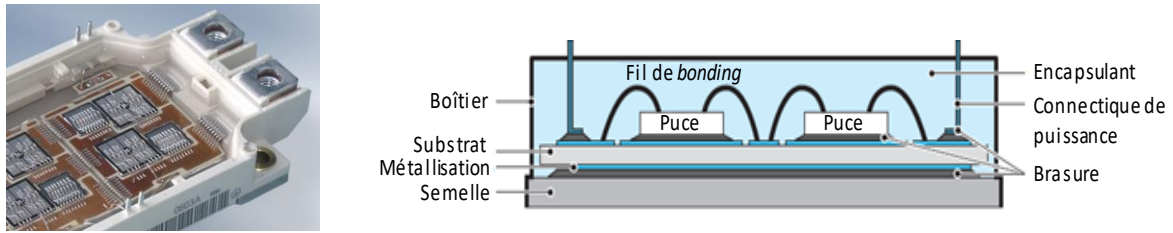


Figure 3 : Exemple (gauche) et schéma simplifié (droite) d'un module de puissance standard

## 2.2. L'encapsulant

Au-delà de ses fonctions d'intérêt, l'encapsulant ne doit pas exercer de contraintes mécaniques sur les fils de bonding afin de ne pas les casser. Ainsi, dans les premiers modules de puissance, ce rôle était joué par un gaz inerte à haut pouvoir diélectrique dont la mise en place était une étape délicate<sup>9</sup>. De plus, l'utilisation d'un gaz nécessitait un boîtier totalement hermétique en céramique, matériau qui a l'avantage d'être imperméable au gaz mais qui est aussi très dense, ce qui augmentait alors de façon importante le poids des modules. Afin d'obtenir des modules plus légers, des boîtiers en plastique ont été développés. Cependant de tels boîtiers ne sont pas parfaitement hermétiques. Les gaz ont donc été remplacés par des matériaux polymères (encapsulant). Il est important qu'il n'y ait pas de formation de bulles d'air au sein de l'encapsulant, afin d'éviter l'apparition de décharges partielles (arcs électriques) lors du fonctionnement du module. Ainsi, le mélange réactionnel doit être suffisamment fluide pour recouvrir et remplir toutes les cavités du boîtier. La polymérisation est alors réalisée, sans solvant, *in situ* dans le boîtier.

### 2.2.1. Matériaux polymères utilisés pour l'encapsulation

Les matériaux polymères doivent répondre à un certain nombre de critères pour pouvoir être utilisés en tant qu'encapsulants de composants électroniques. Leur(s) température(s) de relaxation mécanique et donc leur(s) température(s) de transition vitreuse ne doivent pas se trouver dans la gamme de température de fonctionnement du module. En effet, cela impliquerait de fortes variations du module de conservation des matériaux et entraînerait de fortes contraintes sur les fils de bonding pouvant engendrer leur rupture. Pour ces mêmes raisons, lorsque le module de conservation des matériaux est élevé, il est préférable que le coefficient de dilatation thermique (CTE) des encapsulants soit proche de celui des autres matériaux composants le module de puissance ( $<25\text{ppm.K}^{-1}$ ). Toutefois, si le matériau montre un module de conservation faible, le CTE pourrait être plus élevé, le matériau étant souple et mou il n'exerce pas, ou peu, de contraintes sur les éléments du module de puissance. Systématiquement, les polymères d'encapsulation doivent être isolants, leur résistivité électrique et leur rigidité diélectrique sont donc élevées. En plus des caractéristiques déjà énoncées, les encapsulants doivent être stables thermiquement. En effet, le module de puissance installé dans une automobile est susceptible de subir des variations de températures de  $-40$  à  $150^\circ\text{C}$ , suite aux conditions climatiques et à l'échauffement des puces lors du fonctionnement du module.

Pour finir, une dernière caractéristique importante est leur comportement vis-à-vis de l'eau, ils doivent être hydrophobe et avoir une faible reprise en eau afin que les composants électriques ne soient jamais en contact avec de l'eau. Ainsi, les principaux matériaux polymères utilisés comme encapsulants sont des résines époxy, des polyacrylates, des polyuréthanes, des silicones et du parylène, dont les principales propriétés thermiques, mécaniques et électriques sont résumées dans le Tableau 1.

**Tableau 1 : Propriétés physiques, thermiques, mécaniques et électriques des principaux matériaux d'encapsulation<sup>10,11,12,13,14</sup>**

Matériau	Caractère hydrophobe	Propriétés thermiques				Propriétés mécaniques		Propriétés électriques	
	Reprise en eau (% <sub>m</sub> )	Conductivité thermique (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	CTE (10 <sup>-6</sup> .K <sup>-1</sup> )	T <sub>max</sub> en continu (°C)	Tg (°C)	Contrainte à la rupture en traction (MPa)	Module d'élasticité (GPa)	Résistivité électrique (Ω.cm)	Rigidité diélectrique (kV.mm <sup>-1</sup> )
Polyacrylate	0,25	0,12-0,25	70	60-95	-20 à 40	65-75	0,7-13	10 <sup>13</sup> -10 <sup>16</sup>	15 -22
Epoxy	0,1-0,3	0,17-0,21	45-65	130-155	10 à 170	55-82	1,5-4	10 <sup>13</sup> -10 <sup>16</sup>	18-20
Polyuréthane	1-1,5	0,07-0,31	100-200	125	-55 à -40	5,5-55	0,17-34,5	10 <sup>8</sup> -10 <sup>13</sup>	15-50
Silicone (gel)	0	0,2-0,4	150-270	180-300	-100 à -40	0,6-12	<1	10 <sup>14</sup> -10 <sup>16</sup>	10-30
Parylène	<0,1	0,084-0,126	35-69	60-200	13 à 110	45-75	2,4-3,2	10 <sup>17</sup> -10 <sup>15</sup>	220-280

Ces différents matériaux montrent tous des propriétés électriques satisfaisantes pour l'encapsulation de module de puissance. Dans la suite, nous nous attacherons donc à comparer leurs propriétés mécaniques, thermiques et leur caractère hydrophobe. Leurs synthèses seront aussi brièvement développées.

### 2.2.1.1. Polyacrylate, Epoxy et parylène

Les matériaux époxy, polyacrylate et parylène montrent une reprise en eau assez faible ( $\leq 0,3\%$ ). Cependant, leurs températures de transition vitreuse se trouvent dans la gamme de température de fonctionnement des modules de puissances. De plus, leur CTE est légèrement plus élevé ( $35 - 70 \cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$ ) que ceux des autres composants (métalliques et céramiques) du module ( $1 \text{ à } 25 \cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$ ).

Les matériaux époxy et polyacrylates montrent aussi une stabilité thermique limitée ( $T_{max}$  en continu  $< 155^\circ C$ ). Au contraire, le parylène (ou poly(p-xylène)), qui a été plus récemment utilisé comme encapsulant, a une température de fonctionnement en continu supérieure. Cependant ce matériau nécessite un équipement spécifique pour sa mise en œuvre puisqu'il est déposé sous forme de film mince à partir de la vaporisation puis de la pyrolyse d'un dimère, le di-p-xylène, pour former le monomère p-xylène qui est ensuite polymérisé à température ambiante et pression réduite (Figure 4).



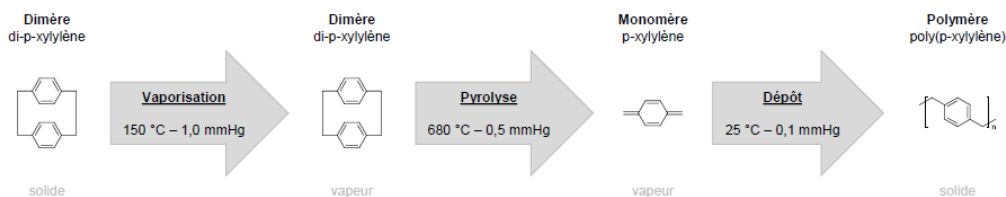


Figure 4 : procédé de dépôt d'un film parylène<sup>15,11</sup>

Il existe plusieurs types de parylène dont le parylène N (Figure 4), mais celui qui semble avoir le plus fort potentiel pour l'encapsulation d'électronique de puissance est le parylène F obtenu à partir du 1,1,2,2,9,9,10,10-octafluoro[2,2]paracyclophane (Figure 5).



Figure 5 : Structure chimique du 1,1,2,2,9,9,10,10-Octafluoro[2,2]paracyclophane<sup>15</sup>

En effet, alors que ses caractéristiques physico-chimiques sont proches de celles du parylène N, sa stabilité thermique est bien meilleure. Sous air, la température de dégradation à 5% de perte de masse du parylène F est de 400°C contre seulement 175°C pour le parylène N<sup>16</sup>. Ainsi, le parylène F est stable durant 100 000 h à 200°C alors que le parylène N n'est stable sur cette durée qu'à 60°C<sup>17</sup>. Ce matériau semble très intéressant pour l'encapsulation d'électronique de puissance mais sa mise en œuvre demande des équipements spéciaux.

#### 2.2.1.2. Silicones

Les polysiloxanes, plus communément appelés silicones, sont composés d'un squelette inorganique alternant atomes d'oxygène et de silicium, ces derniers portant des groupements organiques de type méthyle, phényle, ou alkylfluoré. Ces polymères ont généralement des températures de transitions vitreuses,  $T_g$ , très basses (-123°C pour les polydiméthylsiloxane) bien qu'elles soient très dépendantes des substituants organiques<sup>18</sup>. Pour l'encapsulation, les silicones sont réticulés à température ambiante (*Room Temperature Vulcanization*) avec un temps de réticulation allant de quelques heures à quelques jours ou à chaud (*High Temperature Vulcanization*) à des températures allant de 90 à 170°C pour un temps de réticulation compris entre quelques dizaines de minutes et une heure. Les gels silicones méthylés sont les moins chers, mais leur gamme de températures de fonctionnement (basse et haute) est moins large que celle des gels silicones phénylés<sup>18</sup>.

Leur caractère hydrophobe marqué fait que leur reprise en eau est de 0%<sub>m</sub>. De plus, leur basse  $T_g$  fait qu'ils sont utilisés dans leur domaine du plateau caoutchoutique, c'est-à-dire qu'ils ont alors un faible module de conservation. Ceci constitue un avantage car, ainsi, l'encapsulant n'exerce pas de contrainte sur les fils de

bonding. Par contre, les silicones sont peu résistants aux chocs et aux vibrations ce qui constitue son principal inconvénient pour l'application.

Enfin, la forte énergie de dissociation de la liaison Si-O ( $460,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) en comparaison de celle des liaisons C-O ( $358 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ), C-C ( $304 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) et C-NH ( $98 \text{ kJ.mol}^{-1}$ )<sup>19,20</sup> confère aux silicones une stabilité thermique sur une large gamme de température ( $-80^\circ\text{C}$  à  $250^\circ\text{C}$ )<sup>21</sup>. Toutefois, une utilisation en continu à haute température conduit à leur vieillissement thermique. En effet, deux principaux mécanismes de dégradation thermique sont décrits dans la littérature : la dépolymérisation et la post-réticulation.

Le mécanisme de dépolymérisation dépend de la nature des groupements terminaux<sup>22</sup>. Si ce sont des fonctions réactives telles que les fonctions silanol par exemple, le repliement des extrémités des chaînes et la réactivité de ces groupements engendrent, avec l'augmentation de la température ( $> 200^\circ\text{C}$ ), des réactions intramoléculaires appelées « unzipping reaction », générant des composés cycliques volatils (cyclosiloxane - Figure 6). Ces réactions entraînent donc une perte de masse du matériau.

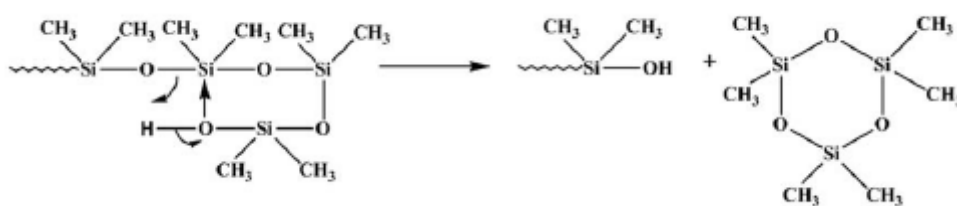


Figure 6 : Mécanisme de la "unzipping reaction" des polysiloxanes avec des groupements silanol terminaux<sup>22,10</sup>

Lorsque les groupements terminaux ne sont pas réactifs (comme des groupements méthyle), les principales réactions de dégradation correspondent à des scissions/recombinaisons du squelette polysiloxane, qui conduisent, elles aussi, à la formation de composés siloxane cycliques<sup>22,23</sup>(Figure 7). Ces réactions peuvent être intra ou intermoléculaires et comme précédemment, elles engendrent une perte de masse du matériau.

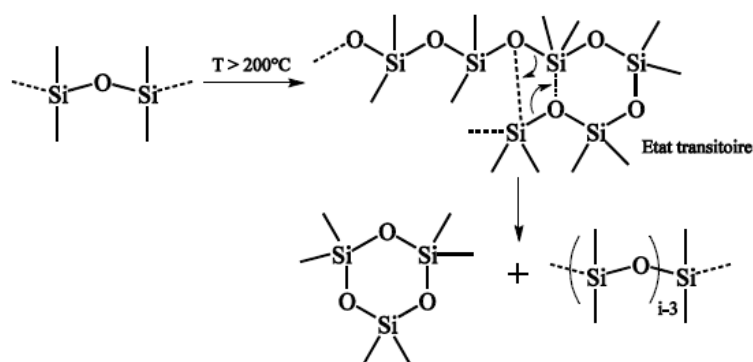


Figure 7 : Mécanisme des réactions de dégradation des polysiloxanes par scission/recombinaison<sup>22,10</sup>

Le second mécanisme de dégradation à haute température est une post-réticulation amorcée par la scission de la liaison Si-CH<sub>3</sub> entraînant la formation d'oligomères et de composés tels que le méthane. La recombinaison des radicaux formés sur les chaînes polysiloxane entraîne leur réticulation (Figure 8), réduisant alors leur flexibilité. Cette post-réticulation limite le réarrangement des chaînes et donc la formation de composés cycliques issus de la scission aléatoire des chaînes.

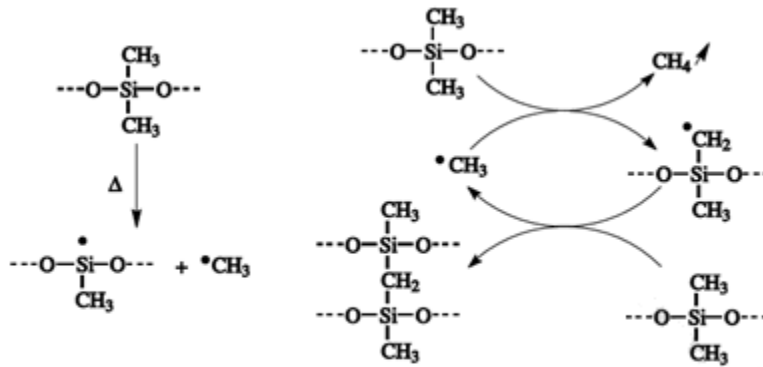


Figure 8 : Mécanisme de réticulation à haute température des polysiloxanes<sup>24,10</sup>

Camino *et al.*<sup>24</sup> ont montré par analyse thermogravimétrique (TGA), l'importance de l'oxygène dans les réactions de dégradation des polysiloxanes à haute température.

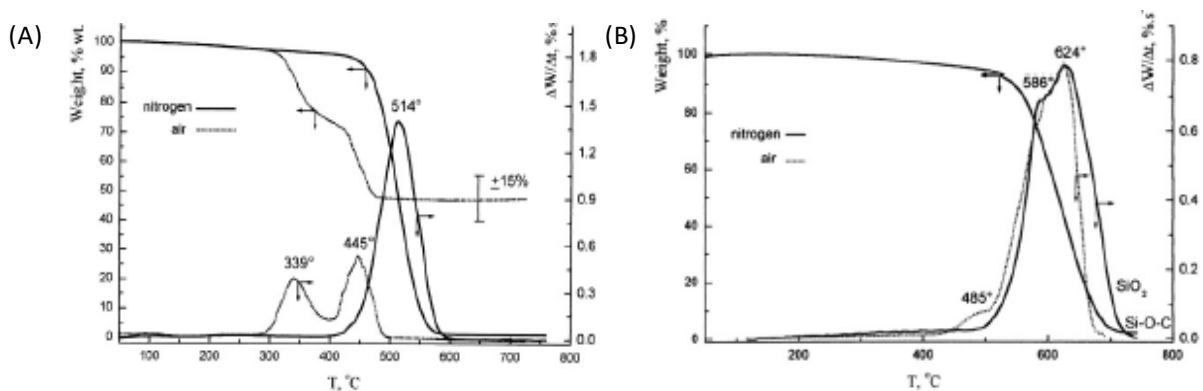


Figure 9 : Suivi par TGA de la dégradation thermique d'un polydiméthylsiloxane sous air et sous azote, à 1°C/min (A) et 100°C/min (B)<sup>24</sup>

En effet, à faible vitesse de chauffe (1°C/min), deux étapes de dégradation bien distinctes sont observées sous air avec des vitesses de dégradation maximales à 339 et 445°C. De plus, dans ces conditions, la masse résiduelle est élevée à la fin de la rampe en température (environ 45%<sub>m</sub>). En augmentant la vitesse de chauffe à 100°C/min, la dégradation est limitée par la diffusion de l'oxygène au sein du matériau, elle se fait alors en une seule étape, comme lors de la dégradation du matériau sous atmosphère inerte. En effet, sous atmosphère inerte, une seule étape de dégradation est observée avec une vitesse maximale à 514°C. Quelles que soient les conditions de chauffe, les mêmes produits de dégradation, des oligomères cycliques, ont été détectés par chromatographie gazeuse couplée à une spectrométrie de masse (GC-MS), caractérisant un

mécanisme de dépolymérisation<sup>25</sup>. Ainsi, d'après les auteurs<sup>24</sup>, les deux étapes de dégradation détectées sous air traduisent l'influence de l'oxygène qui abaisse la température du début de la dépolymérisation de 400°C (sous atmosphère inerte) à 290°C (sous air). La dépolymérisation est ensuite ralentie par la post-réticulation du matériau, qui limite la flexibilité des chaînes et donc la formation d'espèces cycliques, responsable de la perte de masse. Puis, quand l'énergie thermique redevient suffisante, vers 380°C, la dépolymérisation redevient prédominante, ce qui engendre une nouvelle perte de masse importante détectée au-delà de 400°C.

### 2.2.1.3. Polyuréthane

Les matériaux polyuréthane (PU) sont obtenus par polyaddition entre un pluri-isocyanate et un pluri-ol (Figure 10). Cette réaction a lieu à partir de 40°C pour des temps de réaction de l'ordre de l'heure.<sup>26</sup>

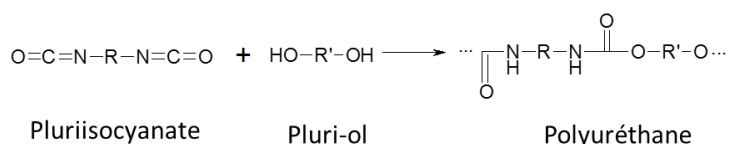


Figure 10 : Schéma de synthèse des polyuréthanes

La très grande diversité de précurseurs pluri-ol et pluri-isocyanate permet d'avoir des matériaux polyuréthane (PU) avec des propriétés (Tg, module d'élasticité, CTE,...) très variées. Ils existent sous forme, soit de thermoplastiques, soit de thermodurcissables<sup>19</sup>. Les thermoplastiques correspondent à des polyuréthanes linéaires obtenus par réaction entre un diol et un diisocyanate. Le copolymère alterne alors segments rigides (fonctions uréthane séparées par des chaînes courtes, peu flexibles et polaires) et segments souples (chaînes longues flexibles et peu polaires de type polyéther, polyester, polycarbonate ou polyacrylate). Des liaisons hydrogène s'établissent entre les segments rigides et les interactions interchaînes sont donc fortes. Les PU thermodurcissables sont obtenus en utilisant au moins un pluri-ol ou/et un pluri-isocyanate avec une fonctionnalité strictement supérieure à 2.

D'une façon générale, les polyuréthanes sont très résistants aux chocs et aux vibrations, ce qui les rend intéressants pour l'application d'encapsulation d'électronique de puissance. Leur CTE varie de 100 à 200 ppm.K<sup>-1</sup> selon la nature de leurs précurseurs de synthèse. De plus, leur reprise en eau est la plus élevée (1-1,5%<sub>m</sub>) des matériaux répertoriés (Tableau 1), ce qui est un handicap majeur pour la protection vis-à-vis de l'eau des composants électriques. Enfin, leur stabilité thermique est limitée puisque leur température maximale d'utilisation en continu est de 125°C.

Leur température de début de décomposition dépend des structures du pluri-isocyanate et du pluri-ol utilisés. Ainsi, plus les fonctions uréthane se forment facilement, moins elles sont stables. Les plus hautes températures de dégradation sont généralement mesurées sur les uréthanes issus de pluri-isocyanate

d'alkyle ou de pluri-ol alkylé<sup>27,45</sup>. Ainsi, plus la réactivité entre les couples pluri-isocyanate/pluri-ol augmente, plus la température de début de décomposition des uréthanes obtenus décroît : diisocyanate d'alkyle/alkylène glycol (~250 °C) > diisocyanate aromatique / alkylène glycol (~200 °C) > diisocyanate d'alkyle/ glycol aromatique (~180 °C).<sup>28</sup>

Les nombreuses études<sup>29,30,31,32,33</sup> qui ont été menées sur les mécanismes de dégradation des matériaux polyuréthane s'accordent sur le fait que leur dégradation se déroule en plusieurs étapes. La première étape est due à la dégradation des segments rigides alors que les autres étapes correspondent à la décomposition thermique des segments souples. Ces dernières étapes sont plus lentes que la première et elles dépendent beaucoup de la structure chimique des segments souples et de leur arrangement tridimensionnel, ce qui fait qu'elles sont détectées sur différents domaines de températures<sup>20</sup>. Ainsi, Dyer *et al.*<sup>34</sup> et Saunders *et al.*<sup>35</sup> indiquent que la dégradation initiale des liaisons uréthane, détectée entre 180°C et 300°C, se fait selon trois réactions différentes tandis que Yang *et al.*<sup>36</sup> et Pielichowski *et al.*<sup>37</sup> indiquent que quatre réactions ont lieu durant la dégradation thermique des polyuréthanes (Figure 11) menant à la formation d'isocyanate, d'alcool, d'amine primaire ou secondaire, d'oléfine et de dioxyde de carbone.

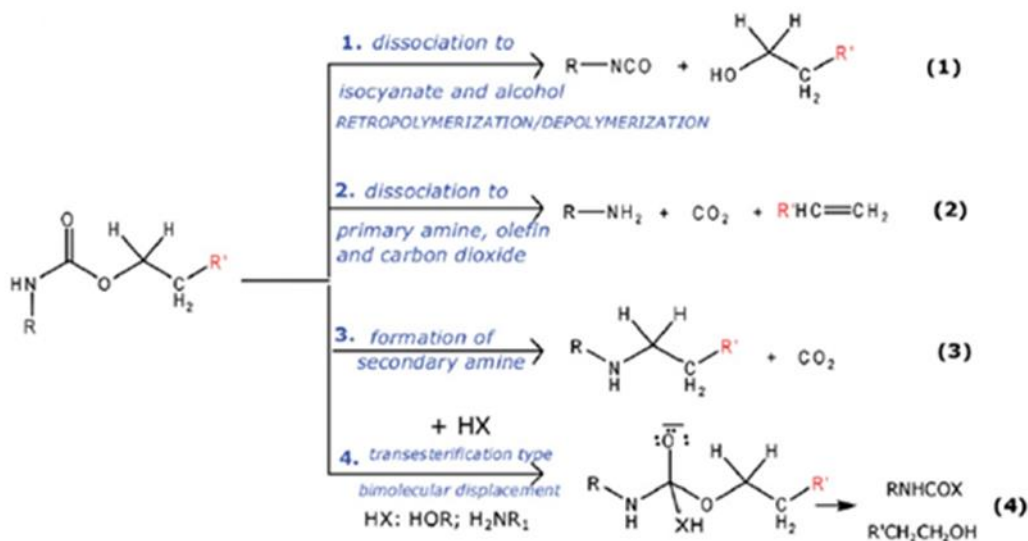


Figure 11 : Réactions de dégradation des polyuréthanes<sup>19</sup>

La réaction (4) (Figure 11) implique aussi la formation d'urée ou d'uréthane en plus d'alcool. Toutefois, cette réaction n'est possible qu'en présence d'alcool ou d'amine dans le milieu. Cette réaction de dégradation reste toutefois très peu commentée dans la littérature.

### 2.2.2. Bilan

Tous les polymères utilisés actuellement pour l'encapsulation de module de puissance présentent des limites (stabilité thermique, reprise d'humidité, propriétés mécaniques) qui réduisent leurs performances et/ou

leurs domaines d'application. Cependant, deux types d'encapsulants, les polyuréthane et les silicone, semblent plus intéressants à étudier. En effet, les résines polyuréthane possèdent les propriétés mécaniques (dureté, résistance aux chocs et aux vibrations) requises du fait des liaisons hydrogène qu'elles comportent. Selon les précurseurs utilisés, elles ont aussi une température de transition vitreuse hors de la gamme de température de fonctionnement des modules. Enfin, leur synthèse peut être réalisée à une température relativement faible et sur des temps courts. Par contre, leur reprise en humidité est très élevée et leur stabilité thermique limitée empêchent leur utilisation à des températures de 150°C. Au contraire, les encapsulants silicone, sont fortement hydrophobes et présentent des stabilités chimique et thermique adaptées. De plus, ces gels montrent des températures de transition vitreuse basses qui sont inférieures aux températures de fonctionnement du module de puissance. Toutefois leur résistance aux vibrations et aux chocs est moindre comparée à la résine polyuréthane.

Il y a donc un besoin de développer de nouveaux polymères d'encapsulation avec des propriétés mieux adaptées afin de diversifier et amplifier l'utilisation des modules de puissance. Mes travaux de thèse se sont donc concentrés sur le développement de nouveaux matériaux polymères alliant les propriétés de ces deux résines en combinant, au sein d'un matériau homogène, des segments silicone et des segments polyuréthane. Ainsi, l'ensemble des caractéristiques requises pour une application module de puissance seraient combinées, tout en palliant leurs défauts. En collaboration avec Valeo, un cahier des charges pour ces nouveaux matériaux à développer a donc été établi et est présenté dans la partie suivante.

### 2.2.3. Cahier des charges et choix du nouvel encapsulant

La première partie du cahier des charges concerne les spécifications de synthèse de l'encapsulant:

- La synthèse du matériau doit être effectuée sans solvant, pour ne pas endommager les composants électroniques et éviter la formation de bulles au sein du matériau lors de son évaporation (Ces bulles peuvent provoquer des décharges partielles lors du fonctionnement du module de puissance.)
- Avant réaction, la viscosité du mélange des précurseurs de la résine doit être faible (< 1000 cP à température ambiante et à 45°C) afin d'en faciliter la coulée dans les modules et de permettre ainsi un remplissage aisé et sans bulle de ce dernier.
- Le temps de polymérisation doit être court (< 10 min à 100°C ou 1h à température ambiante).
- La synthèse du matériau ne doit pas dégager de produit secondaire. En effet, ces derniers peuvent être néfastes pour les composants électroniques et ils peuvent aussi être à l'origine de la formation de bulles qui affectent les propriétés diélectriques de l'encapsulant.

La seconde partie du cahier des charges porte sur les propriétés attendues du matériau. Ce dernier doit présenter :

- Une tenue en température jusqu'à 150°C au moins pour convenir à l'utilisation visée.
- Une dureté (shore A) inférieure à 50 et un module de conservation au plateau caoutchoutique inférieur à 1MPa pour ne pas exercer de contrainte sur les fils de bonding présents dans le module de puissance.
- Une reprise en humidité inférieure à 0,5 %<sub>m</sub>, afin d'être inerte vis-à-vis de l'environnement ambiant, tel que l'eau ou l'humidité, qui peut endommager les composants électroniques du module.

La suite de ce chapitre est donc consacrée à l'étude bibliographique de matériaux combinant silicone et polyuréthane. Leurs synthèses seront particulièrement décrites, et les propriétés de ces matériaux seront aussi présentées.

### 3. Synthèse et propriétés de matériaux Silicone/Polyuréthane

Des matériaux combinant silicone et polyuréthane (Si/PU) ont déjà été synthétisés afin de moduler les propriétés soit des silicones, soit des polyuréthanes. Dans la littérature, quatre catégories de matériaux ont été décrites : des copolymères linéaires, des architectures de réseaux interpénétrés et semi-interpénétrés de polymères, et des copolymères réticulés. Pour chacune de ces architectures, les conditions de synthèses et les propriétés des matériaux ont été analysées afin d'identifier la (ou les) voie(s) de synthèse la (ou les) plus intéressante(s) par rapport aux exigences de notre projet. A noter que pour définir les différentes architectures, nous nous sommes basés sur les définitions données par IUPAC<sup>38</sup>.

Tout d'abord, les copolymères sont définis comme "*A polymer derived from more than one species of monomer.*" Ces copolymères peuvent être linéaires ou réticulés, ces deux types de matériaux seront présentés respectivement dans les paragraphes § 3.1. et § 3.2.3..

#### 3.1. Copolymères linéaires

Les copolymères linéaires silicone-polyuréthane segmentés les plus intéressants ont été synthétisés par copolymérisation d'un  $\alpha,\omega$ -dihydroxy-polydiméthylsiloxane, de diisocyanates et de diols (à courte chaîne aliphatique qui jouent le rôle d'allongeur de chaîne). Dans la macromolécule, la partie silicone constitue des segments souples tandis que la partie aliphatique constitue des segments durs. La grande différence des paramètres de solubilité entre les segments alkyl et silicone entraîne une séparation de phase importante<sup>39</sup>, caractérisée par la détection de deux températures de transition vitreuse pour ces matériaux. La Figure 12 présente un cliché de microscopie électronique à balayage et une analyse du silicium par EDX d'un film d'un copolymère contenant 7,5%<sub>m</sub> de silicone et dans lequel une séparation de phase peut être observée.

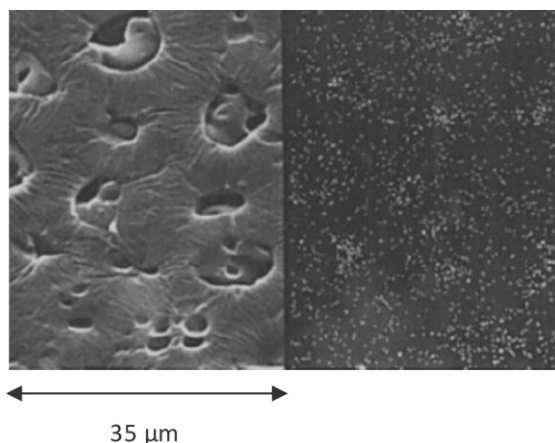


Figure 12 : Cliché de microscopie électronique à balayage (gauche) et répartition du silicium (droite) dans un film de copolymère silicone-polyuréthane contenant 7,5 %m de silicone<sup>39</sup>

La stabilité thermique de ces copolymères augmente avec l'augmentation de leur teneur en silicone. Ainsi, leur température de dégradation, mesurée à 10% de perte de masse sous air, passe de 252 à 316°C lorsque la proportion de silicone augmente de 2,5 à 10 %<sub>m</sub>.

Plus récemment, la dégradation thermique de poly(siloxane-co-uréthane) linéaires a été étudiée de façon plus détaillée<sup>40,41</sup> sur des copolymères segmentés synthétisés à partir du diisocyanate de 4,4'-diphénylméthylène (MDI), du 1,4-butanediol (1,4-BD) et de polydiméthylsiloxane hydroxytélchélique (PDMS OH M<sub>w</sub> = 1800 g/mol) (Figure 13).

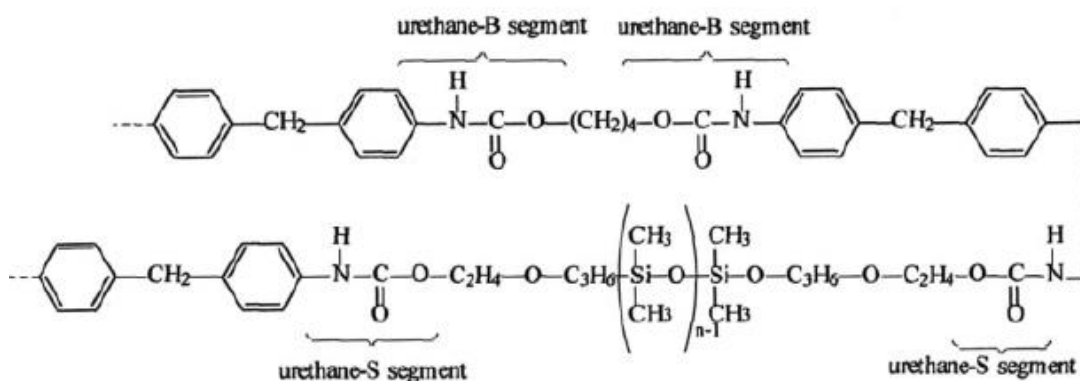


Figure 13 : Structure chimique du copolymère segmenté poly(siloxane-uréthane)<sup>41</sup>

La synthèse a été menée durant 1,5 à 2 heures à 55°C dans un mélange de solvant (N,N-diméthylformamide et tétrahydrofurane). Le dilaurate de dibutylétain (DBTDL) a été introduit comme catalyseur, soit à 0,02%<sub>m</sub><sup>40</sup>, soit à 0,1%<sub>m</sub><sup>41</sup> par rapport à la masse totale de monomère, afin d'étudier l'effet de la concentration en catalyseur. Le ratio molaire [NCO]/[OH] a été fixé à 1. Dans une série de matériaux synthétisés avec 0,02%<sub>m</sub> de DBTDL<sup>40</sup>, différents ratios de PDMS OH / 1,4-BD ont été introduits afin de faire varier les proportions de segments rigides uréthane (MDI + 1,4- BD) de 17,6 à 62,3%<sub>m</sub> (Tableau 2).



Tableau 2: Compositions molaires des copolymères poly(siloxane-co-uréthane) et leur proportion massique en segments rigides et souples<sup>40</sup>

Molar ratio, hard segment and soft segment content of PSiU copolymer

Code	MDI/PDMS/1,4-BD (molar ratio)	Hard segment content (wt%) <sup>a</sup>	Soft segment content (wt%) <sup>b</sup>
B1	3.5/2.5/1	17.6	82.4
B2	2/1/1	24.7	75.3
B3	3/1/2	34.1	65.9
B4	5/1/4	47.2	52.8
B5	6.5/1/5.5	54.1	45.9
B6	9/1/8	62.3	37.7

<sup>a</sup> Hard segment content (wt%) = ((MDI + 1,4-BD)/(MDI + 1,4-BD + PDMS)) × 100%.

<sup>b</sup> Soft segment content (wt%) = 100% – hard segment content.

La dégradation thermique de ces matériaux a été étudiée par analyse thermogravimétrique réalisée sous flux d'azote (Figure 14). Dans un premier temps, les comportements des deux copolymères de même composition molaire (MDI/PDMS/1,4-BD : 2/1/1) mais synthétisés avec une quantité de catalyseur différente (0,02 ou 0,1%<sub>m</sub>) sont comparés.

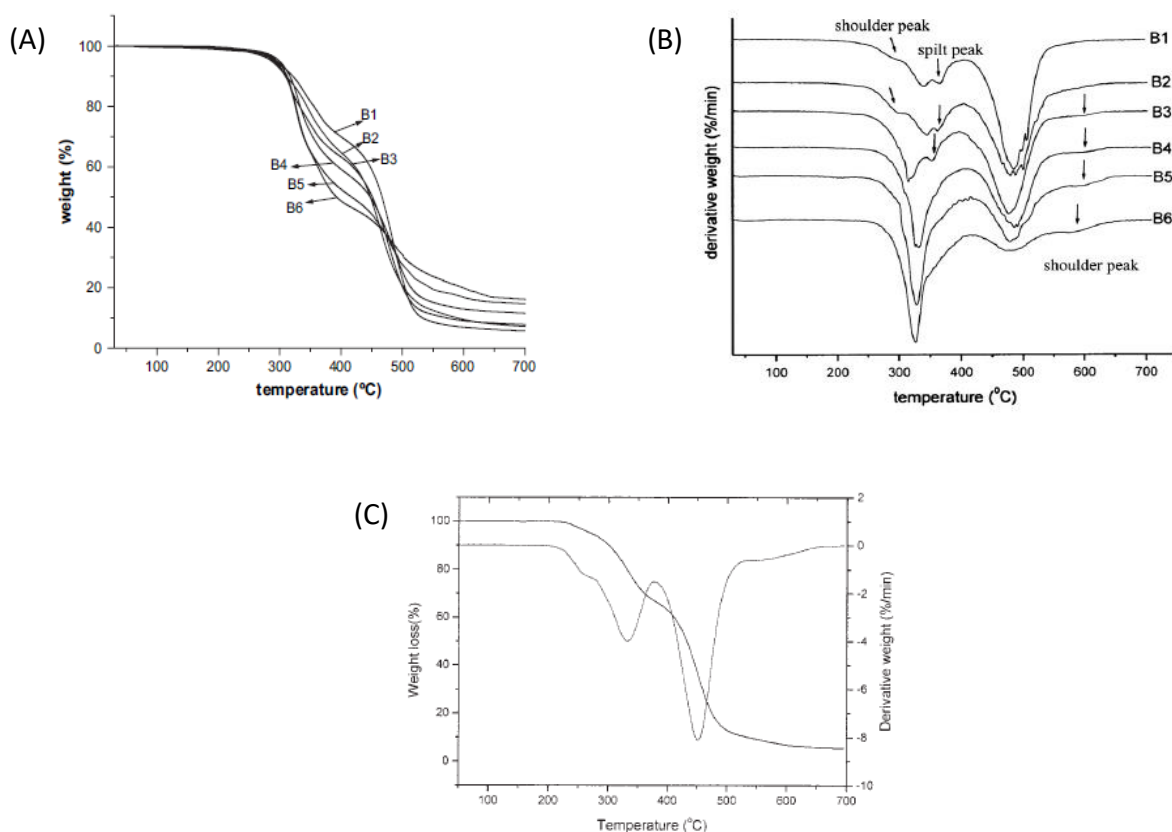


Figure 14 : Perte de masse et dérivée de la perte de masse en fonction de la température lors d'une rampe à 10°C/min sous azote d'un copolymère segmenté poly(siloxane-co-uréthane) synthétisé (A et B) à partir de mélanges MDI/PDMS/1,4-BD de compositions molaires différentes et avec 0,02 %<sub>m</sub> de DBTDL et (C) d'un mélange MDI/PDMS/1,4-BD de composition molaire 2/1/1 et 0,1%<sub>m</sub> de DBTDL<sup>40,41</sup>

La dégradation sous azote de ces matériaux se fait en deux principales étapes. Globalement, la première étape (étape 1) a lieu entre 200 et 400°C et elle correspond à la dépolymérisation des groupes uréthane. La seconde étape (étape 2) a lieu entre 400 et 650°C et correspond à la dégradation des segments PDMS. Chaque étape de dégradation est caractérisée par la température à laquelle elle débute ( $T_{1i}$  et  $T_{2i}$ ) et la température pour laquelle la perte de masse est la plus rapide ( $T_{1max}$  et  $T_{2max}$ ). Ces valeurs, regroupées dans le Tableau 3, sont différentes selon la quantité de catalyseur utilisée : elles sont plus faibles lorsque le matériau contient davantage de catalyseur.

**Tableau 3 : Températures caractéristiques de la dégradation thermique de copolymères segmentés poly(siloxane-co-uréthane) synthétisés avec un mélange MDI/PDMS/1,4-BD de composition molaire 2/1/1**

Références	% <sub>m</sub> DBTDL (/ à $m_{tot}$ de monomère)	$T_{1i}$	$T_{1max}$	$T_{2i}$	$T_{2max}$
Chuang <i>et al.</i> <sup>40</sup>	0,02	252°C	346°C	406°C	480°C
Yeh <i>et al.</i> <sup>41</sup>	0,1	210°C	330°C	380°C	450°C

Cette tendance est aussi observée sur les courbes représentant la dérivée de la perte de masse de ces deux échantillons (Figure 14B - échantillons B2- et Figure 14C). Ces courbes présentent un épaulement au début de la première étape de dégradation dont la température diminue quand la quantité de catalyseur augmente : à 258°C avec 0,1 %<sub>m</sub> de DBTDL et 300°C avec 0,02%<sub>m</sub>. Cet épaulement serait caractéristique de la dégradation des segments uréthane B obtenus à partir de la réaction entre le MDI et le 1,4-BD (Figure 13). La dégradation des segments uréthane S, majoritaires, obtenus à partir du MDI et du PDMS (Figure 13) correspondraient au pic à  $T_{max1}$ . Ce pic se dédoublant, quand il y a peu de DBTDL, la dégradation des segments uréthane S est donc complexe ou/et accompagnée du dégagement de CO<sub>2</sub>. Les pertes de masse à chaque étape correspondraient alors à la proportion de chaque type d'uréthane.

L'analyse des courbes de dérivée de la perte de masse en fonction de la température pour la deuxième étape montre la présence d'un épaulement vers 550-600°C pour le copolymère synthétisé avec 0,1%<sub>m</sub> de DBTDL (Figure 14C), ce qui insinuerait que la dégradation de la partie silicone se fait en deux étapes, une première entre 380 et 525°C et une seconde étape entre 525 et 650°C. Cette deuxième étape n'a pas été observée pour le matériau synthétisé avec 0,02%<sub>m</sub> de catalyseur (Figure 14 B -échantillon B2). Ainsi, les différences observées lors de l'analyse thermogravimétrique des deux matériaux doivent être liées à la quantité de catalyseur utilisée, puisque c'est la seule différence entre ces deux matériaux.

Chuang *et al.*<sup>40</sup> ont aussi étudié l'influence de la proportion en segments rigides sur la dégradation des matériaux (Figure 14A et B). Quelle que soit la proportion de segments rigides au sein du matériau, les températures  $T_{1i}$  et  $T_{2i}$  sont les mêmes. Cependant, plus la proportion de segments rigides augmente (de B1

à B6) et moins le dédoublement du pic caractéristique de la première étape de dégradation est visible sur la courbe de la dérivée de la perte de masse, tout comme l'épaulement vers 300°C. En effet, quand la proportion de segments rigides augmente, la quantité de fonctions uréthane au sein du matériau augmente. Le dégagement de CO<sub>2</sub> lors de la dégradation de ces groupements devient alors plus important, ce qui ne permet plus de discerner les deux pics présents. De plus, l'épaulement disparaît pour les matériaux avec de forte proportion de segments uréthane car la grande quantité de segments uréthane entraîne une diminution de T<sub>1max</sub> dans la gamme de température de l'épaulement.

En conclusion, il semble préférable d'utiliser le moins de catalyseur (DBTDL) possible et d'avoir une proportion importante de segments silicone afin d'obtenir des copolymères plus stables thermiquement.

Nous venons d'étudier les copolymères (polysiloxane-co-polyuréthane) linéaires et dans la suite nous nous sommes intéressés à des matériaux totalement ou partiellement réticulés. En effet, la réticulation permet de s'affranchir du fluage des polymères. La réticulation peut aussi améliorer les propriétés thermiques en ralentissant les réactions de dégradation dues à la diminution de mobilité des chaînes polymères.

### 3.2. Matériaux Si/PU (partiellement) réticulés

#### 3.2.1. Réseaux interpénétrés de Polymères (RIP)

Les architectures de type réseaux interpénétrés de polymères (RIP ou Interpenetrating polymer network (IPN)) sont définies comme " *Polymer comprising two or more networks that are at least partially interlaced on a molecular scale but not covalently bonded to each other and cannot be separated unless chemical bonds are broken*"<sup>42</sup>. Ces architectures peuvent permettre un mélange à l'échelle nanométrique de différents polymères et de combiner de façon optimale les propriétés de chacun des réseaux associés. Ainsi, des RIP combinant un réseau de silicone et un réseau de polyuréthane ont déjà été synthétisés.

Dès 1984, Ebdon *et al.*<sup>43</sup> ont associé un réseau silicone et un réseau polyuréthane selon une architecture RIP. Le réseau silicone a été formé par polycondensation d'un α,ω-dihydroxy-polydiméthylsiloxane (PDMS OH - Mn= 36 000g/mol) et de tétraéthoxysilane (TEOS) (Figure 15). Cette polymérisation conduit à un dégagement d'éthanol au cours de cette réaction.

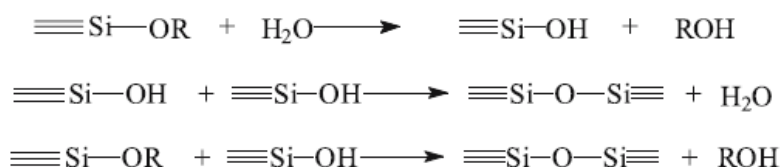


Figure 15 : Réactions de condensation des SiOR<sup>50</sup>

Le réseau polyuréthane a été obtenu par réaction du triméthylolpropane (TMP) avec l'Adripene L100 (prépolymère polyuréthane portant des fonctions isocyanate téléchéliques, obtenu à partir de la réaction entre le poly(tétraméthylène éther glycol) ( $M_n=1990\text{g/mol}$ ) et le diisocyanate de toluène (TDI)). La formation de la liaison uréthane est catalysée par 0,5%<sub>m</sub> de DBTDL. Le mélange de tous les précurseurs est réalisé dans le tétrahydrofurane (THF), puis dégazé et coulé dans un moule en aluminium et conservé à température ambiante durant 24 à 48h dans un dessiccateur.

Toutefois, la différence entre les paramètres de solubilité des précurseurs ( $\delta p = 19,4 \cdot 10^3$  vs  $14,7 \cdot 10^3 (\text{J} \cdot \text{m}^{-3})^{1/2}$ , respectivement pour le polyuréthane et le silicone) n'a pas permis d'obtenir des matériaux homogènes et une séparation de phases macroscopiques a été constatée puisque tous les matériaux sont blancs et opaques. Les dimensions de ces phases ont été déterminées par microscopie en fonction de la composition des matériaux (Figure 16A). Les plus petits domaines d'environ 10  $\mu\text{m}$  sont obtenus pour les compositions les plus extrêmes (10 et 90%<sub>m</sub> de réseau polyuréthane). Il est à noter qu'à ces compositions, une des phases est dispersée dans l'autre qui constitue la matrice.

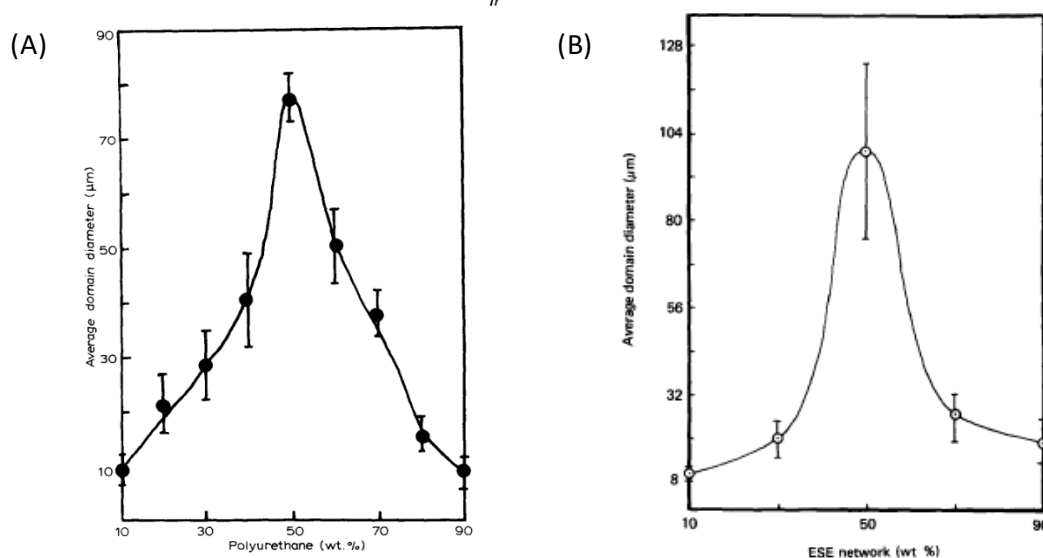


Figure 16 : Taille moyenne des domaines en fonction de la composition du RIP (A) Silicone/Polyuréthane<sup>43</sup> et (B) Silicone / Polyuréthane-silicone<sup>44</sup>

Afin d'améliorer l'interpénétration des deux réseaux dans le RIP, Ebdon *et al.*<sup>44</sup> ont synthétisé des RIP associant deux réseaux comportant des segments identiques. Pour cela, un premier réseau polyuréthane contenant des segments silicone est obtenu à partir d'un copolymère tribloc  $\alpha,\omega$ -dihydroxypoly(oxyéthylène)-poly(diméthylsiloxane)-poly(oxyéthylène) ( $M_n = 2300\text{g/mol}$ ) et de TDI. Le second réseau silicone est obtenu à partir d'un PDMS OH de  $M_n = 15\,000\text{g/mol}$  et du TEOS. Cette synthèse de RIP *in situ* est réalisée à température ambiante dans le THF et toujours en présence de 2%<sub>m</sub> de DBTDL. La formation du réseau polyuréthane est possible grâce à la création d'allophanates issus de la réaction entre une fonction uréthane et une fonction isocyanate (Figure 17). Cette réaction est possible à haute

température ( $\geq 170^\circ\text{C}$ )<sup>45</sup> ou lorsque la réactivité des groupements hydroxyle vis-à-vis des isocyanates est faible<sup>46</sup>, ce qui est le cas des groupements hydroxyle liés aux polyoxyde d'éthylène<sup>47</sup>

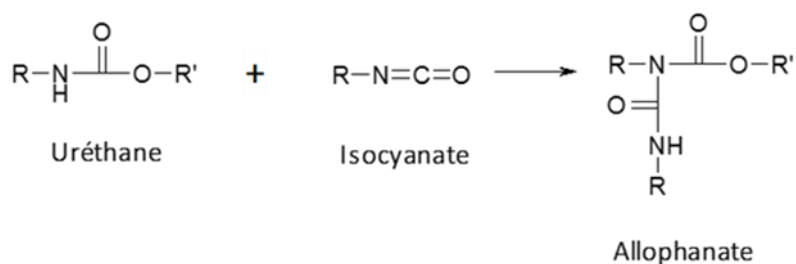


Figure 17 : Schéma de la formation des fonctions allophanate

Ce matériau a été synthétisé avec le même programme thermique que dans l'exemple précédent. Cependant, le résultat escompté n'a pas été obtenu. En effet, l'ajout d'un segment polysiloxane dans le réseau polyuréthane n'a pas permis de faire disparaître la séparation de phase puisque deux Tg bien distinctes ont été détectées, l'une à  $-96^\circ\text{C}$ , caractéristique des chaînes silicone, et l'autre à  $-17^\circ\text{C}$ , caractéristique des segments polyéther-uréthane. Les domaines ont une taille moyenne de 10-20  $\mu\text{m}$  pour les proportions inférieures à 30%<sub>m</sub> ou supérieures à 80%<sub>m</sub> de réseau polyuréthane/silicone alors que la taille moyenne est de 100 $\mu\text{m}$  pour le RIP contenant environ 50%<sub>m</sub> de réseau polyuréthane/silicone (Figure 16B). Ces valeurs sont donc semblables à celles obtenues lorsque le segment siloxane n'est pas introduit dans le réseau polyuréthane. Ces résultats sont expliqués par la faible diminution du paramètre de solubilité du prépolymère polyuréthane/silicone ( $\delta=18,9.10^3 \text{ (J.m}^{-3})^{1/2}$  au lieu de  $19,4.10^3 \text{ (J.m}^{-3})^{1/2}$  pour un polyuréthane sans segment silicone), ainsi le mélange des réseaux reste thermodynamiquement défavorisé.

Tout en conservant le protocole de synthèse de Ebdon *et al.* décrit précédemment<sup>43</sup>, un autre type de matériau Si/PU a été synthétisé en remplaçant le PDMS OH par le  $\alpha,\omega$ -dihydroxypoly(phénylméthylsiloxane) ( $M_n = 616\text{g/mol}$ ) (PPMS OH)<sup>48</sup>. Dans ce cas, la séparation de phase entre le PU et le polysiloxane est considérablement réduite, et des matériaux plus homogènes, contenant 50 et 90%<sub>m</sub> de polyuréthane, et présentant une seule température de transition vitreuse, comprise entre 10 et  $30^\circ\text{C}$ , ont été obtenus. Ces résultats sont liés à la meilleure miscibilité des précurseurs puisque le PPMS a un paramètre de solubilité ( $\delta = 18,5.10^3 \text{ (J.m}^{-3})^{1/2}$  beaucoup plus proche de celui du PU que le PDMS.

Dans le but de stabiliser l'interface entre les deux réseaux et donc de limiter la séparation de phase, Vlad *et al.*<sup>49</sup> ont synthétisé des RIP combinant des réseaux silicone et polyuréthane dans lesquels un polydiméthylsiloxane greffé avec un poly(oxyalkylène) (PDMS-g-PEO/PPO) est ajouté comme compatibilisant. Le réseau silicone est synthétisé à partir de  $\alpha,\omega$ -dihydroxypolydiméthylsiloxane ( $M_n=50\,000\text{g/mol}$ ) réticulé avec le méthyltriacétoxy silane (MTAS) et le réseau polyuréthane est obtenu à partir de TDI, d'huile de ricin et de glycérol (réticulant). Différents RIP ont été synthétisés dans le THF, en

faisant varier la proportion de réseau PDMS de 10 à 80%<sub>m</sub>. Malgré l'ajout du copolymère PDMS-g-PEO/PPO, une séparation de phase importante est observée lorsque la proportion de réseau PDMS est comprise entre 40 et 60%<sub>m</sub> et elle se réduit pour les compositions extrêmes (10 et 80%<sub>m</sub> de réseau PDMS). Ces matériaux possèdent deux T<sub>g</sub>, une première vers 60°C que les auteurs attribuent aux domaines riches en PU et une seconde vers 200°C qu'ils attribuent aux domaines silicone. Cette dernière température et/ou son attribution est très surprenante car les silicones montrent habituellement une T<sub>g</sub> inférieure à la température ambiante. Par ailleurs, l'analyse thermogravimétrique réalisée sous azote montre que la décomposition thermique de tous les matériaux débute à partir de 200°C et que plus la proportion de silicone est importante, plus la stabilité thermique est importante. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus sur des copolymères linéaires précédemment décrits. La réticulation des partenaires indépendamment n'améliore donc pas significativement la température de décomposition.

Il est à noter que, dans tous ces travaux, les synthèses ont été effectuées en présence de solvant, ce qui facilite grandement le mélange des précurseurs mais ce qui n'est pas adapté à l'encapsulation de modules de puissance. De plus, dans les différents RIP qui viennent d'être décrits, le réseau silicone est synthétisé par voie sol-gel, alors que le réseau PU l'est par polyaddition alcool-isocyanate. Sans l'affirmer clairement, les auteurs supposent qu'il n'y a donc pas de réactions entre les fonctions hydroxyle du PDMS OH et les fonctions isocyanate qui conduiraient au greffage des deux réseaux, même si, d'après Ebdon *et al.*<sup>43</sup>, la vitesse de réaction lors de la condensation des silicones est beaucoup plus lente que celle de la formation des fonctions uréthane à partir d'un alcool et d'un isocyanate. Toutefois, dans certains cas, ce greffage a été réalisé tout à fait sciemment.

En effet, toujours dans le but d'obtenir des matériaux plus homogènes, des réseaux interpénétrés de polymères greffés combinant un réseau Polyuréthane méthacrylate (PUMA) et un réseau Silicone (Si) ont été synthétisés par Vuillequez *et al.*<sup>50</sup>. Le réseau PUMA est obtenu par polymérisation radicalaire amorcée par rayonnement UV (irradiation durant une minute) d'un pluri-méthacrylate (UMA - Figure 18A) en présence des précurseurs du réseau silicone (Figure 18B). Ce réseau silicone est lui synthétisé par polycondensation entre l' $\alpha,\omega$ -dihydroxypolydiméthylsiloxane et le  $\gamma$ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane (agent de réticulation) durant 24h à 150°C (Figure 15). La présence d'un groupement méthacrylate sur l'agent de réticulation du réseau silicone permet d'établir des liaisons covalentes entre les deux réseaux et donc de les greffer.

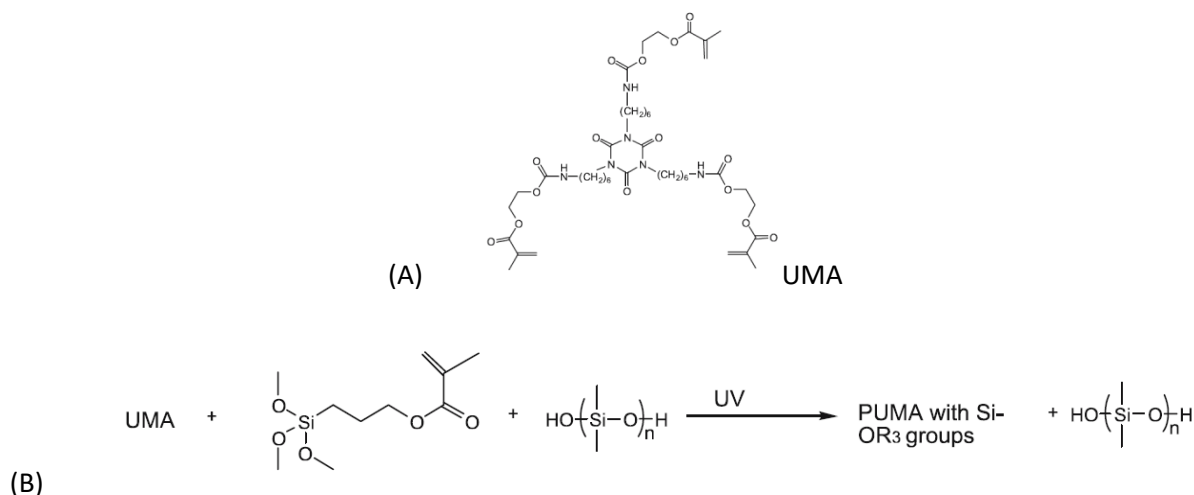


Figure 18 : Synthèse d'un RIP PUMA – Si greffé<sup>50</sup>

Il faut noter que ces matériaux (PUMA/Si<sup>UV+T</sup>) ne contiennent pas plus de 6%<sub>m</sub> de silicone et sont synthétisés en masse. Cependant, la réaction de formation du réseau silicone est accompagnée d'un dégagement d'alcool et est longue (24h à 150°C) par rapport à l'application visée. Ces conditions ne satisfont donc pas pleinement le cahier des charges donné précédemment. Toutefois, cette étude montre que l'incorporation de silicone réduit la dureté Vickers du matériau PUMA puisqu'elle chute de 74 à 38 pour un RIP PUMA-Si contenant 3,6%<sub>m</sub> de silicone. Ainsi, la dureté du polyuréthane peut être modulée en fonction de la teneur en polydiméthylsiloxane, ce qui est intéressant pour satisfaire le critère de dureté imposé par le cahier des charges. De plus, même si la dégradation thermique des matériaux PUMA/Si<sup>UV+T</sup> commence à la même température que celle des réseaux PUMA, la cinétique de dégradation des RIP PUMA/Si<sup>UV+T</sup> est ralentie (Figure 19), comportement également important pour répondre au cahier des charges. De plus, l'incorporation des chaînes silicone au réseau PUMA, sans former de réseau silicone (sans l'étape de condensation, PUMA/Si<sup>UV</sup>) conduit aux mêmes résultats pour la dureté et la stabilité thermique (Figure 19).

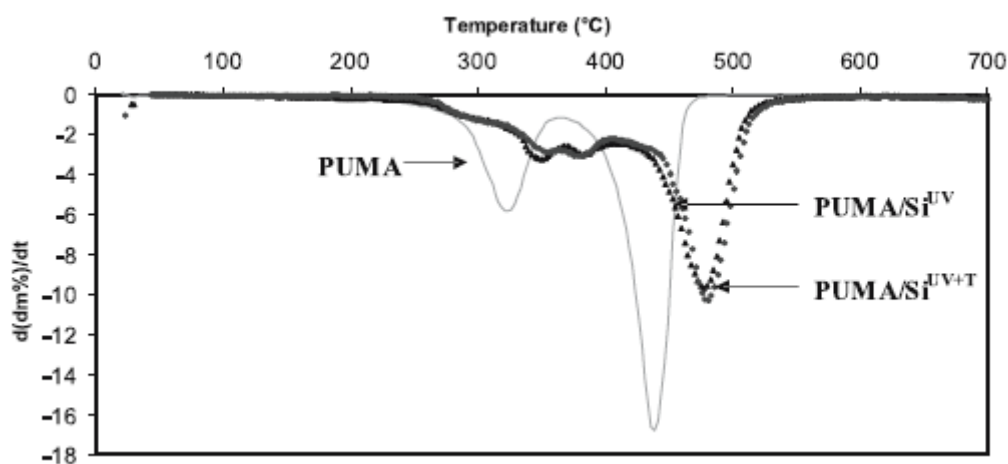


Figure 19 : Dérivée de la perte de masse en fonction de la température lors d'une rampe à 5°C/min sous azote du réseau PUMA, du réseau PUMA contenant des chaînes silicone PUMA/Si<sup>UV</sup>, et du RIP PUMA/Si<sup>UV+T</sup><sup>50</sup>

Dans ces conditions, la réticulation des chaînes silicone n'augmente pas la dureté du matériau, mais elle ne ralentit pas les réactions de dégradation, comme nous pouvions l'attendre. Il est donc aussi possible d'utiliser des architectures semi-RIP PDMS-uréthane pour combiner et moduler les propriétés mécaniques et la stabilité thermique de matériaux silicone et uréthane, dont un autre exemple est donné dans la partie suivante.

### 3.2.2. Architecture de Semi-RIP

Les réseaux semi-interpénétrés de polymères (Semi-RIP ou Semi-interpenetrating polymer network (SIPN), en anglais) sont définis comme *"Polymer comprising one or more polymer networks and one or more linear or branched polymers characterized by the penetration on a molecular scale of at least one of the networks by at least some of the linear or branched macromolecules."*<sup>51</sup>

Byczynski *et al.*<sup>20</sup> ont préparé des semi-RIP dans lesquels 25, 50 ou 75%<sub>m</sub> de polyuréthane linéaire (Figure 20A) sont enchevêtrés dans un réseau polysiloxane. Le polyuréthane est préalablement synthétisé à 70°C par la réaction entre le poly(oxytétraméthylène)diol (PTMO) (Mn=2000g/mol), le 1,4 BD et le diisocyanate d'isophorone (IPDI) catalysée par le DBTDL (0,2%<sub>m</sub> par rapport à la masse de PTMO). Il est ensuite mélangé avec du 1,3-bis(glycidyloxypropyl)-1,1,3,3-tétraméthylsiloxane (GPSil) (Figure 20B) dans du MEK (méthyl éthyl cétone), puis la diéthylènetriamine (DETA) (Figure 20C), agent de réticulation du réseau silicone, est ajoutée. Après homogénéisation, un programme thermique de 6h à 110°C est appliqué.

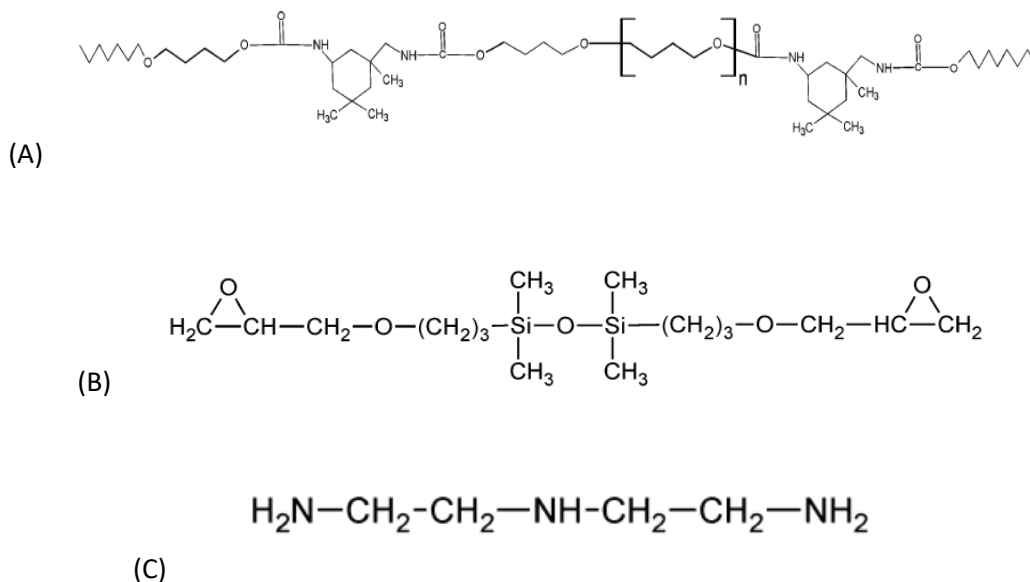


Figure 20 : Structure chimique (A) du polyuréthane linéaire, (B) du 1,3-Bis(glycidyloxypropyl)-1,1,3,3-tétraméthylsiloxane (GPSil) et (C) de la diéthylènetriamine (DETA)<sup>20</sup>

La stabilité thermique de ces semi-RIP a été étudiée par TGA, sous air, à une vitesse de chauffe de 5°C/min (Tableau 4).



Tableau 4 : Température de dégradation du polyuréthane, du réseau silicone et des semi RIP<sup>20</sup>

Sample	T <sub>5%</sub> [°C]	T <sub>15%</sub> [°C]
Heating rate at 5 °C min <sup>-1</sup>		
PUR	265	288
PGS25	270	302
PGS50	282	312
PGS75	286	320
GS	221	325

Les semi-RIP (PGS) ont une température de dégradation à 5% de perte de masse supérieure à celle du polyuréthane (265°C). Plus la proportion de silicone au sein du matériau augmente, plus la stabilité thermique est améliorée (Td<sub>5%</sub> de 270 à 286°C) alors que, de façon surprenante, le réseau silicone seul a une Td<sub>5%</sub> moins élevée (221°C) que le polyuréthane (265°C).

Encore une fois, les propriétés thermiques du polyuréthane ont donc été améliorées par l'ajout de silicone dans le matériau. Mais, de nouveau, il est important de noter que les synthèses sont effectuées en présence de solvant, ce qui facilite grandement la miscibilité des précurseurs.

Une dernière façon de combiner silicone et polyuréthane, tout en limitant la séparation de phase, est de réticuler des copolymères silicone-polyuréthane, ce qui est décrit dans le paragraphe suivant.

### 3.2.3. Copolymères réticulés

Ebdon *et al.*<sup>44</sup> ont synthétisé deux matériaux de ce type. Pour cela, un prépolymère PDMS/uréthane comportant des fonctions isocyanate téléchéliques a été préalablement synthétisé (Figure 21) en faisant réagir l' $\alpha,\omega$ -hydroxypoly(diméthylsiloxane) (PDMS OH, Mn = 1000 g/mol) avec le diisocyanate de toluène dans un ratio molaire [NCO]/[OH] de 2 à reflux dans le THF pendant 25h.

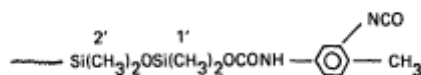


Figure 21 : Structure chimique du prépolymère PDMS/uréthane comportant des fonctions isocyanate téléchéliques

Dans un premier cas, ce prépolymère a été réticulé avec du triméthylolpropane (TMP) (préalablement dilué dans le tétrahydrofurane), en présence de 0,5%<sub>m</sub> de DBTDL comme catalyseur, à température ambiante pendant 24 à 48h. Dans le second cas, le prépolymère a été réticulé avec un autre polyuréthane lui aussi portant des fonctions isocyanate téléchéliques (Adripen L100, Mn = 1990g/mol) dans un ratio 1.

L'analyse mécanique dynamique de ces deux réseaux a été effectuée. Elle montre que le premier réseau PDMS/uréthane présente une seule Tg à -70°C. Cette température de transition vitreuse est 25°C plus élevée que celle du réseau simple PDMS, du fait de l'ajout des fonctions uréthane et des groupements aromatiques dans sa structure. Par contre, le second réseau PDMS-uréthane/PU, présente deux Tg, l'une à -32°C, caractéristique des domaines PU et l'autre à -80°C, caractéristique du réseau PDMS/uréthane. La présence de deux Tg indique une séparation de phase liée très certainement à la mauvaise miscibilité entre les deux prépolymères. Ceci confirme l'aspect visuel blanc et opaque du matériau alors que les deux réseaux simples PU et PDMS/uréthane sont transparents.

De plus, lorsque ces deux copolymères réticulés sont exposés à l'humidité atmosphérique pendant plus de 12h, leur surface devient humide et jaunit pour devenir ensuite marron. Après 24 à 36h, les matériaux sont complètement désintégrés alors qu'aucune dégradation n'est observée s'ils sont conservés dans un dessiccateur. Selon Ebdon *et al.*, cette dégradation est due à l'instabilité de la liaison Si-uréthane en présence d'eau (hydrolyse) comme cela a déjà été rapporté par d'autres auteurs<sup>52,26</sup>. Ainsi, il semble important qu'un espaceur hydrogénocarboné soit présent entre l'atome de silicium et la fonction uréthane afin d'améliorer sa stabilité.

Dzunuzovic *et al.*<sup>53</sup> ont aussi synthétisé en solution des copolymères PDMS-PU réticulés. Préalablement, un prépolymère silicone/uréthane portant des fonctions isocyanate téléchéliques est synthétisé par addition du MDI sur l' $\alpha,\omega$ -dihydroxy-(oxyde d'éthylène-poly(diméthylsiloxane)-oxyde d'éthylène) (EO-PDMS-EO) (Mn = 1200g/mol) préalablement dilué dans un mélange N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP)/THF, catalysée par le Sn(Oct)<sub>2</sub>. Le prépolymère est obtenu après 30 min à 40°C. Ensuite, un polyester hyperbranché, le BH20, utilisé comme agent de réticulation, est dissous dans la NMP puis ajouté au mélange réactionnel, à qui un programme thermique de 45h à 80°C, puis 1h à 110°C et enfin 10h à 50°C est appliqué dans une étuve sous vide. Des matériaux PDMS/PU contenant un espaceur éthyle entre l'atome de silicium et les fonctions uréthane, avec 15, 20, 30, 40, 50 et 60%<sub>m</sub> de segments EO-PDMS-EO (segments flexibles) ont ainsi été obtenus (Figure 22).

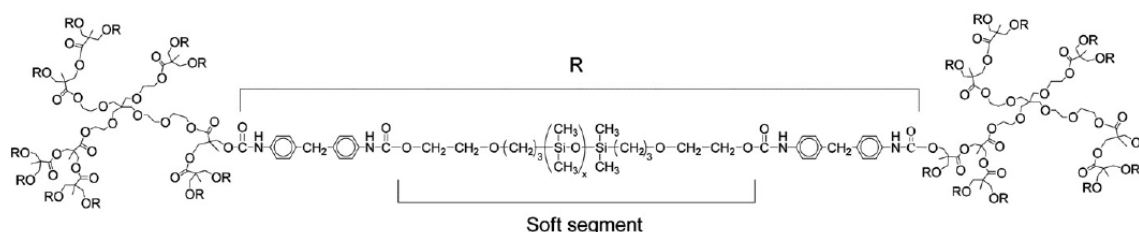
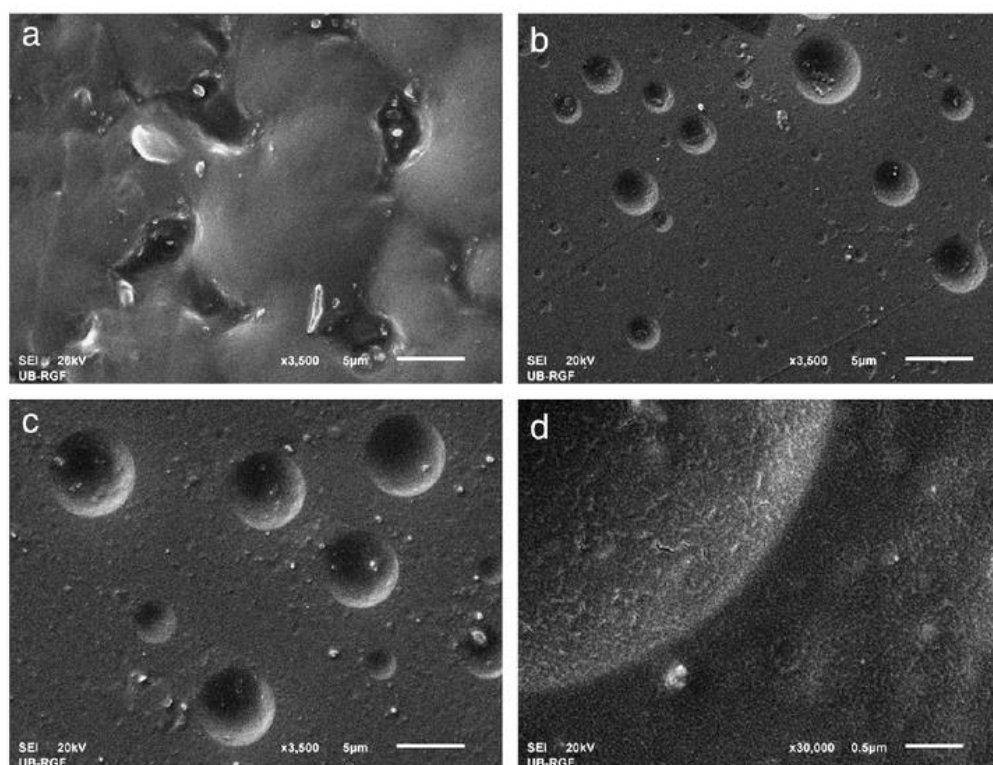


Figure 22 : Structure chimique du copolymère réticulé PDMS/PU synthétisé<sup>53</sup>

Lorsque la proportion de silicone dans les matériaux diminue de 50 à 12%<sub>m</sub>, leur absorption d'eau, après une immersion de 48 h dans de l'eau distillée à température ambiante, augmente de 1,3 à 5,7%<sub>m</sub>, et l'angle de

contact avec une goutte d'eau ultra pure à leur surface diminue de 99 à 81°C. Certains de ces matériaux ne sont donc pas hydrophobes (angle de contact inférieur à 90°) et ils montrent tous une reprise en eau supérieure à 1%<sub>m</sub>, ce qui est trop élevé pour l'application visée.

L'analyse mécanique dynamique de ces matériaux a montré qu'ils présentent tous deux T<sub>g</sub>, une première comprise entre -102°C et -128°C caractéristique des segments flexibles (EO-PDMS-EO) et une seconde entre 27 et 90°C caractéristique des segments rigides. Ceci indique la présence de deux phases dans le matériau qui ont été confirmées par des images de microscopie électronique à balayage (Figure 23).



**Figure 23 : Images par microscopie électronique à balayage des matériaux contenant 60%<sub>m</sub> (a), 40%<sub>m</sub> (b) et 30%<sub>m</sub> (c et d) de segment EO-PDMS-EO<sup>53</sup>**

Le matériau contenant 60%<sub>m</sub> de segment EO-PDMS-EO (Si60PU) est constitué de micro-domaines de polyuréthane, de formes irrégulières, entourés par une matrice EO-PDMS-EO. Alors que les matériaux Si40PU et Si30PU (Figure 23 b, c et d) sont eux constitués de domaines sphériques EO-PDMS-EO dans une matrice polyuréthane. Plus la proportion en segment EO-PDMS-EO est faible et plus la distribution de la taille des sphères formées est étroite.

Ces matériaux sont assez proches de celui synthétisé par Ebdon *et al.*<sup>44</sup>, présenté précédemment. En effet, ils sont tous les deux obtenus à partir de la réticulation d'un précurseur silicone/uréthane portant des fonctions isocyanate télchéliques avec un pluri-alcool. Cependant, le matériau synthétisé par Ebdon *et al.* ne montrait qu'une seule T<sub>g</sub>. La différence entre ces deux études est la nature du réticulant (le TMP pour

Ebdon *et al.* et un polyester hyperbranché pour Dzunuzovic *et al.*) qui influence la séparation de phase des matériaux. Il semble donc préférable d'utiliser un réticulant avec un faible poids moléculaire pour obtenir un matériau plus homogène.

Enfin, l'analyse thermogravimétrique des matériaux réalisée sous flux d'azote à une vitesse de balayage de 10°C/min a permis de mettre en évidence que leur dégradation se faisait en 4 étapes (Figure 24A et B et Tableau 5).

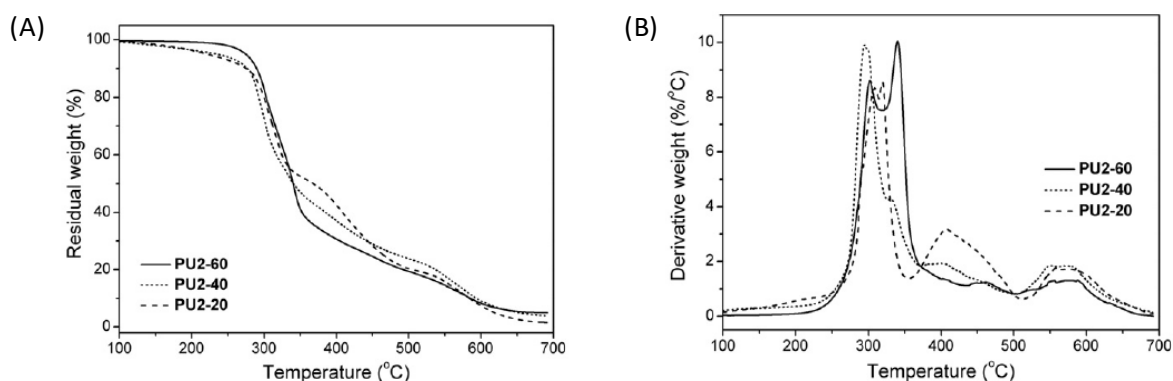


Figure 24 : Perte de masse (A) et dérivée de la perte de masse (B) des copolymères PDMS/PU réticulés en fonction de la température lors d'une rampe à 10°C/min sous azote <sup>53</sup>

La première étape de dégradation, qui commence entre 270 et 280°C (selon la proportion de segments EO-PDMS-EO), correspondrait à la dégradation des liaisons uréthane, qui sont thermiquement les plus faibles. Durant les deuxième et troisième étapes de dégradation, ce serait respectivement les groupements ester et PDMS qui se décomposeraient, et entre 500 et 600°C, la dégradation des composés aromatiques. Les auteurs ont aussi remarqué que plus la proportion de segments flexibles est élevée, plus le matériau est stable thermiquement jusqu'à des températures correspondant à 50% de perte de masse (Figure 24A).

Tableau 5 : Valeurs des températures de transition vitreuse des segments rigides déterminée par DSC ( $T_{gH}$ ), de la température de début de dégradation ( $T_{on}$ ), de la température de dégradation à 70% de perte de masse ( $T_{70}$ ), de la masse résiduelle à 650°C et des températures de pic de la dérivée de la perte de masse ( $T_{max}$ ) des matériaux synthétisés

Sample	( $T_{gH}$ ) <sub>DSC</sub> (°C)	$T_{on}$ (°C)	$T_{70}$ (°C)	Residual weight (%)	$T_{max1}$ (°C)	$T_{max2}$ (°C)	$T_{max3}$ (°C)	$T_{max4}$ (°C)
PU2-60	36	280	405	5.4	300	342	450	560
PU2-50	45	276	420	4.5	292	324	423	554
PU2-40	50	272	443	5.1	299	336	406	560
PU2-30	65	276	453	5.0	302	333	406	563
PU2-20	44	271	444	2.7	309	320	407	571
PU2-15	40	270	439	3.6	317	328	405	565

Par ailleurs, Madhavan *et al.*<sup>54</sup> ont synthétisé des copolymères polysiloxane-polyuréthane réticulés à partir d'un poly(hydrogénométhyl-co-méthylhydroxyéthylpropyléther)siloxane (PPS) ( $M_n = 4450\text{g/mol}$ ) préalablement synthétisé par hydrosilylation entre le 2-allyloxyéthanol et un poly(hydrogénométhyl)siloxane

(Figure 25). Ce copolymère réagit ensuite avec l' $\alpha,\omega$ -dihydroxypoly(diméthylsiloxane) ( $M_n = 10000\text{g/mol}$ ) et différents diisocyanates (diisocyanate d'hexaméthylène (HMDI), TDI et MDI) (Figure 26), en solution dans un mélange chloroforme/ toluène, durant 3h à 60°C, suivies de 24h à 80°C. La réaction est catalysée par du DBTDL.

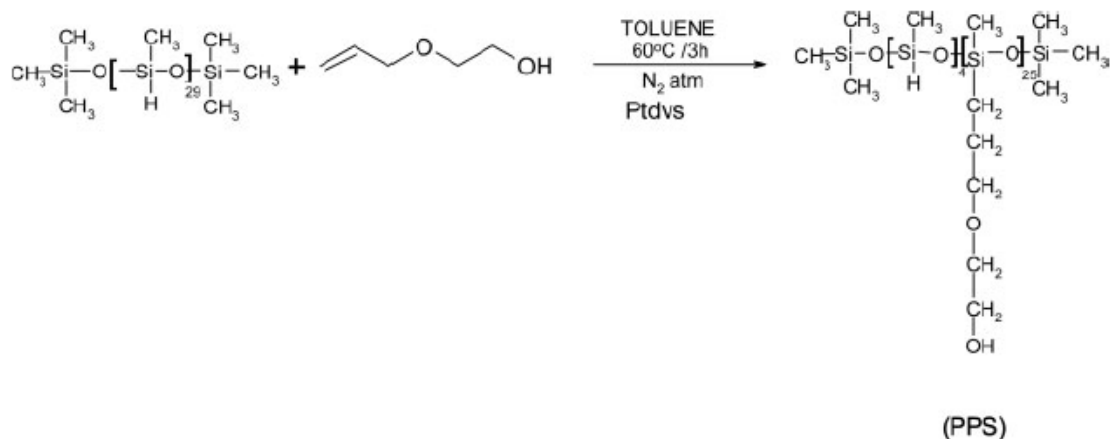


Figure 25 : Synthèse du précurseur PPS<sup>54</sup>

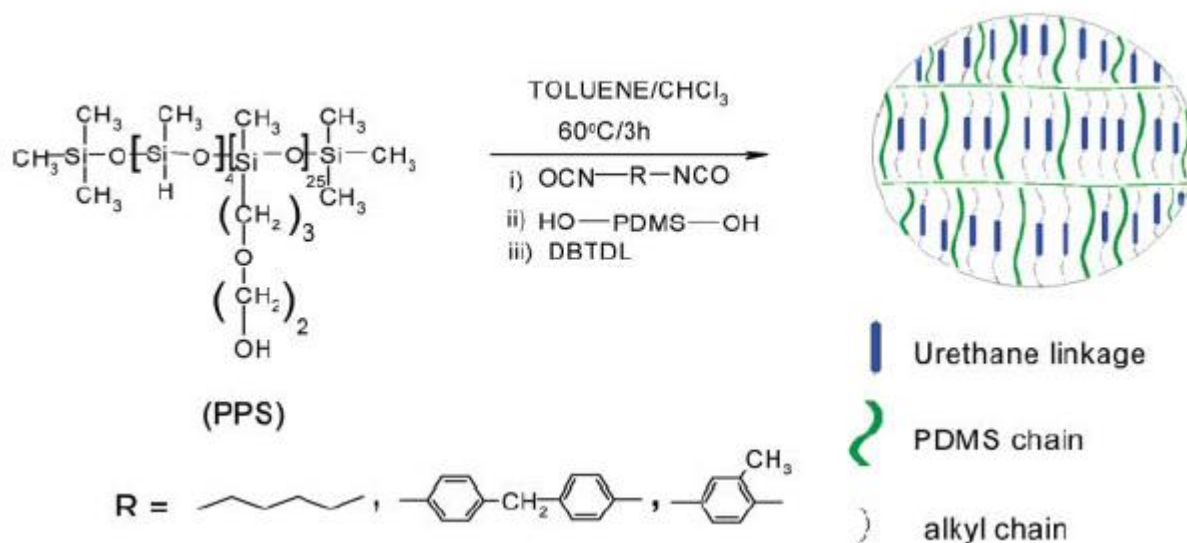


Figure 26 : Synthèse du copolymère réticulé polysiloxane - polyuréthane<sup>54</sup>

Des matériaux comportant un espaceur propyléthyléther entre l'atome de silicium et la fonction uréthane et contenant entre 70 et 86%<sub>m</sub> de motif DMS ont ainsi été obtenus. Ils sont caractérisés par deux températures de transition vitreuse, la première entre -73 et -50°C, caractéristique des segments siloxane, et une seconde entre 160 et 180°C, attribuée aux segments polyuréthane. Leur module de conservation au plateau caoutchoutique est compris entre 3 et 6,5 MPa, ce qui est relativement faible et constitue un avantage pour l'application visée par cette thèse. Par contre, leur température de dégradation à 5% de perte de masse (mesurée sous azote à une vitesse de balayage de 5°C/min), comprise entre 170 et 210°C, semble trop basse

et le programme thermique, supérieur à 24 h, est beaucoup trop long. De plus, comme pour tous les copolymères réticulés décrits jusqu'ici, la synthèse nécessite l'utilisation de solvant, ce qui ne sera pas envisageable pour l'encapsulant que nous devons développer. Toutefois, récemment, Byczynski *et al.*<sup>55</sup> ont élaboré un matériau combinant silicone et polyuréthane, sans avoir recours à un solvant. La méthode de synthèse est assez proche de celle explicitée précédemment. Un copolymère poly(diméthyl-co-méthylhydroxypolyoxyéthylènepropyl) siloxane (PSPEG) ( $M_n = 14500$  g/mol) est préalablement synthétisé en 8h à 110°C, par une réaction d'hydrosilylation, entre un  $\alpha$ -allyléther- $\omega$ -hydroxypolyoxyéthylène (POEAH) et un poly(diméthyl-co-hydrogénométhyl)siloxane (PDMHMS))(Figure 27). La modification avec le POEAH permet d'insérer un espaceur entre l'atome de silicium et la fonction hydroxyle du PSPEG ce qui évite ensuite la présence de liaisons Si-uréthane, peu stables, au sein du matériau

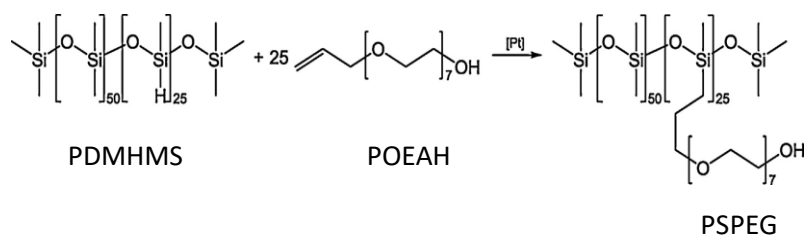


Figure 27 : Schéma de synthèse du poly(diméthyl-co-méthylhydroxypolyoxyéthylènepropyl) siloxane (PSPEG)

Le PSPEG est ensuite réticulé avec différents composés diisocyanate (HMDI, IPDI et H12MDI (diisocyanate de 4,4'-méthylène dicyclohexyle)), après un programme thermique de 6h à 65°C, suivies par 2h à 85°C. La réaction est catalysée par 0,1%<sub>m</sub> de DBTDL par rapport à la masse de PSPEG introduit. Les matériaux obtenus contiennent entre 33 et 36%<sub>m</sub> de silicone, suivant l'isocyanate utilisé.

Leurs propriétés thermiques ont été évaluées par différentes techniques. Leur analyse DSC a montré qu'ils ne possèdent qu'une seule température de transition vitreuse comprise entre -60 et -20°C. Aucune séparation de phase n'est donc détectée par cette technique. Leur dégradation thermique a été analysée par TGA-FTIR. Quel que soit l'isocyanate utilisé, les mêmes conclusions ont été faites. Sous azote, la dégradation se déroule en deux étapes. La première étape, entre 205 et 350°C, correspond à la dégradation des segments uréthane qui est accompagnée d'un dégagement de CO<sub>2</sub>. Simultanément, des dégagements de cyclosiloxanes et de siloxanes de faibles masses molaires ont aussi été détectés. La dégradation des segments siloxane commence donc aussi dans cette gamme de température et se poursuit lors de la seconde étape, entre 350°C et 650°C. Les bandes d'absorption caractéristiques des produits de dégradation des siloxanes sont toujours présentes dans cette gamme de température et leur intensité est maximale à 400°C. Byczynski *et al.* ont aussi pu observer qu'entre 350°C et 650°C avait lieu la dégradation des greffons polyoxyde d'éthylène. Par contre, sous air, ces matériaux se dégradent en trois étapes, une première entre 150 et 360°C, une deuxième entre

360 et 560°C et une dernière entre 560 et 750°C. Sous air, la dégradation des matériaux commence à plus basse température.

Ces matériaux ont été synthétisés sans l'usage de solvant, point très important pour l'encapsulation de module de puissance. Toutefois, ils contiennent des greffons polyoxyde d'éthylène qui favorisent la reprise en eau ce qui n'est pas en adéquation avec le cahier des charges que nous devons respecter. De plus, le programme thermique appliqué est trop long par rapport aux contraintes du cahier des charges et la température de dégradation des matériaux à 5% de perte de masse (mesurée sous air à 10°C/min), est de 215°C au mieux ce qui n'est pas suffisant dans le cadre de cette thèse. Cette valeur est toutefois assez proche de celle obtenue par Madhavan *et al.*<sup>54</sup> alors que la fraction massique de silicone au sein des matériaux est bien inférieure.

### 4. Conclusion

Grâce à cette étude bibliographique, nous avons identifié que des matériaux combinant des silicones (polydiméthylsiloxane – PDMS, principalement) et des polyuréthanes pouvaient être synthétisés selon différents types d'architectures. Les polyuréthanes sont quasiment exclusivement synthétisés, préalablement ou simultanément, par addition entre un alcool et un isocyanate catalysée par un composé à base d'étain. Quelle que soit l'architecture choisie, des proportions massiques comprises entre 73%<sub>m</sub> et 90%<sub>m</sub> en motifs silicone au maximum ont pu être obtenues. Toutefois, les synthèses de ces matériaux sont réalisées en présence de solvant. La seule synthèse effectuée sans solvant permettait d'obtenir des copolymères réticulés avec au maximum 36%<sub>m</sub><sup>55</sup> de motifs silicone.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi de privilégier la synthèse de matériaux réticulés car ils ont l'avantage de ne pas fluer (l'écoulement du matériau au cours du fonctionnement du module de puissance est à proscrire). Cependant, l'élaboration de (semi-)RIP combinant un réseau silicone et un polyuréthane, réticulé ou pas, s'avère difficile à mettre en œuvre. En effet, dans la littérature, malgré l'utilisation de solvants et d'agents compatibilisants, la plupart des RIP obtenus montrent une importante séparation de phases, caractérisée par deux températures de transition vitreuse. Ceci est un inconvénient pour ce projet, puisque cela augmente la probabilité d'avoir une T<sub>g</sub> située dans la gamme de température de fonctionnement. De plus, lors du passage de la T<sub>g</sub>, des variations de module importantes sont observées, ce qui pourrait endommager les fils de bonding présents dans le module de puissance.

D'après la littérature, les copolymères réticulés semblent être l'architecture la plus adaptée pour obtenir des matériaux Si/PU satisfaisants dans le cadre défini pour ce travail. En effet, un exemple récent montre que des matériaux Si/PU peuvent être synthétisés sans solvant et ne présenter qu'une seule T<sub>g</sub>. Toutefois, les copolymères synthétisés par Byczinski *et al.*<sup>55</sup> ont encore des limites vis-à-vis du cahier des charges que nous devons respecter. Leur température de dégradation est relativement faible (< 215°C) et la présence de

greffons polyéther pourrait favoriser leur reprise en eau, ce que nous voulons impérativement éviter. De plus, le programme thermique utilisé est beaucoup trop long pour l'application visée.

Afin de synthétiser un matériau Si/PU satisfaisant, nous avons donc décidé de conserver cette architecture. De plus, nous veillerons à ce que les matériaux synthétisés contiennent un espaceur entre l'atome de silicium et la fonction uréthane afin d'augmenter leur stabilité. Toutefois, nous serons vigilants sur le choix de l'espaceur en évitant les fonctions susceptibles de favoriser la reprise en eau des matériaux et les groupements trop importants, qui diminueraient de facto le pourcentage de silicone dans le matériau Si/PU. De plus, afin de répondre en tout point au cahier des charges, la stabilité thermique des matériaux devra être améliorée par rapport à celle des matériaux existants et le programme thermique devra aussi être optimisé pour être le plus court possible.



## Références bibliographiques

- <sup>1</sup> Allard B., L'électronique de puissance – Bases, perspectives, guide de lecture. **dans** : Techniques de l'ingénieur, Réf. D3060 pp. 1-10 (2006)
- <sup>2</sup> Gervasio J.M., Décision Atelier. Valeo lance le i-StARS avec PSA **[en ligne]**. Disponible sur : <[www.decisionatelier.com/Valeo-lance-le-i-StARS-avec-PSA.html](http://www.decisionatelier.com/Valeo-lance-le-i-StARS-avec-PSA.html)> (consulté le 06/01/2017)
- <sup>3</sup> Valeo. Système Stop-Start. **[en ligne]**. Disponible sur : <<http://www.valeo.com/nos-activites/systemes-de-propulsion/fiche-innovation/systeme-stop-start-25.html>> (consulté le 05/01/2017)
- <sup>4</sup> Valeo. I StARS. **[en ligne]**. Disponible sur <[www.predit.prd.fr/predit4/documentFo.fo?cmd=visualize&inCde=36227](http://www.predit.prd.fr/predit4/documentFo.fo?cmd=visualize&inCde=36227)> (consulté le 05/01/2017)
- <sup>5</sup> Valeo, Dossier de Presse : Mondial de l'automobile 2016 **[en ligne]**. Disponible sur : <<http://www.valeo.com/medias/upload/2016/09/85132/mondial-de-l-automobile-2016-valeo-devoile-ses-dernieres-innovations-a-l-aube-d-une-nouvelle.pdf>> (consulté en janvier 2017)
- <sup>6</sup> Yvonnick Gazeau, Le réseau 48 volts est imminent **[en ligne]**. Disponible sur : <<http://www.auto-innovations.com/site/dossier5/48v.html>> (consulté en janvier 2017)
- <sup>7</sup> Motor Legend, La voiture de demain fonctionnera sur 48 volts. **[en ligne]**. Disponible sur : <<http://blog.motorlegend.com/motorshift/2014/09/la-voiture-de-demain-fonctionnera-sur-48-volts/>> (consulté en janvier 2017)
- <sup>8</sup> Bley V., Allard B., Ménager L., Conditionnement des modules de puissance. **dans** : Techniques de l'ingénieur, Ref. E3385, pp.1–16 (2010)
- <sup>9</sup> Charlas M., Etude et durabilité de solutions de packaging polymère de module d'électronique de puissance à application aéronautique. Thèse de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, 305p (2009)
- <sup>10</sup> Fouet T., Matériaux polymères pour l'encapsulation de l'électronique de puissance. Thèse de l'Université de Cergy Pontoise, 287p (2015)
- <sup>11</sup> Soisson A., Développement de polymères hydrophobes résistants à haute température pour l'encapsulation de module de puissance. Thèse de l'Université Paris -Saclay, 220p (2016)
- <sup>12</sup> Biron M., Propriétés des thermoplastiques - Tableaux comparatifs. Techniques de l'Ingénieur. AM3306, 1–48 (2014)
- <sup>13</sup> Sheng W. W., Colino R. P., Power Electronic Modules: Design and Manufacture (CRC Press, 2004)
- <sup>14</sup> Bardonnat P., Résines époxydes (EP) – Composants et propriétés. **dans** : Techniques de l'Ingénieur. A3465. 1-16 (1992)
- <sup>15</sup> Dolbier W. R., Beach W. F. Parylene-AF4: A polymer with exceptional dielectric and thermal properties. *J. Fluor. Chem.* **122**, 97–104 (2003)
- <sup>16</sup> Wu P. K., Yang G., McDonald J. F., Lu T., Surface Reaction and Stability of Parylene N and F Thin Films at Elevated Temperatures. *Journal of Electronic Materials* **24**, 1–6 (1995)
- <sup>17</sup> Comelec, Propriétés Parylène ([http://www.comelec.ch/images/parylene\\_propriete\\_fr.pdf](http://www.comelec.ch/images/parylene_propriete_fr.pdf) – consulté le 05/01/2017)
- <sup>18</sup> Jones R.G., Ando W., Chojnowski J., Silicone-Containing Polymers, *Julian Chojnowski Eds.*, p. 768 (2001)
- <sup>19</sup> Chattopadhyay D. K., Webster D. C., Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes. *Prog. Polym. Sci.* **34**, 1068–1133 (2009)
- <sup>20</sup> Byczyński Ł., Dutkiewicz M., Maciejewski H., Thermal degradation kinetics of semi-interpenetrating polymer network based on polyurethane and siloxane. *Thermochim. Acta* **560**, 55–62 (2013)
- <sup>21</sup> Biron M., Silicones ou siloxanes - Structure et propriétés. **dans** : Techniques de l'ingénieur. N2880 pp. 1-15 (2007)
- <sup>22</sup> Hamdani S., Longuet C., Perrin D., Lopez-cuesta J-M., Ganachaud F., Flame retardancy of silicone-based materials. *Polymer Degradation and Stability* **94**, 465–495 (2009)
- <sup>23</sup> Radhakrishnan, T. S. New method for evaluation of kinetic parameters and mechanism of degradation from pyrolysis-GC studies- thermal degradation of PDMS. *J. Appl. Polym. Sci.* **73**, 441–450 (1999).
- <sup>24</sup> Camino C., Lomakin S. M., Lazzari M., Polydimethylsiloxane thermal degradation part 1. Kinetic aspects. *Polymer* **42**, 2395–2402 (2001)
- <sup>25</sup> Camino G., Lomakin S. M., Lageard M., Thermal polydimethylsiloxane degradation. Part 2. The degradation mechanisms. *Polymer* **43**, 2011–2015 (2002)
- <sup>26</sup> Darras V., Élaboration de réseaux interpénétrés à partir de polymères fluorés. Thèse de l'Université de Paris XII, 178p (2005)
- <sup>27</sup> Song Y. M., Chen W. C., Yu T. L., Linliu K., Tseng Y. H., Effect of isocyanates on the crystallinity and thermal stability of polyurethanes. *J. Appl. Polym. Sci.* **62**, 827–834 (1996)
- <sup>28</sup> Smirnova O., Glazkov A., Yarosh A., Sakharov A., Fluorinated Polyurethanes, Synthesis and Properties. *Molecules* **21(7)**, 904 (2016)

- <sup>29</sup> Petrovic Z. S., Zavargo Z., Flynn J. H., Macknight W. J., Thermal-Degradation of Segmented Polyurethanes. *J. Appl. Polym. Sci.* **51**, 1087–1095 (1994)
- <sup>30</sup> Zhang Y., Shang S., Zhang X., Wang D., Hourston D. J., Influence of Structure of Hydroxyl-Terminated Maleopimaric Acid Ester on Thermal Stability of Rigid Polyurethane Foams. *J. Appl. Polym. Sci.* **58**, 1803–1809 (1995).
- <sup>31</sup> Grassie N., Mendoza G. A. P., Thermal Degradation of Polyether-Urethanes : 5 . Polyether-Urethanes Prepared from Methylene Bis ( 4- Phenylisocyanate ) and High Molecular Weight Poly ( ethylene Glycols ) and the Effect of Ammonium Polyphosphate. *Polymer Degradation and Stability* **11**, 359–379 (1985).
- <sup>32</sup> Lee H. K., Ko S. W., Structure and Thermal Properties of Polyether Polyurethaneurea Elastomers. *J. Appl. Polym. Sci.* **50**, 1269-1280 (1993)
- <sup>33</sup> Lage L. G., Kawano Y., Thermal Degradation of Biomedical Polyurethanes. A Kinetic Study Using High-Resolution Thermogravimetry. *J. Appl. Polym. Sci.* **79**, 910–919 (2001)
- <sup>34</sup> Dyer E., Wright GC., Thermal degradation of alkyl Nphenylcarbamates *J Am Chem Soc.* **81**,2138–43 (1959)
- <sup>35</sup> Saunders J. H., Backus J. K., Thermal degradation and flammability of urethan , *Rubber Chem. Technol.* **39**, 461-80 (1966)
- <sup>36</sup>Yang W. P., Macosko C. W., Wellinghoff S. T., Thermal degradation of urethanes based on 4,4'-diphenylmethane diisocyanate and 1,4-butanediol (MDI/BDO). *Polymer* **27**,1235-1240 (1986)
- <sup>37</sup> Pielichowski K., Kulesza K., Pearce E. M., Thermal Degradation Studies on Rigid Polyurethane Foams Blown with Pentane. *Journal of Applied Polymer Science*, **88**, 2319–2330 (2003)
- <sup>38</sup> Jenkins A. D., Kratochvil P., Stepto R. F. T., Suter U. W., Glossary of Basic Terms in Polymer (IUPAC Recommendations 1996). *Pure Appl. Chem.* **68**, p. 2300 (1996)
- <sup>39</sup> Benrashid R., Nelson G. L., Linn J. H., Hanley K. H., Wade W. R., Surface characterization of segmented siloxane–urethane block copolymers. *Journal of Applied Polymer Science* **49(3)**, 523-537 (1993)
- <sup>40</sup> Chuang F., Tsi H., Chow J., Tsen W., Thermal degradation of poly (siloxane-urethane) copolymers. *Polymer Degradation and Stability* **93**, 1753–1761 (2008)
- <sup>41</sup> Yeh J., Shu Y., Characteristics of the Degradation and Improvement of the Thermal Stability of Poly (siloxane urethane) Copolymers. *Journal of Applied Polymer Science* **115**, 2616–2628 (2009)
- <sup>42</sup> Alemán J. V., Chadwick A. V., He J., Hess M., Horie K., Jones R. G., Kratochvil P., Meisel I., Mita I., Moad G., Penczek S., Stepto R. F. T., Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials (IUPAC Recommendations 2007). *Pure Appl. Chem.* **79**, p. 1814(2007)
- <sup>43</sup> Ebdon J. R., Hourston D. J., Klein P. G., Polyurethane-polysiloxane interpenetrating polymer networks : 1 . A polyether urethane- poly ( dimethylsiloxane ) system. *Polymer* **25**, 1633–1639 (1984)
- <sup>44</sup> Ebdon J. R., Hourston D. J., Klein P. G., Polyurethane-polysiloxane interpenetrating polymer networks : 2 . Morphological and dynamic mechanical studies. *Polymer* **27**, 1807–1814 (1986)
- <sup>45</sup> Lapprand A., Boisson F., Delolme F., Méchin F., Pascault J. P., Reactivity of isocyanates with urethanes: Conditions for allophanate formation. *Polym. Degrad. Stab.* **90**, 363–373 (2005)
- <sup>46</sup> Kogon I. C., New reactions of phenyl isocyanate and ethyl alcohol. *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 4911 (1956)
- <sup>47</sup> Lyman D. J., Polyurethanes. I. The solution polymerization of diisocyanates with ethylene glycol. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **45**, 49–59 (1960)
- <sup>48</sup> Klein P. G., Ebdon J. R., Hourston D. J., Polyurethane-polysiloxane interpenetrating networks: 3. Polyetherurethane-poly(phenylmethylsiloxane) systems. *Polymer* **29**, 1079–1085 (1988)
- <sup>49</sup> Vlad S., A. Vlad, Oprea S., Interpenetrating polymer networks based on polyurethane and polysiloxane. *European Polymer Journal*, **38(4)**, 829-835 (2002)
- <sup>50</sup> Vuillequez A., Moreau J., Garda M. R., Youssef B., Saiter J. M., Polyurethane methacrylate/silicone interpenetrating polymer networks synthesis, thermal and mechanical properties. *J. Polym. Res.* **15**, 89–96 (2008)
- <sup>51</sup> Alemán J. V., Chadwick A. V., He J., Hess M., Horie K., Jones R. G., Kratochvil P., Meisel I., Mita I., Moad G., Penczek S., Stepto R. F. T., Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials (IUPAC Recommendations 2007). *Pure Appl. Chem.* **79**, p. 1815(2007)
- <sup>52</sup> Yilgör I., McGrath J. E., Polysiloxane Containing Copolymers: A Survey of Recent Developments. *Adv. Polym. Sci.* 1–86 (1988).
- <sup>53</sup> Dzunuzovic J. V., Pergal M. V., Vodnik V. V., Simonovic B. R., Spirkova M., Jovanovic S., Analysis of dynamic mechanical, thermal and surface properties of poly (urethane-ester-siloxane ) networks based on hyperbranched polyester. *Journal of Non-Crystalline Solids* **358**, 3161–3169 (2012)
- <sup>54</sup> Madhavan K., Reddy B.S.R., Synthesis and Characterization of Poly(dimethylsiloxane-urethane) Elastomers: Effect of Hard Segments of Polyurethane on Morphological and Mechanical Properties. *Journal of Polymer Science : part A : Polymer Chemistry* **44**, 2980 - 2989 (2006)
- <sup>55</sup> Byczyński Ł., Dutkiewicz M., Maciejewski H., Thermal degradation studies of poly(urethane–siloxane) thermosets based on co-poly(dimethyl)(methyl, hydroxypolyoxyethylenepropyl) siloxane. *Thermochim. Acta* **589**, 252–261 (2014)



# Chapitre II : Synthèse des copolymères Si/PU réticulés

---

L'approche retenue pour élaborer des matériaux Si/PU est la réaction entre un polysiloxane comportant des fonctions OH avec un isocyanate, afin d'obtenir des copolymères réticulés avec des segments silicone et des nœuds uréthane. De plus, ces synthèses seront réalisées sans solvant pour être en accord avec le cahier des charges.

Les matériaux Si/PU pouvant être synthétisés à partir de différents types de précurseurs silicones et isocyanates. Dans une première partie, nous détaillerons le choix de la voie de synthèse et des précurseurs. Notamment, nous démontrerons l'importance de la présence d'un espaceur entre l'atome de silicium et la fonction uréthane au sein du matériau. Grâce à des synthèses préliminaires, nous déterminerons le couple de précurseurs isocyanate/silicone permettant d'obtenir les matériaux les plus prometteurs. Nous pourrions voir que la fonctionnalité de chacun des précurseurs joue un rôle important.

Dans une seconde partie, nous présenterons les deux résines utilisées comme références pour ce projet, la résine PU, PU<sub>ref</sub>, et la résine silicone, Si<sub>ref</sub>. Ensuite, nous présenterons l'optimisation de la synthèse des matériaux Si/PU. Pour cela, l'influence du programme thermique, de l'élimination des produits volatils contenus dans le précurseur silicone, du ratio molaire [NCO]/[OH] et de la concentration en catalyseur a été étudiée.

## 1. Choix de la voie de synthèse et des réactifs

### 1.1. Choix de la voie de synthèse

Afin de déterminer la voie de synthèse sans solvant la plus adaptée (nature chimique et fonctionnalité des réactifs polysiloxane et isocyanate) pour obtenir des matériaux Silicone/Polyuréthane homogènes, de premiers essais de synthèse ont été conduits. Les deux critères suivants ont été retenus pour sélectionner la voie qui sera optimisée par la suite :

- la fraction soluble (correspondant à la teneur en précurseurs et/ou oligomères non réticulés), doit être la plus basse possible, ce qui témoigne d'une copolymérisation effective des deux précurseurs, et
- la température de dégradation, T<sub>d</sub> mesurée par TGA à 5% de perte de masse, doit être la plus élevée possible car la stabilité thermique des matériaux est l'une des principales caractéristiques recherchées.

Afin de catalyser la réaction de polyaddition alcool/isocyanate, le dilaurate de dibutylétain (DBTDL) (Figure 28) a été choisi car il est très couramment utilisé comme catalyseur de synthèse de matériau polyuréthane<sup>1,2</sup>.

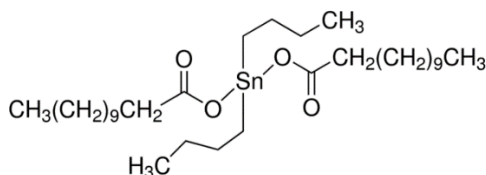


Figure 28 : Structure chimique du dilaurate de dibutylétain (DBTDL)

Dans un premier temps, il a fallu identifier la structure chimique du polysiloxane adapté pour cette étude. Nous pouvons utiliser soit un polysiloxane contenant des fonctions silanol, soit un polysiloxane avec des fonctions hydroxyle. Nous avons d'abord tenté de synthétiser un matériau à partir d'un polydiméthylsiloxane téléchélique avec des fonctions silanol (appelé PDMS<sub>silanol</sub>) et d'un pluri-isocyanate, le poly(diisocyanate d'hexaméthylène) (PHMDI). Le PDMS<sub>silanol</sub>, disponible commercialement, contient en moyenne 8 motifs diméthylsiloxane (Figure 29). La synthèse a été réalisée avec un ratio molaire [NCO]/[OH] de 1,1 et en présence de 1%<sub>mol</sub> de DBTDL par rapport aux fonctions silanol.

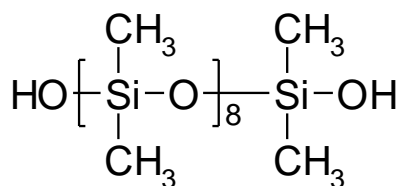


Figure 29 : Structure chimique du PDMS<sub>silanol</sub>

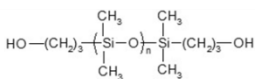
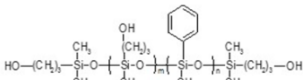
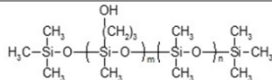
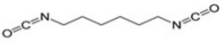
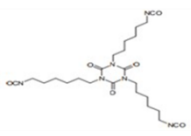
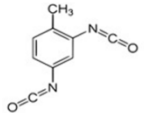
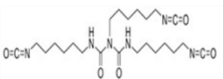
Après chauffage à 60°C, un matériau présentant deux phases, une réticulée (blanche) et une autre liquide (transparente) est obtenu, aucune exploitation d'un tel matériau n'est donc possible.

Cette tentative infructueuse et la conclusion faite lors de l'étude bibliographique (Chapitre I) que les copolymères poly(siloxane-co-uréthane) synthétisés à partir d'oligomères silanol téléchéliques sont rapidement hydrolysés du fait de l'instabilité de la liaison -Si-O-CO-NH-R.<sup>3,4,5</sup>, nous a amené à abandonner les précurseurs de type silanol. Ainsi, afin d'augmenter la stabilité des matériaux Si/PU, l'ajout d'un espaceur hydrogénécarboné entre l'atome de silicium et la fonction uréthane s'avère nécessaire, la liaison Si-C étant plus stable<sup>6</sup>. Il faut donc que le précurseur polysiloxane comporte un espaceur entre l'atome de Si et la fonction hydroxyle. Ainsi, dans la suite de cette étude, tous les précurseurs polysiloxane utilisés comporteront des fonctions hydroxyle (téléchéliques et/ou latérales).

Des matériaux Silicone/Polyuréthane réticulés peuvent être obtenus soit en réticulant un précurseur  $\alpha,\omega$ -dihydroxy polysiloxane avec un pluri-isocyanate (fonctionnalité  $\geq 3$ ), soit à partir d'un pluri-hydroxy polysiloxane (fonctionnalité  $\geq 3$ ) avec un diisocyanate. Ces différentes possibilités ont été étudiées. Les pluri-

hydroxypropyl et  $\alpha,\omega$ -dihydroxypropyl polydiméthylsiloxane (PDMS OH) et le pluri-hydroxypropyl polyphényleméthylsiloxane (PPMS OH) ont été testés en tant que polysiloxane. Le PPMS OH a été choisi car les fonctions phényle sont connues pour améliorer la miscibilité du précurseur PPMS OH avec les isocyanates<sup>7</sup>, condition indispensable à la mise en œuvre d'une réaction sans solvant. De plus, ces fonctions devraient augmenter la stabilité thermique du matériau final<sup>8,9</sup>. Les précurseurs  $\alpha,\omega$ -dihydroxypropyl polydiméthylsiloxane et pluri-hydroxy polysiloxanes ont été synthétisés selon le protocole décrit § 1.2.2.1. Quant aux précurseurs isocyanate, quatre ont été utilisés, deux d'entre eux sont difonctionnels, l'hexaméthylène de diisocyanate (HMDI) et le toluène de diisocyanate (TDI) et deux sont plurifonctionnels, le Basonat HI100 et le poly(hexaméthylène diisocyanate) (PHMDI). L'ensemble de ces précurseurs sont présentés dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Précurseurs polysiloxane et isocyanate di- et plurifonctionnels

	Difonctionnel	Plurifonctionnel
Précurseur polysiloxane	 <p><math>\alpha,\omega</math>-dihydroxypropyl PDMS (PDMS OH)</p>	 <p>Pluri-hydroxypropyl PPMS (PPMS OH) (%mol de motif m = 45-50%)</p>
		 <p>Pluri-hydroxypropyl PDMS (%mol de motif m = 15-18%)</p>
Précurseur isocyanate	 <p>HMDI</p>	 <p>Basonat HI100 (22%<sub>m</sub> de fonctions isocyanate )</p>
	 <p>TDI</p>	 <p>PHMDI (23,15%<sub>m</sub> de fonctions isocyanate )</p>

Quatre essais de synthèse de matériaux Si/PU ont été réalisés, tous en conditions stœchiométriques  $[NCO]/[OH] = 1$ . Le premier a consisté à faire réagir le PPMS OH avec le HMDI en présence de 3%<sub>mol</sub> de DBTDL (par rapport aux fonctions hydroxyle). Toutefois, l'oligomère PPMS OH étant très visqueux, il n'a pas été possible d'obtenir un mélange réactionnel homogène. Cet oligomère a donc été dilué dans du toluène (3,8g/g de PPMS OH) afin de diminuer sa viscosité et ainsi obtenir un mélange réactionnel plus homogène, qui a été ensuite chauffé 2h à 60°C. Le matériau obtenu ne présentait pas une réticulation satisfaisante puisqu'il

contenait une fraction soluble (après extraction solide/liquide avec du chloroforme) de 76%<sub>m</sub>. La température de dégradation pour ce matériau était de 200°C (mesurée à 5% de perte de masse).

Un deuxième essai a été réalisé à partir d'un pluri-hydroxypropyl PDMS avec le TDI. Cette fois, la synthèse n'a pas nécessité d'ajout de solvant. Cependant, la réaction a été beaucoup trop rapide puisqu'elle a lieu pendant l'agitation malgré la très faible quantité de catalyseur ajoutée (0,5%<sub>mol</sub>). À la vue de ce résultat une synthèse sans catalyseur a été testée, mais la réaction n'a pas eu lieu.

Le troisième essai de matériau a été réalisé à partir d'un  $\alpha,\omega$ -dihydroxypropyl PDMS et d'un pluri-isocyanate, le PHMDI, en présence de 3%<sub>mol</sub> de catalyseur par rapport aux fonctions hydroxyle. Encore une fois, un mélange homogène a été obtenu sans l'ajout de solvant. Le matériau obtenu, toujours après un programme thermique de 2 h à 60°C, contient 28%<sub>m</sub> de fraction soluble et sa température de dégradation est de 210°C (mesurée à 5% de perte de masse).

Enfin, dans le quatrième essai, le PHMDI a été remplacé par le Basonat HI100 pour réticuler le  $\alpha,\omega$ -dihydroxypropyl PDMS, dans les mêmes conditions expérimentales que celles précédemment décrites. Le matériau obtenu contient 42%<sub>m</sub> de fraction soluble et montre une température de dégradation  $T_{d5\%}$  de 200°C.

À la vue de ces quatre premières synthèses, la réaction entre le  $\alpha,\omega$ -dihydroxypropyl PDMS et le PHMDI conduit au matériau Si/PU avec les meilleures caractéristiques ( $T_{d5\%} = 210^\circ\text{C}$  et 28%<sub>m</sub> de fraction soluble). Nous avons donc choisi de poursuivre l'étude de la synthèse des matériaux Si/PU à partir d'un  $\alpha,\omega$ -dihydroxy polysiloxane et un pluri-isocyanate, le PHMDI.

### 1.2. Choix des précurseurs siloxane

Nous avons décidé d'affiner notre choix de précurseurs  $\alpha,\omega$ -dihydroxy polysiloxane pour élaborer les matériaux Si/PU. En effet, comme mentionné précédemment, la présence de groupements phényle le long de la chaîne polysiloxane permet d'obtenir, d'une part, un matériau avec une meilleure stabilité thermique<sup>8,9</sup> et, d'autre part, des précurseurs avec une meilleure miscibilité avec le précurseur isocyanate<sup>7</sup>. Toutefois, à notre connaissance, aucun PPMS OH difonctionnel n'est disponible commercialement, tout comme le précurseur  $\alpha,\omega$ -dihydrogène PPMS (PPMS H), nécessaire pour la synthèse de précurseurs PPMS OH. Nous avons donc uniquement utilisé des précurseurs polysiloxanes à base d'unités diméthylsiloxane (PDMS OH) qui présentent en plus l'avantage d'être moins coûteux que les PPMS.

#### 1.2.1. Précurseurs siliconés commerciaux

Dans un premier temps, des précurseurs  $\alpha,\omega$ -dihydroxy PDMS commerciaux, comportant un espaceur entre l'atome de Si et la fonction hydroxyle, ont été recherchés. Après un screening des différents fournisseurs de

produits chimiques, trois références ont été identifiées et leurs principales caractéristiques sont résumées dans le Tableau 7. Dans la suite du manuscrit, ces précurseurs seront nommés de la façon suivante : PDMS n R OH, notation dans laquelle n désigne le nombre de motif diméthylsiloxane dans l'oligomère choisi et R la nature chimique de l'espaceur.

**Tableau 7 : Caractéristiques des oligomères PDMS commerciaux identifiés**

<b>Formule chimique</b>	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_3-\left(\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}\right)_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_3-\text{OH}$	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\left(\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}\right)_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$	
<b>Nom</b>	PDMS 8 propyle OH	PDMS 9 éther OH	PDMS 72 éther OH
<b>Espaceur</b>	Propyle	Propyléther	
<b>Fournisseur</b>	ABCR	ABCR	Sigma Aldrich
<b>Masse molaire (g/mol)</b>	745	950	5600
<b>n</b>	8	9	72
<b>Fonctionnalité</b>	2	2	2
<b>Prix / 100g (€)</b>	129,80	121,70	191

Le PDMS 9 éther OH et le PDMS 72 éther OH comportent un espaceur propyléthyléther tandis que le PDMS 8 propyle OH un espaceur propyle. Par la suite, il sera intéressant de déterminer si la structure chimique de l'espaceur a une influence sur les propriétés des matériaux Si/PU.

Par contre, aucun oligomère PDMS avec un nombre de motif diméthylsiloxane n compris entre 9 et 72 n'est, à notre connaissance, disponible commercialement. Afin de disposer d'une plus large gamme de précurseurs de type silicone avec, notamment, un nombre de motifs diméthylsiloxane intermédiaire, il s'est donc avéré nécessaire de synthétiser de nouveaux oligomères. Ces derniers permettront ensuite d'étudier l'effet de la proportion en silicone sur les propriétés des matériaux élaborés.

### 1.2.2. Précurseurs siliconés synthétisés

Pour synthétiser ces nouveaux précurseurs PDMS n R OH, nous avons choisi d'utiliser une réaction d'hydrosilylation, méthode efficace et couramment utilisée pour la modification chimique des polysiloxanes<sup>10</sup>. Elle correspond à l'addition d'un hydrogénosilane sur une fonction insaturée (généralement une fonction vinyle) qui peut être catalysée par différents métaux (platine, palladium, rhodium) ou des amorceurs thermiques (peroxydes, ...)<sup>11</sup>. Cette réaction a l'avantage de ne pas dégager de sous-produits et d'être menée à température ambiante bien qu'elle soit généralement réalisée à des températures plus élevées (entre 65 et 150°C)<sup>12,13</sup>.



Nous avons choisi d'élaborer une gamme de PDMS n propyle OH à partir de la réaction d'hydrosilylation entre les fonctions silane d'un  $\alpha,\omega$ -dihydrogéné PDMS (PDMS H) et la double liaison de l'alcool allylique (Figure 30). Cette réaction est catalysée par un catalyseur à base de platine, le catalyseur de Karstedt.

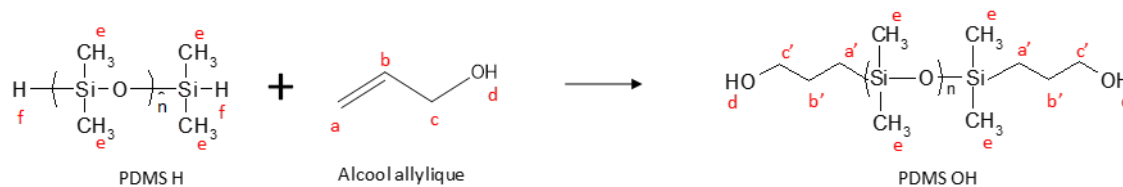


Figure 30 : Schéma de la synthèse du précurseur PDMS OH

Cette réaction a été mise au point pour la synthèse du PDMS 9 propyle OH car sa structure est très proche de celle du précurseur commercial PDMS 8 propyle OH. Ces deux précurseurs pourront donc être ensuite comparés afin de valider notre protocole de synthèse. Une fois validé, il sera ensuite appliquée pour la synthèse d'autres oligomères PDMS n propyle OH de masse molaire plus élevée.

#### 1.2.2.1. Synthèse du PDMS 9 propyle OH

La réaction d'hydrosilylation a été réalisée à partir du PDMS 9 H, de masse molaire 750 g/mol, et d'alcool allylique, avec un rapport molaire [C=C] / [Si-H] égal à 1,1. La température de la réaction a été fixée à 100°C, et le catalyseur de Karstedt est introduit en rapport molaire [Pt]/[Si-H] à 10 ppm. Pour être conforme à notre cahier des charges, la synthèse est réalisée en absence de solvant. Le suivi de la réaction d'hydrosilylation a été réalisé par RMN 1H (Figure 31).

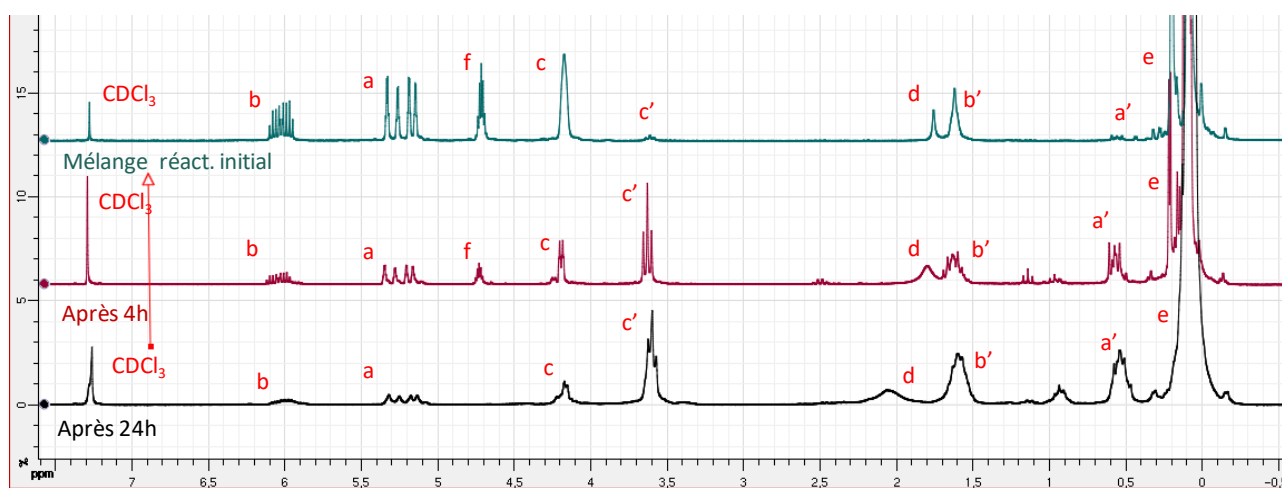


Figure 31 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz, solvant  $\text{CDCl}_3$ ) du mélange réactionnel initial (haut), après 4h (milieu) et 24h (bas) de réaction à 100°C

A partir de ces spectres, l'avancement de la réaction en fonction du temps a été déterminé de deux façons : soit en quantifiant les protons des fonctions silane du PDMS 9 H ( $\delta_{\text{Hf}} = 4,7$  ppm), soit ceux des fonctions allyle de l'alcool allylique ( $\delta_{\text{Ha}} = 5,2$  ppm) (Figure 32). Ainsi, les degrés d'avancement par rapport à ces différentes fonctions sont calculés comme suit :

$$\xi_{\text{SiH}}^t = \frac{H_f^{t=0} - H_f^t}{H_f^{t=0}} \quad \xi_{\text{C=C}}^t = \frac{H_a^{t=0} - H_a^t}{H_a^{t=0}}$$

où  $H_f$  correspond à l'aire du signal caractéristique des fonctions silane (noté f sur la Figure 31)

$H_a$  correspond à l'aire du signal caractéristique de la double liaison (noté a sur la Figure 31)

Toutefois, les signaux des protons  $H_a$ ,  $H_b$  et  $H_c$  du produit de réaction PDMS 9 propyle OH sont détectés dès l'enregistrement du spectre RMN<sup>1</sup>H à  $t=0$  (Figure 31), ce qui signifie que la réaction commence instantanément. Nous avons estimé que l'avancement est déjà de 4% lorsque le spectre RMN est enregistré à  $t=0$ . Cependant, nous n'en avons pas tenu compte pour le calcul des avancements suivants car les différences constatées sur les avancements finaux ne sont pas significatives.

Ainsi, la Figure 32 présente les avancements de la réaction calculés par rapport aux fonctions silane, d'une part, et allyle, d'autre part, pour 3 synthèses réalisées dans les mêmes conditions.

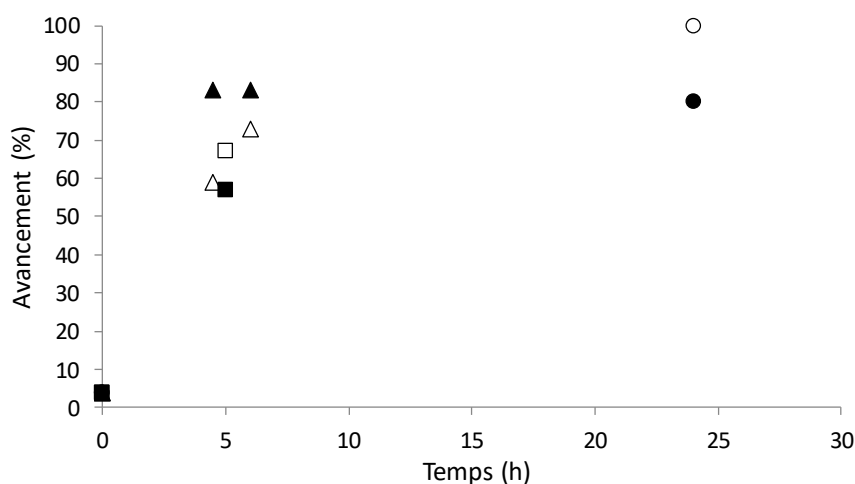


Figure 32 : Avancement de la réaction d'hydrosilylation en fonction du temps de réaction à 100°C (catalyseur : 10 ppm) en considérant les fonctions SiH (vide) et les fonctions allyle (plein) (▲ synthèse n°1, ■ synthèse n°2, ● synthèse n°3)

L'avancement de la réaction déterminé à partir de la disparition des fonctions silane est reproductible : il augmente progressivement de 59 à 73% lorsque la durée de synthèse à 100°C passe de 4,5 à 6h. En revanche, lorsque l'avancement est calculé à partir des fonctions allyle, les valeurs fluctuent, selon les synthèses, entre 57 et 83%, ce qui montre un problème de reproductibilité. De plus, l'avancement après 24h de réaction qui est de 100% par rapport aux fonctions silane est de seulement 80% lorsqu'il est calculé par rapport à la double liaison de l'alcool allylique, soit une différence de 20% alors que l'alcool allylique est introduit avec un excès

de 10%<sub>mol</sub>. Toutefois, ces synthèses ont été réalisées à 100°C, soit à une température légèrement supérieure à celle de la température d'ébullition de l'alcool allylique qui est de 97°C<sup>14</sup>. L'évaporation d'une partie de l'alcool allylique est donc très probable, malgré l'usage d'un réfrigérant. Cela peut modifier la stœchiométrie du mélange réactionnel, et expliquerait les problèmes de reproductibilité rencontrés.

Pour remédier à cette difficulté, la température de synthèse a donc été abaissée à 80°C. Cette diminution doit entraîner une diminution de la vitesse de réaction. Afin de compenser ce ralentissement, la quantité de catalyseur a été augmentée de 10 à 50 ppm par rapport aux fonctions silane. De plus, d'après la littérature, augmenter la quantité de catalyseur de Pt permet de diminuer les réactions secondaires et notamment les réactions de condensation non désirées entre les fonctions silane et les groupements hydroxyle<sup>12</sup>. Comme précédemment, l'avancement de la réaction a alors été suivi par RMN <sup>1</sup>H et est présenté sur la Figure 33.

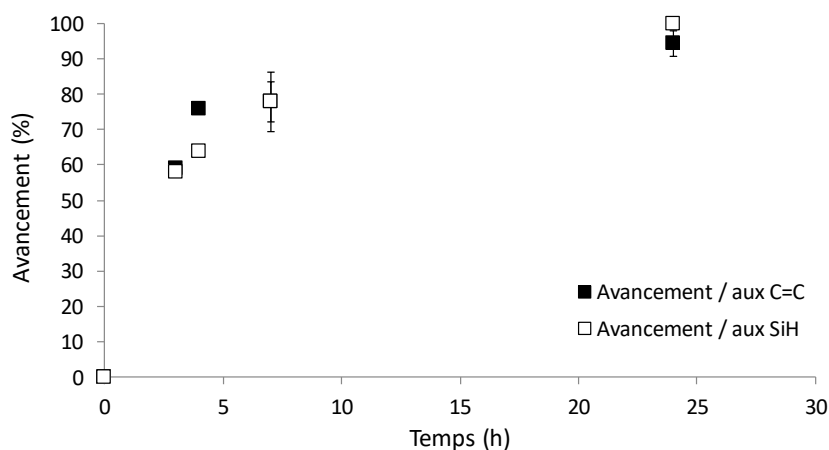


Figure 33 : Avancement de la réaction d'hydrosilylation en fonction du temps de réaction à 80°C (catalyseur : 50ppm) calculé à partir des fonctions SiH et des fonctions allyle

Avec ces nouvelles conditions expérimentales, l'avancement de la réaction suit la même tendance quelle que soit la fonction réactive étudiée. De plus, au vu des barres d'erreurs, la réaction est reproductible et un avancement supérieur à 90% est obtenu après 24 h de réaction. Ces nouvelles conditions, soit une température de 80°C en présence de 50 ppm de catalyseur de platine par rapport aux fonctions silane, seront conservées pour la suite.

#### 1.2.2.2. Purification et caractérisation du précurseur PDMS 9 propyle OH

La synthèse du PDMS OH par hydrosilylation nécessite une catalyse au platine. Or la présence de résidus d'un tel catalyseur inhibe l'action de ceux à base d'étain<sup>12</sup>, comme le DBTDL, qui sont nécessaires lors de la polyaddition alcool/isocyanate envisagée pour synthétiser les matériaux Si/PU. Par ailleurs, le platine peut catalyser des réactions de dégradation des PDMS<sup>15</sup>. Nous avons donc cherché à éliminer les traces de platine résiduel contenues dans le PDMS 9 propyle OH synthétisé.

La purification du PDMS 9 propyle OH par chromatographie sur colonne de silice a été tout d'abord envisagée. Dans un premier temps, nous avons cherché à identifier un éluant adéquat qui permettrait de séparer le catalyseur au platine du PDMS 9 propyle OH. Le premier éluant testé a été un mélange éthanol/éther en proportion volumique 50/50. Toutefois, cet éluant ne permet pas une séparation efficace sur chromatographie sur couche mince (CCM), tous les produits migrant trop rapidement. Afin de ralentir la migration des produits, la polarité de l'éluant a été diminuée en utilisant que l'éther seul, mais la séparation sur CCM est restée impossible. Après plusieurs essais de mélange d'éluants, un mélange cyclohexane/acétate d'éthyle (EtOAc) (95/5) a été identifié comme conduisant à une séparation correcte des produits sur CCM. Malheureusement, lors de la chromatographie avec cet éluant sur colonne de silice, le PDMS 9 propyle OH est retenu dans la colonne et il n'a pas pu être récupéré. Suite à cet échec, la purification du PDMS OH a été abandonnée. Les différents matériaux présentés par la suite ont donc été synthétisés sans purification chromatographique préalable du PDMS 9 propyle OH. Ce point sera toutefois reconsidéré dans un prochain paragraphe (cf. § 3.2).

Afin de valider la synthèse de cet oligomère PDMS 9 propyle OH, son spectre RMN  $^1\text{H}$  a été comparé à celui du PDMS 8 propyle OH commercial (ABCR) (Figure 34).

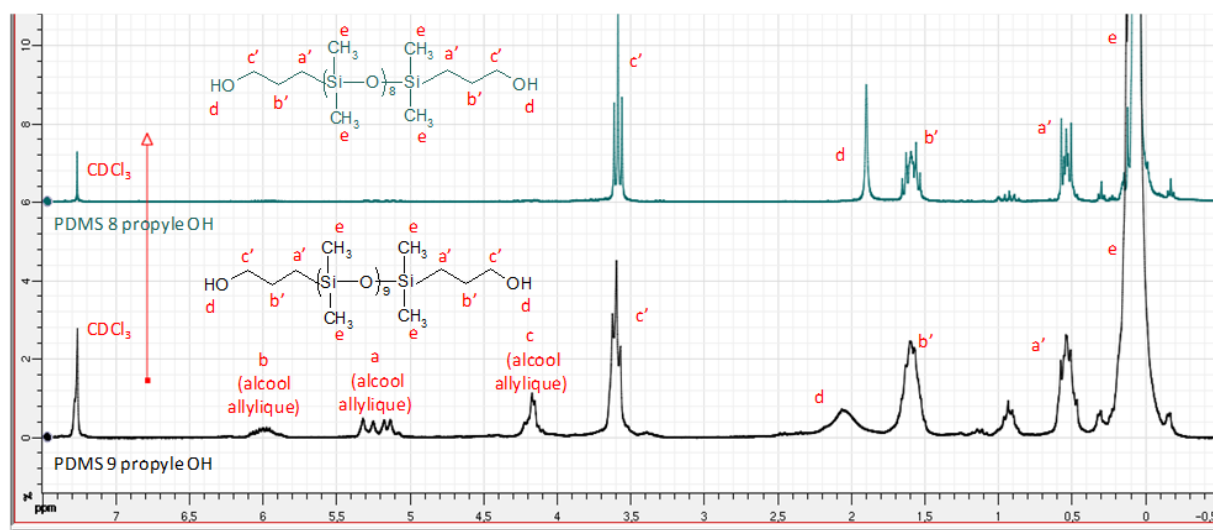


Figure 34 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz, solvant  $\text{CDCl}_3$ ) du PDMS 8 propyle OH (commercial, haut) et du PDMS 9 propyle OH (synthétisé, bas)

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du PDMS 9 propyle OH (Figure 31 – bas) présente les signaux caractéristiques du produit attendu. Toutefois, des signaux supplémentaires à ceux du PDMS 8 propyle OH sont détectés à  $\delta = 4,17\text{ppm}$  ;  $5,2\text{ppm}$  et  $6\text{ppm}$ . Ils correspondent aux signaux de l'alcool allylique. Ceci n'est pas surprenant puisque le mélange réactionnel contenait un excès d'alcool allylique. D'autres signaux, sont aussi détectés à  $1,13$ ,  $2,03$  et  $3,38$  ppm. Ceux-ci traduisent la présence d'impuretés dans le PDMS 9 propyle OH synthétisé et non purifié.

Cette analyse nous a permis de valider la synthèse que nous avons mise au point : un précurseur PDMS OH, semblable à celui disponible commercialement a bien été synthétisé. Dans la suite du manuscrit, seul le précurseur synthétisé sera donc étudié. Dans un premier temps, il sera donc utilisé brut, mais nous reviendrons sur ce point dans la suite du manuscrit (cf. § 3.2).

Pour conclure, des conditions expérimentales optimales pour la synthèse de précurseur PDMS OH comportant un espaceur propyle ont pu être établies : l'alcool allylique est introduit en léger excès ( $[C=C]/[Si-H] = 1,1$ ), la réaction est catalysée par 50ppm de catalyseur au platine par rapport aux fonction SiH et la température de réaction est fixée à 80°C pendant 24h. Enfin, la synthèse est réalisée sans solvant. Ces conditions seront utilisées pour les synthèses d'autres PDMS n propyle OH.

### 1.2.2.3. Généralisation de la synthèse avec d'autres PDMS H

Afin d'élargir la gamme des précurseurs PDMS n propyle OH, la synthèse a été réalisée avec deux autres PDMS n H avec un n de 18 et 21. La synthèse de ces nouveaux PDMS OH n'a pas engendré de difficultés particulières et les précurseurs PDMS 18 propyle OH et PDMS 21 propyle OH ont été obtenus. Le protocole mis au point semble donc généralisable assez facilement. Ces précurseurs de différentes masses molaires permettront d'étudier l'influence de leur masse molaire sur les propriétés des matériaux Si/PU.

Au total, trois nouveaux précurseurs ont été synthétisés pour compléter la gamme disponible commercialement. Pour plus de clarté, nous n'étudierons pas le précurseur commercial PDMS 8 propyle OH, supposé identique au PDMS 9 propyle OH. Nous disposons donc de cinq précurseurs polysiloxane qui diffèrent, d'une part, par la structure chimique de leur espaceur (éthyl propyl éther ou propyle) et, d'autre part, par le nombre de motifs diméthylsiloxane (n) qu'ils comportent (Tableau 8). Nous avons choisi d'identifier ces précurseurs avec leur nombre de motifs DMS plutôt que leur masse molaire. En effet, les espaceurs ayant des structures chimiques différentes, ils impactent la masse molaire mais pas le nombre de motif diméthylsiloxane.

**Tableau 8 : Récapitulatif des précurseurs PDMS OH**

	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_5-\left[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}\right]_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_5-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$ Espaceur éther		$\text{HO}-(\text{CH}_2)_3-\left[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}\right]_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_3-\text{OH}$ Espaceur propyle		
<b>Nom</b>	PDMS 9 éther OH	PDMS 72 éther OH	PDMS 9 propyle OH	PDMS 18 propyle OH	PDMS 21 propyle OH
<b>Mn</b>	950	5600	870	1520	1770
<b>n</b>	9	72	9	18	21
<b>Commercial/ Synthétisé</b>	Commercial	Commercial	Synthétisé	Synthétisé	Synthétisé

Avant de présenter la synthèse des matériaux obtenus à partir de ces différents précurseurs réticulés par le PHMDI, deux résines actuellement utilisées par Valeo pour l'encapsulation des modules de puissance seront présentées. Il s'agit d'une résine silicone,  $\text{Si}_{\text{ref}}$ , et une résine polyuréthane,  $\text{PU}_{\text{ref}}$ . Elles nous serviront de références dans toute la suite de l'étude.

## 2. Les matériaux de référence

### 2.1. Résine Silicone : $\text{Si}_{\text{ref}}$

La résine  $\text{Si}_{\text{ref}}$  est une résine silicone commerciale. Ce produit bicomposant (parties A et B) est recommandé pour assurer l'étanchéité et la protection de divers appareils, en particulier ceux contenant des composants électroniques. Il ne contient pas de charges inorganiques.

Pour la synthèse, le fournisseur préconise d'utiliser un rapport équimassique entre les parties A et B et d'appliquer ensuite au mélange un programme thermique de 30 min à 150°C. Le matériau obtenu est mou, collant et transparent. Il contient alors 65%<sub>m</sub> de fraction soluble (déterminée par extraction solide/liquide dans le chloroforme durant 72 h).

### 2.2. Résine polyuréthane : $\text{PU}_{\text{ref}}$

Cette résine PU est destinée à des applications de l'industrie électrique et électronique telles que l'isolation de matériel électrique ou l'enrobage de matériel électronique. Elle présente également une bonne résistance aux fluides (huiles, liquide de frein, essence, lave-glace, ...) et aux vapeurs d'acide sulfurique, d'où son intérêt pour certaines applications de l'industrie automobile. Il s'agit aussi, comme la résine  $\text{Si}_{\text{ref}}$ , d'une résine bicomposante. La partie pluri-ol est composée de polypropylène glycol (Figure 35), de charges (zéolithe) et

d'additifs (phtalates). La partie durcisseur contient du poly (hexaméthylène diisocyanate) (PHMDI -Tableau 6) et des phtalates.

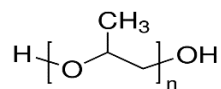


Figure 35 : Structure chimique du polypropylène glycol

Pour la synthèse, le fournisseur préconise de mélanger les parties pluri-ol et durcisseur en rapport massique 100/15. Une fois mélangées, un programme thermique de 2 h à 60°C est appliqué. La réaction d'addition entre les fonctions isocyanate du PHMDI et les fonctions alcool du polypropylène glycol conduit à la formation d'un matériau réticulé, souple, beige et opaque. Il contient une fraction soluble de 22%<sub>m</sub> (après extraction dans le chloroforme durant 72 h). Cette résine contient 54%<sub>m</sub> de charge inorganique, déterminée par analyse thermogravimétrique. Elle sera appelée dans ce manuscrit PU<sub>ref</sub>.

### 3. Synthèse des matériaux Si/PU

Comme explicité précédemment, la synthèse des nouveaux matériaux Si/PU sera effectuée via une réaction de polyaddition des précurseurs PDMS n R OH et un pluri-isocyanate, le PHMDI. Cette synthèse sera réalisée sans solvant.

Dans la suite du manuscrit, les matériaux Si/PU seront nommés de la façon suivante : Si n R PU, notation dans laquelle n désigne le nombre de motif diméthylsiloxane et R la nature chimique de l'espaceur provenant du précurseur PDMS n R OH.

Dans un premier temps, les influences du programme thermique, de la concentration en catalyseur de DBTDL, du rapport [NCO]/[OH] seront étudiées afin de définir les conditions optimales de synthèse des matériaux Si/PU.

#### 3.1. Influence du programme thermique

Le PDMS 9 propyle OH synthétisé a été utilisé pour mettre au point les conditions de synthèse des matériaux Si/PU. Pour cela, le PHMDI et le PDMS 9 propyle OH ont été mélangés avec un rapport molaire [NCO]/[OH] égal à 1,5. Le catalyseur DBTDL a été introduit à hauteur de 3%<sub>mol</sub> par rapport aux fonctions OH (Figure 36). Ces conditions sont utilisées pour déterminer le programme thermique nécessaire pour obtenir une réticulation correcte des matériaux.

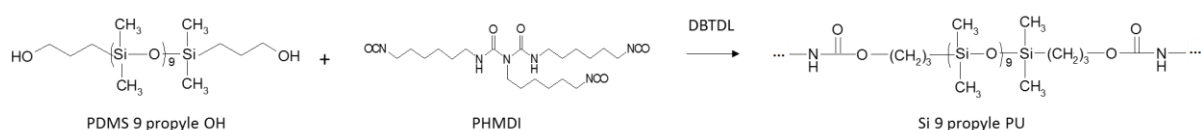
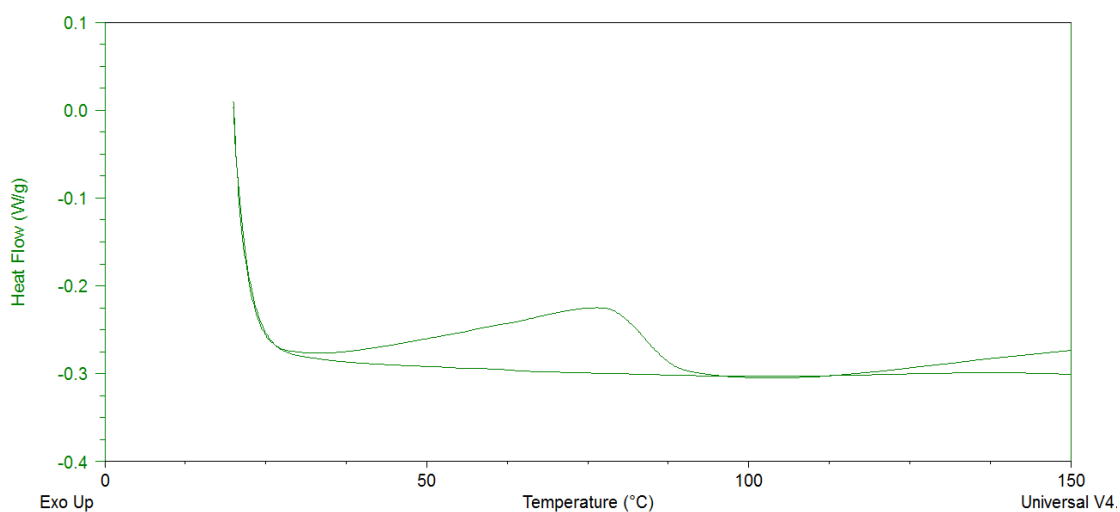


Figure 36 : Schéma de la synthèse du matériau Si 9 propyle PU

Dans un premier temps, nous avons appliqué le programme thermique conseillé pour la résine polyuréthane de référence qui est de 2 h à 60°C. Un matériau opaque et flexible est alors obtenu montrant ainsi que des matériaux Si/PU peuvent être synthétisés en suivant cette voie.

Cependant, ce programme thermique n'est pas en accord avec le cahier des charges de ce projet, qui demande que la durée de synthèse soit courte (10 min à 100°C au maximum). Il a donc été nécessaire de l'optimiser. Pour cela, la température de réaction a été déterminée par DSC. Ainsi, une rampe de température de 20 à 150°C, à la vitesse de 10°C/min a été appliquée au précédent mélange réactionnel (Figure 37).

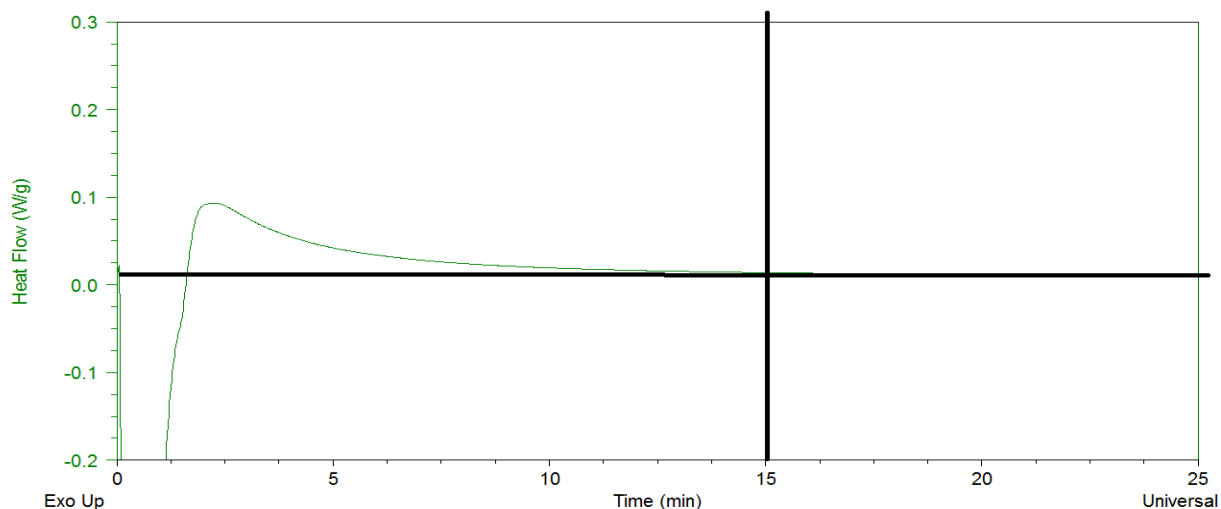


**Figure 37 : Thermogramme enregistré par DSC sur le mélange réactionnel PHMDI : PDMS 9 propyle OH :DBTDL(1,5:1:0,03).  
Vitesse de balayage : 10°C/min**

Lors du premier balayage en température, un signal exothermique, caractéristique de la réaction, est détecté entre 30 et 90°C. La température de réaction la plus adaptée semble être 60°C (milieu de l'exotherme). Lors du second balayage en température, plus aucun signal exothermique n'est présent. Cela indique que la réaction est bien terminée après la première rampe.

Ensuite, afin de déterminer la durée nécessaire pour effectuer la polymérisation à 60°C, une isotherme à 60°C a été appliquée au mélange réactionnel par DSC (Figure 38).





**Figure 38 : Thermogramme enregistré par DSC du mélange réactionnel PHMDI : PDMS OH :DBTDL (1,5:1:0,03) en isotherme à 60°C.**

Après 15 min à 60°C, le signal exothermique n'est plus détecté. Ainsi, en appliquant un programme thermique de 15 min à 60°C, la réaction de polyaddition devrait être terminée, ce que nous avons vérifié en réalisant une nouvelle synthèse du matériau de type Si 9 propyle PU en appliquant ce programme thermique, tout en conservant les mêmes proportions entre les réactifs que précédemment.

Les fractions solubles des matériaux synthétisés selon les différents programmes thermiques (2 h à 60°C et 15 min 60°C) ont été mesurées par extraction solide-liquide, dans le chloroforme pendant 72h et sont comparées dans le Tableau 9.

**Tableau 9 : Taux de fractions solubles contenues dans les matériaux de type Si 9 propyle PU en fonction de la durée de la synthèse à 60°C**

Programme thermique	2 h à 60°C	15 min 60°C
Fractions solubles (% <sub>m</sub> )	31	37

Les taux de fractions solubles sont très proches pour les deux durées de synthèse testées. Ce résultat confirme que le programme thermique initialement de 2 h est trop long et qu'il peut être réduit à seulement 15 min, avec, au final, des matériaux qui contiennent des quantités de fractions solubles équivalentes, composées majoritairement d'oligomères PDMS 9 propyle OH, qui n'ont donc pas totalement réagi (identifié par analyse RMN <sup>1</sup>H).

Afin d'étudier l'influence de ces fractions solubles sur la stabilité thermique des matériaux, des analyses thermogravimétriques (TGA) ont été réalisées, sous air, sur le matériau Si 9 propyle PU synthétisé en 15 min à 60°C, en sortie de synthèse (c'est-à-dire contenant les fractions solubles), d'une part, et après avoir subi une extraction (c'est-à-dire exempt de fractions solubles), d'autre part. En effet, les fonctions réactives qui n'auraient pas réagi et seraient encore présentes en fin de synthèse dans le matériau, pourraient engendrer

un vieillissement précoce du matériau lorsque celui-ci sera placé à haute température. A titre de comparaison, les matériaux de référence ( $Si_{ref}$  et la  $PU_{ref}$ ), ont également été caractérisés par TGA (

Figure 39 et Tableau 10). Les températures de dégradation sont relevées à 5% de perte de masse. Pour la résine  $PU_{ref}$ , la température de dégradation à 5% de perte de masse organique, c'est-à-dire en ne prenant pas en compte la masse de charge qu'elle contient, a aussi été déterminée.

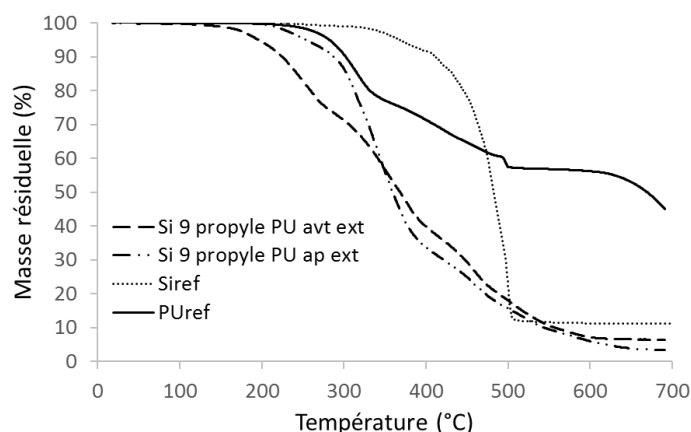


Figure 39 : Thermogrammes enregistrés par TGA sur les matériaux de type Si 9 propyl PU extrait et non extrait, et sur le  $Si_{ref}$  et le  $PU_{ref}$  – Vitesse de balayage : 20°C/min, sous air

Tableau 10 : Température de dégradation (mesurée à 5% de perte de masse) du matériau Si 9 propyle PU avant et après extraction dans le chloroforme et des matériaux de référence,  $PU_{ref}$  et  $Si_{ref}$  – Vitesse de balayage : 20°C/min, sous air

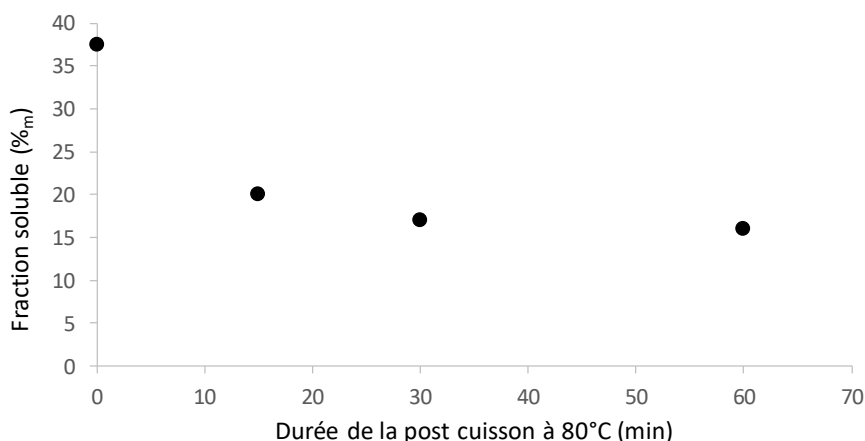
Matériau	$Td_{5\%}$ (°C)
Si 9 propyle PU (non extrait)	195
Si 9 propyle PU (extrait)	253
$Si_{ref}$	368
$PU_{ref}$	282/261 Déterminée par rapport à la masse totale / masse organique

La température de dégradation du matériau de type Si 9 propyle PU extrait est supérieure de plus de 50°C à celle du même matériau non extrait (253°C contre 195°C). Ces températures de dégradation sont inférieures à celles des deux références mais la température de dégradation du matériau extrait (253°C) est très proche de la température de dégradation de la masse organique de la résine  $PU_{ref}$  (261°C). Ainsi la présence de fonctions réactives résiduelles dans le matériau semble bien affecter sa stabilité thermique. Il serait donc judicieux d'envisager une post-cuisson afin d'améliorer la réticulation du PDMS 9 propyle OH et ainsi diminuer la teneur en fraction soluble et augmenter la stabilité thermique des matériaux Silicone/PU.

Afin d'étudier l'influence d'une post-cuisson, trois nouveaux matériaux ont été synthétisés, comme précédemment, en incorporant les précurseurs PDMS 9 propyle OH et PHMDI de façon à avoir un rapport molaire  $[NCO]/[OH]$  de 1,5 et une quantité de catalyseur (DBTDL) fixée à 3%<sub>mol</sub> par rapport aux fonctions OH.

La première étape du programme thermique est fixée à 15 min à 60°C, suivie d'une post-cuisson à 80°C durant 15, 30 ou 60 min.

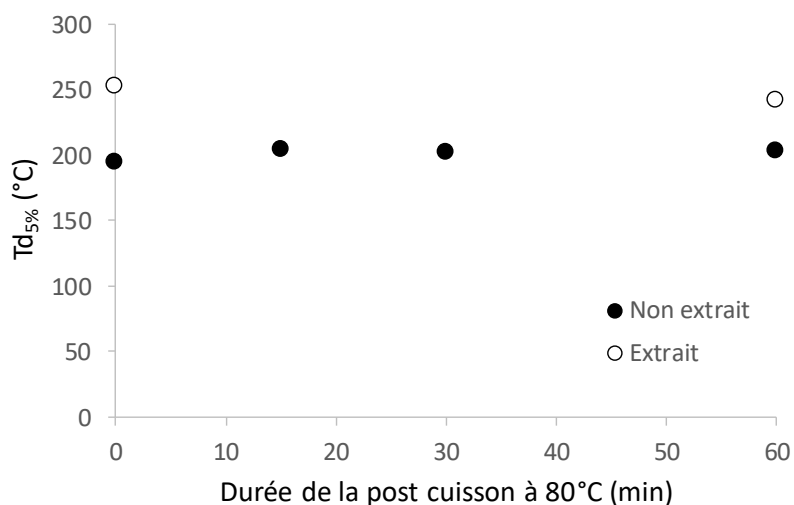
Les taux de fraction soluble contenue dans ces matériaux ont ensuite été mesurés par extraction avec du chloroforme pendant 72h et sont reportés en fonction de la durée de la post-cuisson sur la Figure 40.



**Figure 40 : Evolution du taux de fraction soluble contenue dans les matériaux Si 9 propyle PU en fonction de la durée de post cuisson à 80°C**

La fraction soluble diminue de 37%<sub>m</sub> (sans post-cuisson) à 16%<sub>m</sub> après une post cuisson à 80°C pendant 60 min, confirmant une meilleure réticulation des matériaux. L'étape de post-cuisson à 80°C est donc bien pertinente. On note également qu'une durée de post-cuisson plus courte (15 min) permet déjà de diminuer la fraction soluble à 20%<sub>m</sub>.

Les températures de dégradation de ces matériaux ont ensuite été évaluées par TGA sous air et elles sont présentées sur la Figure 41.



**Figure 41 : Evolution de la température de dégradation des matériaux Si 9 propyle PU en fonction de la durée de la post-cuisson à 80°C.**

Malgré une diminution de la fraction soluble, la post-cuisson à 80°C, quelle que soit sa durée, n'a pas d'impact sur la température de dégradation des matériaux qui reste de l'ordre de 200°C. Par contre, lorsque ces mêmes matériaux sont extraits afin d'éliminer les fractions solubles qu'ils contiennent, la température de dégradation augmente jusqu'à 242°C. Il semblerait donc que, malgré leur diminution jusqu'à 15%<sub>m</sub>, les fractions solubles restantes continuent d'affecter la stabilité thermique du matériau.

Une post-cuisson additionnelle à 100°C pendant 30 min a également été réalisée et son effet étudié. En effet, en augmentant la température de la post-cuisson, la réticulation aurait pu être améliorée et ainsi la fraction soluble diminuée, ce qui aurait pu augmenter la stabilité thermique du matériau. Or, les résultats obtenus sont identiques à ceux des matériaux post-cuits à uniquement 80°C (Td=203°C et fraction soluble : 16%<sub>m</sub>). Une post-cuisson à 80°C est donc suffisante.

Pour la suite, nous conserverons une post-cuisson d'une heure à 80°C. Elle ne permet pas d'augmenter la stabilité thermique du matériau mais elle permet, au moins, de diminuer le taux de fraction soluble. Cette post-cuisson semble longue par rapport aux contraintes du cahier des charges sur le programme thermique (<10 min à 100°C), toutefois nous avons voulu nous placer dans les conditions permettant de limiter au maximum la quantité de fraction soluble contenue dans le matériau.

Cette première étude a montré qu'en éliminant les fractions solubles contenues dans les matériaux (par extraction solide/liquide avec du chloroforme), leur température de dégradation thermique augmente significativement (plus de 40°C). Ceci montre qu'il est donc important de travailler à réduire la fraction soluble des matériaux pour améliorer leur stabilité thermique. Dans ce but, nous avons cherché à déterminer l'origine de cette fraction soluble.

### 3.2. Elimination des composés volatils du PDMS n R OH

L'une des causes possibles de la présence de fraction soluble au sein des matériaux Si 9 propyle PU pourrait être la présence d'alcool allylique résiduel qui n'a pas réagi lors de la synthèse du précurseur (cf. § 1.2.2.2 - Figure 34). En effet, l'avancement de cette réaction étant d'environ 90% (cf. § 1.2.2.1), il reste donc potentiellement 10%<sub>mol</sub> d'alcool allylique qui pourrait réagir avec le PHMDI, plutôt qu'avec le PDMS 9 propyle OH, lors de la polyaddition, et former des oligomères polyuréthane qui ne seraient pas greffés au réseau. Ces oligomères pourraient alors être extraits du matériau. Cette hypothèse a été confortée par l'analyse RMN <sup>1</sup>H de la fraction soluble qui contient bien des motifs HMDI et silicone. Toutefois, les signaux caractéristiques de la fonction allylique ne sont pas détectés.

Dans le but de vérifier cette hypothèse, le précurseur PDMS 9 propyle OH a été placé pendant 1h à 100°C sous vide à la suite de sa synthèse. La température d'ébullition de l'alcool allylique étant de 97°C, cette étape devrait permettre l'élimination des traces d'alcool allylique.

Afin de vérifier que les traces d'alcool allylique ont bien été éliminées, une analyse IR du précurseur PDMS 9 propyle a été réalisée et comparée au spectre IR de l'alcool allylique. Cependant nous n'avons rien pu en conclure car les bandes d'absorption caractéristiques de l'alcool allylique se superposent à celles du PDMS 9 propyle OH. Nous avons donc réalisé une analyse RMN  $^1\text{H}$  du PDMS 9 propyle OH (avec élimination des composés volatils) que nous avons comparée à celle du PDMS 9 propyle OH brut (sans élimination des composés volatils) (Figure 42).

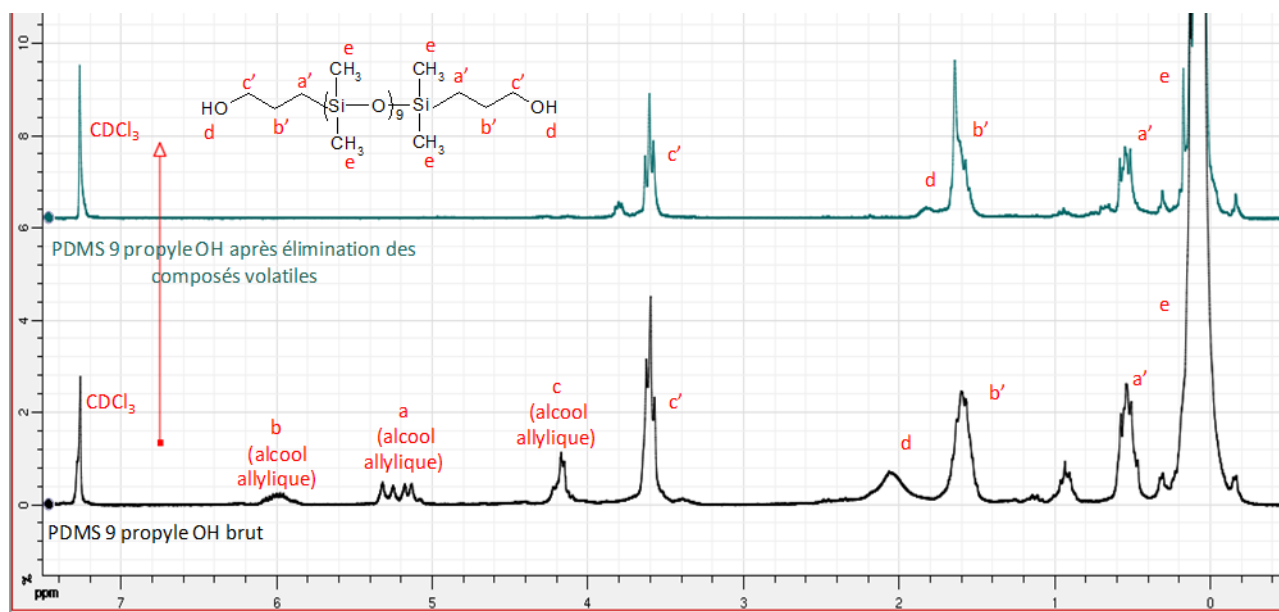


Figure 42 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  du PDMS 9 propyle OH brut (bas) et du PDMS 9 propyle OH après élimination des composés volatils (haut) - (250 MHz, solvant  $\text{CDCl}_3$ )

Les signaux caractéristiques de l'alcool allylique ( $\text{H}_a$ ,  $\text{H}_b$  et  $\text{H}_c$ ) disparaissent lorsque le PDMS 9 propyle OH est placé sous vide à  $100^\circ\text{C}$  durant 1 h. Cette étape s'avère donc nécessaire pour la pureté du précurseur PDMS n R OH.

Afin d'observer les bénéfices de ce traitement, un matériau (Photographie 1) a ensuite été synthétisé à partir de ce précurseur PDMS 9 propyle OH exempt de composés volatils, en appliquant un programme thermique de 15 min à  $60^\circ\text{C}$  puis 60 min à  $80^\circ\text{C}$ . La fraction soluble mesurée est de  $16\%_m$ , comme précédemment. Ainsi, l'hypothèse faite, que l'élimination des composés volatils permettrait la diminution de la fraction soluble contenue dans les matériaux Si/PU, ne semble pas être vérifiée. Cependant, la température de dégradation  $T_d$  de ce dernier matériau est, avant extraction, de  $225^\circ\text{C}$  (Tableau 11), alors qu'elle était de  $203^\circ\text{C}$  lorsque le matériau est synthétisé avec le PDMS OH brut. De plus, après extraction des fractions solubles, la température de dégradation de ce matériau augmente à  $270^\circ\text{C}$  (matériau extrait), contre  $242^\circ\text{C}$  pour le matériau extrait issu du PDMS OH brut.

L'intérêt de l'étape d'élimination des composés volatils contenu dans les précurseurs PDMS n R OH est donc confirmé. Il est fortement probable que, au cours de la formation du matériau, l'alcool allylique résiduel réagisse avec une partie des fonctions isocyanate du PHMDI, et se greffe donc au réseau. Les fonctions isocyanate ayant réagi avec l'alcool allylique ne peuvent alors pas réagir avec les fonctions alcool du PDMS n R OH ce qui engendre une réticulation moins efficace du matériau. D'une part, la densité de réticulation du réseau formé est alors moins élevée, le matériau est donc plus perméable à l'oxygène et donc plus exposé aux réactions de dégradation. D'autre part, les fonctions alcool du PDMS OH qui n'ont pas réagi, peuvent engendrer des réactions de dégradation<sup>16,17,12</sup>.



Photographie 1 : Matériau de type Si 9 propyle PU synthétisé à partir du précurseur PDMS 9 propyle OH dépourvu de composés volatils

Tableau 11 : Température de dégradation (mesurée à 5% de perte de masse) des matériaux Si 9 propyle PU avant et après extraction dans le chloroforme, synthétisés à partir soit d'un PDMS OH brut soit d'un PDMS OH après élimination de ses composés volatils– Vitesse de balayage : 20°C/min, sous air

Nature du PDMSOH	Td <sub>5%</sub> du matériau non extrait	Td <sub>5%</sub> du matériau extrait
Si 9 propyle PU brut	203°C	242°C
Si 9 propyle PU après élimination des produits volatils	225°C	270°C

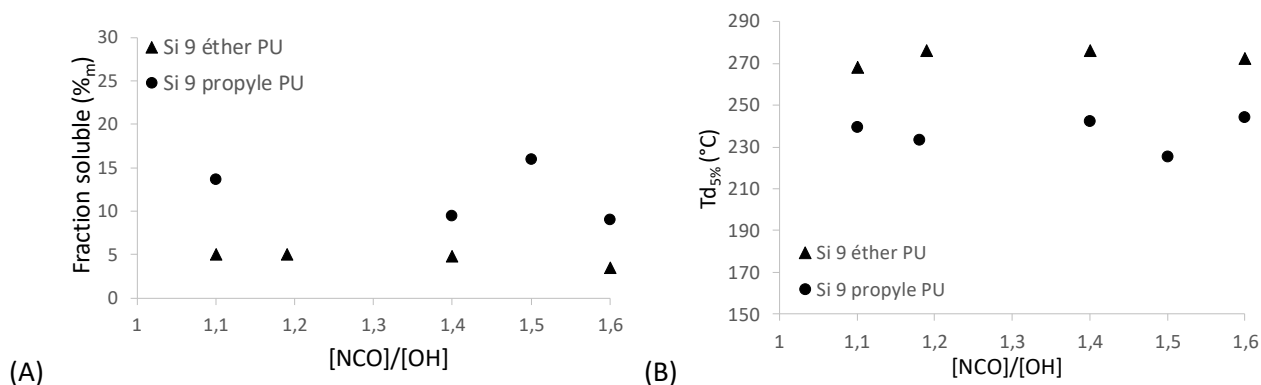
Pour la suite de l'étude, la synthèse des précurseurs PDMS n propyle OH a donc systématiquement été suivie d'une étape sous vide à 100°C pendant 1 h afin d'éliminer les composés volatils résiduels.

Toujours dans le but d'optimiser les synthèses des matériaux Si/PU, c'est-à-dire de limiter le taux de fraction soluble qu'ils contiennent et d'augmenter leur température de dégradation, les influences du rapport molaire [NCO]/[OH] et de la quantité de catalyseur sur ces deux caractéristiques ont été étudiées.

### 3.3. Influence du rapport molaire [NCO]/[OH]

En faisant varier le rapport molaire [NCO]/[OH] de 1,1 à 1,6, il est possible de modifier la teneur en fonctions résiduelles pouvant interagir avec l'extérieur, notamment avec l'eau. De plus, pour ralentir le vieillissement des matériaux, il est préférable d'avoir peu, voire aucune, fonctions résiduelles.

Pour cette étude, des matériaux ont été synthétisés à partir des précurseurs PDMS 9 propyle OH et PDMS 9 éther OH. Ils ont tous subi un programme thermique de 15 min à 60°C suivies de 60 min à 80°C. La quantité de DBTDL a été fixée à 3%<sub>mol</sub> par rapport aux fonctions hydroxyle. La Figure 43 présente les taux de fractions solubles (mesurés après 72 h d'extraction avec du chloroforme) et les températures de dégradation des différents matériaux en fonction du rapport [NCO]/[OH].



**Figure 43 : Evolution de la fraction soluble (A) et de la température de dégradation (B) en fonction du rapport molaire [NCO]/[OH] utilisé pour la synthèse des matériaux de type Si 9 propyle PU et Si 9 éther PU**

Les fractions solubles (Figure 43A) dépendent très peu du rapport [NCO]/[OH]. Par contre, elles dépendent du précurseur et plus particulièrement de la nature de l'espaceur présent dans ce dernier. En effet, elles sont comprises entre 10 et 14%<sub>m</sub> pour les matériaux issus du PDMS 9 propyle OH et de l'ordre de 5%<sub>m</sub> pour les matériaux synthétisés à partir du PDMS 9 éther OH (précurseur commercial).

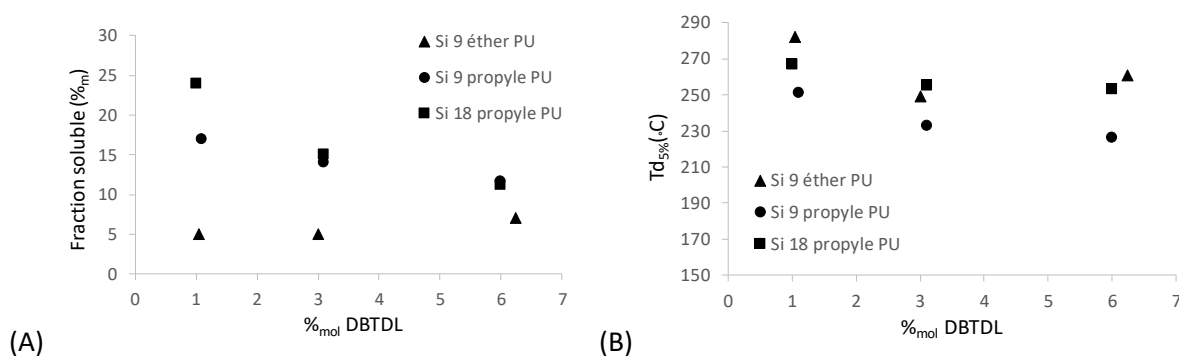
La stabilité thermique n'est pas non plus fortement impactée par les variations du rapport [NCO]/[OH] (Figure 43B), et cela que ce soit pour les matériaux de types Si 9 propyle PU ou Si 9 éther PU. La variation de température de dégradation constatée est au maximum de 10°C. Par contre, comme pour les fractions solubles, la température de dégradation des matériaux dépend de la nature de l'espaceur entre la chaîne polydiméthylsiloxane et les groupements uréthane. La température de dégradation des matériaux de type Si 9 éther PU est environ 20°C plus élevée que celle des matériaux de type Si 9 propyle PU. Nous reviendrons sur ce point par la suite (cf. Chapitre III - § 1.1.3.1.).

Ces premières caractéristiques des matériaux dépendant peu du rapport [NCO]/[OH], celui-ci a donc été fixé à 1,1, rapport généralement utilisé pour la synthèse de polyuréthane par polyaddition alcool/isocyanate<sup>18</sup>. Par ailleurs, cette étude montre que la synthèse des matériaux Si/PU que nous avons développée est robuste puisqu'elle n'est pas sensible aux variations de proportions des précurseurs. D'un point de vue industriel, cela est très important puisque, même si les réactifs ne sont pas introduits dans les proportions exactes, il n'en résulte pas de différence significative sur ces caractéristiques du matériau final.

### 3.4. Influence de la quantité de catalyseur

En augmentant la proportion de DBTDL, la réticulation devrait être plus rapide, donc un programme thermique plus court devrait alors suffire. La réticulation peut également être plus efficace ce qui pourrait améliorer la stabilité thermique des matériaux.

Pour étudier l'effet de la proportion de catalyseur, trois nouvelles séries de matériaux, à partir des précurseurs PDMS 9 propyle OH, PDMS 9 éther OH et PDMS 18 propyle OH ont été élaborées avec un programme thermique de 15 min à 60°C puis 60 min à 80°C. Le rapport [NCO]/[OH] a été fixé à 1,1 et le rapport molaire [DBTDL]/[OH] varie de 1 à 6%<sub>mol</sub> par rapport aux fonctions hydroxyle (soit 0,9 à 3,7%<sub>m</sub> par rapport à la masse totale). Pour les synthèses réalisées avec seulement 1%<sub>mol</sub> de DBTDL, le catalyseur est dilué à 10%<sub>m</sub> dans du chloroforme, afin d'augmenter la masse à introduire et ainsi faciliter sa pesée. Comme précédemment, les taux de fraction soluble et les températures de dégradation des matériaux de ces nouvelles séries ont ensuite été mesurés (Figure 44).



**Figure 44 : Evolution de la fraction soluble (A) et de la température de dégradation (B) en fonction de la proportion molaire de catalyseur introduite lors de la synthèse des matériaux Si 18 propyle PU, Si 9 propyle PU et Si 9 éther PU**

La fraction soluble contenue dans les matériaux de type Si 9 propyle PU et Si 18 propyle PU augmente lorsque la proportion de catalyseur diminue (Figure 44A). Ainsi, les matériaux préparés avec de faible taux de DBTDL, sont moins bien réticulés et ils présentent une pégosité (caractère collant), appelée aussi tack, plus importante, ce qui peut être intéressant pour l'encapsulation puisqu'il est important que le matériau adhère au boîtier du module de puissance. Par contre, la fraction soluble contenue dans les matériaux de type Si 9 éther PU reste faible (5%<sub>m</sub>), et cela quelle que soit la quantité de catalyseur.

En revanche, la température de dégradation semble diminuer légèrement quand la quantité de DBTDL augmente et cela quel que soit le précurseur PDMS n R OH utilisé (Figure 44B). De plus, en étudiant la dérivée de la masse en fonction de la température enregistrée lors de l'analyse thermogravimétrique des matériaux Si 9 éther PU synthétisés avec différentes quantités de DBTDL (Figure 45), nous observons comme décrit dans l'étude bibliographique (Chapitre I – cf. § 3.1.) un épaulement au début de la première étape de dégradation. Et, comme nous avons déjà pu l'observer en comparant les travaux de Yeh *et al.*<sup>19</sup> et Chuang *et al.*<sup>20</sup>, plus la



quantité de DBTDL utilisée est importante et plus l'épaulement est décalé vers les basses températures. En effet, plus la quantité de DBTDL au sein du matériau augmente, plus la température de début de dégradation est faible. Ces tendances montreraient qu'une plus forte teneur en étain, dans la gamme de concentration étudiée, favoriserait les réactions de dégradation. Pour la suite du travail, la proportion de DBTDL a donc été fixée à 1%<sub>mol</sub> par rapport aux fonctions hydroxyle car nous privilégions une stabilité thermique potentiellement plus élevée avec cette teneur.

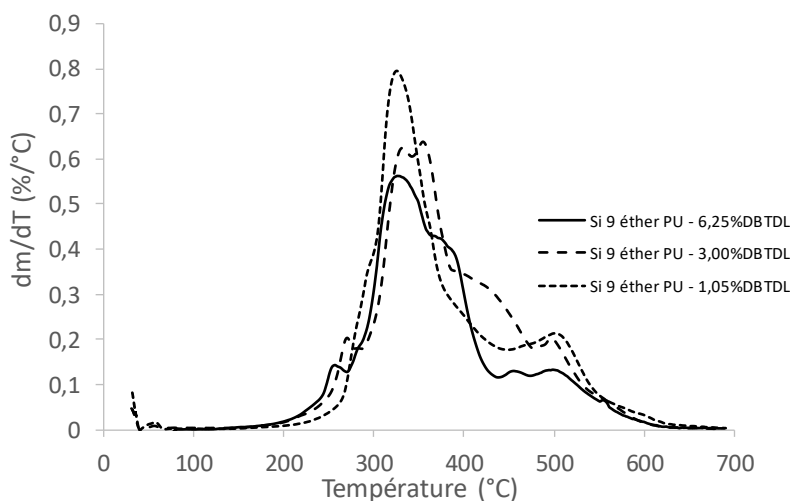


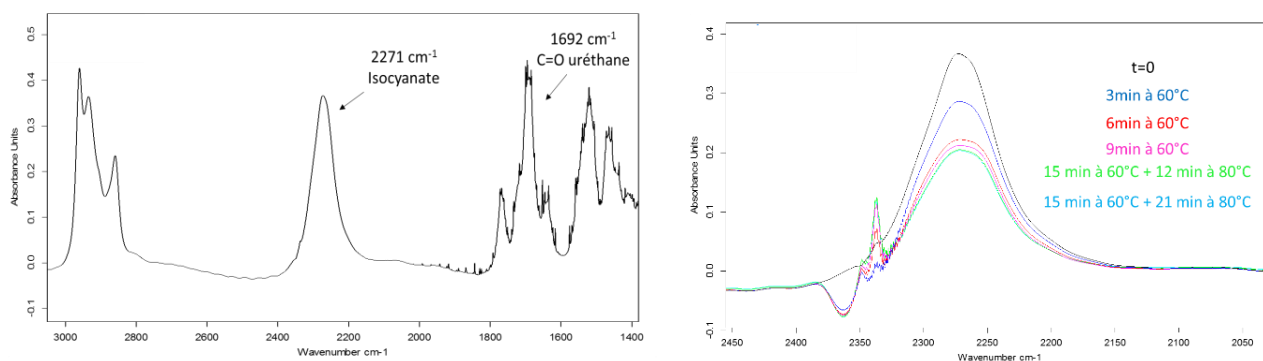
Figure 45 : Dérivée de la masse en fonction de la température à une vitesse de balayage de 20°C/min pour les matériaux Si 9 éther PU synthétisés avec différentes quantités de DBTDL

Enfin, les différences de taux de fraction soluble et de température de dégradation constatées précédemment, selon la nature de l'espaceur, sont ici confirmées.

Après l'optimisation des quantités de réactifs à introduire dans le mélange réactionnel, il nous a semblé important de vérifier que le programme thermique appliqué était toujours adéquat. Pour rappel, le programme thermique utilisé jusqu'à présent était 15 min à 60°C suivies de 1h à 80°C alors que le cahier des charges impose un programme thermique inférieur à 10 min à 100°C. Il serait donc intéressant de réduire sa durée.

### 3.5. Optimisation du programme thermique

Afin de réajuster le programme thermique de la synthèse des matériaux Si/PU, la réaction du PDMS 9 éther OH avec le PHMDI (en rapport  $[NCO]/[OH] = 1,1$ ), catalysée par 1%<sub>mol</sub> de DBTDL (par rapport aux fonctions hydroxyle) a été suivie par spectroscopie infrarouge. Un spectre est enregistré toutes les 3 min à la température *ad hoc*. La Figure 46A présente le spectre infrarouge du mélange à  $t=0$ , la Figure 46B présente l'évolution de la bande d'absorption caractéristique des fonctions isocyanate entre 2220-2320  $cm^{-1}$ <sup>18</sup>, en fonction de la température de chauffage et du temps.



**Figure 46 : (A) Spectre IR du mélange réactionnel (PHMDI + PDMS 9 éther OH + DBTDL) à t=0 et (B) Suivi IR de la bande d'absorption caractéristique des fonctions isocyanate en fonction du temps à différentes températures**

La bande d'absorption caractéristique des groupements carbonyle de la fonction uréthane ( $1692\text{ cm}^{-1}$ ) est déjà présente sur le spectre infrarouge du mélange à  $t=0$ . La réaction démarre donc rapidement, même à température ambiante. La réticulation à cette température a été confirmée par la mesure par rhéologie du temps de gel à  $25^{\circ}\text{C}$  de ce mélange qui est de 18,5 h. Par contre, l'aire de la bande d'absorption caractéristique des fonctions NCO ne semble plus évoluer après 9 min à  $60^{\circ}\text{C}$ , et n'évolue pas non plus lorsque la température est ensuite augmentée jusqu'à  $80^{\circ}\text{C}$ . Il semble donc que la réaction de polyaddition entre les fonctions isocyanate et alcool soit terminée après seulement 9 min à  $60^{\circ}\text{C}$ . Une durée de 10 min à  $60^{\circ}\text{C}$  serait donc suffisante.

D'autre part, même si cette étude ne montre pas d'évolution de la bande isocyanate au cours de la post-cuisson à  $80^{\circ}\text{C}$ , comme l'étude précédente a montré que ce post-traitement permet de diminuer la fraction soluble, cette dernière a été conservée pour la synthèse des matériaux Si/PU à venir, mais sa durée été réduite de 60 à 5 min.

Afin de confirmer qu'il était possible de réduire le temps de synthèse sans modifier les caractéristiques d'intérêt des matériaux, de nouveaux matériaux ont été synthétisés avec ce nouveau programme thermique (10 min à  $60^{\circ}\text{C}$  puis 5 min à  $80^{\circ}\text{C}$ ). Leur température de dégradation et leur fraction soluble sont comparées dans le Tableau 12 à celles des matériaux synthétisés avec l'ancien programme thermique (15 min à  $60^{\circ}\text{C}$  puis 60 min à  $80^{\circ}\text{C}$ ).

**Tableau 12 : Comparaison de la température de dégradation et de la fraction soluble des matériaux synthétisés selon différents programmes thermiques**

Programme thermique	Si 9 propyle PU		Si 18 propyle PU		Si 9 éther PU	
	Td <sub>5%</sub> (°C)	Fraction soluble (% <sub>m</sub> )	Td <sub>5%</sub> (°C)	Fraction soluble (% <sub>m</sub> )	Td <sub>5%</sub> (°C)	Fraction soluble (% <sub>m</sub> )
15 min 60°C + 60 min 80°C	251	17	267	24	282	5
10 min 60°C + 5 min 80°C	250 ± 4,6	14 ± 3,8	271	12	280 ± 1,4	8 ± 7,5
Références			Td <sub>5%</sub> (°C)		Fraction soluble (% <sub>m</sub> )	
Si <sub>ref</sub>			368		65	
PU <sub>ref</sub>			282		22	
			Masse organique : 261			

Les matériaux Si/PU synthétisés avec le programme thermique court, présentent une température de dégradation semblable à celle des matériaux synthétisés avec le programme thermique long. Ainsi, le programme thermique a été diminué d'une heure et les premières caractéristiques thermiques restent inchangées. Du point de vue de la fraction soluble, le programme thermique court n'a augmenté que légèrement la fraction soluble du matériau Si 9 éther PU (8%<sub>m</sub>) par rapport au matériau obtenu avec le programme thermique plus long (5%<sub>m</sub>) alors que les fractions solubles des matériaux Si 9 propyle PU et Si 18 propyle PU ont plutôt diminué (respectivement 14%<sub>m</sub> et 12%<sub>m</sub>) lorsque le programme thermique le plus court est appliqué. Un programme thermique plus long pourrait favoriser des réactions secondaires non souhaitées.

Ce programme court est maintenant en adéquation avec le cahier des charges (CDC). De plus, il est à noter que les températures appliquées sont inférieures à 100°C, comme préconisé.

Nous pouvons aussi voir que les températures de dégradation des matériaux développés sont proches de celle de la résine PU<sub>ref</sub>, voire la dépasse si l'on ne tient compte que de la dégradation de sa partie organique (Td = 261°C).

### 3.6. Bilan des matériaux synthétisés

Comme cela a été présenté dans le § 1.2.2.3, nous disposons de deux PDMS n R OH commerciaux et trois autres précurseurs synthétisés par nos soins. Ces précurseurs diffèrent par le nombre de motifs diméthylsiloxane par chaîne qu'ils contiennent et par la structure chimique de leur espaceur. A partir de chacun de ses précurseurs, l'obtention de matériaux a pu être possible. Leur synthèse sans solvant a été systématiquement validée par des mesures de fractions solubles (Figure 47).

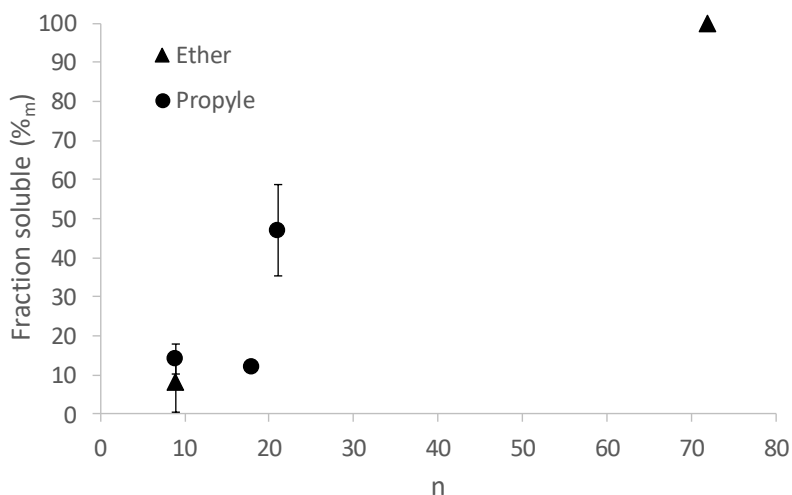


Figure 47 : Evolution de la fraction soluble contenue dans les matériaux Si/PU en fonction de n

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'influence de n. Lorsque le nombre de motifs diméthylsiloxane est inférieur ou égal à 18, la fraction soluble semble stable (environ 10%<sub>m</sub>). Lorsque le nombre de motif diméthylsiloxane augmente à 21, la fraction soluble augmente significativement jusqu'à 47%<sub>m</sub>. Ainsi, plus le nombre de motif DMS augmente, plus les fonctions réactives sont diluées et la formation du réseau est limitée. Cette explication a été confirmée par l'analyse du matériau Si 72 propyle PU. Bien que manipulable, sa fraction soluble est de 100%<sub>m</sub>, nous n'avons donc pas obtenu de réseau. La dilution des fonctions réactives est donc plus importante et la réticulation n'a pu avoir lieu. La réticulation est donc limitée par l'effet de dilution des fonctions alcool et il est préférable de ne pas utiliser des précurseurs contenant plus de 20 unités diméthylsiloxane.

L'analyse RMN <sup>1</sup>H des différentes fractions solubles, montrent qu'elles sont toutes composées de traces de PHMDI (signaux caractéristiques à  $\delta = 3-3,8$  ppm) et de PDMS n R OH (signal caractéristique à  $\delta = 0$  ppm). Il paraît normal que du PHMDI soit retrouvé dans les fractions solubles puisque les fonctions isocyanate sont introduites en léger excès. Par contre, la présence de PDMS n R OH est plus surprenante. Cela pourrait signifier qu'une partie du PDMS n R OH ne réagit pas et donc ne se greffe pas au réseau. Lorsque la réaction avance, le point de gel est atteint. La viscosité devient alors élevée au point qu'il est difficile pour le PDMS n R OH résiduel de réagir. Ceci peut expliquer la présence de précurseurs silicone dans la fraction soluble.

La nature de l'espaceur n'affecte pas la synthèse du réseau Si/PU. En effet, d'après la Figure 47, pour n égal à 9, quelle que soit la structure chimique de l'espaceur, les fractions solubles des matériaux sont très proches à la vue des barres d'erreurs. L'espaceur n'a pas d'influence sur la réticulation des matériaux.

## 4. Conclusion

Pour conclure, quatre nouveaux matériaux Si/PU ont été synthétisés sans solvant comme demandé par le cahier des charges (Tableau 13).

**Tableau 13 : Matériaux Si/PU synthétisés**

Précurseur PDMS OH	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_3-\left(\text{Si}\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}-\text{O}\right)_n-\text{Si}\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}-(\text{CH}_2)_3-\text{OH}$			$\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\left(\text{Si}\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}-\text{O}\right)_n-\text{Si}\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$	
	PDMS 9 propyle OH	PDMS 18 propyle OH	PDMS 21 propyle OH	PDMS 9 éther OH	PDMS 72 éther OH
Matériau	Si 9 propyle PU	Si 18 propyle PU	Si 21 propyle PU	Si 9 éther PU	<b>×</b>
Fraction soluble (%)	14	12	47	8	100
% <sub>m</sub> DMS théorique*	60	73	76	55	<b>×</b>

$$*\%_m \text{ DMS théorique} = m_{\text{motif DMS}} / (m_{\text{PHMDI}} + m_{\text{PDMS n R OH}})$$

Pour cela, les réactifs sont introduits de façon que le ratio molaire [NCO]/[OH] soit égal à 1,1. Le catalyseur est introduit à 1%<sub>mol</sub> par rapport aux fonctions alcool du précurseur PDMS n R OH dont les composés volatils sont préalablement éliminés par chauffage à 100°C sous vide pendant 1h. Les spécifications du cahier des charges sur la synthèse sont bien respectées. En effet, la viscosité du mélange réactionnel mesurée à température ambiante est de 570 cP (mesure effectuée sur le mélange réactionnel du Si 9 propyle PU sans catalyseur), ce qui est bien inférieur à 1000 cP. Le programme thermique appliqué de 10 min à 60°C suivies de 5 min à 80°C est mené à des températures modérées et sur une courte durée.

Les matériaux obtenus contiennent des pourcentages de silicone variant de 55 à 76%<sub>m</sub> par rapport à la masse totale du matériau et une fraction soluble allant de 8 à 47%<sub>m</sub>. Il faut noter que Byczynski *et al*<sup>21</sup>, qui ont synthétisé des copolymères poly(uréthane-silicone) réticulés sans solvant, sont parvenus à incorporer au maximum 36%<sub>m</sub> de motifs DMS.

Dans le chapitre suivant, nous compléterons la caractérisation de ces différents matériaux. Nous nous intéresserons plus particulièrement à leurs propriétés mécaniques, leur caractère hydrophobe et leurs propriétés thermiques.

## Références bibliographiques

- <sup>1</sup> Cakic, S. M., Ristic, I. S., Marinovic-Cincovic, M., Spirakova M., The effects of the structure and molecular weight of the macrodiol on the properties polyurethane anionic adhesives. *Int. J. Adhes. Adhes*, **41**, 132–139 (2013).
- <sup>2</sup> Kim D., Lee S., Doh, K., Nam, Y., Synthesis of Urethane Graft Copolymers with Perfluoroalkyl and Silicone-Containing Side Chains and their surface properties. *J. Appl. Pol. Sci.* **74**, 2029–2038 (1999).
- <sup>3</sup> Yilgör, I. & McGrath, J. E., Polysiloxane Containing Copolymers : A Survey of Recent Developments. *Adv. Polym. Sci.* 1–86 (1988).
- <sup>4</sup> Darras V., Élaboration de réseaux interpénétrés à partir de polymères fluorés. Thèse de l'Université de Paris XII, 178p. (2005).
- <sup>5</sup> Ebdon, J. R., Hourstont, D. J., Klein, P. G., Polyurethane-polysiloxane interpenetrating polymer networks : 2 . Morphological and dynamic mechanical studies. *Polymer* **27**, 1807–1814 (1986).
- <sup>6</sup> Chattopadhyay D. K., Webster D. C., Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes. *Prog. Polym. Sci.* **34**, 1068–1133 (2009).
- <sup>7</sup> Klein P. G., Ebdon J. R., Hourstont D. J., Polyurethane-polysiloxane interpenetrating networks: 3. Polyetherurethane-poly(phenylmethylsiloxane) systems. *Polymer* **29**, 1079–1085 (1988).
- <sup>8</sup> Sobolevskii M.V., Skorokhodov I.I., Ditsent V., Sobolevskaya L.V., Vovshin E.I., Blekh L., M. *Pol. Sci. USSR* ,**16**, 735-741 (1974).
- <sup>9</sup> Murphy C.M., Saunders C. E., Smith D.C., Thermal and oxidation stability of polymethylphenylsiloxanes, *Ind. Eng. Chem.* **42**, 2462–2468 (1950).
- <sup>10</sup> Boutevin B., Guida-Pietrasanta F., Ratsimihety A., in: Jones R.G. Ando W., Chojnowski J. Silicone-Containing Polymers, *Kluwer Academic Publisher*, p.80, (2000)
- <sup>11</sup> Matisons J., Hydrosilylation: A Comprehensive Review on Recent Advances, *Springer*, p. 432 (2008).
- <sup>12</sup> Boileau S., Bouteiller L., Kowalewska A., Telechelic polydimethylsiloxanes with terminal acetylenic groups prepared by phase-transfer catalysis. *Polymer* **44**, 6449–6455 (2003).
- <sup>13</sup> T. Fouet, Matériaux polymères pour l'encapsulation de l'électronique de puissance. Thèse de l'Université de Cergy Pontoise, 287 p. (2015).
- <sup>14</sup> Lide D.R., *CRC handbook of chemistry and physics*. p.3-12 (1986).
- <sup>15</sup> Hayashida K., Tsuge S., Ohtani H., Flame retardant mechanism of polydimethylsiloxane material containing platinum compound studied by analytical pyrolysis techniques and alkaline hydrolysis gas chromatography. *Polymer* **44**, 5611–5616 (2003).
- <sup>16</sup> Grassie N., Macfarlane I. G., The thermal degradation of polysiloxanes-I. Poly(dimethylsiloxane). *Eur. Polym. J.* **14**, 875–884 (1978).
- <sup>17</sup> Yilgor I., Yilgor E., Thermal stabilities of hydroxyalkyl terminated polydimethylsiloxane oligomers. *Turkish J. Chem.* **21**, 277–285 (1997).
- <sup>18</sup> Vancaeyzeele C., Fichet, O., Laskar, J., Boileau S., Teyssié D., Polyisobutene / polystyrene interpenetrating polymer networks: Effects of network formation order and composition on the IPN architecture. *Polymer* **47**, 2046–2060 (2006).
- <sup>19</sup> Yeh J., Shu Y., Characteristics of the Degradation and Improvement of the Thermal Stability of Poly (siloxane urethane) Copolymers. *Journal of Applied Polymer Science* **115**, 2616–2628 (2009)
- <sup>20</sup> Chuang F., Tsi H., Chow J., Tsen W., Thermal degradation of poly (siloxane-urethane) copolymers. *Polymer Degradation and Stability* **93**, 1753–1761 (2008)
- <sup>21</sup> Byczyński Ł., Dutkiewicz M., Maciejewski H., Thermal degradation studies of poly(urethane–siloxane) thermosets based on co-poly(dimethyl)(methyl, hydroxypolyoxyethylene)propyl siloxane. *Thermochim. Acta* **589**, 252–261 (2014).



## Chapitre III : Caractérisations des matériaux Si n R PU

---

Dans ce chapitre, nous avons réalisé la caractérisation des différents matériaux synthétisés dans le chapitre précédent. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux caractéristiques thermomécaniques des matériaux. En effet, l'encapsulant ne doit pas exercer de fortes contraintes sur les fils de bonding très fragiles présents au sein du module de puissance. Ainsi, le cahier des charges impose une dureté Shore A des matériaux inférieure à 50 et un module de conservation inférieur à 1MPa. Des mesures de la dureté ainsi qu'une analyse thermomécanique dynamique (DMTA) ont donc été effectuées afin de quantifier ces deux paramètres.

Ces caractérisations ont été complétées en évaluant le comportement des matériaux vis-à-vis de l'eau. En effet, sous ses différentes formes, elle endommage les composants électriques des modules de puissance, et un des rôles de l'encapsulant est donc de les protéger vis-à-vis de l'eau, mais aussi des autres fluides. Les matériaux d'encapsulation doivent donc être hydrophobes pour avoir une reprise en eau très faible ( $< 0,5\%_m$  selon le CDC). Pour caractériser cette propriété, nous avons mesuré l'angle de contact d'une goutte d'eau ultra pure à la surface des matériaux, la reprise en humidité sous conditions atmosphériques de ces derniers ainsi que leur reprise en eau, après une immersion d'un mois dans l'eau, à température ambiante.

Enfin, nous nous sommes intéressés à la stabilité thermique des matériaux Si/PU. Les mesures de températures de dégradation thermique mesurées par TGA présentées au chapitre précédent, ont été complétées par un suivi de la perte de masse lors du vieillissement isotherme à 150°C, des matériaux. Pour compléter cette étude leurs énergies d'activation ont été mesurées et les produits de dégradation ont été caractérisés grâce à des analyses TGA couplée IR.

Dans la suite du manuscrit, sauf si le contraire est précisé, la résine PU<sub>ref</sub> est la résine commerciale chargée, sinon, il s'agira d'une résine PU synthétisée à partir de polypropylène glycol et du PHMDI, sans charge, que l'on appellera PU<sub>ref</sub> non chargé et toutes les caractérisations à venir ont été réalisées sur des matériaux non extraits.

### 1. Relation structure/propriétés de matériaux Si n R PU

Dans ce paragraphe, nous nous sommes intéressés à l'influence de la structure du précurseur PDMS n R OH, notamment la structure chimique de l'espaceur R entre la fonction hydroxyle et la chaîne siloxane, d'une part, et le nombre de motif diméthylsiloxane n, d'autre part, sur les propriétés d'intérêt des matériaux Si/PU. Nous pourrions ainsi conclure sur la structure chimique d'un matériau qui serait le mieux adapté à l'application visée.



### 1.1. Influence de la nature de l'espaceur

Nous disposons de matériaux Si n R PU avec un espaceur soit propyle, soit propyléthyléther. Nous avons donc étudié l'influence de la nature chimique de l'espaceur sur les propriétés des matériaux avec un n équivalent, n=9 dans ce cas.

#### 1.1.1. Effet sur les propriétés mécaniques

Une analyse thermomécanique dynamique a été effectuée sur les matériaux Si 9 propyle PU et Si 9 éther PU ainsi que sur les deux matériaux références, Si<sub>ref</sub> et PU<sub>ref</sub> non chargé. Les évolutions des modules de conservation, préalablement normalisés à 3000 MPa à -130°C (valeur généralement observée pour les polymères), et du facteur d'amortissement ( $\tan \delta$ ) (Figure 48) ont été suivies entre -130 et 150°C.

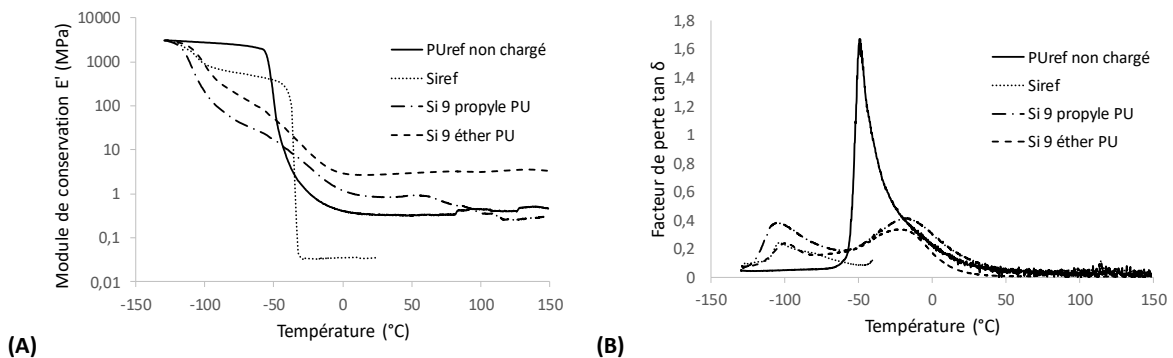


Figure 48 : Modules de conservation  $E'$  (A) et  $\tan \delta$  (B) des matériaux Si 9 R PU et des matériaux de références Si<sub>ref</sub> et PU<sub>ref</sub> non chargé en fonction de la température

Le matériau Si<sub>ref</sub> présente, entre -130 et -90°C, une première diminution du module de conservation de 3000 à 600 MPa, correspondant à la relaxation mécanique des chaînes silicone. Elle est caractérisée par une température de relaxation mécanique  $T_\alpha$  centrée sur -100°C, température correspondant au maximum du facteur d'amortissement ( $\tan \delta$ ). Entre -50°C et -20°C, une deuxième chute de module de 200 MPa à moins de 0,1 MPa est détectée. Elle correspond à la fusion des zones cristallines des chaînes de PDMS issues de la cristallisation froide des silicones<sup>1,2</sup>.

La relaxation mécanique entre l'état vitreux et le plateau caoutchoutique ( $E' < 1$  MPa) du matériau polyuréthane PU<sub>ref</sub> non chargé s'étend sur plus de 50°C (entre -60°C et 10°C). Cette relaxation est caractérisée par un large pic de  $\tan \delta$  avec une température maximale  $T_\alpha$  de -50°C. Elle est caractéristique des segments polyuréthane mais son étendue sur une large gamme de température témoigne d'une certaine dispersion de structure.

Les deux principales relaxations identifiées sur les matériaux de référence sont également détectées sur les courbes  $\tan \delta$ -température des matériaux Si 9 R PU. Le pic de  $\tan \delta$  centré vers -100°C correspond à la relaxation des domaines polysiloxane et le second, plus large, centré vers -20°C, est caractéristique de celle

des domaines polyuréthane. Parallèlement, contrairement à la résine  $Si_{ref}$ , les matériaux Si 9 R PU ne présentent pas de diminution abrupte de leur module de conservation puisqu'il diminue régulièrement de 3 000 à 1 MPa pour le Si 9 propyle PU et de 3000 MPa à 2,7 MPa pour Si 9 éther PU entre -130 et 10°C. La cristallisation froide, et donc *de facto* la fusion des chaînes polysiloxane est inhibée dans les matériaux Si 9 R PU. Ceci est particulièrement intéressant car le module de conservation de ces matériaux, bien que légèrement plus élevé que celui de la résine  $Si_{ref}$  au-dessus de -30°C ( $E'(Si\ 9\ propyle\ PU) = 5,7\ MPa$  et  $E'(Si\ 9\ éther\ PU) = 13,0\ MPa$ ), est faible sur une plus large gamme de températures, notamment entre -100 et -30°C. Il en est de même si l'on compare ces valeurs de modules à celle de la résine  $PU_{ref}$ . Contrairement aux résines  $Si_{ref}$  et  $PU_{ref}$ , les matériaux Si 9 R PU n'exerceront donc pas de contrainte élevée sur les fils de bonding du module de puissance, si ces derniers sont exposés à des températures inférieures à -30°C.

Le module de conservation à 25°C du matériau Si 9 éther PU ( $E' = 2,7\ MPa$ ) est plus élevée que celui du Si 9 propyle PU ( $E' < 1\ MPa$ ). Le matériau Si 9 éther PU est donc plus rigide, même si son module de conservation reste très faible. Madhavan *et al.*<sup>3</sup> ont aussi synthétisé des copolymères réticulés polydiméthylsiloxane-polyuréthane avec un espaceur propyléthyléther dont les modules de conservation au plateau caoutchoutique sont compris entre 6,5 et 3 MPa, ce qui est cohérent avec les valeurs que nous avons obtenues. Nous avons donc bien synthétisé des élastomères. Si cette différence des modules entre Si 9 éther PU et Si 9 propyle PU était due uniquement à la nature chimique de l'espaceur, le matériau contenant le propyléthyléther aurait un module plus bas que le matériau avec les groupements propyle puisque l'espaceur propyléthyléther est plus « long » (6 liaisons C-C ou C-O) que l'espaceur propyle (3 liaisons C-C ou C-O). La distance entre nœud étant plus grande, le matériau Si 9 éther PU devrait donc avoir un module moins élevé, ce qui n'est pas le cas. Cette différence de module pourrait être expliquée par la différence de fractions solubles contenues dans les matériaux Si 9 propyle PU (14%<sub>m</sub>) et Si 9 éther PU (8%<sub>m</sub>). En effet, les fractions solubles peuvent alors jouer le rôle de plastifiant. Afin de valider cette hypothèse, nous avons tenté de mesurer le module de conservation des matériaux préalablement extraits. Toutefois, cela n'a pas été possible car après l'extraction, les matériaux présentent beaucoup de fissures et les mesures DMTA ne peuvent pas être réalisées dans ces conditions.

Au plateau caoutchoutique, les matériaux Si 9 éther PU (2,7 MPa) et Si 9 propyle PU (< 1 MPa) ont un module de conservation plus élevé que celui de la résine  $Si_{ref}$ . L'ajout de fonctions uréthane augmente donc légèrement le module d'un élastomère silicone. De plus, si l'on se réfère au cahier des charges qui impose un module de conservation à 25°C inférieur à 1 MPa, seul le matériau Si 9 propyle PU, qui a un module proche du matériau  $PU_{ref}$  non chargé, remplit cette condition. Toutefois, le matériau Si 9 éther PU montre un module qui reste très faible.

Ces résultats ont ensuite été complétés par les mesures de dureté shore A des matériaux Si 9 propyle PU, Si 9 éther PU et des deux références ( $PU_{ref}$  et  $Si_{ref}$ ) (Tableau 14).

**Tableau 14 : Dureté Shore A des matériaux Si 9 propyle PU, Si 9 éther PU et des références  $Si_{ref}$  et  $PU_{ref}$**

Matériau	Dureté Shore A
Si 9 propyle PU	$30,7 \pm 0,6$
Si 9 éther PU	$31,4 \pm 1,5$
$Si_{ref}$	0 (non mesurable)
$PU_{ref}$	$31,5 \pm 0,6$

Les deux matériaux Si 9 R PU ont la même dureté Shore A à l'erreur de mesure près. Comme attendu, en ajoutant des segments uréthane, la dureté de la résine silicone, qui est trop faible pour être mesurée, a été augmentée tout en respectant les contraintes du cahier des charges (Dureté Shore A < 50). La dureté des deux matériaux Si 9 R PU est semblable à celle du matériau  $PU_{ref}$ . Ces résultats sont cohérents avec les modules de conservation  $E'$  au plateau caoutchoutique. Toutefois, la mesure de la dureté n'a pas permis de mettre en évidence de différence entre les matériaux Si 9 éther PU et Si 9 propyle PU, de ce point de vue.

#### 1.1.2. Effet sur le caractère hydrophobe

Afin d'évaluer le caractère hydrophobe des matériaux Si 9 R PU, deux types d'analyse ont été réalisées (Tableau 15). D'abord, l'angle de contact d'une goutte d'eau ultra pure de 10  $\mu$ L déposée à la surface des matériaux a été mesuré. Si l'angle de contact est supérieur à 90°, le matériau est alors considéré hydrophobe, s'il est inférieur à 90°, il est hydrophile. Dans un second temps, la reprise en humidité, c'est-à-dire l'absorption de la vapeur d'eau sous conditions atmosphériques (pression et température) a été mesurée. La reprise en eau a aussi été mesurée : elle correspond à l'absorption d'eau des matériaux après leur immersion dans de l'eau distillée, à température ambiante, durant un mois. Les reprises en humidité et en eau sont mesurées par analyse thermogravimétrique et exprimées en pourcentage massique.

**Tableau 15: Angle de contact de l'eau, reprise d'humidité et reprise en eau des matériaux Si 9 propyle PU, Si 9 éther PU et des matériaux références Si<sub>ref</sub> et PU<sub>ref</sub>**

Matériau	Angle de contact (°)	Reprise en humidité (% <sub>m</sub> )	Reprise en eau (% <sub>m</sub> )
Si 9 propyle PU	104,0 ± 4,2	1,0 ± 0,1	1,7
Si 9 éther PU	104,7 ± 2,9	0,6 ± 0,1	0,6
Si <sub>ref</sub>	107,5 ± 3,5 <sup>4</sup>	0	0
PU <sub>ref</sub>	79,6 ± 3,5	0,3	7,7

La résine PU<sub>ref</sub> est hydrophile (80°) alors que la résine Si<sub>ref</sub> est hydrophobe (107,5°). Ces résultats sont logiques puisque les chaînes PDMS sont apolaires et ne créent pas d'interaction avec l'eau contrairement aux fonctions uréthane. Les matériaux Si 9 R PU sont également hydrophobes puisque l'angle de contact de l'eau à leur surface est très proche de celui sur la résine Si<sub>ref</sub>. La nature de l'espaceur, propyle ou propyléthyléther, n'influence pas l'angle de contact de l'eau sur ces matériaux. Ces résultats indiquent la présence majoritaire de groupements diméthylsiloxane en surface, ce qui paraît logique puisque ces matériaux, contiennent 55%<sub>m</sub> (Si 9 éther PU) et 60%<sub>m</sub> (Si 9 propyle PU) de motifs DMS (cf. Chapitre II - § 4.).

Sous conditions atmosphériques, le matériau Si 9 propyle PU montre une reprise en humidité légèrement supérieure (1%<sub>m</sub>) à celles des matériaux de références (0%<sub>m</sub> pour la Si<sub>ref</sub> et 0,3%<sub>m</sub> pour la PU<sub>ref</sub>) et au matériau Si 9 éther PU (0,6%<sub>m</sub>). La reprise en humidité de ce dernier matériau est assez proche de celle de la référence PU<sub>ref</sub>. La structure chimique de l'espaceur semble donc influencer la reprise en humidité des matériaux. Ceci est confirmé par la reprise en eau des matériaux après leur immersion qui est de 0,6%<sub>m</sub> pour le matériau Si 9 éther PU, soit la même valeur que la reprise en humidité, alors qu'elle augmente jusqu'à 1,7%<sub>m</sub> pour le matériau Si 9 propyle PU. Ces résultats peuvent sembler étranges puisque, la fonction éther étant polaire, nous aurions pu nous attendre à ce que la reprise en eau du Si 9 éther PU soit supérieure à celle du Si 9 propyle PU. Toutefois la densité de réticulation est peut-être plus importante au sein du matériau Si 9 éther PU, ce qui est cohérent avec son module de conservation plus élevé. Après immersion, les matériaux Si 9 éther PU et Si 9 propyle PU montrent une reprise en eau bien inférieure à celle du matériau PU<sub>ref</sub> (7,7%<sub>m</sub>). Ceci est un très bon point pour l'application visée. En effet, en cas de pluie ou de forte condensation, l'encapsulant pourra être en contact direct avec l'eau liquide.

Pour conclure quant au comportement des matériaux vis-à-vis de l'eau, quel que soit le type d'espaceur, les matériaux synthétisés sont hydrophobes et présentent une faible reprise en eau (<2%<sub>m</sub>). Les fonctions uréthane introduites ne rendent donc pas les matériaux hydrophiles. De plus, il semble que l'espaceur propyléthyléther permette de minimiser la reprise en eau. Le cahier des charges imposant une reprise en eau inférieure à 0,5%<sub>m</sub>, le matériau Si 9 éther PU est très proche de cette exigence.

### 1.1.3. Effet sur la stabilité thermique

L'influence de la structure chimique de l'espaceur sur la stabilité thermique des matériaux Si 9 propyle PU et Si 9 éther PU a été évaluée de deux façons. D'une part, comme nous l'avons présenté au chapitre précédent, un vieillissement dynamique réalisé par analyse thermogravimétrique permet d'obtenir la température de dégradation des matériaux,  $T_d$ , déterminée à 5% de perte de masse. D'autre part, un vieillissement isotherme a été réalisé à 150°C, au cours duquel la perte de masse du matériau est suivie.

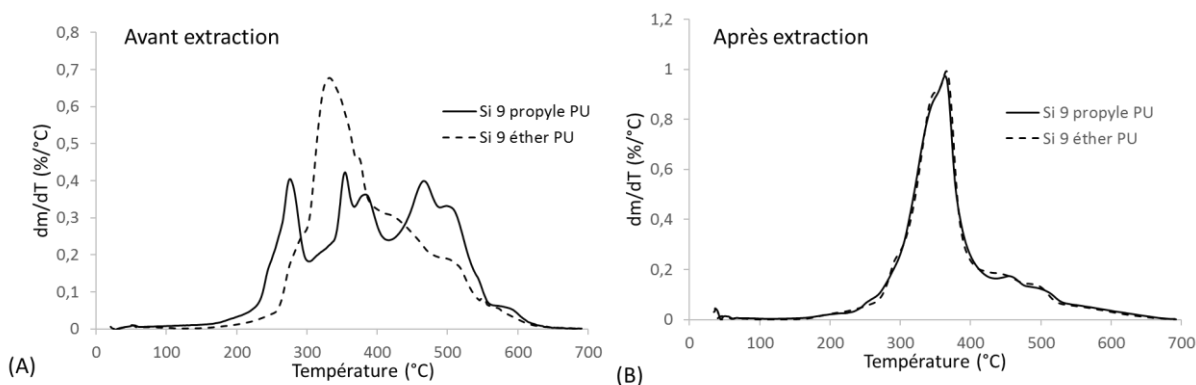
#### 1.1.3.1. Vieillissement thermique dynamique

Les valeurs de  $T_d$  des matériaux Si 9 propyle PU et Si 9 éther PU sont rappelées (cf. Chapitre II – § 3.5) et complétées dans le Tableau 16.

**Tableau 16 : Température de dégradation  $T_d$  des matériaux Si 9 propyle PU, Si 9 éther PU et des références  $PU_{ref}$  et  $Si_{ref}$**

Matériaux synthétisés	$T_{d_{5\%}}$ (°C)	
	Avant extraction	Après extraction
Si 9 propyle PU	250 ± 4,6	275 ± 2,8
Si 9 éther PU	280 ± 1,4	276,5 ± 3,5
Références	$T_{d_{5\%}}$ avant extraction (°C)	
$Si_{ref}$	368	
$PU_{ref}$	282 / 261 Déterminée par rapport à la masse totale / masse organique	

Le matériau Si 9 éther PU a une température de dégradation ( $T_d=280^\circ\text{C}$ ) environ 30°C plus élevée que le matériau Si 9 propyle PU ( $T_d=250^\circ\text{C}$ ). Cependant, une fois extrait, ces deux matériaux ont une température de dégradation identique. L'espaceur semble donc ne pas avoir d'influence sur la  $T_d$  des matériaux. Ce serait plutôt la différence de fraction soluble entre les matériaux qui expliquerait la variation de  $T_d$  entre les deux matériaux non extraits. En effet, le matériau Si 9 propyle PU contient une fraction soluble quasiment deux fois plus élevée (14%<sub>m</sub>) que celle du matériau Si 9 éther PU (8%<sub>m</sub>). Cette hypothèse est confirmée par l'étude de la dérivée de la masse en fonction de la température enregistrée lors de l'analyse thermogravimétrique des matériaux (Figure 49). En effet, avant extraction, la perte de masse du Si 9 propyle PU commence avant celle du Si 9 éther PU mais après extraction l'évolution de la dérivée de la perte de masse est identique pour les deux matériaux.



**Figure 49 : Dérivée de la masse en fonction de la température à une vitesse de balayage de 20°C/min pour les matériaux Si 9 éther PU et Si 9 propyle PU avant(A) et après extraction(B)**

Par rapport aux matériaux de référence, la température de dégradation du matériau Si 9 éther PU est très proche de celle de la référence PU<sub>ref</sub>, alors que celle du matériau Si 9 propyle PU est plus basse. Ces résultats restent, toutefois très encourageants car les matériaux Si 9 R PU ne sont pas chargés contrairement à la résine PU qui est chargée à plus de 50%<sub>m</sub>, améliorant *de facto* sa stabilité thermique. D'ailleurs, si l'on ne prend pas en compte la quantité de charge dans la résine PU<sub>ref</sub>, sa température de dégradation déterminée à 5% de perte de masse organique est de 261°C. Ainsi, en raisonnant uniquement sur la phase organique des matériaux, le matériau Si 9 propyle PU a une température de dégradation beaucoup plus proche de celle de la référence PU<sub>ref</sub> et celle du matériau Si 9 éther PU la dépasse.

Nous avons comparé les valeurs des Td des matériaux Si 9 R PU à celles de matériaux similaires décrits dans la littérature. Ainsi, des copolymères réticulés silicone-PU synthétisés à partir de poly(diméthylsiloxane-co-hydroxypolyoxyéthylènepropyl-siloxane) et différents diisocyanates d'isophorone, d'hexaméthylène et de 4,4'-méthylènebiscyclohexyle, contenant entre 33 et 36%<sub>m</sub> de motifs DMS, ont des températures de dégradation à 5% de perte de masse comprises entre 215 et 202°C selon la nature de l'isocyanate<sup>5</sup>. Ces températures de dégradation ont été mesurées, sous air, à une vitesse de balayage de 10°C/min. Afin de pouvoir les comparer aux Td que nous avons mesurées avec une vitesse de balayage de 20°C/min, nous avons évalué, le décalage de Td de plusieurs matériaux Si n R PU, provoqué par cette différence de vitesse de balayage. Il s'avère que la valeur de Td augmente d'une quinzaine de degrés lorsque la vitesse de balayage passe de 10 à 20°C/min. Les matériaux Si 9 R PU, que nous avons synthétisés, montrent donc bien une meilleure stabilité thermique. Cela est sûrement dû à la proportion en motifs silicone qui est plus élevée dans les matériaux Si 9 éther PU (55%<sub>m</sub>) et Si 9 propyle PU (60%<sub>m</sub>). Par contre, ce n'est pas la seule explication puisque des copolymères réticulés polydiméthylsiloxane-polyuréthane, contenant entre 70 et 86%<sub>m</sub> de motifs DMS, avec des espaceurs propyléthyléther, ont des températures de dégradation à 5% de perte de masse, mesurées sous azote, comprises entre 170 et 210°C, selon la proportion et le diisocyanate utilisé<sup>3</sup>.

Ces températures de dégradation sont encore une fois bien inférieures à celles des matériaux Si 9 R PU qui contiennent une proportion de motifs diméthylsiloxane plus faible.

#### 1.1.3.2. Vieillissement isotherme

Afin de compléter ces conclusions, la perte de masse à 150°C, sous air, des matériaux Si 9 propyle PU et Si 9 éther PU a été suivie en fonction du temps (Figure 50). Elles sont comparées à celles des matériaux de références ( $Si_{ref}$  et  $PU_{ref}$ ) dans les mêmes conditions.

La dégradation thermique des polyuréthanes est principalement associée à des réactions dégageant du  $CO_2$ , des alcanes et des amines volatiles (cf. Chapitre I - § 2.2.1.3). La dégradation des matériaux silicone à haute température<sup>6</sup> est due à une dépolymérisation de la chaîne silicone<sup>7</sup> et/ou à la post-réticulation de cette dernière<sup>8</sup>. La première génère des composés cyclosiloxane volatils et la seconde libère principalement du méthane (cf. Chapitre I - § 2.2.1.2). La libération de ces différents produits volatils lors de la dégradation soit des silicones, soit des polyuréthanes, s'accompagne donc d'une perte de masse du matériau. C'est pourquoi, cette mesure nous a semblé appropriée pour suivre l'évolution des matériaux au cours de leur vieillissement isotherme.

Pour une comparaison plus aisée des différentes pertes de masse, seule la masse organique de la résine  $PU_{ref}$  a été prise en compte (on suppose que les 54%<sub>m</sub> de charge ne perdent pas de masse dans ces conditions d'analyses).

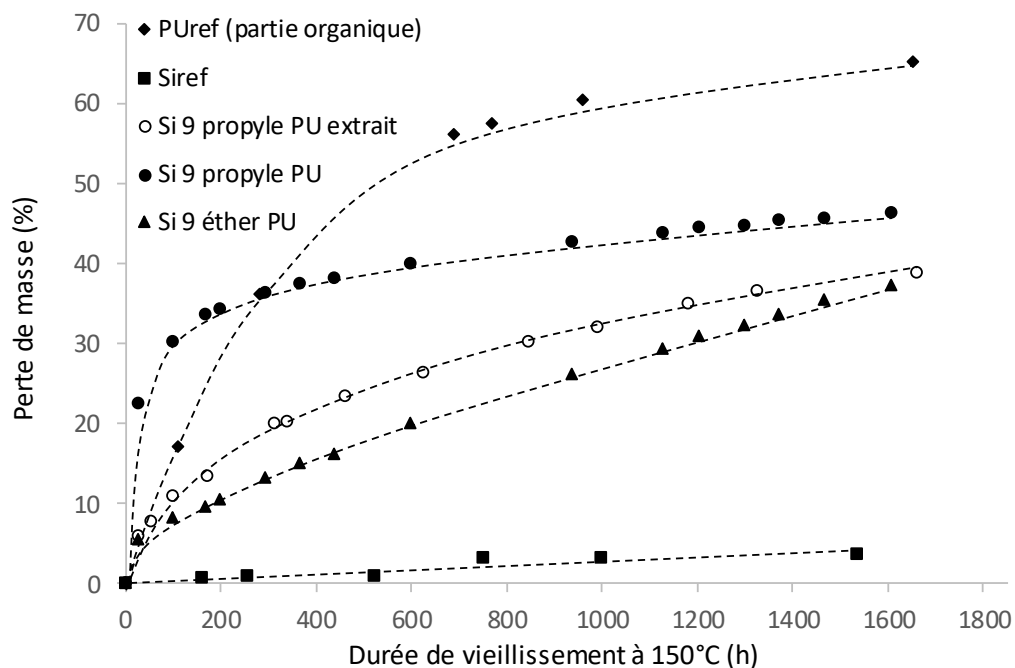


Figure 50 : Perte de masse à 150°C des matériaux Si 9 R PU et des matériaux de référence Si<sub>ref</sub> et PU<sub>ref</sub> (partie organique) en fonction de la durée de vieillissement à 150°C sous air

La perte de masse de la résine PU<sub>ref</sub> est beaucoup plus importante que celle de la résine Si<sub>ref</sub>, qui reste très faible. Les nœuds de réticulation uréthane seront donc les points thermiquement faibles des matériaux Si n R PU.

Les matériaux Si 9 R PU ont un comportement intermédiaire : leur perte de masse est nettement inférieure à celle de la résine PU<sub>ref</sub> mais supérieure à celle de la résine Si<sub>ref</sub>.

Durant les 100 premières heures de vieillissement, la perte de masse de 30%<sub>m</sub> du matériau Si 9 propyle PU est plus élevée que celle du matériau Si 9 éther PU (8%<sub>m</sub>). Ces mesures sont cohérentes avec les valeurs de Td. Toutefois, le matériau Si 9 propyle PU, une fois extrait (fraction soluble = 14%<sub>m</sub>), subit alors, après 100h à 150°C, une perte de masse très proche de celle du matériau Si 9 éther PU. Ce résultat est cohérent avec les analyses TGA (cf. Figure 49). Ainsi, la différence significative de perte de masse entre les matériaux Si 9 éther PU et Si 9 propyle éther est due principalement à la fraction soluble contenue dans le matériau Si 9 propyle PU et non à la structure chimique de l'espaceur. Ceci se confirme pour les temps plus longs, les matériaux Si 9 éther PU et Si 9 propyle PU extrait ont une perte de masse comparable alors que celle du matériau Si 9 propyle PU non extrait est plus élevée. Cependant, la différence entre les pertes de masse est alors beaucoup moins importante puisqu'elle n'est plus que de 10%<sub>m</sub> après 1 600 h contre 20%<sub>m</sub> après 100h à 150°C.

Pour conclure, les mesures de Td par TGA et la perte de masse des matériaux Si 9 R PU semblent montrer que la structure chimique de l'espaceur n'influence pas leur stabilité thermique mais que ce serait plutôt la présence de fractions solubles qui soit responsable des différences constatées. En effet, en éliminant les



fractions solubles, le matériau Si 9 propyle PU a alors une stabilité thermique comparable à celle du Si 9 éther PU.

Au cours de leur vieillissement isotherme à 150°C, les matériaux Si 9 R PU subissent des réactions de dégradation engendrant une perte de masse. Nous nous sommes intéressés plus précisément aux différentes étapes de la dégradation en analysant les produits de dégradation grâce à des analyses une analyse thermogravimétrique couplée à de la spectroscopie infrarouge (TGA couplée IR).

### 1.1.3.3. Analyse des composés volatils dégagés

Dans un premier temps, afin d'identifier quelle partie du matériau (Silicone ou PU) engendre quel produit de dégradation et à quelle température, nous avons analysé les précurseurs PHMDI (Figure 51) et PDMS 9 éther OH (Figure 52).

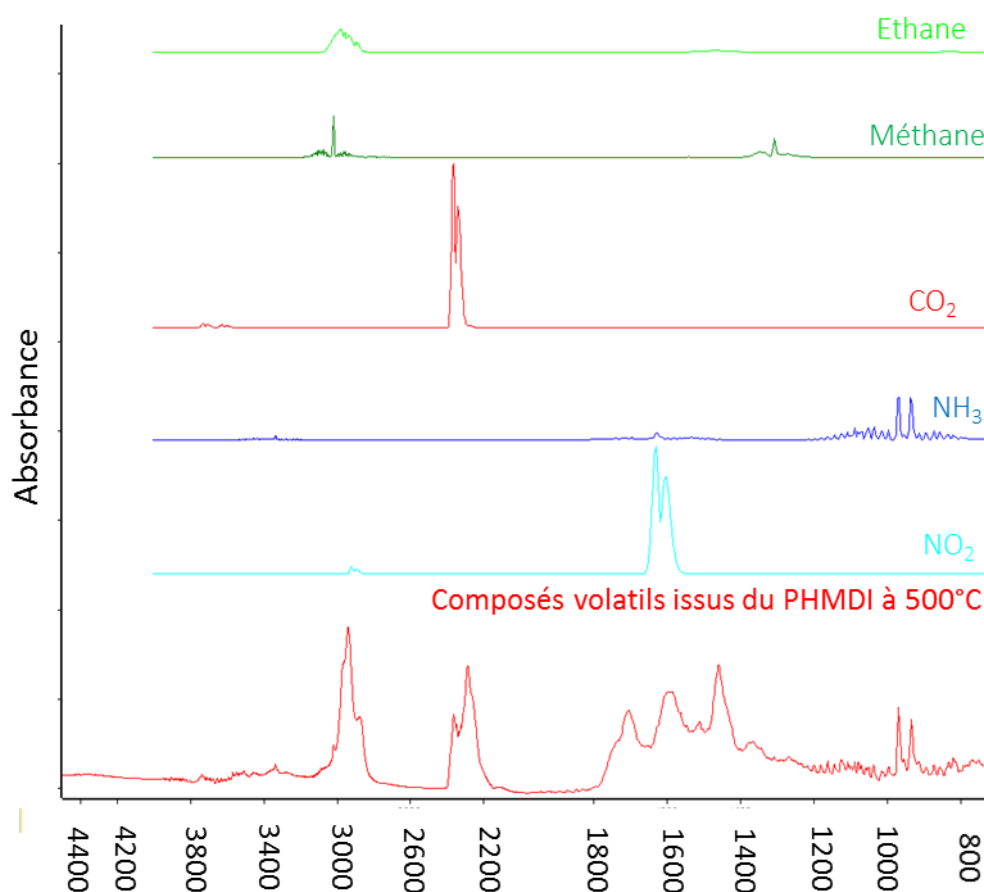


Figure 51 : Spectres IR des produits de dégradation du PHMDI à 500°C et des produits de dégradation présumés

Le spectre IR des produits de dégradation du PHMDI rassemble le plus grand nombre de signaux lorsqu'il est enregistré pour une température de 500°C. Nous avons déterminé que le PHMDI se décompose en alcanes (bande détectée à 2930  $\text{cm}^{-1}$ ), en ammoniac (bandes détectées à 935 et 970  $\text{cm}^{-1}$ ), en dioxyde d'azote (bande détectée à 1600  $\text{cm}^{-1}$ ) ainsi que de dioxyde de carbone (bande détectée à 2330  $\text{cm}^{-1}$ ).

Ensuite, le spectre IR des produits de dégradation du PDMS 9 éther OH à 340°C a été examiné (Figure 52). Encore une fois, ce spectre a été choisi car il contient le plus grand nombre de signaux à cette température. Lors de la dégradation du PDMS 9 éther OH, des alcanes, du dioxyde et monoxyde de carbone (bandes détectées à 2100 et 2180  $\text{cm}^{-1}$ ) et de l'acide formique (bandes détectées à 1760 et 1080  $\text{cm}^{-1}$ ) sont dégagés. Les bandes à 1265, 1060 et 815  $\text{cm}^{-1}$  sont caractéristiques d'un dégagement de cyclosiloxanes<sup>5</sup>. En effet, au sein du précurseur PDMS 9 éther OH, des réactions de scission/recombinaison et principalement des réactions de dégradation appelées « unzipping reaction »<sup>6</sup> dues aux groupements terminaux hydroxyle, générant des cyclosiloxanes, ont lieu (cf. Chapitre I - § 2.2.1.2). Les mêmes résultats ont été obtenus avec le précurseur PDMS 9 propyle OH, et c'est pour cette raison que dans la suite du manuscrit, nous présenterons seulement les résultats du précurseur PDMS 9 éther OH.

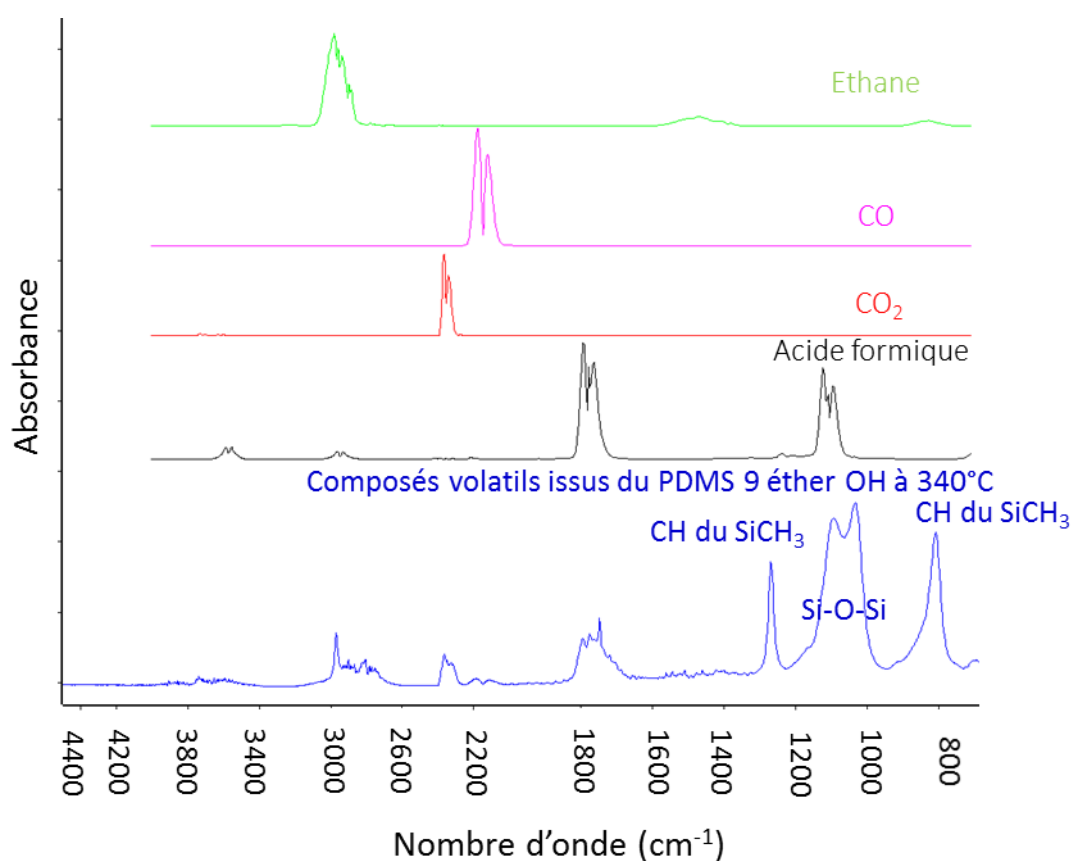


Figure 52 : Spectres IR des produits de décomposition du PDMS 9 éther OH à 340°C et des produits de dégradation présumés

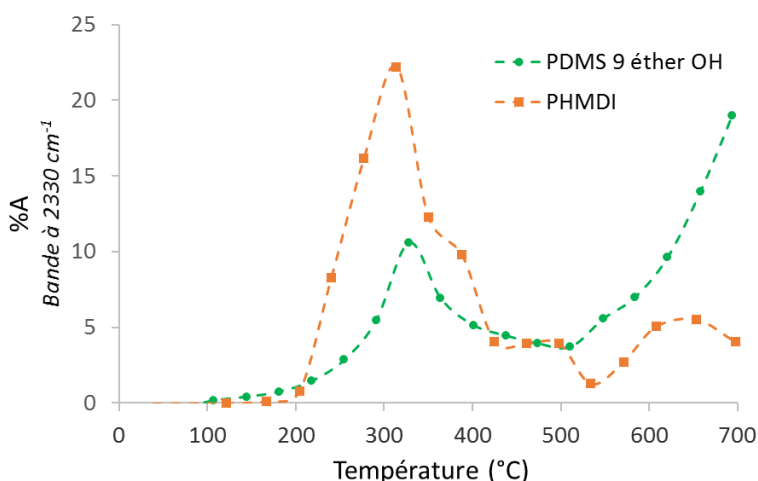
Un composé de dégradation se dégage sur une (ou des) gamme(s) de températures donnée(s). Nous avons donc considéré que la quantité totale de ce produit dégagé est proportionnelle à la somme des aires de toutes les bandes de vibration de ce produit entre la température ambiante et 700°C ( $\sum_T A_T$ ). Le pourcentage de formation de ce produit de décomposition peut alors être évalué à chaque température, de la façon suivante :

$$\%A = \frac{A_T}{\sum_T A_T} \times 100$$

$A_T$  : Aire de la bande d'absorption à la température T

Nous avons appliqué cette démarche aux différents produits de décomposition.

Le dioxyde de carbone est dégagé, à la fois, lors de la décomposition du PHMDI et des précurseurs PDMS 9 R OH. Pour déterminer si le CO<sub>2</sub> dégagé provenait de la dégradation des segments PU, ou des segments silicone, selon les gammes de température auxquelles il est détecté, nous avons appliqué à l'ensemble des spectres IR des deux précurseurs le calcul précédent pour les bandes d'absorption localisées entre 2100 et 2500 cm<sup>-1</sup> et caractéristiques du CO<sub>2</sub><sup>9,5</sup> (Figure 53).



**Figure 53 : Evolution de la proportion de dioxyde de carbone dégagé en fonction de la température pour les précurseurs PHMDI et PDMS 9 éther OH**

Entre 200 et 450°C, le dégagement de CO<sub>2</sub> provient, à la fois, de la dégradation du PHMDI et du PDMS OH. Par contre, à partir de 450°C, contrairement au précurseur silicone, la dégradation du PHMDI ne dégage quasiment plus de CO<sub>2</sub>.

Nous avons aussi comparé l'évolution de la bande d'absorption du CO<sub>2</sub> dégagé lors de la dégradation du réseau PU<sub>ref</sub> non chargé et du précurseur PHMDI. Les différences majeures entre ces deux matériaux sont les fonctions uréthane présentes dans le réseau PU<sub>ref</sub> non chargé et la réticulation.

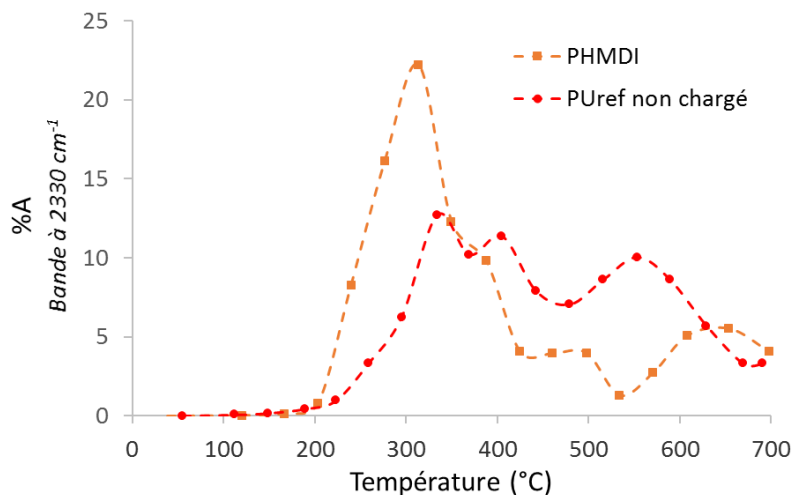


Figure 54 : Evolution de la proportion de dioxyde de carbone dégagé en fonction de la température pour le précurseur PHMDI et réseau PUref non chargé

La Figure 54 montre qu'il y a un dégagement de CO<sub>2</sub> additionnel entre 500 et 650°C pour le matériau PU<sub>ref</sub> certainement dû à la dégradation des fonctions uréthane ou de leurs produits de dégradation.

Ensuite nous avons étudié la dégradation des segments silicone. Pour cela, l'évolution de la bande d'absorption caractéristique du dégagement de cyclosiloxane localisée à 1060 cm<sup>-1</sup> a été comparée lors de la dégradation du précurseur PDMS 9 éther OH et de la résine Si<sub>ref</sub>.

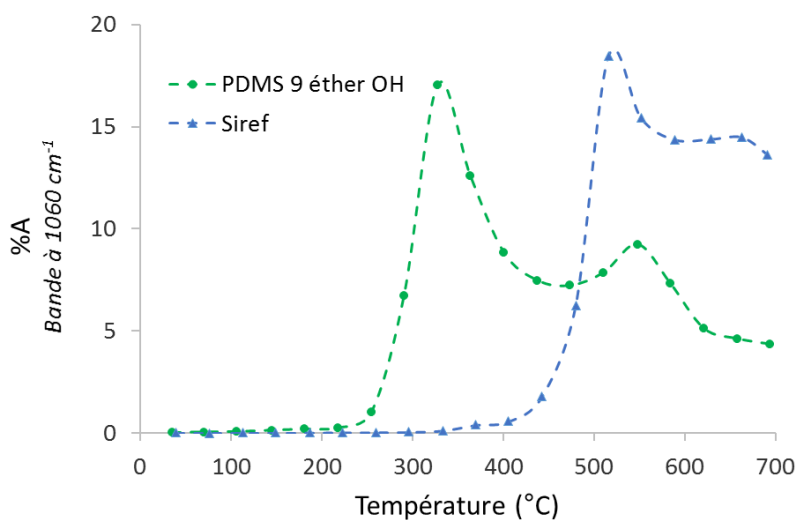


Figure 55 : Evolution de la proportion de cyclosiloxane dégagé en fonction de la température pour le précurseur PDMS 9 éther OH et le réseau Si<sub>ref</sub>

La dégradation de la résine Si<sub>ref</sub> est retardée par rapport à celle du précurseur PDMS 9 éther OH. Le réseau silicone se dégrade en cyclosiloxane à partir de 400°C alors que le dégagement de cyclosiloxane commence dès 250°C pour le précurseur PDMS 9 éther OH. Ceci s'explique par la dépolymérisation<sup>6</sup> du réseau silicone (cf. Chapitre I - § 2.2.1.2), suite à des réactions de scissions/recombinaison le long du squelette polysiloxane

conduisant à des cyclosiloxanes, qui est ralentie puisque les chaînes sont réticulées. De plus, comme dit précédemment, au sein du précurseur PDMS 9 éther OH, des réactions appelées « unzipping reaction »<sup>6</sup> dues à la présence de fonctions hydroxyle réactives en bout de chaîne, ont aussi lieu. Ces réactions accélèrent la dégradation du précurseur silicone et n'ont bien sûr pas lieu au sein de la résine Si<sub>ref</sub>. Ces observations sont confirmées par le suivi de l'évolution de la bande d'absorption caractéristique du CO<sub>2</sub>. (Figure 56)

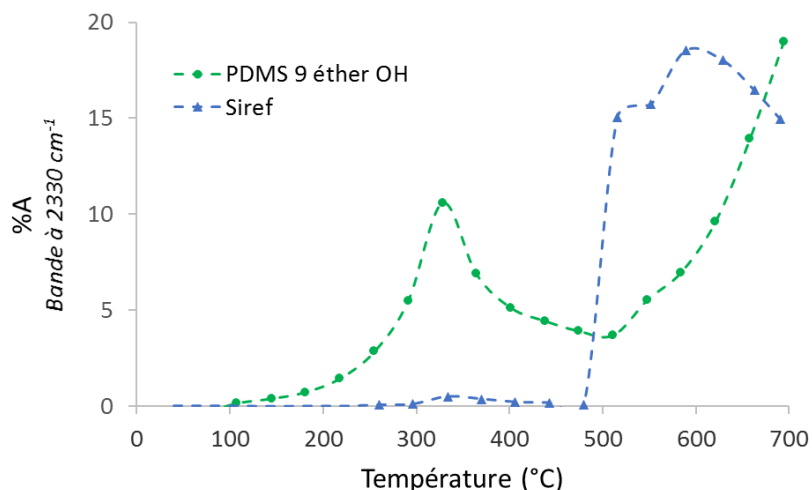


Figure 56 : Evolution de la proportion de dioxyde de carbone dégagé en fonction de la température pour le précurseur PDMS 9 éther OH et Si<sub>ref</sub>

De plus, ces différentes analyses, montrent que la résine Si<sub>ref</sub> est beaucoup plus stable thermiquement que la résine PU<sub>ref</sub>. En effet, pour la résine Si<sub>ref</sub>, les dégagements de CO<sub>2</sub> et de cyclosiloxane, caractéristiques de la dégradation des chaînes silicone commencent respectivement à 500°C et 450°C alors que pour la résine PU<sub>ref</sub> le dégagement de CO<sub>2</sub> commence dès 250°C. Les segments siloxane semblent donc plus stables que les fonctions uréthane.

Après avoir étudié précisément les produits de dégradation des deux précurseurs et la gamme de température à laquelle ils sont détectés, puis complété avec l'étude de la dégradation des matériaux de références (PU<sub>ref</sub> non chargé et Si<sub>ref</sub>), nous nous sommes intéressés aux produits de dégradation des matériaux Si 9 R PU. Comme la structure de l'espaceur n'influence pas la composition des produits de dégradation, nous présenterons seulement les analyses réalisées sur le matériau Si 9 éther PU. A titre d'exemple, les spectres IR des produits de dégradation détectés à quatre températures sont présentés sur la Figure 57.

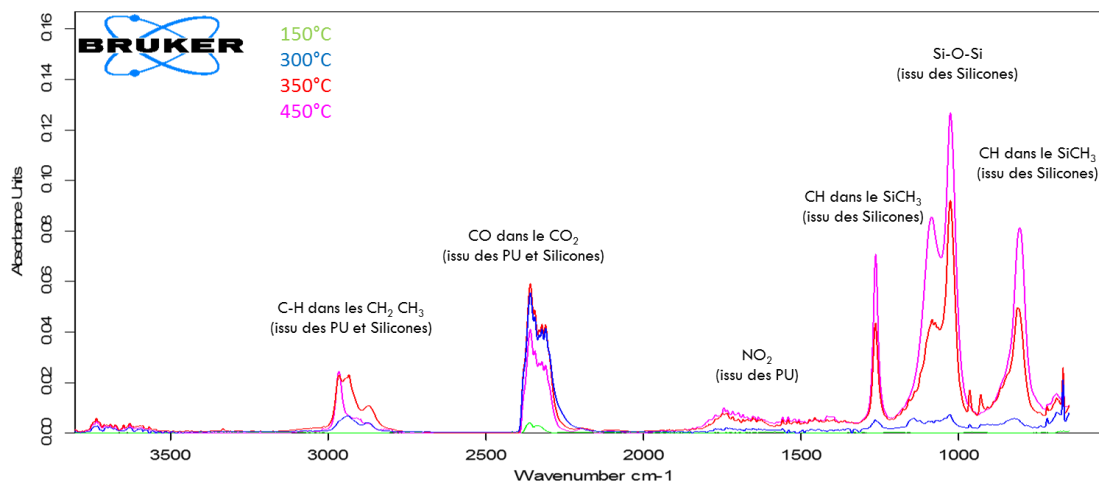


Figure 57 : Spectres IR des produits de dégradation du matériau Si 9 éther PU à 150, 300, 350 et 450°C

A partir de l'étude réalisée sur les précurseurs, nous avons attribué chaque bande d'absorption aux produits de dégradation (Figure 57). Les bandes à 2950 et 2350  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristiques respectivement d'un dégagement d'alcane et de  $\text{CO}_2$ , peuvent provenir de la dégradation des parties silicone, mais aussi de celle des polyuréthanes. La bande d'absorption à 1800  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique d'un dégagement de dioxyde d'azote est uniquement due à la dégradation des fragments uréthane. En effet, l'azote n'étant présent que dans les parties uréthane du matériau, la détection de ces bandes ne peut être associée qu'à la dégradation thermique des polyuréthanes. Les bandes à 1265, 1060 et 815  $\text{cm}^{-1}$  sont caractéristiques d'un dégagement de cyclosiloxanes, donc de la dégradation de la partie silicone du matériau Si 9 R PU. Nous pouvons noter qu'il est tout à fait logique de ne pas observer de dégagement d'acide formique, comme lors de la dégradation du précurseur PDMS 9 éther PU. En effet, l'acide formique est issu de la dégradation des fonctions hydroxyle, or dans le matériau Si 9 éther PU, elles ne sont plus présentes puisqu'elles ont réagi.

Les mêmes résultats ont été obtenus pour le matériau Si 9 propyle PU. Les matériaux Si 9 éther PU et Si 9 propyle PU produisent donc les mêmes produits de dégradation. Nous avons souhaité comparer leur cinétique de dégradation, et identifier, du point de vu thermique, les points forts et les points faibles de ces matériaux. Pour cela, comme pour les précurseurs, la proportion du produit de dégradation d'intérêt dégagé a été calculée en fonction de la température. Les dégagements de cyclosiloxane lors de la dégradation des deux matériaux Si 9 R PU ont ainsi été suivis et comparés à ceux du précurseur PDMS 9 éther OH et de la résine  $\text{Si}_{\text{ref}}$  (Figure 58).

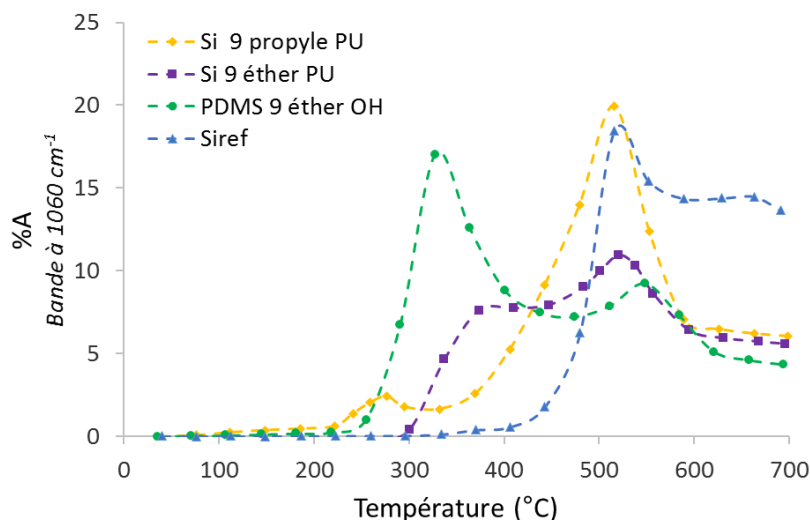
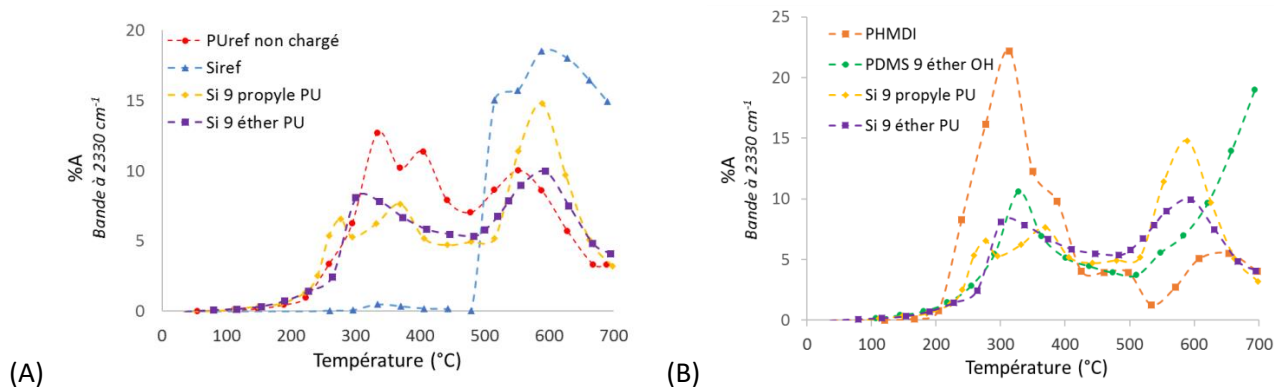


Figure 58 : Evolution de la proportion de cyclosiloxanes dégagés en fonction de la température pour les matériaux Si 9 propyle PU, Si 9 éther PU, Si<sub>ref</sub> et le précurseur PDMS 9 éther OH

Le précurseur PDMS 9 éther OH se décompose en cyclosiloxane à partir de 250°C alors qu'un dégagement significatif de cyclosiloxane n'est observé sur les matériaux Si 9 éther PU et Si 9 propyle PU qu'après, respectivement, 300 et 350°C. Ainsi, nous pouvons conclure que la formation du réseau permet de stabiliser les chaînes silicone, comme nous l'avons observé précédemment avec la résine Si<sub>ref</sub> et qu'il ne reste pas ou très peu de précurseur PDMS n R OH non greffé dans les réseaux Si 9 éther PU et Si 9 propyle PU, ce qui est cohérent avec les mesures de fractions solubles. De plus, il semble que les chaînes silicone soient plus stables dans le matériau Si 9 propyle PU. En effet le dégagement de cyclosiloxane commence à 350°C alors qu'il démarre à 300°C dans le matériau Si 9 éther PU.

Les chaînes silicone dans les réseaux Si 9 éther PU et Si 9 propyle PU se dégradent bien avant les chaînes silicones présentes dans la résine Si<sub>ref</sub>, qui se dégradent vers 450°C. Ceci peut s'expliquer par la faiblesse thermique des nœuds uréthane. Ces derniers se dégradent en premier et ainsi libèrent les chaînes silicone du réseau, ainsi la mobilité accrue des chaînes silicone favorise les réactions de dégradation.

Ensuite, nous avons suivi l'évolution du dégagement de CO<sub>2</sub> (Figure 59).



**Figure 59 : Evolution de la proportion de dioxyde de carbone dégagé en fonction de la température appliquée pour les matériaux Si 9 propyle PU, Si 9 éther PU comparée à celle des matériaux de référence Si<sub>ref</sub> et PU<sub>ref</sub> non chargé (A) et à celle des précurseurs PHMDI et PDMS 9 éther OH (B)**

Dans un premier temps, nous pouvons remarquer que, contrairement au dégagement de cyclosiloxane, le dégagement de CO<sub>2</sub> commence à la même température pour les matériaux Si 9 éther PU et Si 9 propyle PU. Un premier dégagement de CO<sub>2</sub> a lieu entre 200 et 400°C et il n'est pas possible de distinguer, sur cette gamme de température, si le CO<sub>2</sub> provient de la dégradation des segments PU ou des segments silicone. En effet, d'une part, le réseau PU<sub>ref</sub> non chargé se dégrade dans cette gamme de température (dégagement de CO<sub>2</sub> entre 250 et 450°C) (Figure 59A), et donc le dégagement de CO<sub>2</sub> provient des segments uréthane. D'autre part, les segments silicone des matériaux Si 9 propyle PU et Si 9 éther PU se dégradent aussi dans cette gamme de température (Figure 58), ce qui engendre aussi un dégagement de CO<sub>2</sub> due aux groupements méthyle présents sur la chaîne silicone.

Un deuxième dégagement de CO<sub>2</sub> est détecté entre 500 et 650°C pour les matériaux Si 9 R PU. D'après l'étude réalisée plus haut sur les précurseurs (Figure 54), ce dégagement de CO<sub>2</sub> est notamment dû à la dégradation des fonctions uréthane ou des produits de dégradation non volatils issue de leur dégradation et à la dégradation du réseau silicone.

De plus, les matériaux Si 9 éther PU et Si 9 propyle PU ne montrent pas un fort dégagement de CO<sub>2</sub> après 600°C, contrairement au précurseur PDMS 9 éther OH (Figure 59B). Ceci signifie qu'il reste peu de précurseurs qui n'ont pas réagi au sein du matériau, ce qui est en accord avec les fractions solubles mesurées et l'évolution du dégagement de cyclosiloxane.

Ces différentes analyses par TGA-IR, nous ont permis d'avoir une meilleure compréhension des différents mécanismes de dégradations des matériaux Si 9 R PU. Elles ont aussi confirmé que les nœuds uréthane étaient bien les points faibles thermiquement au sein des matériaux développés.



#### 1.1.3.4. Détermination des énergies d'activation

Afin de compléter cette étude sur la stabilité thermique, l'énergie d'activation de dégradation des matériaux Si 9 propyle PU et Si 9 éther PU a été déterminée. Ce paramètre permettra de confirmer ou d'infirmer les tendances déjà observées. En effet, plus l'énergie d'activation est élevée, plus le matériau sera stable thermiquement.

L'énergie d'activation d'une réaction de dégradation peut être déterminée grâce à la relation de Dakin<sup>10</sup>

$$-\left(\frac{d\varepsilon}{dt}\right) = k(T)f(\varepsilon)$$

où  $\varepsilon$  est la valeur normalisée de la propriété étudiée et  $k(T)$  la constante de vitesse qui suit généralement une loi d'Arrhenius, d'où :

$$-\left(\frac{d\varepsilon}{f(\varepsilon)}\right) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dt$$

Sachant que  $A$  (facteur préexponentiel) et  $E_a$  (énergie d'activation) ne dépendent pas de la valeur de la propriété ( $\varepsilon$ ), cette équation différentielle à variables séparées peut être intégrée, et devient :

$$\ln(t) = \ln(F(\varepsilon)) - \ln(A) + \frac{E_a}{RT}$$

où  $F(\varepsilon) = -\int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{f(\varepsilon)}$  dans laquelle  $\varepsilon_0$  est la valeur initiale de  $\varepsilon$ . Le terme  $\ln(F(\varepsilon)) - \ln(A)$  est alors constant. En traçant le logarithme du temps nécessaire pour atteindre un niveau de défaillance ( $\ln(t)$ ) en fonction de l'inverse de la température, une droite est obtenue lorsque la relation d'Arrhenius est vérifiée. L'énergie d'activation peut alors en être déduite de la pente de cette droite ( $E_a/R$ ).

Nous avons choisi de suivre la dégradation de chacun des matériaux Si 9 R PU avec leur perte de masse et cela à différentes températures (150, 175 et 200°C - Figure 60), pendant 37,5h sous air.

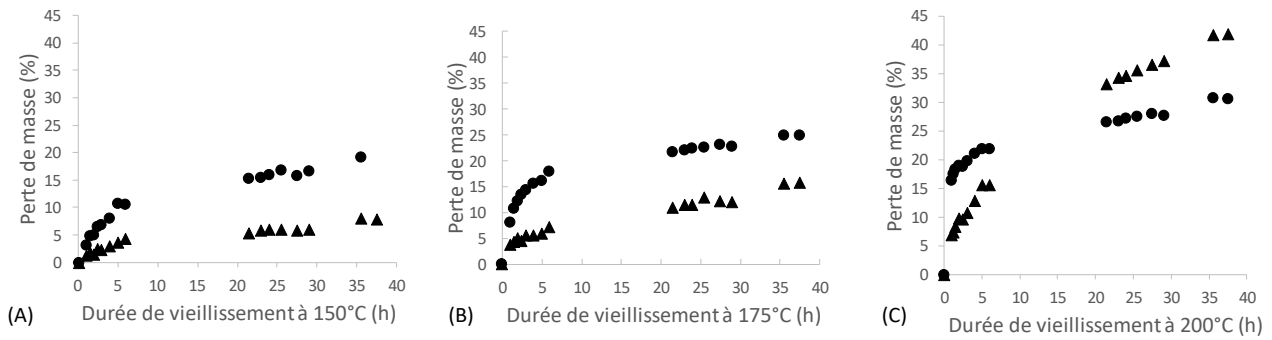


Figure 60 : Evolution des pertes de masse des matériaux Si 9 R PU (R : propyléthyléther ▲ ou propyle ●) en fonction du temps à (A) 150°C, (B) 175°C et (C) 200°C sous air

Comme cela était attendu, plus la température augmente, plus la perte de masse des matériaux est rapide.

A partir de ces courbes, nous avons ensuite déterminé un critère de fiabilité, au-delà duquel le matériau n'est plus considéré comme fiable. Ce critère a été fixé à 5% de perte de masse, critère déjà utilisé pour la détermination de la température de dégradation. Les temps de vieillissement nécessaires pour atteindre ce critère de fiabilité ( $t_f$ ), aux différentes températures, sont répertoriés dans le Tableau 17.

Tableau 17 : Temps  $t_f$  à différentes températures pour les matériaux Si 9 éther PU et Si 9 propyle PU

Température (°C)	150°C	175°C	200°C
<b>Si 9 éther PU</b>			
Temps de vieillissement (s)	57600	7200	2700
<b>Si 9 propyle PU</b>			
Temps de vieillissement (s)	5400	1800	900

Afin de déterminer l'énergie d'activation, nous avons tracé le logarithme de  $t_f$  en fonction de l'inverse de la température ( $1/T$ ) (Figure 61) et déterminé les énergies d'activation répertoriées dans le Tableau 18.

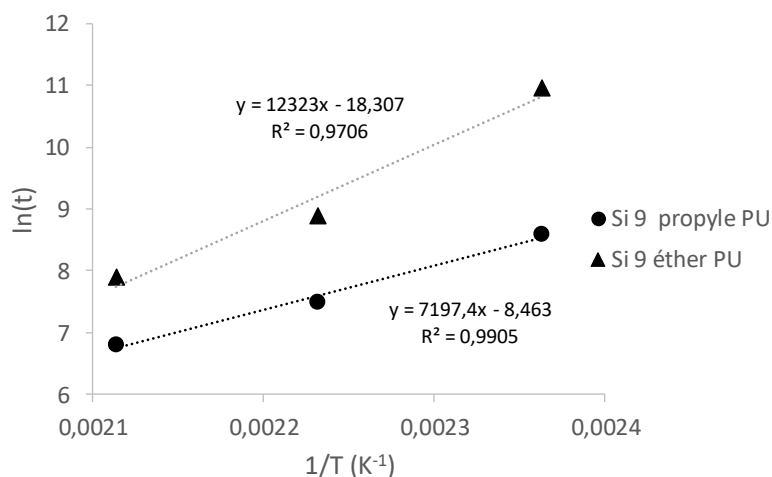


Figure 61 :  $\ln(t_f)$  en fonction de l'inverse de la température pour les matériaux Si 9 R PU (R : propyléthyléther ▲ ou propyle ●)

Tableau 18 : Récapitulatif des énergies d'activation

Matériau	Energie d'activation (kJ/mol)
Si 9 éther PU	103
Si 9 propyle PU	60

L'énergie d'activation de dégradation du matériau Si 9 éther PU est quasiment double de celle du Si 9 propyle PU. Il est donc beaucoup plus stable que ce dernier. Ceci est en accord avec les mesures de température de dégradation et le suivi de la perte de masse lors du vieillissement à 150°C mais en désaccord avec les résultats obtenus par TGA-IR. Il faut toutefois souligner que les mesures par TGA-IR ne sont pas faite en isotherme, et qu'elles sont menées en pratiquant un balayage en température jusqu'à 700°C, les températures d'études ne sont donc pas les mêmes, ce qui peut modifier les mécanismes de dégradation. L'énergie d'activation de la résine  $Si_{ref}$ , calculée à partir de la perte de masse lors de vieillissement thermique à 250°C, 280°C et 300°C est quant à elle de 114 kJ/mol.<sup>2</sup> Cette valeur est proche de celle du matériau Si 9 éther PU. Toutefois, les énergies d'activation des matériaux Si 9 R PU sont légèrement plus faibles que celles données par Byczynski *et al.*<sup>5</sup> pour des copolymères réticulés silicone-PU qui montraient des énergies d'activation comprises entre 117 et 137 kJ/mol selon la nature de l'isocyanate.

Cette étude n'a pas permis de différencier clairement les caractéristiques de deux matériaux Si 9 éther PU et Si 9 propyle PU et donc de conclure sur l'influence de l'espaceur. En effet, les différences observées ne peuvent pas être attribuées uniquement à la structure chimique de l'espaceur mais aussi à une différence de l'avancement de leur polymérisation, traduite par un taux de fraction soluble et, donc une densité de réticulation des matériaux différentes qui affectent leurs propriétés.

## 1.2. Influence du nombre de motifs DMS (n) du précurseur PDMS OH

L'étude sur l'influence du nombre de motifs DMS sur les propriétés des matériaux Si n R PU a été réalisée sur une série de matériaux Si n propyle PU dans laquelle le nombre de motifs diméthylsiloxane varie de 9 à 21 (soit une masse molaire du précurseur variant de 850 à 1750 g/mol).

### 1.2.1. Effet sur les propriétés mécaniques

Afin d'étudier l'influence du nombre de motif DMS entre les nœuds de réticulation sur les propriétés mécaniques des matériaux, une analyse mécanique dynamique a été effectuée sur les matériaux Si 9 propyle PU et Si 21 propyle PU, et comparée à celle des deux matériaux références, Si<sub>ref</sub> et PU<sub>ref</sub>. Les évolutions du module de conservation et du facteur de perte ( $\tan \delta$ ) (Figure 62) ont été suivies entre -130 et 150°C.

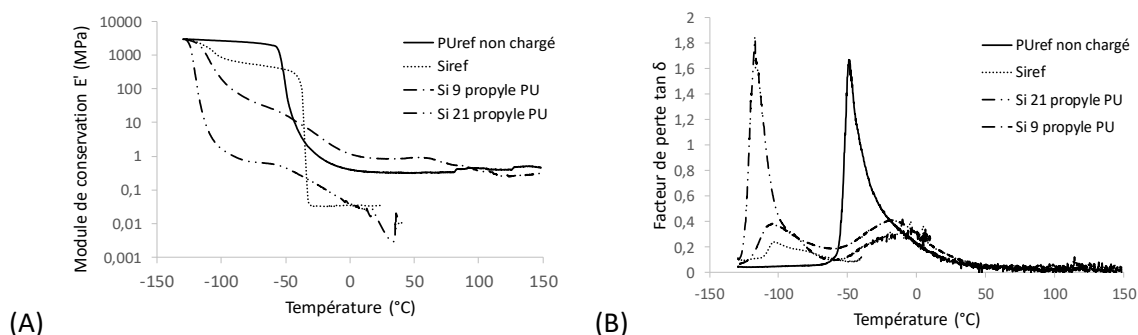


Figure 62 : Modules de conservation (A) et  $\tan \delta$  (B) des matériaux Si n propyle PU et des matériaux de références Si<sub>ref</sub> et PU<sub>ref</sub> non chargé en fonction de la température

Plus le nombre de motifs diméthylsiloxane augmente, plus le module de conservation à l'état caoutchoutique est bas ( $E'(\text{Si 9 propyle PU}) = 1\text{MPa} > E'(\text{Si 21 propyle PU}) < 0,1\text{MPa}$ ). Simultanément, lorsque n augmente,  $T_\alpha$  diminue ( $T_\alpha(\text{Si 21 propyle PU}) = -117^\circ\text{C}$  et  $T_\alpha(\text{Si 9 propyle PU}) = -107^\circ\text{C}$ ). Ceci est logique puisque plus n est grand, plus la densité de réticulation est faible et plus la température de relaxation du matériau est basse<sup>11</sup>. Ainsi, les matériaux avec un n faible sont plus rigides à température ambiante, ce que nous avons vérifié en mesurant la dureté des matériaux Si n propyle PU (Tableau 19).

Tableau 19 : Dureté Shore A des matériaux Si n propyle PU

Matériau	Dureté Shore A
Si 9 propyle PU	30,7 ± 0,6
Si 18 propyle PU	32,0 ± 2,4
Si 21 propyle PU	Non mesurable
Si <sub>ref</sub>	Non mesurable

Le nombre de motifs diméthylsiloxane ne semble pas avoir d'influence régulière sur la dureté des matériaux puisque les matériaux Si 9 propyle PU et Si 18 propyle PU ont une dureté semblable et toujours inférieure à

50 (valeur limite du cahier des charges) alors que la dureté du matériau Si 21 propyle PU n'a pas pu être mesurée car le matériau est trop mou et adhère trop au moule pour être démoulé sans être détruit. Ainsi, lorsque n est supérieur à 18, nous observons une chute de la dureté (non quantifiée) qui est en accord avec les valeurs des modules de conservation mesurés par DMTA.

### 1.2.2. Effet sur le caractère hydrophobe

Comme précédemment (cf. § 1.1.2), afin d'évaluer l'influence du nombre de motif DMS entre les nœuds de réticulation sur le caractère hydrophobe, l'angle de contact formé par une goutte d'eau ultra pure à la surface du matériau, la reprise en humidité sous conditions atmosphériques et la reprise en eau ont été mesurés (Tableau 20).

**Tableau 20 : Comportement vis-à-vis de l'eau des matériaux Si n propyle PU**

Matériau	Angle de contact (°)	Reprise en humidité (% <sub>m</sub> )	Reprise en eau (% <sub>m</sub> )
Si 9 propyle PU	104,0 ± 4,2	1,0 ± 0,1	1,7
Si 21 propyle PU	118,9 ± 3,0	0,8 ± 0,3	1,6

L'angle de contact de l'eau déposée à la surface du matériau Si 9 propyle PU est de 104,0° alors qu'il est de 118,9° sur le matériau Si 21 propyle PU. Ainsi, lorsque n augmente, l'angle de contact formé par la goutte d'eau augmente et les matériaux deviennent donc plus hydrophobes. Cela est logique puisque lorsque n augmente de 9 à 21, la proportion de silicone, groupement le plus hydrophobe dans le matériau, augmente de 60 à 76%<sub>m</sub>. Ces résultats sont en accord avec ceux qui ont été rapportés sur des matériaux Si/PU sur lesquels les angles de contact d'une goutte d'eau augmentent de 81,1 à 98,7° pour des proportions massiques en silicone passant de 15 à 60%<sub>m</sub><sup>12</sup>. Cette tendance est donc encore vérifiée pour des teneurs en silicone plus élevées. De plus, l'eau forme sur le matériau Si 21 propyle PU un angle de contact (118,9°) plus élevé que sur la résine Si<sub>ref</sub> (107,5°). Ceci est un très bon point pour l'application, l'encapsulant doit protéger les composants électroniques de l'eau, il est donc préférable qu'il ait le moins d'affinité possible avec l'eau.

Concernant leur comportement sous conditions atmosphériques, les matériaux Si 9 propyle PU et Si 21 propyle PU montrent une reprise en humidité équivalente à l'erreur près. En augmentant la proportion de motifs DMS, la reprise en humidité n'a pas été significativement diminuée. La même observation est faite pour les reprises en eau après immersion des matériaux. Dans ces conditions expérimentales, augmenter la proportion de silicone n'a pas d'influence sur la reprise en eau. Toutefois, Dzunuzovic *et al*<sup>12</sup> ont observé que la reprise en eau de matériaux Si/PU diminuait de 5,7 à 1,3%<sub>m</sub> lorsque leur proportion massique en silicone augmente de 12 à 50%<sub>m</sub>, après une immersion de 48h dans de l'eau distillée à température ambiante. Les matériaux Si n propyle PU que nous avons développés contiennent plus de 60%<sub>m</sub> de silicone. Il est donc possible qu'au-dessus d'un certain taux de silicone, la reprise en eau devienne constante.

Pour conclure quant à l'influence du nombre de motif DMS,  $n$ , sur le caractère hydrophobe des matériaux, plus  $n$  augmente, plus le matériau a une surface hydrophobe et une reprise en humidité sous conditions atmosphériques faible. Toutefois, le nombre de motif DMS n'a pas d'effet, dans la gamme considérée, sur la reprise en eau des matériaux lors de leur immersion. Le cahier des charges imposant une reprise en eau, après immersion, inférieure à 0,5%<sub>m</sub>, les matériaux Si n propyle PU ne remplissent donc pas ce critère.

### 1.2.3. Effet sur la stabilité thermique

Afin d'évaluer l'influence du nombre de motifs DMS sur la stabilité thermique des matériaux Si n propyle PU, leur température de dégradation à 5% de perte de masse et leur perte de masse lors du vieillissement isotherme à 150°C ont été déterminées. Tout d'abord, les températures de dégradation des matériaux Si n propyle PU extraits et non extraits sont présentées en fonction de la valeur de  $n$  sur la Figure 63.

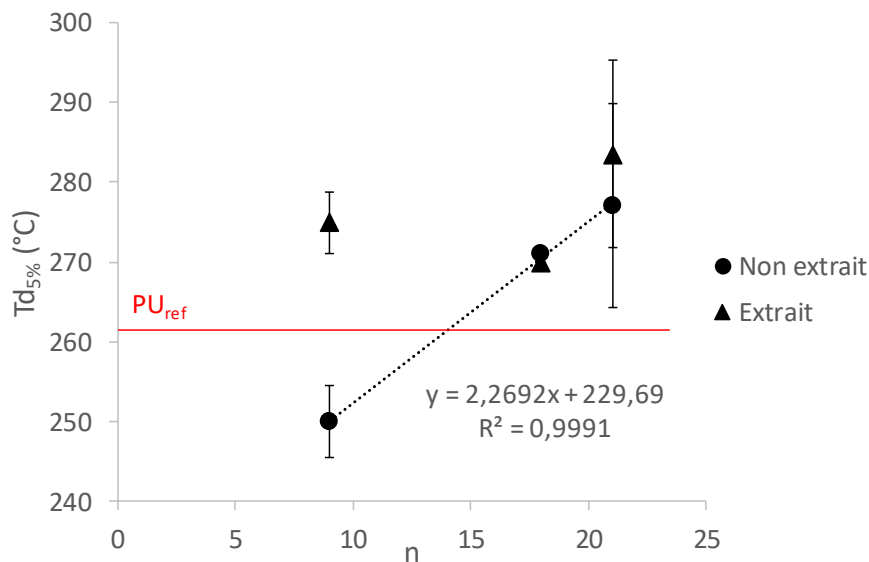


Figure 63 : Température de dégradation des matériaux Si n propyle PU en fonction de  $n$

La température de dégradation des matériaux non extraits augmente linéairement avec  $n$  ( $T_d$  (Si 9 propyle PU) = 250°C et  $T_d$  (Si 21 propyle PU) = 277°C), ce qui est logique puisque les fonctions silicone sont plus stables thermiquement que les groupements PU et elles sont présentes en plus grande quantité dans le matériau quand  $n$  augmente. Le matériau Si 21 propyle PU a une température de dégradation semblable à celle du matériau Si 9 éther PU (279°C) (Chapitre III - §1.1.3.1.).

La fraction soluble des matériaux Si 9 propyle PU, Si 18 propyle PU et Si 21 propyle PU est respectivement de 14, 12 et 47%<sub>m</sub>. Comme nous l'avons déjà constaté sur les matériaux Si 9 R PU, l'extraction de la fraction soluble contenue dans le matériau semble augmenter la valeur de la  $T_d$  mesurée, mis à part le matériau Si 18 propyle PU. Ainsi, la  $T_d$  du matériau Si 9 propyle PU initialement à 250°C augmente à 275°C une fois le matériau extrait. Toutefois la différence entre la température de dégradation du matériau extrait et non

extrait est moins importante lorsque la Td du matériau est déjà initialement élevée, et ce, même si la fraction soluble du matériau est importante.

Pour rappel, la température de dégradation de la résine Si<sub>ref</sub> est de 368°C et celle de la partie organique de la résine PU<sub>ref</sub> est de 261°C (cf. Chap II - § 3.1). Ainsi, en utilisant des chaînes PDMS plus longue pour la synthèse des matériaux Si n propyle PU, la température de dégradation des matériaux augmente et donc tend à se rapprocher de celle de la résine Si<sub>ref</sub>. De plus, avec 18 ou 21 motifs DMS, la température de dégradation des matériaux Si n propyle PU est supérieure à celle de la résine PU<sub>ref</sub>. L'ajout de segments silicone dans le matériau PU permet donc d'améliorer sa stabilité thermique.

Parallèlement, ces matériaux ont été placés dans une étuve à 150°C, sous air, pendant environ 1500 heures et leur perte de masse a été mesurée tout au long du vieillissement (Figure 62). Encore une fois, pour la résine PU<sub>ref</sub> seule la masse organique a été prise en compte pour le calcul de la perte de masse.

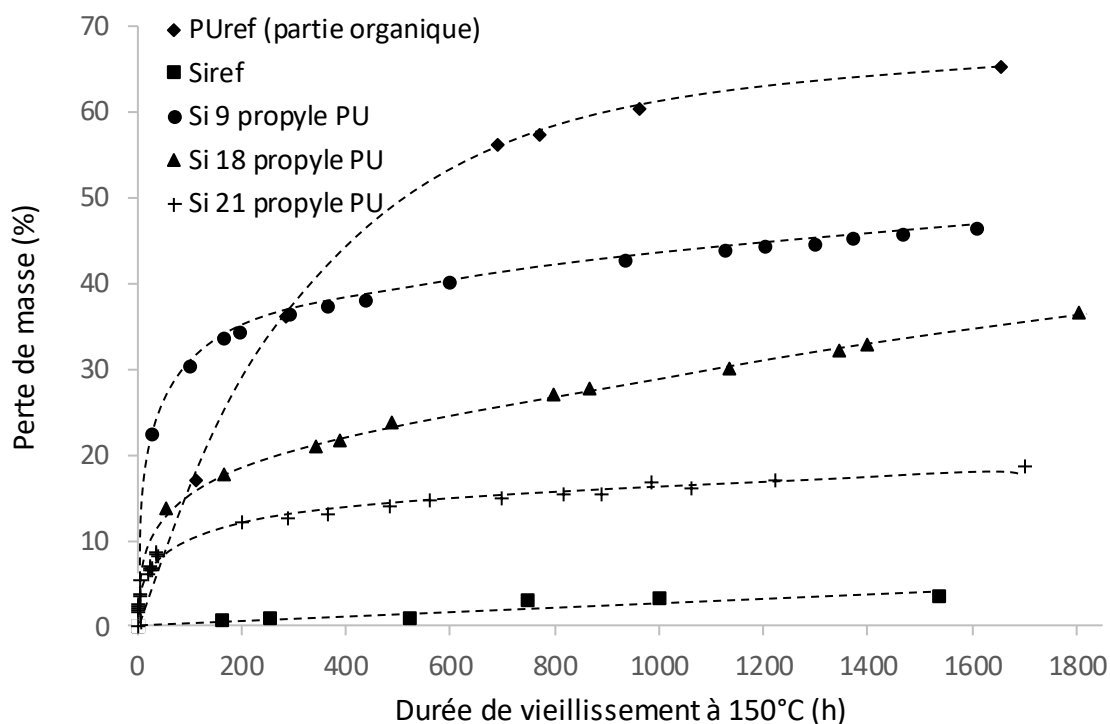


Figure 64 : Suivi de la perte de masse des matériaux Si n propyle PU et des matériaux de référence Si<sub>ref</sub> et PU<sub>ref</sub> (partie organique) au cours de leur vieillissement à 150°C sous air

Quand le nombre de motifs DMS par chaîne silicone augmente, la perte de masse des matériaux au cours du vieillissement à 150°C diminue. En effet, la Figure 65 montre que la perte de masse des matériaux Si n propyle PU après 1500h à 150°C décroît linéairement avec la fraction massique en motif DMS.

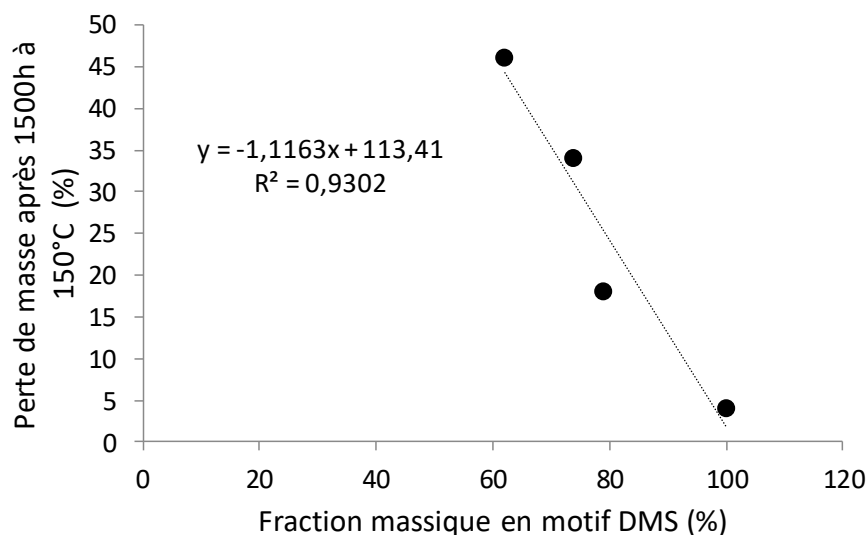


Figure 65 : Perte de masse des matériaux Si n propyle PU et de la référence Si<sub>ref</sub> en fonction de la fraction massique en motif DMS

Encore une fois, ce résultat est logique, puisque quand n augmente, la proportion de fonctions silicone augmente et donc la stabilité thermique du matériau. Ces résultats sont aussi vérifiés pour des temps de vieillissement court (<200h à 150°C).

Nous avons pensé que la perte de masse à 1500h pouvait correspondre à la proportion de segments uréthane dans le matériau, qui décroît quand n augmente, mais ce n'est pas le cas. Or pour les matériaux Si 9 propyle PU et Si 18 propyle PU, la perte de masse enregistrée, respectivement de 46 et 34%<sub>m</sub>, est plus élevée que la fraction massique de segments uréthane qu'ils contiennent, qui est respectivement de 38 et 24%<sub>m</sub> (cf Chapitre II – § 4). Ceci implique qu'une partie des chaînes silicone se dégradent également durant le vieillissement.

Il est à noter que le matériau Si 21 propyle PU flue après seulement 24h à 150°C, ce qui peut être un problème pour l'application. Il est donc préférable que le nombre de motif DMS dans le précurseur PDMS OH ne soit pas être trop élevé pour que les matériaux Si n R PU ne présentent pas ce comportement au cours de leur vieillissement.

Pour finir, l'analyse par TGA couplée IR, n'a pas été faite sur cette série de matériaux car les matériaux Si 18/21 propyle PU se comportent de la même manière que le Si 9 propyle PU précédemment décrit (cf. § 1.1.3.3). Toutefois, l'énergie d'activation du matériau Si 21 propyle PU a été évaluée avec la même méthode que précédemment et comparée à celle du matériau Si 9 propyle PU. Tout d'abord, la perte de masse du matériau Si 21 propyle PU a été suivie à différentes températures (150°C, 175°C et 200°C) (Figure 66).



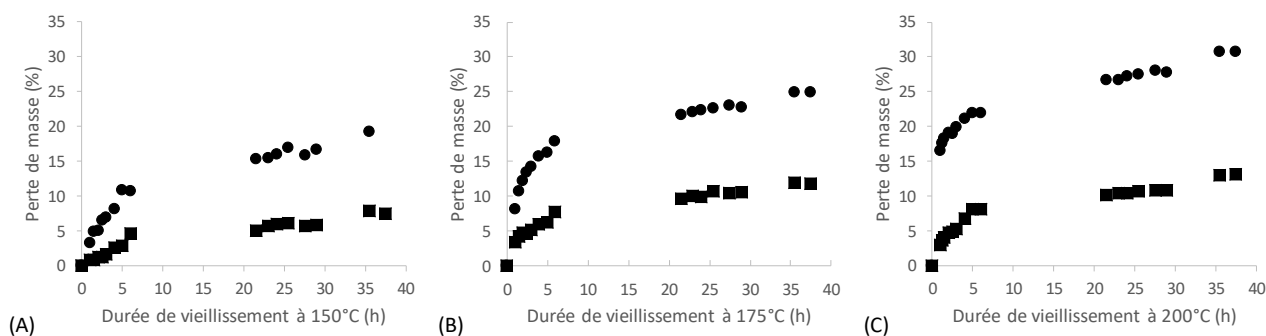


Figure 66 : Perte de masse des matériaux Si n propyle PU (n=9 • et n=21 ■) en fonction du temps lors de leur exposition à (A) 150°C, (B) 175 et (C) 200°C sous air

Le critère de fiabilité est une nouvelle fois fixé à 5% de perte de masse. Ensuite, nous avons tracé le logarithme des différents temps  $t_f$  déterminés en fonction de l'inverse de la température ( $1/T$ ). Nous avons obtenu pour les matériaux Si 9 propyle PU et Si 21 propyle PU respectivement des régressions linéaires d'équation  $y = 7197,4x - 8,463$  ( $R^2 = 0,9905$ ) et  $y = 8445,6x - 9,0257$  ( $R^2 = 0,8395$ ).

Finalement, l'énergie d'activation de la dégradation du matériau Si 21 propyle a été déterminée et comparée à celle du matériau Si 9 propyle PU (Tableau 21).

Tableau 21 : Récapitulatif des énergies d'activation de dégradation correspondant à 5% de perte de masse

Matériau	Energie d'activation (kJ/mol)
Si 9 propyle PU	60
Si 21 propyle PU	70

Plus le nombre de motif diméthylsiloxane entre nœuds uréthane augmente, plus le matériau semble stable thermiquement. En effet, l'énergie d'activation du matériau Si 21 propyle PU est de 70 kJ/mol contre 60 kJ/mol pour le matériau Si 9 propyle PU. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus lors du suivi de la perte de masse à 150°C et les valeurs des températures de dégradation. Toutefois, l'énergie d'activation des matériaux Si n propyle PU reste inférieure à celle du matériau Si 9 éther PU ( $E_a = 103$  kJ/mol) (cf. § 1.1.3.4).

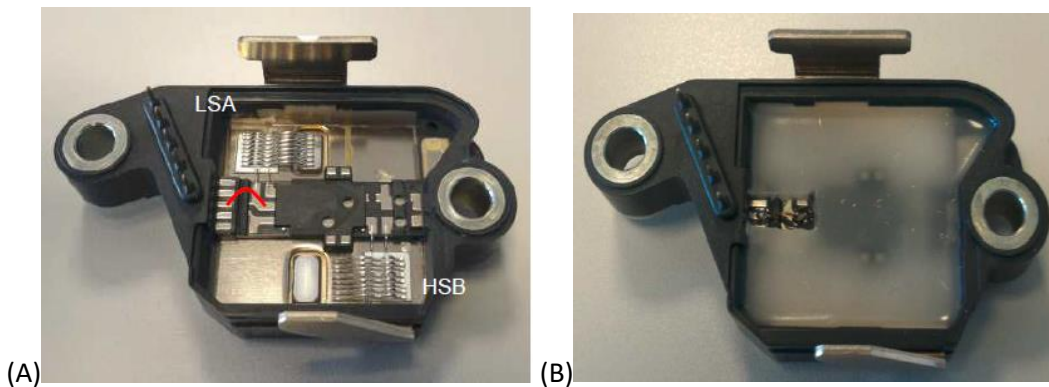
Pour conclure sur l'influence de n sur la stabilité thermique des matériaux Si n propyle PU, allonger la longueur de la chaîne silicone permet d'augmenter la température de dégradation et diminuer la perte de masse caractéristique du vieillissement thermique des matériaux. Toutefois, lorsque la longueur de la chaîne est trop élevée, le matériau flue après 24 h à 150°C. Il faudra donc faire un compromis.

A ce stade de l'étude, il nous a été possible de tester certains des matériaux développés comme encapsulant dans un module de puissance. Ces premiers résultats sont présentés dans le paragraphe suivant.

## 2. Tests électriques

L'encapsulant a pour rôle, à la fois, d'assurer la tenue diélectrique du module de puissance en renforçant l'isolation électrique entre ses différents composants, mais aussi de protéger les puces semi-conductrices de l'environnement extérieur (cf. Chapitre I - § 2.1). Tout d'abord, il faut s'assurer que la synthèse réalisée directement dans le module ne conduit pas à une défaillance électrique de ce dernier. Ce point a donc été vérifié avec le matériau Si 9 éther PU qui a été synthétisé dans différents modules de puissance fournis par Valeo (Photographie 2A). Ces modules de puissance comportent des brasures de nature différente, notées A2, A3 et A8. Cela va permettre d'évaluer l'impact du type de brasure sur le fonctionnement des modules de puissance.

Le remplissage des boîtiers, d'un volume de l'ordre de  $7 \text{ cm}^3$ , s'est déroulé de la façon suivante. D'abord, le mélange réactionnel contenant du PDMS 9 éther OH, du PHMDI et  $0,5\%_{\text{mol}}$  de DBTDL (par rapport aux fonctions OH du PDMS 9 éther OH) est agité sous vide dynamique ( $\sim 10^{-1}$  mbar) pour être dégazé. Il est ensuite coulé dans le module. La faible viscosité du mélange (570 cP à  $23^\circ\text{C}$  cf. Chapitre II - § 4) permet un recouvrement satisfaisant des puces et connectiques au sein du module de puissance. Le module rempli est ensuite placé au four pour réaliser la polymérisation en appliquant le programme thermique défini précédemment (cf. Chapitre II § 3.5), c'est-à-dire 10 min à  $60^\circ\text{C}$  suivies de 5 min à  $80^\circ\text{C}$ . Un module de puissance encapsulé avec le matériau Si 9 éther PU est montré sur la Photographie 2B.



Photographie 2 : Modules de puissance non encapsulé (A) et encapsulé avec le matériau Si 9 éther PU (B)

Le scale up, préparation d'une plus grande quantité de mélange réactionnel (de 1,5 g à 7,5g), le remplissage des modules et la polymérisation au sein de ce dernier, n'ont pas posé de problèmes particuliers. En effet, nous n'avons pas détecté d'aspect poisseux (caractéristique d'une réticulation inachevée) ou de bulles d'air (révélatrice d'un problème dans la mise en forme). L'absence de ces dernières est très importante car elles causent des décharges partielles lors du fonctionnement du module ce qui endommage les composants électroniques.

Les tests électriques ont ensuite été effectués, au sein des laboratoires de Valeo, par M. Ky-Lim TAN, sur 10 modules de puissance encapsulés avec le matériau Si 9 éther PU : 2 modules comportent des brasures A2, 6 modules des brasures A3 et 2 modules des brasures A8. Ces modules ont été fixés sur une plaque de refroidissement dont la température est fixée à 50°C. Une couche d'interface thermique assure le contact thermique entre la plaque et la face inférieure du module (Figure 67).

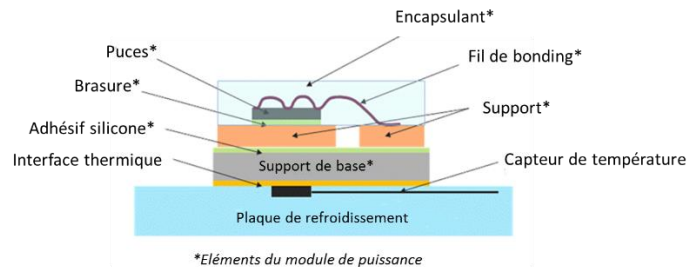


Figure 67 : Schéma de l'installation des modules de puissance pour les tests de cyclage de puissance

L'ensemble est ensuite placé dans une enceinte dont la température est fixée à 30°C. Durant un cycle, le module fonctionne durant un temps  $t_{on}$  de 1 s puis il est arrêté pendant un temps  $t_{off}$  de 5 s. La température de jonction entre les fils de bonding et les puces, varie alors entre  $T_{min} = 75^{\circ}C$  et  $T_{max} = 175^{\circ}C$ . Au cours du cyclage, la tension et la température de jonction sont enregistrées (exemple de graphique sur la Figure 68). Une brusque chute de la tension signifie que le module est défaillant. Pour caractériser l'effet de l'encapsulant sur la tenue au cyclage, des modules similaires non encapsulés ont également été testés dans les mêmes conditions.

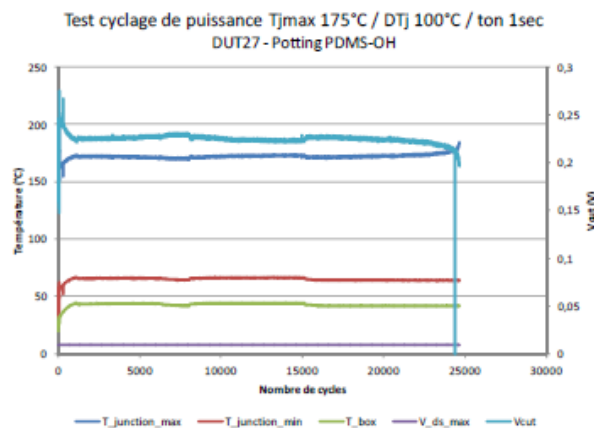


Figure 68 : Résultats du cyclage de puissance pour un module encapsulé avec le matériau Si 9 éther PU comportant des brasures A2

Valeo nous a indiqué que les modules encapsulés avec le matériau de référence  $PU_{ref}$  résistent très mal à ce type de cyclage en raison de la température de jonction élevée ( $175^{\circ}C$ ). Par contre, des modules comportant des brasures A8, encapsulés avec la résine  $Si_{ref}$ , montrent une défaillance après environ 20 000 cycles.

Dans un premier temps, le constat est fait qu'aucun des modules encapsulés avec Si 9 éther PU n'est défailant à  $t_0$  ce qui est un point très positif. Cela signifie, en effet, que lors de la polymérisation, les fils de bonding n'ont pas été endommagés par le matériau et les conditions de synthèse, et donc que la réticulation de ce nouvel encapsulant ne génère pas de contraintes fortes sur les fils.

Le Tableau 22 récapitule le nombre moyen de cycles qui ont été effectués avant que la défaillance électrique des modules, encapsulés ou non, soit constatée.

**Tableau 22: Récapitulatif du nombre moyen de cycles effectués avant défaillance pour des modules de puissance avec et sans encapsulant et en fonction du type de brasure**

		Brasure		
		Brasure A2	Brasure A3	Brasure A8
Modules	Non encapsulés	-	2500	8000
	Encapsulés avec Si 9 éther PU	25000	3000	6500

Pour les modules avec des brasures de type A2 ou A8, les défaillances constatées sont dues à des problèmes de délamination/fissuration du joint brasé. Ces valeurs du nombre de cycles à la défaillance ne sont donc pas représentatives de l'encapsulant mais des brasures défectueuses.

Toutefois, malgré la défaillance survenue, l'encapsulant n'a pas engendré de défaillance durant 25 000 cycles pour les modules avec des brasures A2, ce qui est très encourageant. De plus, le nombre de cycles supportés par les modules avec des brasures A3 encapsulés est légèrement supérieur à celui mesuré pour ces mêmes modules non encapsulés. Ainsi, pour ce type de module, le matériau Si 9 éther PU ne diminue pas la fiabilité du module voire il l'améliore.

En conclusion de ces premiers tests électriques, le matériau Si 9 éther PU peut être utilisé comme encapsulant. Il n'endommage pas les composants électroniques puisque tous les modules encapsulés fonctionnent après sa mise en place dans le boîtier. Toutefois, le faible nombre de tests réalisés et les problèmes de brasure rencontrés ne permettent pas de conclure clairement sur l'influence de cet encapsulant sur la fiabilité des modules de puissance. De nouveaux tests devront être effectués sur un plus grand nombre de modules comportant des brasures A2, A3 et A8, voire d'autres.

### 3. Conclusion

Le Tableau 23 récapitule les différentes caractéristiques des matériaux Si n R PU. Les valeurs marquées en vert sont en accord avec le cahier des charges et celles en rouge indiquent que la caractéristique du matériau est hors du cahier des charges.

**Tableau 23 : Récapitulatif des propriétés des différents matériaux Si/PU**

	PU <sub>ref</sub>	Si <sub>ref</sub>	Si 9 éther PU	Si 9 propyle PU	Si 18 propyle PU	Si 21 propyle PU
<b>Fraction soluble (%<sub>m</sub>)</b>	25	65	8	14	12	47
<b>Reprise en eau (%<sub>m</sub>)</b>	0	7,7	0,6	1,7	-	1,6
<b>Td (°C)</b>	282 Masse organique: 261	368	280	250	271	277
<b>Module (MPa)</b>	Chargé : 1,8 Non chargé :1,4	<1	2,7	<1	-	<1
<b>Perte de masse (%) après 1500h à 150°C</b>	64	3,6	36	46	34	18

D'après le Tableau 23, les matériaux qui montrent le meilleur potentiel sont les matériaux Si 9 éther PU et Si 18 propyle PU. En effet, ils sont correctement réticulés (fraction soluble faible), leur température de dégradation est supérieure à celle de la partie organique de la résine PU et leur perte de masse lors du vieillissement à 150°C est nettement inférieure à celle de la résine PU. Le matériau Si 9 éther PU présente aussi une reprise en eau (0,6%<sub>m</sub>) et un module de conservation (2,7MPa) acceptables. Enfin, ce matériau a été testé comme encapsulant dans des modules de puissance. Il n'endommage pas les composants électroniques et il peut remplir sa fonction jusqu'à 25 000 cycles. Ces résultats encourageants devront toutefois être consolidés en multipliant ce type d'essais. Ainsi, la synthèse sans solvant de ces copolymères Silicone/Polyuréthane réticulés et leur application ont fait l'objet d'un dépôt de brevet par Valeo en septembre 2016.

Dans le chapitre suivant, des charges inorganiques vont être incorporées aux matériaux Si n R PU. Ces matériaux chargés seront aussi caractérisés afin d'observer les effets de l'ajout de charge sur les différentes propriétés des matériaux Si n R PU. En effet, les charges peuvent modifier positivement ou négativement les propriétés physicochimiques et il est important d'évaluer ces modifications. De plus, l'ajout de charges pourrait permettre de réduire le prix des matériaux, ce qui est un point important pour le partenaire industriel.

## Références bibliographiques

- 
- <sup>1</sup> Dollase T., Spiess H. W., Gottlieb M., Yerushalmi-Rozen R., Crystallization of PDMS: The effect of physical and chemical crosslinks. *Europhys. Lett.* **60**, 390–396 (2002).
  - <sup>2</sup> T. Fouet, Matériaux polymères pour l'encapsulation de l'électronique de puissance. Thèse de l'Université de Cergy Pontoise, 287p. (2015).
  - <sup>3</sup> Madhavan K., Reddy B.S.R., Synthesis and Characterization of Poly(dimethylsiloxane-urethane) Elastomers: Effect of Hard Segments of Polyurethane on Morphological and Mechanical Properties, *Journal of Polymer Science : part A : Polymer Chemistry*, **44**, 2980-2989 (2006).
  - <sup>4</sup> Soisson A., Développement de polymères hydrophobes résistants à haute température pour l'encapsulation de module de puissance. Thèse de l'Université Paris -Saclay, 220p. (2016).
  - <sup>5</sup> Byczyński, Ł., Dutkiewicz, M., Maciejewski, H., Thermal degradation studies of poly(urethane–siloxane) thermosets based on co-poly(dimethyl)(methyl, hydroxypolyoxyethylenepropyl) siloxane. *Thermochim. Acta* **589**, 252–261 (2014).
  - <sup>6</sup> Hamdani-Deverennes S., Etude fondamentale du comportement au feu de composites silicones : stabilité thermique, résidus sous pyrolyse et tests calorimétriques. Thèse de l'Université de Montpellier, 170 p. (2011).
  - <sup>7</sup> Radhakrishnan T. S., New method for evaluation of kinetic parameters and mechanism of degradation from pyrolysis-GC studies- thermal degradation of PDMS. *J. Appl. Polym. Sci.* **73**, 441–450 (1999).
  - <sup>8</sup> Camino C., Lomakin S. M., Lazzari M., Polydimethylsiloxane thermal degradation part 1. Kinetic aspects. *Polymer* . **42**, 2395–2402 (2001).
  - <sup>9</sup> Chuang F., Tsi H., Chow J., Tsen W., Thermal degradation of poly (siloxane-urethane ) copolymers. *Polymer Degradation and Stability*. **93**, 1753–1761 (2008).
  - <sup>10</sup> Budruga P., Segal E., On the kinetics of the thermal degradation of polymers with compensation effect and the dependence of activation energy on the degree of conversion. *Polym. Degrad. Stab.* **46**, 203–210 (1994).
  - <sup>11</sup> Berrebi M., Fabre-Francke I., Lavédrine B, Fichet O., Development of a New Polymer Glass Using Interpenetrating Polymer Networks with Enhanced Resistance Towards Scratches and Solvent. *European Polymer Journal* **63**, 132–140 (2015).
  - <sup>12</sup> Dzunuzovic J. V., Pergal M. V., Poręba R., Vodnik V. V., Simonović B. R., Špírková M., Jovanović S., Analysis of dynamic mechanical, thermal and surface properties of poly (urethane-ester-siloxane) networks based on hyperbranched polyester, *Journal of Non-Crystalline Solids* **358**, 3161–3169 (2012).



# Chapitre IV : Synthèse et caractérisation des matériaux Si

## 9 éther PU chargés

---

Incorporer des charges dans un matériau élastomère permet généralement de moduler ses propriétés et de mieux satisfaire à l'ensemble des caractéristiques recherchées dans le cadre d'une application donnée. On parle alors d'élastomère chargé. Le terme de « charge » désigne toute substance inerte, minérale ou végétale, qui, ajoutée à un polymère, permet de modifier de manière sensible ses propriétés mécaniques, électriques ou thermiques, d'améliorer son aspect de surface ou bien, simplement, de réduire le prix de revient du matériau transformé<sup>1</sup>. Les charges peuvent être de type organique (à base de dérivés cellulosiques comme les farines de bois, les fibres végétales...) ou minérales (comme les carbonates, les silices, les argiles, le verre, le noir de carbone,...)<sup>2</sup>.

Certains paramètres des charges influent, d'une façon significative, la réponse macroscopique des élastomères chargés<sup>3,4</sup>, comme :

- Leur surface spécifique, c'est-à-dire la surface développée par unité de masse. Plus la particule est petite et/ou poreuse et plus sa surface spécifique est grande. Elle est de l'ordre de quelques m<sup>2</sup>/g à 150 m<sup>2</sup>/g pour le noir de carbone et elle peut atteindre 400 m<sup>2</sup>/g pour certaines silices<sup>4</sup>.
- Leur activité chimique qui est contrôlée par les groupements se situant à leur surface. Cette dernière peut, entre autres, être caractérisée par l'énergie de surface,  $\gamma$ , qui correspond à la somme d'une composante dispersive  $\gamma_s^d$  correspondant aux interactions matrice-charge, et d'une composante spécifique ou polaire  $\gamma_s^{sp}$ , correspondant aux interactions charge-charge. Ainsi, par exemple, la silice se disperse très mal au sein d'élastomères hydrocarbonés et un traitement de surface de la charge, comme un greffage de chaînes alkyle<sup>5</sup>, est nécessaire afin d'améliorer leur compatibilité. Au contraire, le noir de carbone s'incorpore très facilement dans les polymères hydrocarbonés, du fait de leur structure chimique proche<sup>3</sup>.
- Leur structure qui comprend la dimension des particules primaires, leur arrangement et leur forme. Par exemple, une structure fractale des agrégats de noir de carbone permet d'augmenter la surface de contact avec la gomme élastomère ce qui améliore davantage l'effet de renforcement<sup>3,4</sup>.

De nombreuses études montrent que l'ajout de silice ou de noir de carbone permet d'augmenter le module, les résistances à la déchirure, à l'abrasion et à la rupture... des matériaux silicones<sup>6,7,8,9</sup>. Leurs propriétés thermiques (notamment l'inflammabilité) peuvent aussi être simultanément améliorée grâce aux propriétés antioxydantes des groupements phénoliques présents à la surface du noir de carbone, comme revendiqué



par Dow Corning<sup>10</sup>. L'inflammabilité d'un matériau silicone a ainsi été réduite en y incorporant un mélange contenant entre 0,05 et 2 %<sub>m</sub> de noir de carbone et environ 0,01 %<sub>m</sub> de platine. Toutefois, aucune quantification de l'amélioration des propriétés thermiques n'est alors donnée. Par ailleurs, l'ajout de charges dans des matériaux polyuréthanes a été aussi largement étudié. Par exemple Benli *et al.*<sup>11</sup> ont étudié l'effet de différentes charges, notamment du noir de carbone de types ISAF (Intermediate Super Abrasion Furnace) et MT (Medium Thermal) et de la silice, sur les propriétés mécaniques et thermiques d'élastomères polyuréthane synthétisés à partir de  $\alpha,\omega$ -hydroxypolybutadiène. L'élongation à la rupture et la résistance à la traction des matériaux sont améliorées, respectivement, de 153,5 à 447,9 % et de 0,57 à 2,01 MPa par l'ajout de 10%<sub>m</sub> de noir de carbone de type ISAF. Par contre, l'ajout de 10%<sub>m</sub> de charge (silice ou noir de carbone ISAF ou MT) n'a pas de conséquence significative sur ses propriétés thermiques.

Alors que l'amélioration des propriétés mécaniques, induites par l'ajout de charges purement carbonées, comme les nanotubes de carbone ou le noir de carbone, à des matériaux polyuréthane ou silicone est souvent décrite dans la littérature, peu d'études ont été consacrées au potentiel caractère antioxydant (capteur de radicaux) de ces charges. Par contre, de tels travaux ont été réalisés sur du polystyrène, du polyéthylène (PE) ou du polypropylène chargés avec des nanotubes de carbone<sup>12</sup>. Ainsi, par exemple, la température de dégradation thermique maximale ( $T_{max}$ ) augmente de 424°C pour le PE non chargé à 442°C pour un matériau contenant 16%<sub>m</sub> de nanotube de carbone (Figure 69). Toutefois, la quantité de nanotubes incorporés n'a pas d'influence sur  $T_{max}$ .

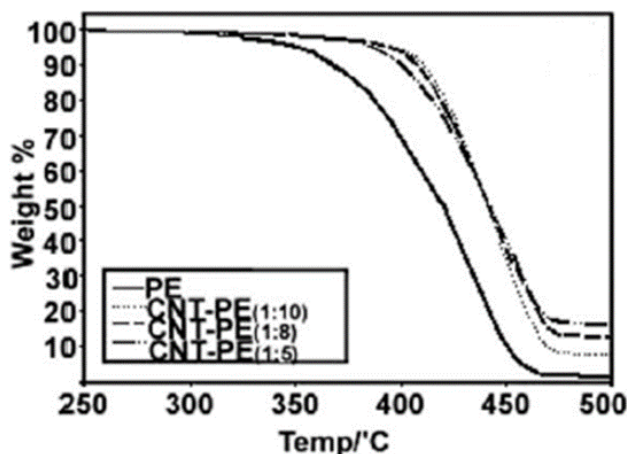


Figure 69: Analyse TGA sous air de matériaux PE non chargé et chargés avec entre 7,5 et 16%<sub>m</sub> de nanotubes de carbone<sup>12</sup>

Au vu de ces données, il nous a semblé intéressant d'étudier l'effet que pouvait avoir l'incorporation de charges dans les matériaux Si n R PU synthétisés et caractérisés dans les chapitres précédents. En effet, l'incorporation de charges devrait réduire le coût des matériaux Si n R PU tout en améliorant, éventuellement, leur stabilité thermique. Par contre, nous ne souhaitons pas que leurs propriétés mécaniques soient modifiées.

Les charges de taille nanométrique ont été écartées car elles sont prohibées par Valeo. Ainsi, dans la suite de ce chapitre, les charges sélectionnées pour être incorporées dans les matériaux Si n R PU seront tout d'abord décrites. La synthèse et la caractérisation des matériaux chargés le seront ensuite.

### 1. Les charges utilisées

Afin de charger les matrices Si n R PU, nous avons utilisé trois charges différentes : du carbonate de calcium, du noir de carbone et de la silice fonctionnalisée par des chaînes alkyle C<sub>18</sub>.

#### 1.1. Le carbonate de calcium

Le carbonate de calcium (CaCO<sub>3</sub>) est l'un des minéraux les plus abondants à la surface du globe. On le trouve sous un très grand nombre de formes : calcaire massif, craie, marbre ... Naturelle ou obtenue par voie chimique (précipitée), cette charge minérale est la plus répandue dans les matières plastiques utilisées dans l'industrie du bâtiment, l'industrie automobile et dans la vie quotidienne<sup>13</sup>. Ses différentes méthodes de production offrent une large gamme de morphologies qui lui confèrent de nombreuses fonctionnalités, notamment celle d'être une charge semi-renforçante. Le carbonate de calcium a alors une double action : il permet à la fois une diminution du prix de revient et une amélioration des propriétés du matériau<sup>14</sup>.

Pour ce projet, nous avons utilisé un carbonate de calcium de masse volumique 2,93 g/cm<sup>3</sup>. Une analyse par microscopie électronique à balayage nous a permis de déterminer que la taille des particules est de l'ordre de 1-5 µm. Son prix est de 35€/kg (prix catalogue), ce qui en fait une charge très bon marché.

#### 1.2. Le noir de carbone

Le noir de carbone (NDC), aussi appelé noir d'acétylène ou, autrefois, noir de fumée ou noir de lampe, est une des formes amorphes et élémentaires du carbone. Les différents noirs de carbone se présentent sous forme de poudre constituée de particules sphériques de 10 à 500 nm qui forment des agrégats de 100 à 800 nm, eux-mêmes pouvant former des agglomérats de 1 à 100 µm ou être transformés en granules de 0,1 à 1 mm.

Le noir de carbone est massivement produit (production mondiale : plus de 13,2 millions de tonnes en 2015<sup>15</sup>) par l'industrie de la pétrochimie, par combustion incomplète d'hydrocarbures (produits pétroliers lourds comme le goudron de houille) ou d'huile végétale. Il est classé parmi les charges renforçantes<sup>3</sup>, c'est-à-dire qu'il améliore les propriétés mécaniques des matériaux polymères<sup>14</sup>. Il est donc principalement utilisé comme agent de renforcement dans les produits en caoutchouc (pneus, boyaux, câbles...) et comme pigment noir dans les encres, peintures, laques, vernis et enduits. Il est également employé dans l'apprêtage du cuir et dans la fabrication de batteries de piles sèches, d'électrodes, de conducteurs électriques, de blindages contre les interférences électromagnétiques, de produits en caoutchouc et en plastique conducteurs et

antistatiques, de vidéodisques et bandes vidéo. Le noir de carbone, en faible quantité, sert aussi de stabilisant des polyoléfines contre les rayonnements ultraviolets et pour la fabrication de matériaux isolants résistants aux hautes températures.<sup>16</sup>

Nous avons choisi d'inclure le noir de carbone dans notre étude car, bien qu'il soit conducteur électrique, il est susceptible de ralentir le vieillissement des matériaux en captant les radicaux libres<sup>12</sup>. Cette propriété peut être un inconvénient lors d'une synthèse par polymérisation radicalaire car il peut alors inhiber la réaction<sup>17</sup>. Comme, dans cette thèse, la synthèse des matériaux n'est pas réalisée par cette voie, cela ne devrait pas constituer un problème.

Le noir de carbone utilisé a une masse volumique de 0,20 g/cm<sup>3</sup>. L'analyse par microscopie électronique à balayage n'a pas permis de déterminer clairement la taille des particules puisque celles-ci s'agglomèrent entre elles. Son prix est 212 €/kg (prix catalogue). Ce prix est plus élevé que celui du carbonate de calcium.

### 1.3. La silice fonctionnalisée par des chaînes octadécyle

La silice est également une charge renforçante<sup>3</sup>. Nous avons utilisé de la silice fonctionnalisée car, au cours d'essais préalables, nous ne sommes pas parvenus à disperser de la silice non fonctionnalisée dans le milieu réactionnel conduisant aux matériaux Si n R PU. Ainsi, dans notre système, la silice non fonctionnalisée décante très rapidement et le mélange réactionnel devient inhomogène. Nous avons donc utilisé une silice modifiée avec des groupements octadécyle (SiC<sub>18</sub>) qui la rendent hydrophobe.

La silice fonctionnalisée utilisée a une masse volumique de 0,60 g/cm<sup>3</sup>. La taille des particules, donnée par le fournisseur et confirmée par microscopie électronique à balayage, est de l'ordre de 40-75 µm. Son prix est de 2630 €/kg, elle est donc 10 à 100 fois plus chère que les deux autres charges choisies.

Ces différentes charges ont ensuite été introduites dans le milieu réactionnel conduisant aux matériaux Si n R PU.

## 2. Synthèse des matériaux chargés

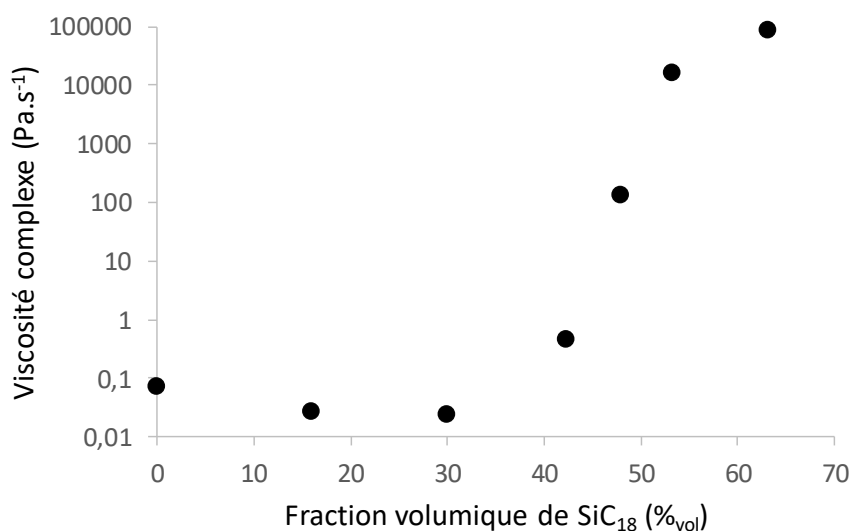
Ayant déterminé dans le chapitre précédent que les matériaux Si 9 éther PU présentent la majorité des propriétés requises, les différentes charges ont été introduites dans ce dernier.

### 2.1. Viscosité du mélange réactionnel

Le cahier des charges des matériaux développés impose que la viscosité du mélange réactionnel soit inférieure à 1 Pa.s à 45°C et à température ambiante. Or, l'ajout de charges au mélange réactionnel provoque l'augmentation de sa viscosité. Nous avons donc déterminé, par des mesures rhéologiques, la quantité

maximale de charge qui y peut être incorporée sans que sa viscosité ne dépasse 1 Pa.s à température ambiante.

Plusieurs mélanges réactionnels ont été préparés avec des fractions massiques de charge variant de 1 à 30%<sub>m</sub>. Toutefois, les différentes charges n'ayant pas toutes la même masse volumique, il est plus pertinent de prendre en compte le volume de charge introduit plutôt que sa masse. Ainsi, la viscosité à 1Hz du mélange réactionnel composé de PDMS 9 éther OH, de PHMDI et de silice fonctionnalisée SiC<sub>18</sub> a été mesurée en fonction de la fraction volumique de charge incorporée (Figure 70).



**Figure 70: Viscosité du milieu réactionnel à la base du matériau Si 9 éther OH en fonction de la fraction volumique de charge SiC<sub>18</sub> introduite à température ambiante (23°C)**

Logiquement, lorsque la fraction volumique de charges augmente, la viscosité du mélange réactionnel augmente. Cette augmentation est significative pour des fractions volumiques en charge supérieures à 30%<sub>vol</sub>. Afin de conserver une viscosité du mélange réactionnel inférieure à 1 Pa.s<sup>-1</sup>, nous y ajouterons au plus 45%<sub>vol</sub> de charge. Pour cela, nous avons supposé que la nature des charges que nous avons utilisées, n'affecte pas significativement ces valeurs de viscosité.


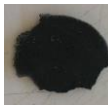










## 2.2. Protocole de synthèse

Nous avons constaté que l'ordre d'incorporation des différents réactifs a une grande influence sur l'homogénéité du milieu réactionnel. En effet, si le noir de carbone est incorporé au mélange avant le catalyseur, l'obtention d'un mélange homogène est impossible. Ainsi, pour obtenir un mélange réactionnel homogène, nous avons procédé de la façon suivante : le précurseur PDMS 9 éther OH et le PHMDI sont mélangés par agitation magnétique sous vide. Ensuite, le catalyseur dilué, puis les charges sont ajoutés, enfin l'ensemble est mélangé par agitation magnétique toujours sous vide.

## Chapitre IV : Synthèse et caractérisation des matériaux Si 9 éther PU chargés

Une fois le mélange réalisé, le programme thermique de 10 min à 60°C suivies de 5 min à 80°C, établi précédemment (cf. Chapitre 2 - § 3.5), est appliqué. Des matériaux chargés avec différents taux de noir de carbone, de carbonate de calcium et de silice fonctionnalisée ont ainsi été obtenus (Tableau 24).

**Tableau 24 : Récapitulatif des matériaux Si 9 éther PU chargés synthétisés**

Charge	Fraction massique (% <sub>m</sub> )	1	5	10	20	30
Noir de Carbone (NDC)	Fraction volumique (% <sub>vol</sub> )	4,7	20,4	35,2	55,0	67,7
	Matériau obtenu					Mélange trop visqueux pour être coulé
Carbonate de Calcium (CaCO <sub>3</sub> )	Fraction volumique (% <sub>vol</sub> )	0,3	1,7	3,6	7,6	12,5
	Matériau obtenu					Matériau non homogène
Silice fonctionnalisée C <sub>18</sub> (SiC <sub>18</sub> )	Fraction volumique (% <sub>vol</sub> )	1,7	8,3	16,0	30,0	42,3
	Matériau obtenu					Matériau friable

Les matériaux Si 9 éther PU chargés sont homogènes pour des fractions volumiques de charges inférieures à 35,2%<sub>vol</sub> en volume de noir de carbone, à 7,6%<sub>vol</sub> en carbonate de calcium et à 30,0%<sub>vol</sub> en silice fonctionnalisée. En effet, lorsque les fractions volumiques de charges sont plus élevées, les matériaux deviennent inhomogènes (présence d'agrégats de CaCO<sub>3</sub>) ou friables ou le mélange réactionnel est trop visqueux pour être injecté. Les matériaux chargés avec de la silice fonctionnalisée doivent contenir moins de 42,3%<sub>vol</sub> de charges, ce qui est en accord avec la fraction volumique de charges maximale, déterminée précédemment lors des mesures de viscosité (Figure 70), permettant d'obtenir un mélange réactionnel avec une viscosité inférieure à 1 Pa.s<sup>-1</sup> à température ambiante, valeur limite du cahier des charges (cf. Chapitre 1 - § 2.2.3). Les Si 9 éther PU chargés avec le noir de carbone et le carbonate de calcium contiennent aussi des fractions volumiques de charges inférieures à 45%<sub>vol</sub>.

Afin de s'assurer de la bonne dispersion des charges dans la matrice Si 9 éther PU, une analyse par microscopie électronique en transmission aurait pu être effectuée. Cependant, dans le temps imparti à cette thèse cela n'a pas été possible.

Ensuite, dans le but de vérifier que les charges inorganiques ne perturbent pas significativement la synthèse de la résine Si 9 éther PU, la fraction soluble contenue dans les matériaux chargés a été mesurée par extraction solide/liquide durant 72h avec du chloroforme. Ces dernières sont résumées en fonction de la fraction volumique de charges incorporées sur la Figure 71.

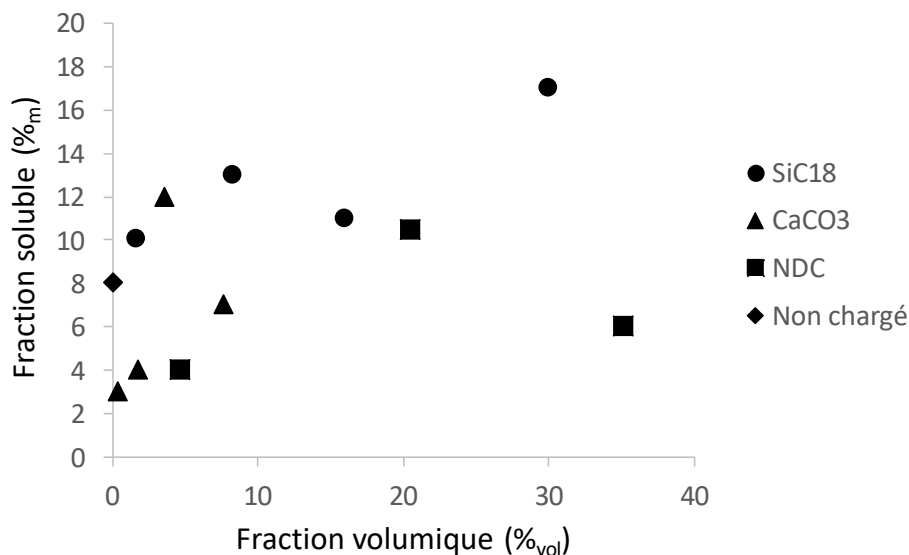


Figure 71: Fractions solubles contenues dans les matériaux Si 9 éther PU en fonction de la nature et de la fraction volumique de charge

Les matériaux chargés avec de faibles proportions volumiques de carbonate de calcium ( $\leq 3,6\%_{vol}$ ) ou de noir de carbone ( $\leq 4,7\%_{vol}$ ) contiennent une fraction soluble plus faible ( $<7\%_m$ ) que celle du Si 9 éther PU sans charge ( $8\%_m$ ). Ces fractions solubles étant calculées par rapport à la masse totale de l'échantillon (matrice polymère & charges), cela peut minimiser légèrement la fraction soluble. Elles ont donc aussi été calculées en ne prenant en compte que la masse du polymère mais les taux de fraction soluble restent toujours inférieurs à celui du matériau sans charge. Ainsi, la masse choisie comme référence n'explique pas cette baisse de la fraction soluble. Par contre, les fractions solubles mesurées sur les matériaux chargés avec plus de  $8\%_{vol}$  de charge sont supérieures ou égales à celle du Si 9 éther PU non chargé. Une analyse RMN  $^1H$  de ces fractions solubles montre qu'elles contiennent toutes des traces de PDMS 9 éther OH et de PHMDI.

Pour des fractions volumiques en charge proche, les matériaux chargés avec de la silice SiC<sub>18</sub> contiennent des fractions solubles plus élevées que les matériaux contenant d'autres charges. En effet, les matériaux contenant  $1,7\%_{vol}$  de carbonate de calcium et  $4,7\%_{vol}$  de noir de carbone ont une fraction soluble de  $4\%_m$  alors qu'avec  $1,7\%_{vol}$  de silice SiC<sub>18</sub>, elle est de  $10\%_m$ . Cette différence peut être due à la présence d'eau au sein de la charge. En effet, nous avons déterminé par une analyse thermogravimétrique, que la silice fonctionnalisée contient  $2,5\%_m$  d'eau, contrairement au carbonate de calcium et au noir de carbone qui n'en contiennent que  $0,2\%_m$ . Cette eau adsorbée sur la silice peut provoquer l'hydrolyse de fonctions isocyanate

et ainsi limiter leur polyaddition avec les fonctions alcool du PDMS 9 éther OH, ce qui expliquerait leur fraction soluble plus élevée. Pour confirmer cette hypothèse, les mesures auraient dû être répétées plusieurs fois et des matériaux auraient pu être réalisés avec de la silice fonctionnalisée préalablement séchée. Toutefois, par manque de temps, cela n'a pas été possible.

Pour conclure, même si les fractions solubles des matériaux chargés varient légèrement par rapport à celle du Si 9 éther PU non chargé, la synthèse du Si 9 éther PU semble peu affectée par l'ajout de charge. Le programme thermique n'a donc pas été optimisé, même si cela aurait sûrement permis d'obtenir une réticulation de meilleure qualité pour les matériaux chargés présentant les fractions solubles les plus élevées. Les matériaux ainsi chargés ont donc été ensuite caractérisés.

### **3. Caractérisation des matériaux chargés**

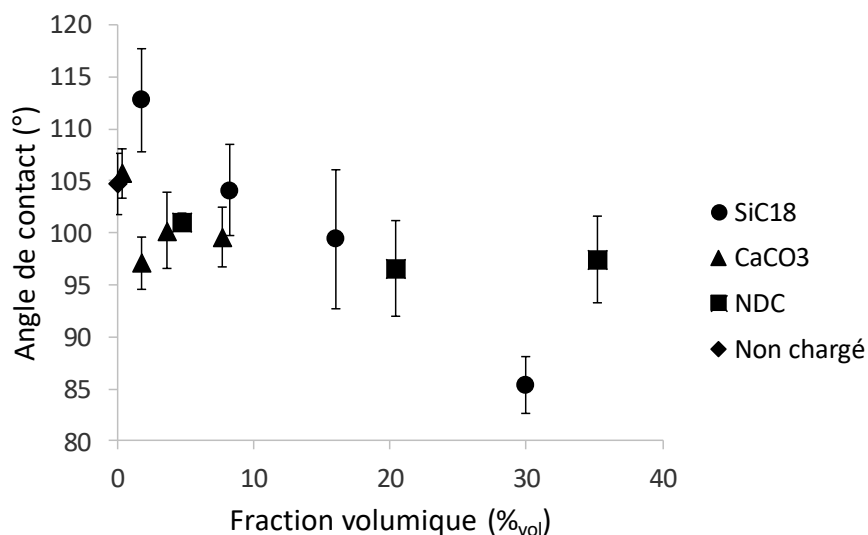
Préalablement à toutes autres mesures, nous avons vérifié que l'ajout de noir de carbone n'augmente pas significativement la conductivité électrique des matériaux. En effet, la perte du caractère isolant de l'encapsulant est rédhibitoire et il n'y aurait aucun intérêt à caractériser davantage les matériaux chargés avec du noir de carbone. Les impédances complexes à 10Hz des matériaux chargés avec 4,7%<sub>vol</sub> et 35,2%<sub>vol</sub> de noir de carbone sont, respectivement, de 1,2 GΩ et 80 MΩ. Ils restent donc isolants pour ces proportions de noir de carbone. Nous les avons donc caractérisés comme les autres matériaux chargés.

#### **3.1. Caractère hydrophobe**

Le caractère hydrophobe des matériaux Si 9 éther PU chargés a été étudié, d'une part, en mesurant l'angle de contact d'une goutte d'eau ultra pure à leur surface et, d'autre part, en déterminant leur reprise en eau. En effet, certaines charges hydrophiles, comme le carbonate de calcium, peuvent engendrer une diminution du caractère hydrophobe des matériaux. De plus, la perturbation de la synthèse du Si 9 éther PU (fraction soluble plus élevée) peut également augmenter le volume libre et ainsi modifier leur caractère hydrophobe.

##### **3.1.1. Angle de contact**

L'angle de contact d'une goutte d'eau ultra pure de 10 µL déposée à la surface des différents matériaux a donc été mesuré et sont rapportés en fonction de la fraction volumique de charge sur la Figure 72.



**Figure 72 : Angles de contact d'une goutte d'eau ultra pure à la surface des matériaux Si 9 éther PU en fonction de la fraction volumique et de la nature de la charge**

Il semble que l'angle de contact de l'eau à la surface des matériaux Si 9 éther PU chargés diminue avec la fraction volumique de charge SiC<sub>18</sub> introduite (de 113° pour 1,7%<sub>vol</sub> à 86° pour 30,0%<sub>vol</sub>). Le matériau chargé avec 30,0%<sub>vol</sub> de silice SiC<sub>18</sub> devient même légèrement hydrophile puisque l'eau y forme un angle de contact inférieur à 90°. Par contre, avec les autres charges, il évolue peu par rapport à celui mesuré sur la surface d'un matériau non chargé. La surface des matériaux chargés reste donc hydrophobe. Ainsi, la valeur de l'angle de contact de l'eau dépend de la nature de la charge.

### 3.1.2. Reprise en eau

Les matériaux chargés ont été immergés durant un mois dans de l'eau à température ambiante et leur reprise en eau a ensuite été déterminée par analyse thermogravimétrique (Figure 73).



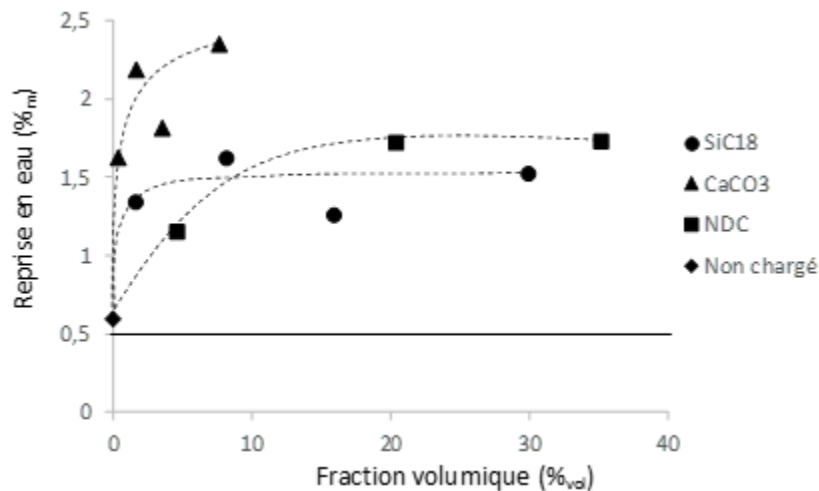


Figure 73 : Reprise en eau des matériaux Si 9 éther PU en fonction de la fraction volumique de charge et de sa nature

La reprise en eau des matériaux chargés est systématiquement plus élevée que celle du Si 9 éther PU non chargé. Comme lors de la mesure de l'angle de contact de l'eau, la nature de la charge semble impacter la reprise en eau des matériaux. En effet, la reprise en eau des matériaux chargés avec du carbonate de calcium augmente fortement avec la fraction volumique de charge introduite (reprise en eau de 2,3%<sub>m</sub> pour un matériau contenant 7,6%<sub>vol</sub> de charge). Les matériaux chargés avec du noir de carbone ou de la silice fonctionnalisée montrent aussi une augmentation de la reprise en eau, bien que moins importante que la précédente. Pour ces deux charges, elle ne semble pas dépendre de la fraction volumique de charge incorporée (reprise en eau maximale d'environ 1,5%<sub>m</sub>).

La reprise en humidité, sous conditions atmosphériques, a aussi été mesurée et elle est équivalente à celle du matériau non chargé (0,6%<sub>m</sub>) pour tous les matériaux chargés caractérisés. Ainsi, contrairement à la reprise en eau, la reprise en humidité sous conditions atmosphériques n'est pas favorisée par l'ajout de charge et ce, quelle que soit la nature de la charge et sa fraction volumique. Ce résultat est important car ces conditions sont plus proches de celles auxquelles le module sera exposé au cours de son fonctionnement.

Ces premières caractérisations confirment que la matrice organique Si 9 éther PU est modifiée par l'incorporation de charges. En effet, même si l'ajout de charges ne modifie pas la reprise en humidité des matériaux, leur reprise en eau augmente, quelle que soit la charge utilisée. L'augmentation de la reprise en eau ne vient donc pas seulement de l'absorption d'eau par les charges, mais également de la modification de la morphologie du matériau Si 9 éther PU. Cette modification devrait engendrer une modification des différents modules mécaniques, ce que nous avons ensuite vérifié.

### 3.2. Propriétés mécaniques

Comme souligné précédemment, l'ajout de charges peut modifier les propriétés mécaniques d'un matériau puisque ces particules rigides sont susceptibles de limiter les mouvements des chaînes de polymère, et leur

introduction permet donc, en général, d'augmenter les modules mécaniques<sup>6,8</sup>. Or, pour l'encapsulation de module de puissance, il est préférable de conserver le module de conservation le plus faible possible pour ne pas exercer de contraintes sur les fils de bonding. Il faut donc vérifier que les modules des matériaux chargés n'augmentent que très peu, et déterminer alors la fraction volumique maximale de charge à incorporer.

### 3.2.1. Dureté

La dureté Shore A des différents matériaux Si 9 éther PU chargés a tout d'abord été mesurée à température ambiante. Les valeurs obtenues sont, comme précédemment, rapportées en fonction de la fraction volumique de charge dans le matériau Si 9 éther PU (Figure 74).

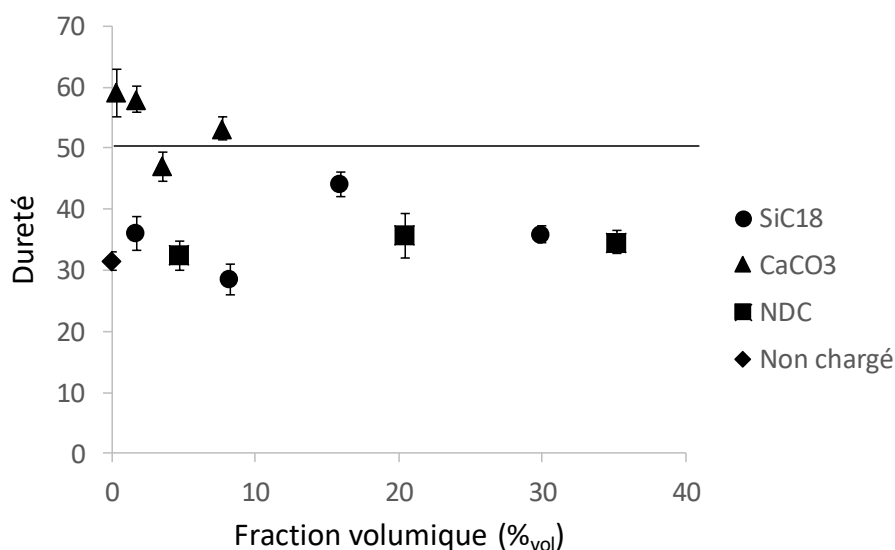


Figure 74: Dureté Shore A des matériaux Si 9 éther PU chargés en fonction de la fraction volumique de charge et de sa nature

La nature de la charge affecte la dureté des matériaux. En effet, la dureté des Si 9 éther PU contenant du carbonate de calcium est fortement augmentée (entre 47,0 et 59,0 selon la fraction volumique de  $\text{CaCO}_3$ ) par rapport à celle du Si 9 éther PU (31,4), et ce, même pour un faible volume de charge. Ainsi, leur dureté est supérieure à la limite de 50 imposée par le cahier des charges. Cette charge ne sera donc pas à recommander par la suite si une faible valeur de dureté est une caractéristique majeure à conserver.

Par contre, les matériaux Si 9 éther PU chargés avec du noir de carbone ou de la silice fonctionnalisée ont une dureté comparable à celle du matériau non chargé, et ce, quel que soit la fraction volumique de charge. Du point de vue de la dureté, ils restent donc en accord avec le cahier des charges.

Afin d'évaluer la dureté/rigidité des matériaux sur une plus large gamme de températures, leurs modules de conservation ont ensuite été mesurés par DMTA entre -130 et 100°C.

### 3.2.2. Module de conservation

Nous avons, dans un premier temps, étudié l'effet de la nature de la charge puis, dans un second temps, pour une charge donnée, l'effet de sa fraction volumique dans le matériau.

#### 3.2.2.1. Effet de la nature de la charge

Le module de conservation d'un matériau polymère chargé dépend de beaucoup de paramètres, notamment de la nature de la charge, de sa surface spécifique et de son énergie de surface<sup>3</sup>. Il est donc parfois difficile de comparer les charges entre elles. Afin de limiter les facteurs pouvant influencer la mesure, nous avons choisi de comparer les thermogrammes de matériaux chargés avec des fractions volumiques de charges comparables. Ainsi, la Figure 75 présente les modules de conservation d'une série de matériaux Si 9 éther PU contenant environ 1,7%<sub>vol</sub> de carbonate de calcium et de silice fonctionnalisée et 4,7%<sub>vol</sub> de noir de carbone. Cette proportion en noir de carbone est la plus faible que nous ayons introduite dans le matériau Si 9 éther PU. Elle correspond à seulement 1% en masse, ce qui est peu pour détecter des variations significatives liées à la charge.

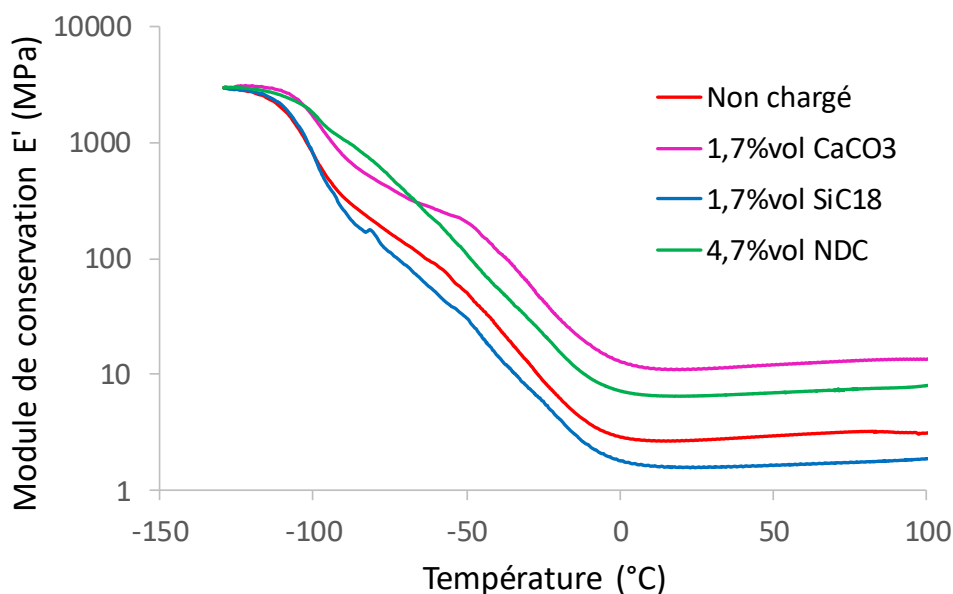
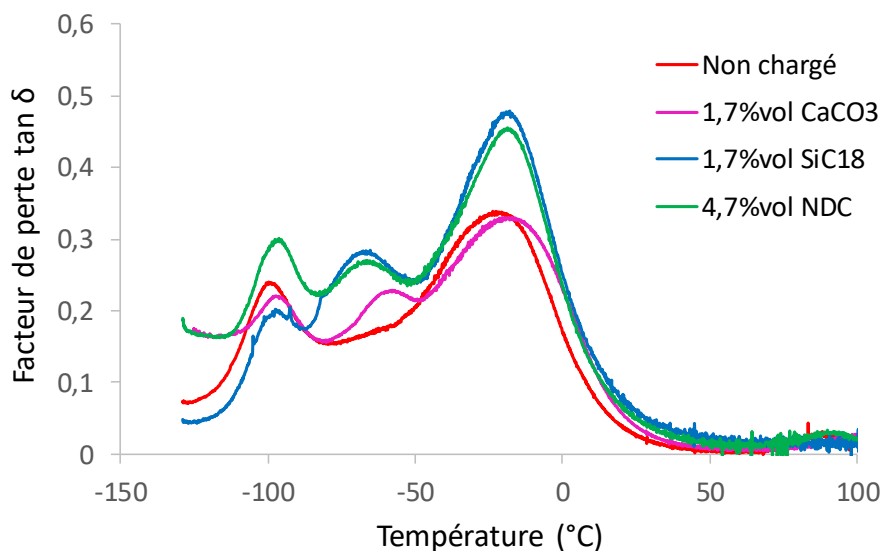


Figure 75 : Modules de conservation des matériaux Si 9 éther PU non chargé et chargés avec une fraction volumique de 1,7%<sub>vol</sub> en carbonate de calcium, de 1,7%<sub>vol</sub> en silice fonctionnalisée et de 4,7%<sub>vol</sub> en noir de carbone

Le matériau Si 9 éther PU chargé avec de la silice fonctionnalisée a un module de conservation ( $E' = 1,5$  MPa à 25°C) très proche mais légèrement inférieur à celui du Si 9 éther PU sans charge ( $E' = 2,7$  MPa à 25°C) et cela quelle que soit la température. Par contre, les matériaux chargés avec du noir de carbone ( $E' = 6,5$  MPa à 25°C) et du carbonate de calcium ( $E' = 11,1$  MPa à 25°C) ont des valeurs de module de conservation plus élevées. Ces résultats sont partiellement en accord avec les mesures de dureté puisque le matériau chargé avec du carbonate de calcium a la dureté la plus élevée comparée aux autres. Par contre, il est surprenant

que le matériau chargé avec du noir de carbone ait un module de conservation légèrement plus élevé alors que sa dureté est semblable à celle du Si 9 éther PU non chargé.

Ensuite, nous nous sommes intéressés à l'effet que pouvaient avoir les charges sur la relaxation mécanique du réseau de polymère Si 9 éther PU. Pour cela, nous avons suivi l'évolution du facteur de perte ( $\tan\delta$ ) de ces mêmes matériaux en fonction de la température (Figure 76).



**Figure 76 : Evolution du facteur de perte ( $\tan\delta$ ) des matériaux Si 9 éther PU non chargé et chargés avec une fraction volumique de 1,7%vol en carbonate de calcium, de 1,7%vol en silice fonctionnalisée et de 4,7%vol en noir de carbone**

Comme le matériau Si 9 éther PU, tous les matériaux chargés présentent deux relaxations mécaniques centrées aux alentours de -100°C et -20°C. Elles correspondent respectivement à la relaxation mécanique de la phase riche en silicone et de la phase riche en uréthane<sup>18</sup>. Elles sont néanmoins affectées par la présence de ces charges car elles sont légèrement décalées, de l'ordre 5°C, vers les hautes températures. Cela pourrait être dû aux interactions polymère-charge, comme cela a été décrit sur d'autres matériaux polyuréthane contenant de la silice<sup>19</sup>. Toutefois, lorsque les matériaux sont chargés, une relaxation mécanique supplémentaire centrée à environ -65°C apparaît. Ceci signifie qu'une nouvelle « phase » a été créée au sein du matériau. Si l'on se réfère à sa position, elle correspondrait à une phase dans laquelle les chaînes silicone sont plus gênées dans leurs mouvements (température de relaxation plus élevée) et/ou les groupements PU sont, eux, moins contraints. De plus, l'amplitude du facteur de perte et les températures de relaxation mécanique  $T\alpha$  lors des différentes relaxations mécaniques dépendent de la nature de la charge. Cela traduit que l'interaction matrice polymère / charge est différente.

Nous avons ensuite complété cette étude en considérant l'effet de la fraction volumique de charge.

### 3.2.2.2. Effet de la fraction volumique de charge

Dans un premier temps, nous avons comparé les comportements thermomécaniques des matériaux Si 9 éther PU chargés avec différentes fractions volumiques de carbonate de calcium (Figure 77).

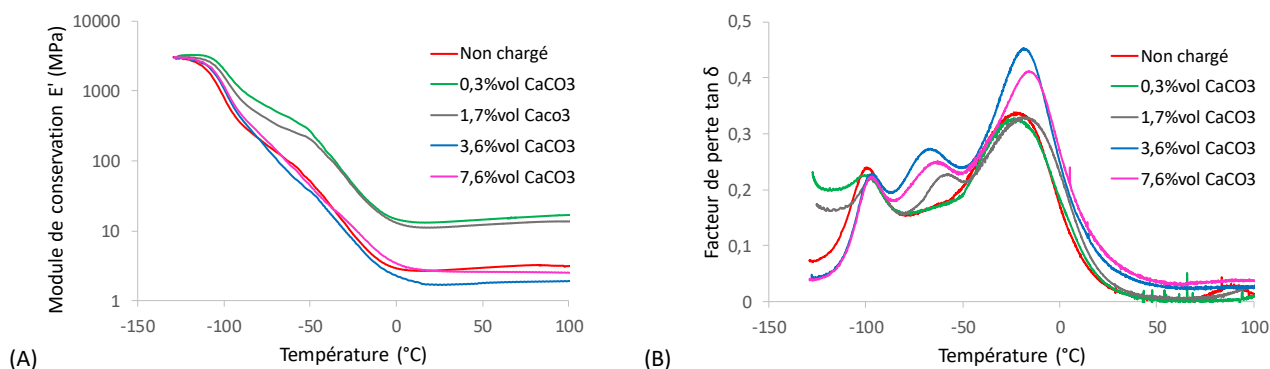


Figure 77 : (A) Module de conservation  $E'$  et (B) facteur de perte  $\tan \delta$  des matériaux Si 9 éther PU chargés avec différentes fractions volumiques de carbonate de calcium

Les modules de conservation des matériaux chargés avec 0,3%<sub>vol</sub> et 1,7%<sub>vol</sub> de carbonate de calcium sont environ 5 fois plus élevés que celui du Si 9 éther PU non chargé tandis que ceux des matériaux en contenant 3,6 et 7,6%<sub>vol</sub> en sont très proches (Figure 77A), alors que nous nous attendions à ce que le module augmente avec la fraction volumique de charge. Ces résultats peuvent être expliqués par les taux de fraction soluble que les matériaux contiennent. En effet, les matériaux chargés à 0,3%<sub>vol</sub> et 1,7%<sub>vol</sub> ont, respectivement, des fractions solubles de 3 et 4%<sub>m</sub> alors que ceux chargés avec 3,6%<sub>vol</sub> et 7,6%<sub>vol</sub> de carbonate de calcium en contiennent 12 et 7%<sub>m</sub>. Or, ces fractions solubles peuvent jouer le rôle de plastifiant et ainsi réduire le module de conservation. Nous avons tenté de vérifier cette hypothèse en analysant par DMTA des matériaux préalablement extraits mais, après extraction, ils contiennent trop de fissures pour être analysés.

Simultanément, le pic de  $\tan \delta$  centré entre -20 et -15°C caractéristique de la phase riche en PU, a une amplitude plus élevée pour les matériaux chargés à 3,6%<sub>vol</sub> et 7,6%<sub>vol</sub> (Figure 77B). Le mouvement moléculaire des groupements PU y est donc plus important. De plus, la relaxation mécanique supplémentaire centrée à environ -65°C, observée précédemment, semble se décaler vers les plus basses températures lorsque la fraction volumique de charge augmente, alors qu'elle n'est plus détectée pour le matériau chargé avec seulement 0,3%<sub>vol</sub> de carbonate de calcium. Ainsi, la faible fraction de charge incorporée impliquerait une faible proportion de la nouvelle phase qui ne serait pas assez importante pour que sa relaxation mécanique soit détectée par analyse DMTA.

Ensuite, la même étude a été menée sur les matériaux chargés avec de la silice fonctionnalisée (Figure 78). et du noir de carbone (Figure 79).

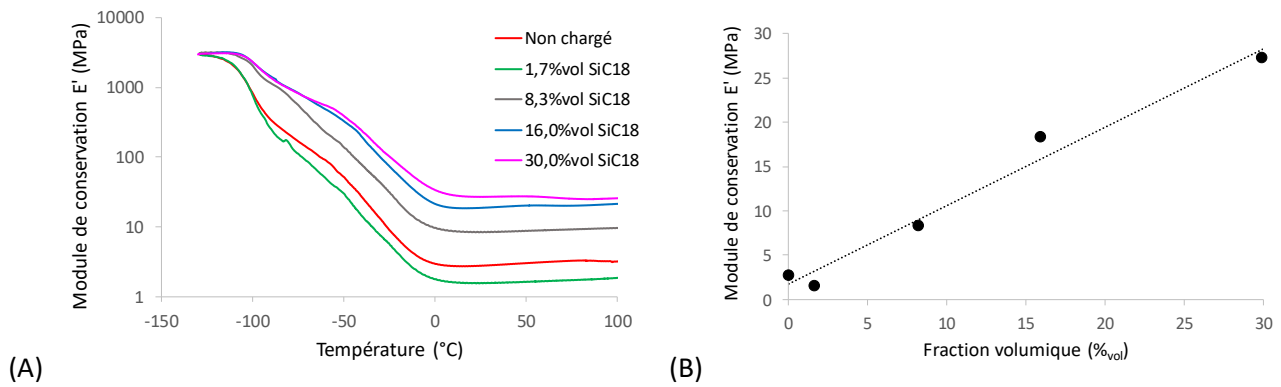


Figure 78 : (A) Module de conservation des matériaux Si 9 éther PU chargés avec différentes fractions volumiques de SiC<sub>18</sub> en fonction de la température (B) Module de conservation à 25°C en fonction de la fraction volumique de SiC<sub>18</sub>

Le module de conservation des matériaux Si 9 éther PU chargés avec de la silice fonctionnalisée croît linéairement avec la fraction volumique de charge, de 2,7 MPa en absence de charge à 27,2 MPa pour le matériau contenant 30,0%vol de charge.

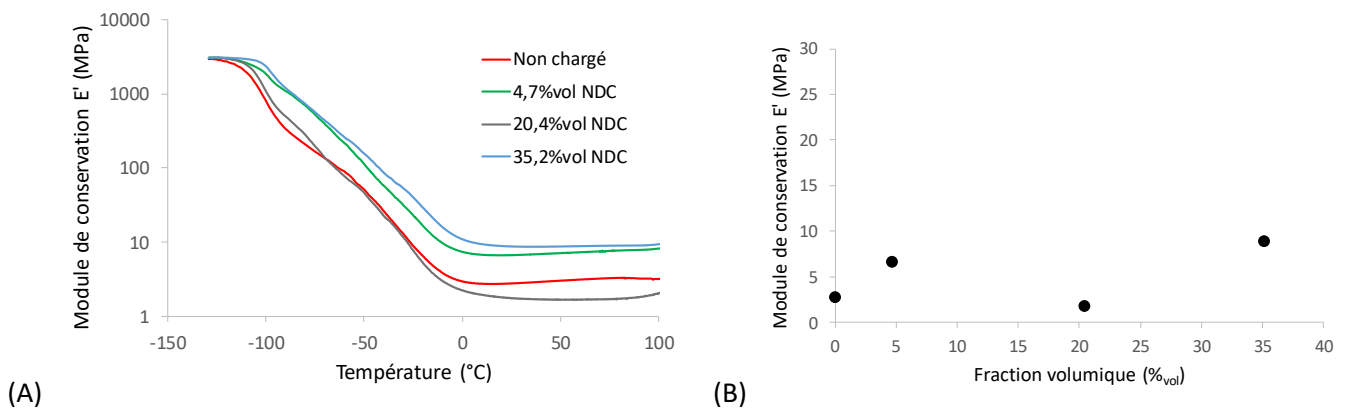


Figure 79 : (A) Module de conservation des matériaux Si 9 éther PU chargés avec différentes fractions volumiques de noir de carbone en fonction de la température (B) Module de conservation à 25°C en fonction de la fraction volumique de noir de carbone

Par contre, le module de conservation des matériaux chargés avec du noir de carbone n'augmente pas avec la fraction volumique de charge et il reste du même ordre de grandeur que celui du matériau non chargé (Figure 79). Ceci est très intéressant pour l'application visée puisque, le module de conservation de l'encapsulant doit rester le plus faible possible pour ne pas exercer trop de contraintes sur les fils de bonding.

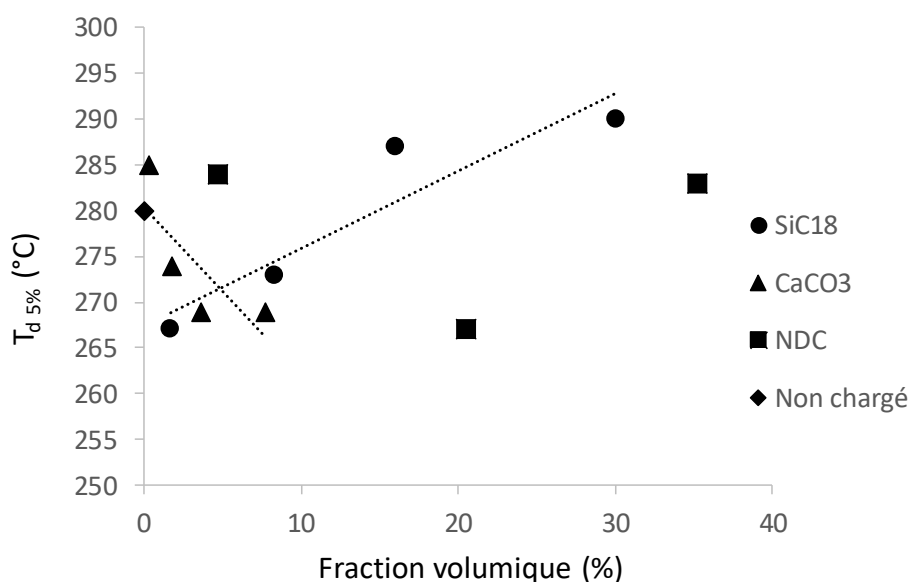
Grâce à cette étude, nous pouvons conclure que le comportement du module de conservation dépend de la nature de la charge et que, pour les matériaux chargés avec de la silice fonctionnalisée ou du carbonate de calcium, il dépend aussi de la fraction volumique de ces charges. Ainsi du point de vue des propriétés mécaniques recherchées dans ce travail, il est préférable de plutôt introduire du noir de carbone dans la matrice Si 9 éther PU. Il est possible d'en introduire jusqu'à 35,2%vol sans modifier le module et le matériau reste isolant (Impédance de 80 MΩ à une fréquence de 10Hz).

Pour terminer, nous nous sommes intéressés à la stabilité thermique des matériaux chargés.

### 3.3. Stabilité thermique

#### 3.3.1. Vieillessement dynamique

Dans un premier temps, comme précédemment, la température de dégradation des matériaux chargés a été évaluée par analyse thermogravimétrique (Figure 80). Les températures de dégradation ont été déterminées à 5% de perte de la masse organique, afin de pouvoir déterminer la réelle influence des charges sur la stabilité de la matrice polymère Si 9 éther PU. Il est à noter que lorsque la température de dégradation est déterminée à partir de la masse totale de l'échantillon, les fractions massiques de charge introduite étant relativement faibles dans notre étude (entre 1%<sub>m</sub> et 20%<sub>m</sub>), les températures de dégradation mesurées ne sont décalées que de 5°C au maximum.



**Figure 80 : Température de dégradation des matériaux Si 9 éther PU en fonction de la fraction volumique de charge et de sa nature**

Lorsque la fraction volumique de carbonate de calcium introduite dans le matériau augmente, la température de dégradation des matériaux diminue de T<sub>d</sub>= 285°C pour une fraction volumique de CaCO<sub>3</sub> de 0,3%<sub>vol</sub> à T<sub>d</sub>=269°C pour des fractions volumiques de CaCO<sub>3</sub> de 3,6 et 7,6%<sub>vol</sub>. Ainsi, il est possible que la fraction soluble contenue par les matériaux chargés avec du carbonate de calcium (12%<sub>m</sub> pour le matériau chargé avec 3,6%<sub>vol</sub> de CaCO<sub>3</sub> et 7%<sub>m</sub> pour le matériau chargé avec 7,6%<sub>vol</sub>) affecte significativement leur température de dégradation. En effet, après élimination de la fraction soluble par extraction solide/liquide, leurs températures de dégradation augmentent alors respectivement à 288 et 277°C, soit entre 10 et 20°C plus élevées que pour les matériaux non extraits. En se référant à la littérature, il s'avère que l'incorporation de CaCO<sub>3</sub> semble avoir des effets différents sur la stabilité thermique selon la nature de la matrice polymère<sup>20,21</sup>.

En effet, l'ajout de 20%<sub>m</sub> de CaCO<sub>3</sub> dans une matrice polypropylène augmente sa température de début de dégradation de 17°C alors qu'en ajoutant la même fraction massique de CaCO<sub>3</sub> dans une matrice poly-ε-caprolactone, la température de début de dégradation du polymère chute de 80°C.<sup>21</sup>

Par contre, lorsque la fraction volumique de silice fonctionnalisée augmente dans les matériaux Si 9 éther PU, la température de dégradation augmente de Td= 267°C pour une fraction volumique en SiC<sub>18</sub> de 1,7%<sub>vol</sub> à Td=290°C pour une fraction volumique en SiC<sub>18</sub> de 30,0%<sub>vol</sub>. Ce résultat est en accord avec ceux de *Lin et al.*<sup>19</sup> qui ont remarqué que l'ajout de silice non fonctionnalisée dans des matrices polyuréthane permet d'améliorer leur stabilité thermique<sup>19</sup>.

Enfin, pour les matériaux chargés avec du noir de carbone, aucune tendance ne se dégage clairement. Ainsi, la température de dégradation de la phase organique des matériaux chargés dépend de la nature et de la quantité de charge introduite.

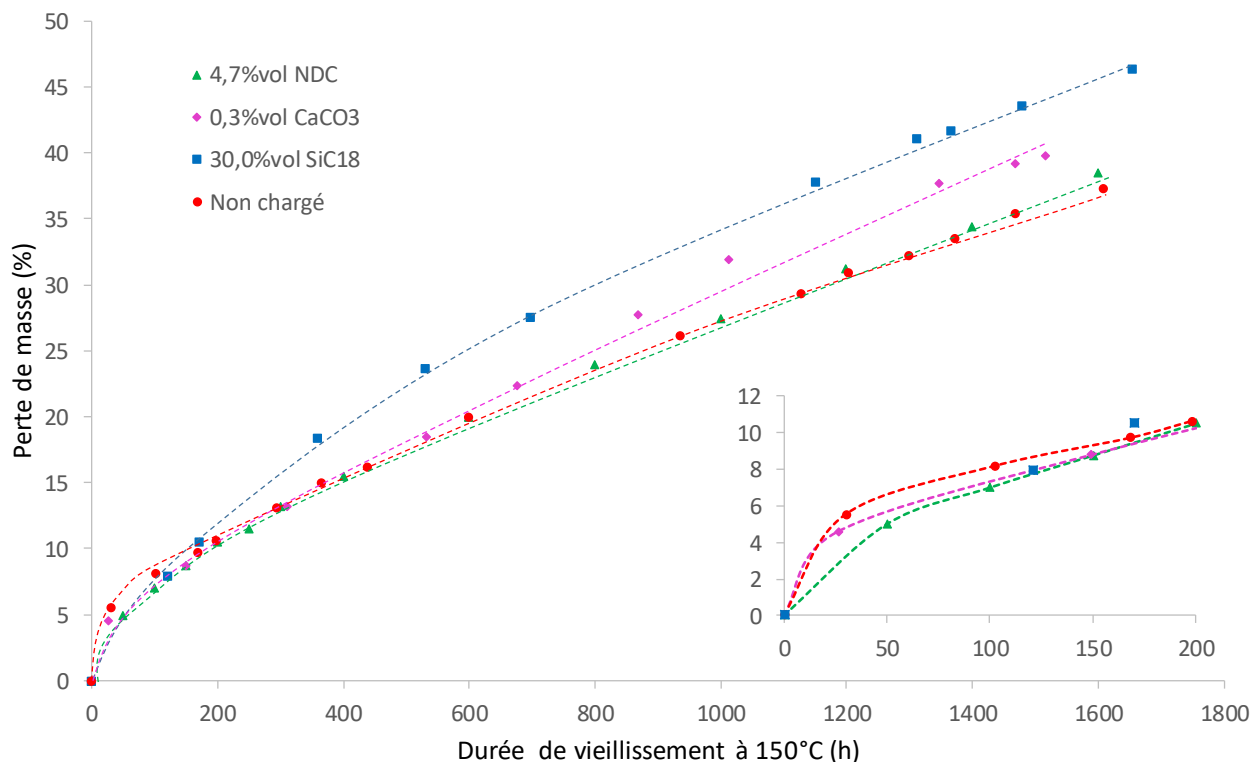
Nous avons ensuite vérifié si ces tendances sont confirmées lors d'un vieillissement statique.

### 3.3.2. Vieillissement isotherme à 150°C

La perte de masse des matériaux chargés a été suivie lors d'un vieillissement à 150°C. Comme précédemment, le pourcentage de la perte de masse a été calculé par rapport à la masse organique. Préalablement, nous avons vérifié par une analyse thermogravimétrique que les charges ne perdent pas de masse en-dessous de 150°C.

Nous avons choisi, dans un premier temps, de suivre la perte de masse des matériaux Si 9 éther PU chargés montrant la plus haute Td pour chacune des charges. Ainsi, la perte de masse des matériaux chargés avec 4,7%<sub>vol</sub> de noir de carbone, 0,3%<sub>vol</sub> de carbonate de calcium et 30,0%<sub>vol</sub> de silice fonctionnalisée a donc été suivie à 150°C (Figure 81).





**Figure 81 : Perte de masse en fonction de la durée de vieillissement à 150°C sous air de la matrice organique des matériaux Si 9 éther PU non chargé et chargés avec une fraction volumique de 4,7%vol en NDC, 0,3%vol en CaCO<sub>3</sub> et 30,0%vol en SiC<sub>18</sub>. Encadré : Zoom entre 0 et 200h de vieillissement**

En prenant en compte l'incertitude de la mesure de l'ordre 0,5%<sub>m</sub>, il semble qu'après de long temps de vieillissement (>500h), le carbonate de calcium et la silice fonctionnalisées amplifient légèrement la perte de masse de la matrice Si 9 éther PU. Par contre, la matrice du matériau chargé avec du noir de carbone a une perte de masse comparable à celle du Si 9 éther PU non chargé. De plus, pour des temps courts (<200h), la perte de masse du matériau chargé avec du noir de carbone semble moins rapide que celle du Si 9 éther PU non chargé ou chargé avec du carbonate de calcium. Une même comparaison avec le matériau contenant de la silice SiC<sub>18</sub> n'est pas possible car la première valeur de perte de masse a été relevée après environ 125h. D'après ces observations, le noir de carbone semble donc être la charge la plus adaptée du point de vue de la stabilité thermique. En effet, en plus de ne pas amplifier la perte de masse de la matrice Si 9 éther PU pendant au moins 1500h à 150°C, il ralentit les mécanismes de dégradation au début du vieillissement.

Afin de compléter cette étude, la perte de masse à 150°C a été suivie pour les matériaux chargés avec différentes fractions volumiques de noir de carbone (Figure 82).

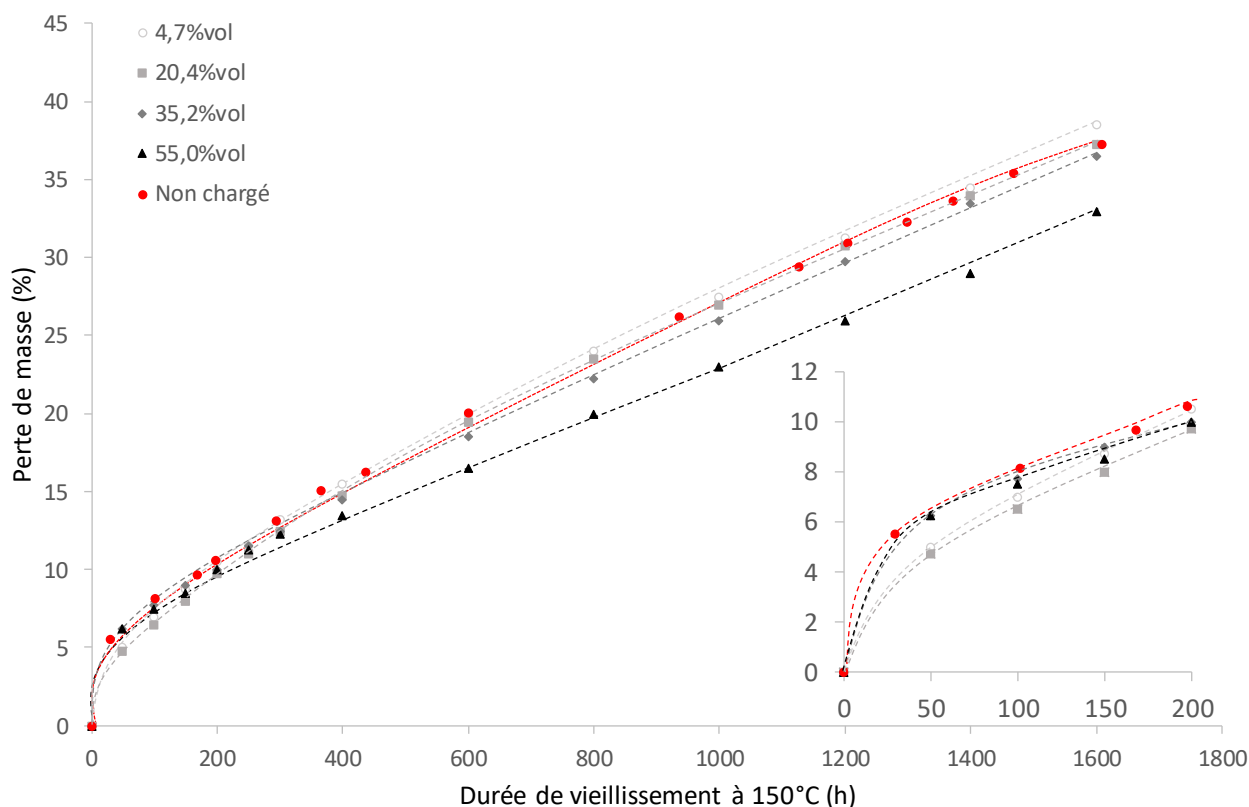


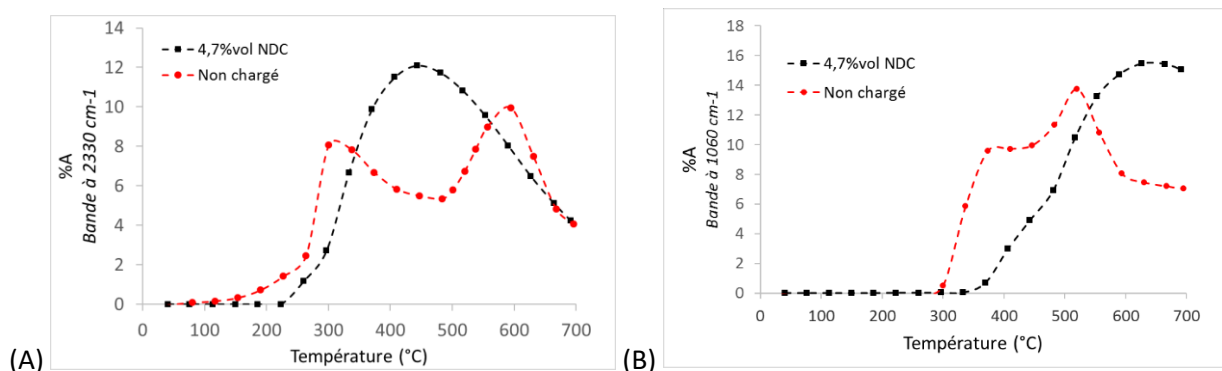
Figure 82 : Perte de masse en fonction de la durée de vieillissement à 150°C sous air de la matrice organique des matériaux Si 9 éther PU non chargé et chargés avec différents taux de noir de carbone – Encadré : zoom entre 0 et 200h de vieillissement

Pour des temps longs de vieillissement (> 100h), la perte de masse organique des matrices Si 9 éther PU contenant jusqu'à 35,2%<sub>vol</sub> de noir de carbone est identique, à l'incertitude près (0,5%<sub>m</sub>), à celle du matériau non chargé. Par contre, la perte de masse du matériau contenant 55,0%<sub>vol</sub> de noir de carbone est inférieure d'environ 5%<sub>m</sub> après 1500h à 150°C. Toutefois, comme le mélange réactionnel contenant 55,0%<sub>vol</sub> de noir de carbone est trop visqueux pour être injecté (cf. § 2.2) et que le noir de carbone est conducteur électrique, nous ne pouvons pas en incorporer une si grande quantité. De façon surprenante, les matériaux chargés avec 4,7 et 20,4%<sub>vol</sub> de noir de carbone ont une vitesse de dégradation initiale (pente à l'origine) semblable de 0,10%<sub>m</sub>/h qui est plus lente que celle des matériaux chargés avec 35,2 et 55,0%<sub>vol</sub> de noir de carbone (0,13%<sub>m</sub>/h). Au vu de ces résultats, nous pouvons donc recommander de ne pas ajouter plus de 4,7%<sub>vol</sub> de noir de carbone au Si 9 éther PU.

### 3.3.3. Etude des produits de dégradation des matériaux chargés

Afin d'identifier les produits de dégradation dégagés au cours du vieillissement thermique, une analyse par TGA couplée IR du matériau Si 9 éther PU chargé avec 4,7%<sub>vol</sub> de noir de carbone a été effectuée et comparée à celle du Si 9 éther PU non chargé (cf. Chapitre III - § 1.1.3.3). Les mêmes produits de dégradation sont détectés que la matrice Si 9 éther PU soit chargée ou non. Nous nous sommes, comme précédemment, intéressés à l'évolution des dégagements de dioxyde de carbone et de cyclosiloxane en fonction de la

température. Ces résultats ont été comparés à ceux obtenus lors de la dégradation du matériau non chargé (Figure 83).



**Figure 83 : Evolution de la proportion de dioxyde de carbone (A) et de cyclosiloxane (B) dégagés en fonction de la température pour les matériaux Si 9 éther PU non chargé et Si 9 éther PU chargé avec 4,7%vol NDC**

Alors que la dégradation thermique de la matrice Si 9 éther PU se déroule en 2 phases, une fois chargée de noir de carbone, elle se déroule de façon continue. De plus, le dégagement de dioxyde de carbone et surtout celui de cyclosiloxane sont détectés à des températures, respectivement, 50 et 100°C plus élevées pour le matériau chargé avec du noir de carbone. Ainsi, l'ajout de noir de carbone modifie la dégradation de la matrice organique et semble la stabiliser, comme cela a déjà été décrit lors de l'incorporation de nanotubes de carbone dans une matrice polyéthylène<sup>12</sup>.

Un des objectifs de l'ajout de charges dans les matériaux Si 9 éther PU est de diminuer le coût de l'encapsulation, or il faut en ajouter une quantité suffisante pour que cela puisse l'impacter significativement. Le noir de carbone semble être une charge intéressante du point de vue de la stabilité thermique, mais il est préférable d'en limiter la quantité au sein des matériaux du fait de ses propriétés électriques. Ainsi, par la suite, un matériau Si 9 éther PU a été chargé avec un mélange de noir de carbone et de carbonate de calcium. En effet, le noir de carbone n'accélère pas le vieillissement de la matrice et le carbonate de calcium, charge très bon marché et non conductrice, est très intéressant économiquement puisqu'elle permettra d'augmenter la quantité de charges incorporées. Cette combinaison de charges pourrait conférer au nouveau matériau les avantages de chacune d'elles tout en évitant leurs inconvénients. La synthèse et la caractérisation de ce nouveau matériau chargé sont présentées dans la suite du manuscrit.

### 3.4. Mélange de charges de différentes natures

Le même protocole de synthèse que précédemment (cf. § 2.2) a été appliqué en incorporant dans le milieu réactionnel conduisant au matériau Si 9 éther PU, 5,0%vol de noir de carbone et 3,1%vol de carbonate de calcium. Nous n'avons pas souhaité incorporer plus de carbonate de calcium pour éviter une trop forte reprise en eau du matériau (cf. § 3.1.2). Le même programme thermique (10 min à 60°C suivi par 5 min à

80°C) a ensuite été appliqué. Le matériau obtenu est noir, homogène et souple. Dans un premier temps, nous avons vérifié la correcte réticulation de la matrice Si 9 éther PU en mesurant sa fraction soluble, que nous avons comparée à celle du matériau non chargée et des matériaux chargés avec 4,7%<sub>vol</sub> de noir de carbone et 3,6%<sub>vol</sub> de carbonate de calcium (Tableau 25).

**Tableau 25 : Fraction soluble des matériaux Si 9 éther PU non chargé et chargés avec différentes charges**

<b>Fraction volumique de charge</b>	3,6% <sub>vol</sub> CaCO <sub>3</sub>	5,0% <sub>vol</sub> NDC+ 3,1% <sub>vol</sub> CaCO <sub>3</sub>	4,7% <sub>vol</sub> NDC	Non chargé
<b>Fraction soluble (%<sub>m</sub>)</b>	12	5	4	8

Le matériau contenant le mélange de charges a une fraction soluble de 5%, ce qui est très proche de celle du matériau avec 4,7%<sub>vol</sub> de noir de carbone et inférieur à celle du matériau non chargé (8%<sub>m</sub>). Le mélange de charges n'affecte donc pas la réticulation de la matrice Si 9 éther PU.

Le matériau a ensuite été caractérisé suivant la même démarche que précédemment.

Dans un premier temps, nous avons évalué sa reprise en eau (Tableau 26). Pour rappel (cf. § 3.1.2), la présence du carbonate de calcium augmente fortement la reprise en eau du matériau alors que l'effet du noir de carbone est plus modéré.

**Tableau 26 : Reprise en eau des matériaux Si 9 éther PU non chargé et chargés avec différentes charges**

<b>Fraction volumique de charge</b>	3,6% <sub>vol</sub> CaCO <sub>3</sub>	5,0% <sub>vol</sub> NDC+ 3,1% <sub>vol</sub> CaCO <sub>3</sub>	4,7% <sub>vol</sub> NDC	Non chargé
<b>Reprise en eau (%<sub>m</sub>)</b>	1,8	2,9	1,2	0,6

Le matériau Si 9 éther PU chargé avec le mélange des deux charges a une reprise en eau plus élevée (2.9%<sub>m</sub>) que les matériaux chargés avec 4,7%<sub>vol</sub> de noir de carbone (1.2%<sub>m</sub>) ou 3,6%<sub>vol</sub> de carbonate de calcium (1,8%<sub>m</sub>) et que le Si 9 éther PU non chargé (0,6%<sub>m</sub>). En alliant le noir de carbone et le carbonate de calcium, il semblerait que les effets de la présence de 3,6%<sub>vol</sub> de carbonate de calcium et 4,7%<sub>vol</sub> de noir de carbone se soient malheureusement additionnés.

Ensuite, la température de dégradation à 5% de perte de masse organique de ce nouveau matériau chargé a été mesurée (Tableau 27).

Tableau 27 : Température de dégradation des matériaux Si 9 éther PU non chargé et chargés avec différentes charges

Fraction volumique de charge	3,6% <sub>vol</sub> CaCO <sub>3</sub>	5,0% <sub>vol</sub> NDC+ 3,1% <sub>vol</sub> CaCO <sub>3</sub>	4,7% <sub>vol</sub> NDC	Non chargé
Td <sub>5%</sub> (°C)	269	262	284	280

La température de dégradation du matériau chargé avec 5,0%<sub>vol</sub> de noir de carbone et 3,1%<sub>vol</sub> de carbonate de calcium (262°C) est légèrement inférieure à celle du matériau chargé avec uniquement du carbonate de calcium (269°C) et significativement inférieure à celle du matériau chargé avec seulement du noir de carbone (284°C) qui a une température de dégradation très proche de celle du matériau non chargé (280°C). Ainsi, l'effet du carbonate de calcium sur la Td<sub>5%</sub> est plus important que celui du noir de carbone quand ces deux charges sont incorporées ensemble.

Afin de compléter ces résultats, la perte de masse à 150°C de la partie organique de ce nouveau matériau chargé a été comparée à celle d'un Si 9 éther PU chargé avec 4,7%<sub>vol</sub> de noir de carbone, d'une part, et à celle d'un matériau chargé avec 3,6%<sub>vol</sub> de carbonate de calcium, d'autre part (Figure 84).

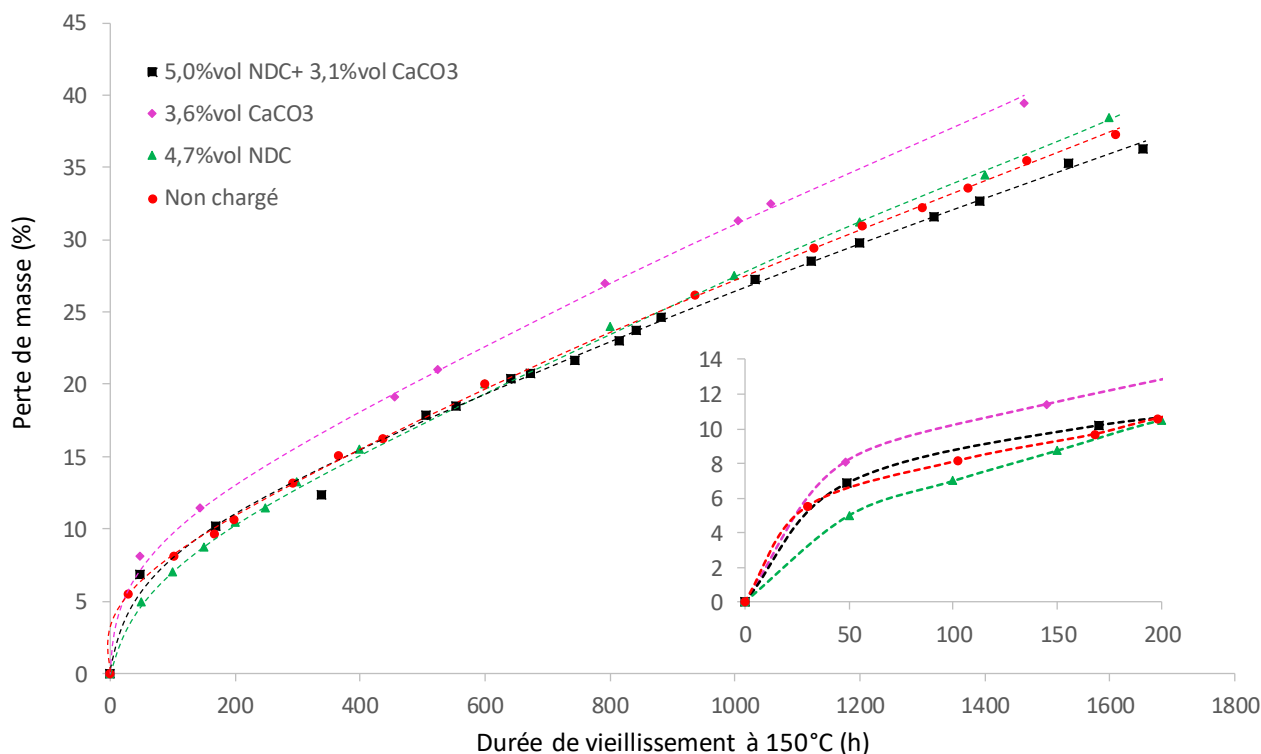


Figure 84 : Perte de masse en fonction de la durée de vieillissement à 150°C sous air de la matrice organique des matériaux Si 9 éther PU non chargé et chargés avec 4,7% de NDC, 3,6%<sub>vol</sub> de CaCO<sub>3</sub> et 5,0% de NDC + 3,1%<sub>vol</sub> de CaCO<sub>3</sub>

Le matériau chargé avec le mélange de charges montre une perte de masse à 150°C proche de celles du matériau contenant 4,7%<sub>vol</sub> de noir de carbone et du Si 9 éther PU non chargé pour des temps supérieurs à 200h, mais inférieure à celle du matériau chargé avec 3,6% de carbonate de calcium. De plus, la vitesse initiale

de dégradation du matériau chargé avec le mélange de charges (0,14%<sub>m</sub>/h) est intermédiaire à celles des matériaux chargés avec 3,6%<sub>vol</sub> de carbonate de calcium (0,17%<sub>m</sub>/h) ou 4,7%<sub>vol</sub> de noir de carbone (0,1 %<sub>m</sub>/h). Ainsi, l'ajout de noir de carbone permet de stabiliser le Si 9 éther PU chargé avec du carbonate de calcium.

Pour conclure, en substituant une petite partie du carbonate de calcium par du noir de carbone, il est alors possible de réaliser une polymérisation correcte de la matrice (fraction soluble diminue). Toutefois, la reprise en eau est alors augmentée, mais, lors du vieillissement thermique à 150°C, aucune accélération de la perte de masse n'est alors détectée.

#### 4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la synthèse et la caractérisation de nouveaux matériaux obtenus à partir du Si 9 éther PU (cf. Chapitre II et III) en y incorporant trois charges inorganiques différentes. Tout d'abord, nous avons choisi le noir de carbone, connu pour renforcer les propriétés mécaniques des matrices polymères et pour ses propriétés antioxydantes. Toutefois, il peut aussi diminuer le caractère isolant du matériau. Ensuite, le carbonate de calcium est surtout intéressant d'un point de vue économique. Enfin, de la silice fonctionnalisée SiC<sub>18</sub>, compatible avec le mélange réactionnel, a aussi été incorporée au sein des matériaux, car elle est connue pour renforcer les propriétés mécaniques des élastomères. Cependant, cette charge a un prix très élevé.

Le Tableau 28 récapitule les différentes caractéristiques des matériaux Si 9 éther PU chargés en fonction de la nature des charges introduites. Les valeurs marquées en vert correspondent à une caractéristique en accord avec le cahier des charges. Les valeurs en orange indiquent que la propriété est proche du cahier des charges ou qu'elle peut y répondre pour certaines fractions volumiques. Enfin, les caractéristiques marquées en rouge subissent une diminution lors de l'ajout de charge et ne sont plus en adéquation avec le cahier des charges.

Tableau 28 : Récapitulatif des caractéristiques des matériaux Si 9 éther PU non chargé et chargés avec les différentes charges

	Si 9 éther PU non chargé	SiC <sub>18</sub>	CaCO <sub>3</sub>	NDC	5,0% <sub>vol</sub> NDC+ 3,1% <sub>vol</sub> CaCO <sub>3</sub>
Fraction soluble (% <sub>m</sub> )	8	Peu d'influence de la fraction volumique de charges Principalement, 4 < fraction soluble < 14			5%
Angle de contact (°)	104,7	Matériaux hydrophobes (>90°) <i>sauf pour 30,0%SiC18 (88°)</i>			-
Reprise en eau (% <sub>m</sub> )	0,6	Constant (1,5%)	> CDC augmente avec la quantité de CaCO <sub>3</sub> (2,4% pour 7,6% <sub>vol</sub> )	Constant (1,5%)	2,9%
Dureté	31,4	< CDC, ~35 (idem non chargé)	>CDC (Sauf pour 3,6% <sub>vol</sub> : 47)	< CDC, ~35 (idem non chargé)	-
Module de conservation E' (MPa)	2,7	< 2,7 MPa si 1,7% <sub>vol</sub>	< 2,7 MPa si ≥3,6% <sub>vol</sub>	Constant (=5MPa)	-
Td <sub>5%</sub> (°C)	280	Augmentation de la Td <sub>5%</sub> avec le % <sub>vol</sub> ≥ 280°C si % <sub>vol</sub> ≥ 16	Diminution de la Td <sub>5%</sub> avec le % <sub>vol</sub> ≥ 280°C si % <sub>vol</sub> = 0,3	Dépend de % <sub>vol</sub> ≥ 280°C si % <sub>vol</sub> = 4,7 ou 35,2%	-
Perte de masse à 150°C	36 % après 1500h	Accélère le vieillissement		N'accélère pas le vieillissement	N'accélère pas le vieillissement

Il ne semble pas conseillé de charger les matériaux avec uniquement du carbonate de calcium. En effet, la présence de ce dernier détériore les propriétés du Si 9 éther PU (reprise en eau plus élevée, dureté Shore A supérieure à la limite acceptée et stabilité à 150°C diminuée). Par contre, son mélange avec du noir de carbone permet de pallier certaines de ces détériorations, notamment, la stabilité à 150°C qui est alors équivalente à celle de la matrice sans charge.

La silice fonctionnalisée SiC<sub>18</sub>, quant à elle, ne semble pas dégrader significativement les caractéristiques des matériaux, mis à part qu'elle accélère légèrement son vieillissement. Cependant son coût élevé est et restera certainement un frein à son introduction dans de tels matériaux.

Enfin, le noir de carbone donne les résultats les plus encourageants puisque les caractéristiques des matériaux chargés restent quasiment similaires à celles de la matrice Si 9 éther PU.

Ainsi, à ce stade, dans les conditions de synthèse utilisées et au vu des premières caractérisations réalisées sur ces matériaux, il semble que, hormis d'un point de vue économique, l'introduction de ces charges dans la matrice Si 9 éther PU ne soit pas une voie à poursuivre pour améliorer significativement les propriétés thermiques des matériaux Si n R PU. Nous avons donc ensuite choisi une toute autre approche qui fait l'objet du chapitre suivant.

## Références bibliographiques

- 
- <sup>1</sup> Naudin C., Clozza C., Charges. **dans** : Techniques de l'ingénieur, Réf. A3220, pp. 1-11 (1987).
  - <sup>2</sup> Centre d'animation régional en matériaux avancés, Glossaire Des Matériaux Composites. 32p. (2004).
  - <sup>3</sup> Ramier J., Comportement mécanique d'élastomères chargés, Influence de l'adhésion charge – polymère , Influence de la morphologie. Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2004).
  - <sup>4</sup> Khedimi F., Modélisation micromécanique des élastomères chargés. Thèse de l'Université de Provence Aix-Marseille (2011).
  - <sup>5</sup> Vidal A., Papirer, E., Meng, W., Donnet, J. J. B., Modification of Silica Surfaces by Grafting of Alkyl Chains . I - Characterization of Silica Surfaces by Inverse Gas-Solid Chromatography at Zero Surface Coverage. *Chromatographia* **23**, 121–128 (1987).
  - <sup>6</sup> Boonstra B. B. Role of particulate fillers in elastomer reinforcement: a review. *Polymer* **20**, 691–704 (1979).
  - <sup>7</sup> Kraus G., Reinforcement of Elastomers by Carbon Black. *Rubber Chem. Technol.* **51**, 297–321 (1978).
  - <sup>8</sup> Kwan K. S., Harrington D. A., Moore P. A., Hahn J. R., Degroot J. V. Jr., Burns G. T., Burns Synthesis and use of colloidal silica for reinforcement in silicone elastomers. *Rubber Chem. Technol.* **74**, 630–644 (2001).
  - <sup>9</sup> Baker D., Charlesby A., Morris J., Reinforcement of silicone elastomer by fine particles. *Polymer*, **9**, 437–448 (1968).
  - <sup>10</sup> Harder J. W., Flame resistant silicone elastomers containing carbon black and platinum, Brevet US 3652488, 4p (1972).
  - <sup>11</sup> Benli S., Yilmazer U., Pekel F., Ozkar S., Effect of fillers on thermal and mechanical properties of polyurethane elastomer. *Journal of Applied Polymer Science* **68**, 1057–1065 (1998).
  - <sup>12</sup> Watts P. C.P., Fearon P.K., Hsu W.K., Billingham N.C., Kroto H.W., Walton D.R.M., Carbon nanotubes as polymer antioxidants. *Mater. Chem.* **13**, 491–495 (2003).
  - <sup>13</sup> Cavalier K., Carbonate de calcium, additif multifonctionnel. **dans** : Techniques de l'ingénieur, Ref. AM3222, pp. 1-10 (2007).
  - <sup>14</sup> Crié A., Caractérisation et lois rhéologiques d'élastomères chargés à basse température pour la simulation du procédé d'extrusion. Thèse de l'École nationale supérieure des Mines de Paris. 287p. (2015).
  - <sup>15</sup> Carbon Black - A Global Market Overview Jan 2016; Industry Experts Report CP024 328 p. (2016).
  - <sup>16</sup> INRS. Noir de Carbone – Fiche toxicologique n°264 . Disponible sur :< [http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX\\_264&section=caracteristiques](http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_264&section=caracteristiques)>. (2007).
  - <sup>17</sup> Ohkita K., Tsubokawa N., Saitoh E., Noda M., The free radical polymerization of vinyl monomers in the presence of carbon black. *Carbon*.**13**, 443-448 (1975).
  - <sup>18</sup> Askari F., Barikani M., Barmar M., Study on thermal stability of polyurethane-urea based on polysiloxane and polycaprolactone diols. *Korean J. Chem. Eng.* **30**, 2093–2099 (2013).
  - <sup>19</sup> Lin W.-T., Lee W.-J., Effects of the NCO/OH molar ratio and the silica contained on the properties of waterborne polyurethane resins. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **522**, 453–460 (2017).
  - <sup>20</sup> Lam T. D., Hoang T. V., Quang D. T., Kim J. S., Effect of nanosized and surface-modified precipitated calcium carbonate on properties of CaCO<sub>3</sub>/polypropylene nanocomposites. *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* **501**, 87-93 (2009).
  - <sup>21</sup> Morel F. Compréhension des phénomènes interfaciaux dans les composites à base de charges carbonate de calcium précipité : influence du traitement de surface et du procédé de mise en œuvre. Thèse de l'Université Claude Bernard - Lyon1, 290 p. (2012).





# Chapitre V : Synthèse et caractérisation de matériaux Silicone/Polyuréthane sans isocyanate

---

Les polyuréthanes (PU), inventés dans les années 1930, sont des matériaux très polyvalents du fait de la grande diversité des pluri-ols et des isocyanates qui peuvent être utilisés pour leur synthèse. Ainsi, les polyuréthanes constituent la sixième classe de polymères la plus utilisée et, en 2011, leur production mondiale s'élevait à 17,5 Mt.<sup>1</sup>

Toutefois, l'un des principaux inconvénients des polyuréthanes est l'impact de leur synthèse sur l'environnement et sur l'être humain. En effet, la synthèse des précurseurs isocyanate requiert l'utilisation de phosgène, un gaz très toxique à température ambiante, qui est classé parmi les armes chimiques et les gaz de combat en tant qu'agent suffocant (au même titre que le dichlore, le sulfure d'hydrogène ou le dibrome)<sup>2</sup>. De plus, les isocyanates sont très toxiques. En effet, les deux plus utilisés d'entre eux, le diisocyanate de toluène et le diisocyanate de diphénylméthane, sont classés comme cancérigènes, mutagènes et reprotoxiques<sup>3,4,5</sup>. Ils peuvent causer une irritation de la peau et des muqueuses, une oppression thoracique, des difficultés respiratoires, des maux d'estomac, de la fièvre, ... D'autre part, une exposition prolongée à ces composés peut causer de sévères crises d'asthme voire même la mort<sup>6,7</sup>. De plus en plus de recherches sont donc menées afin d'éviter l'utilisation de précurseurs isocyanate lors de la synthèse des polyuréthanes et obtenir ainsi des matériaux polyuréthane sans isocyanate. Cette nouvelle classe de PU synthétisés sans isocyanate est nommée NIPU, pour *Non Isocyanate Poly Urethanes*.

Dans un premier temps, une étude bibliographique a été réalisée afin d'identifier une voie de synthèse de PU élaboré sans isocyanate qui pourrait répondre à l'application d'encapsulant de modules de puissance. Dans un second temps, les premières synthèses et caractérisations de ces matériaux seront présentés.

## 1. Etude bibliographique

### 1.1. Différentes voies de synthèses des NIPU

Les quatre principales voies de synthèse des NIPU décrites dans la littérature sont tout d'abord résumées.

#### 1.1.1. Polycondensation.

Les NIPU peuvent être synthétisés par polycondensation, principalement à partir de réactions entre des fonctions chloroformiate et amine<sup>8</sup> ou entre des fonctions carbamate et alcool<sup>9</sup>. Ainsi, dans les années 60, Morgan *et al.*<sup>8,1</sup> ont synthétisé, à basse température (<45°C), des [n,m]- polyuréthane sans isocyanate (précurseurs de type AA+BB) à partir d'alkylène bis(chloroformiate) et de diamine (Figure 85).

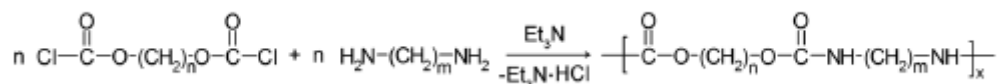


Figure 85 : Schéma de synthèse de [n,m]-polyuréthane à partir d'alkylène bis(chloroformiate)s et de diamines<sup>1</sup>

Par ailleurs, Lovell *et al.*<sup>10</sup> ont déposé un brevet sur ce type de synthèse. D'autres NIPU ont aussi été synthétisés par polycondensation par transfert de phase des dichloroformiates de dianhydrohexitol avec des diamines<sup>11,1</sup>. Schaeffgen *et al.*<sup>12</sup> ont développé une autre voie de synthèse de [n]-polyuréthane (utilisation de précurseur de type AB) à partir d'un sel de chloroformiate d'alkylammonium, avec des températures de réaction inférieures à 25°C. Toutefois, ces différentes voies de synthèse ont systématiquement recours à l'utilisation de chloroformiates dont la synthèse nécessite, comme celle des isocyanates, l'utilisation de phosgène ou de ses dérivés.

La polycondensation entre des fonctions carbamate et alcool par transuréthanisation permet également d'obtenir des NIPU<sup>1,13</sup>, mais la synthèse des carbamates est habituellement réalisée, elle aussi, à partir de phosgène<sup>1,14</sup>. Toutefois, de nouvelles voies de synthèse dite « vertes » de carbamates ont été mises au point<sup>1</sup>, telle que la carbonylation réductrice des composés nitrés<sup>15,16</sup>, la carbonylation oxydante des amines<sup>17</sup>, la méthyloxy-carbonylation des amines<sup>18</sup> ou l'alcoolyse d'urées substituées. Cependant, même si l'utilisation de phosgène pour la synthèse des carbamates peut être évitée, la polycondensation entre les fonctions carbamate et alcool s'accompagne de la formation d'alcool comme produit de réaction ce qui n'est pas compatible avec les contraintes propres à l'application d'encapsulation de composants électroniques<sup>13</sup>.

Des réactions de polycondensation<sup>13</sup> entre du chlorure de polycarbamoyle et un pluri-ol<sup>19,20</sup>, entre un polycarbonate et une pluriamine<sup>21,22</sup> ou entre un polycarbamate et un polyaldéhyde<sup>23</sup>, bien que moins courantes que les deux premières<sup>1</sup>, peuvent également être utilisées afin d'obtenir des NIPU. Mais, encore une fois, ces réactions de polycondensation ne peuvent pas être utilisées pour l'application que nous visons car de l'acide chlorhydrique, de l'eau ou de l'alcool sont éliminés au cours de la réaction. De plus, la synthèse des précurseurs nécessite l'utilisation de phosgène.

### 1.1.2. Synthèse via réarrangement

Une seconde voie de synthèse de polyuréthanes NIPU implique des réarrangements d'azotures d'acyles (réarrangement de Curtius), de carboxamides (réarrangement de Hoffmann) ou d'acides hydroxamiques (réarrangement de Lossen)<sup>13,19</sup> (Figure 86). En effet, lors de ces réactions, des fonctions isocyanate sont formées *in-situ*.

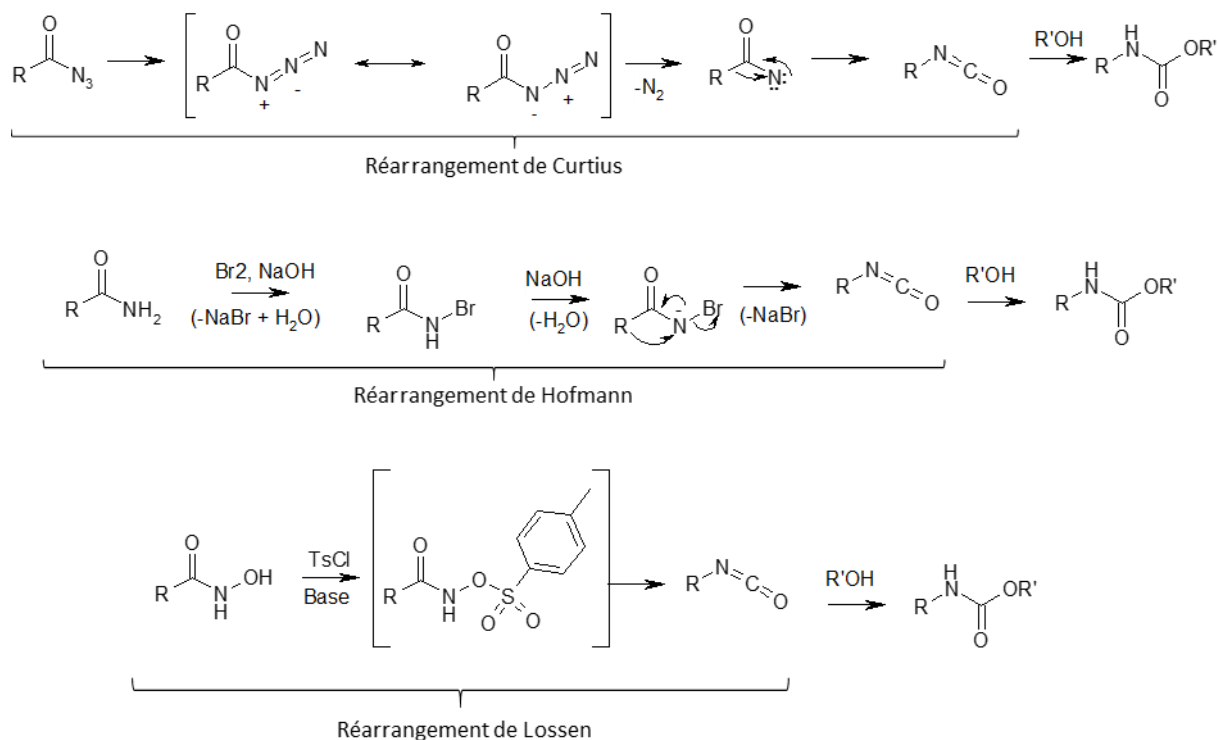


Figure 86 : Synthèses *in situ* de fonctions uréthane par réarrangements de Curtius, Hofmann et Lossen<sup>1</sup>

Ces fonctions isocyanate réagissent ensuite avec les fonctions alcool présentes dans le milieu pour former des groupements uréthane.

Ainsi, Kinstle *et al.*<sup>24</sup> ont préparé des polyuréthanes aromatiques à partir de p-hydroxybenzoylhydrazide préalablement modifié en l'azoture correspondant. L'azoture en solution dans le benzène a été chauffé à reflux durant 2h afin d'obtenir le polyuréthane (Figure 87).

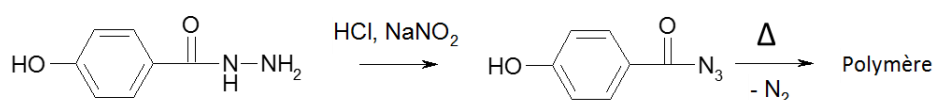


Figure 87 : Schéma de synthèse de polyuréthane à partir de p-hydroxybenzoylhydrazide<sup>24</sup>

Toutefois, les réactifs tels que les azotures d'acyles, les carboxamides et les acides hydroxamiques azides sont, au même titre que les isocyanates, très nocifs.

### 1.1.3. Polymérisation par ouverture de cycle

Une troisième voie de synthèse regroupe les polymérisations par ouverture de cycle. Ainsi, le poly(triméthylène uréthane) peut être synthétisé par polymérisation cationique par ouverture de cycle du triméthylène uréthane, à une température supérieure ou égale à  $100^\circ C$ <sup>25,26</sup>.

Toujours par polymérisation par ouverture de cycle, des copolymères polyuréthane/polyamine ont été synthétisés par réaction entre le dioxyde de carbone et des aziridines<sup>27,28</sup>. Ainsi, Ihata *et al.*<sup>27</sup> ont synthétisé en 24h, à partir de 2-méthylaziridine et de CO<sub>2</sub> dans des conditions supercritiques à 100°C, un polymère avec une teneur élevée en uréthane (jusqu'à 74 %<sub>mol</sub> de motif uréthane par rapport aux motifs amine) (Figure 88).

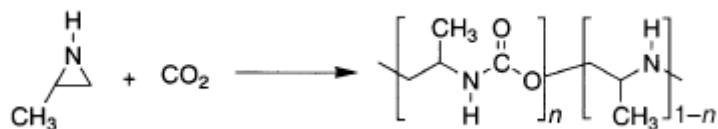


Figure 88 : Schéma de la copolymérisation de la 2-méthylaziridine et du CO<sub>2</sub><sup>27</sup>

Ces réactions ne produisent pas de sous-produits, ce qui est un avantage pour l'application visée. Toutefois, elles sont réalisées à haute température (généralement ≥100°C). De plus, la production de carbamate cyclique nécessite également l'utilisation de phosgène et les aziridines sont des substances toxiques<sup>13</sup>.

#### 1.1.4. Polyaddition d'un carbonate cyclique avec une amine

Une dernière voie de synthèse de NIPU est la polyaddition d'un biscyclocarbonate avec une diamine (Figure 89).

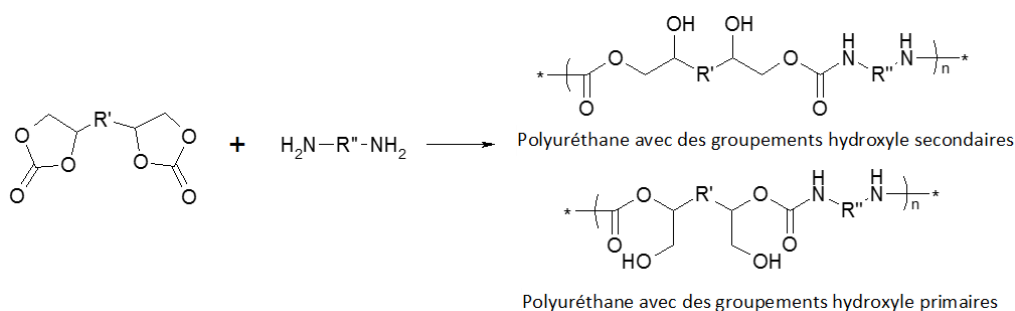


Figure 89 : Schéma de synthèse de NIPU à partir de biscyclocarbonate et de diamine<sup>29</sup>

Cette voie de synthèse, mettant en jeu des fonctions cyclocarbonate et amine, semble être celle qui a le moins d'impact néfaste sur l'environnement ou sur l'être humain. En effet, l'utilisation d'isocyanate et de phosgène est alors complètement exclue du procédé et les carbonates cycliques ne sont pas toxiques. De plus, ils ne sont pas sensibles à l'eau, contrairement aux isocyanates. Ils peuvent réagir avec la plupart des amines aliphatiques et aromatiques<sup>30,31</sup>. Ils sont biodégradables et leur point d'ébullition est élevé (>240°C pour le carbonate d'éthylène ou le carbonate de propylène)<sup>30,31</sup>. Enfin, aucun produit de réaction autre que le polymère n'est formé au cours de la réaction envisagée. Ces différentes raisons font que cette voie de synthèse de polyuréthane sans isocyanate est la plus adaptée pour la préparation d'encapsulant de circuits électroniques.

Cette voie de synthèse a été décrite dès 1957<sup>32</sup> et l'engouement pour celle-ci a grandi au cours de ces dernières années<sup>30,21,19,33,34</sup>. Elle conduit à la formation de poly(hydroxyuréthane) (PHU), polymère contenant un groupement hydroxyle secondaire et/ou primaire (Figure 89) suivant l'ouverture du cyclocarbonate. Ce groupement hydroxyle a une influence sur les propriétés des matériaux élaborés. Il permet, en effet, l'établissement de liaisons hydrogène intra- et inter- moléculaires avec les fonctions carbamate, ce qui améliore la résistance chimique des matériaux vis-à-vis des solvants non polaires<sup>35,36</sup>. Certains auteurs affirment même que les PHU ont une meilleure stabilité thermique que les polyuréthanes conventionnels<sup>35,36</sup> du fait de la présence de ces nouvelles liaisons hydrogène. Ainsi, Tomita<sup>37</sup> *et al.* affirment que les films de PHU ont une température de décomposition de 32 à 88°C plus élevée que celles des PU conventionnels<sup>38</sup>. Par contre, d'autres auteurs estiment que ces groupements hydroxyle entraînent une plus faible stabilité thermique des matériaux<sup>39,40</sup>. Le même débat contradictoire est constaté quant à l'absorption en eau. Ainsi, Nohra *et al.*<sup>41</sup> affirment que les PHU montrent une absorption en eau plus faible que les PU conventionnels alors que Tomita *et al.*<sup>38</sup> affirment le contraire. Selon ces derniers, la reprise en eau serait environ 30%<sub>m</sub> plus élevée pour les PHU que pour le PU correspondant. Néanmoins, un des principaux avantages de la présence de ces fonctions hydroxyle est la possibilité de les post-fonctionnaliser.<sup>21</sup>

### 1.1.4.1. Mécanisme de réaction

Le mécanisme de cette polyaddition se fait entre cyclocarbonates et amines, selon Garipov *et al.*<sup>42</sup>, en 3 étapes (Figure 90) :

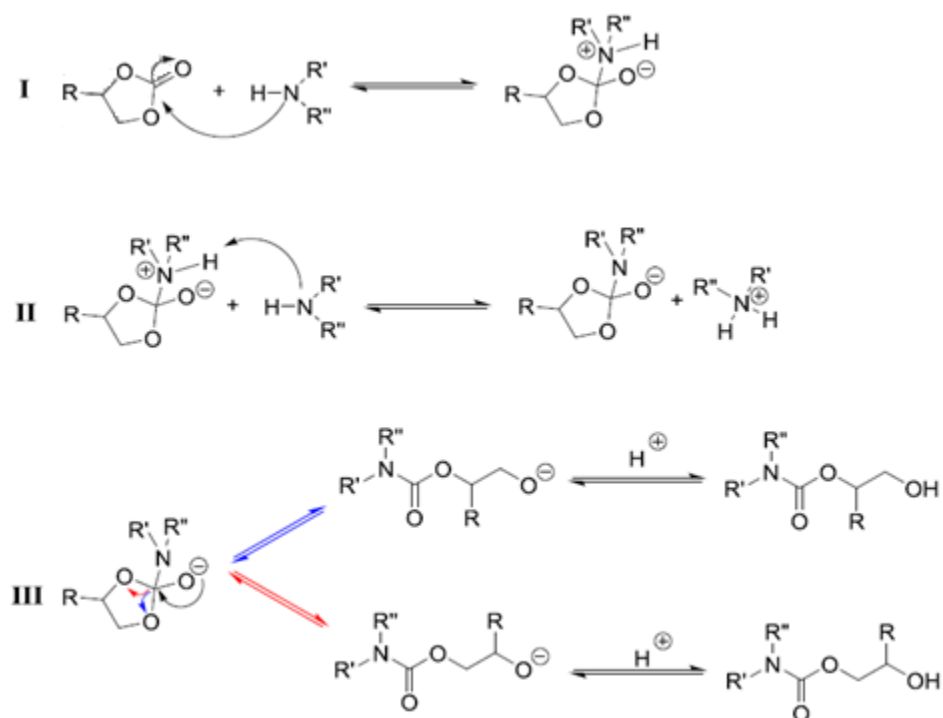


Figure 90 : Mécanisme de la réaction d'addition entre un carbonate cyclique et une amine<sup>13</sup>

La première étape correspond à une attaque nucléophile de l'amine sur le carbonyle du carbonate qui mène à un intermédiaire réactionnel tétraédrique. Dans la deuxième étape, une seconde fonction amine déprotone l'intermédiaire tétraédrique. Finalement, dans la troisième étape, l'importante densité électronique est à l'origine de la rupture de la liaison carbone-oxygène qui conduit à la formation de l'hydroxyuréthane.

#### 1.1.4.2. Inconvénients de cette voie de synthèse

Le principal inconvénient<sup>13</sup> de cette réaction est son degré d'avancement limité à température ambiante. Ceci implique que les PHU synthétisés ont une faible masse molaire (entre 1 800 et 28 000 g/mol)<sup>43,44,45,46</sup> malgré la forte réactivité au début de la réaction<sup>47,44,48</sup>. Ceci peut s'expliquer par deux raisons :

- La première est liée à la diffusion des monomères durant la polymérisation. En effet, au cours de la polyaddition entre cyclocarbonate et amine, la viscosité augmente, et donc la diffusion des monomères diminue. Toutefois, ce problème peut être minimisé en augmentant la température. Ainsi, Proemper *et al.*<sup>49</sup> ont synthétisé des PHU par réaction entre un biscyclocarbonate et l'hexaméthylène diamine, dans le THF, à différentes températures. Lorsque la synthèse est réalisée à 25°C, les masses molaires des PHU sont de 7 000 g/mol alors qu'à 65°C, la masse molaire atteint 17 000 g/mol.
- La seconde raison est la différence de stœchiométrie qui apparaît lorsque les réactifs sont consommés lors des réactions secondaires<sup>50,43,72,59,31,13,51</sup> (Figure 91).

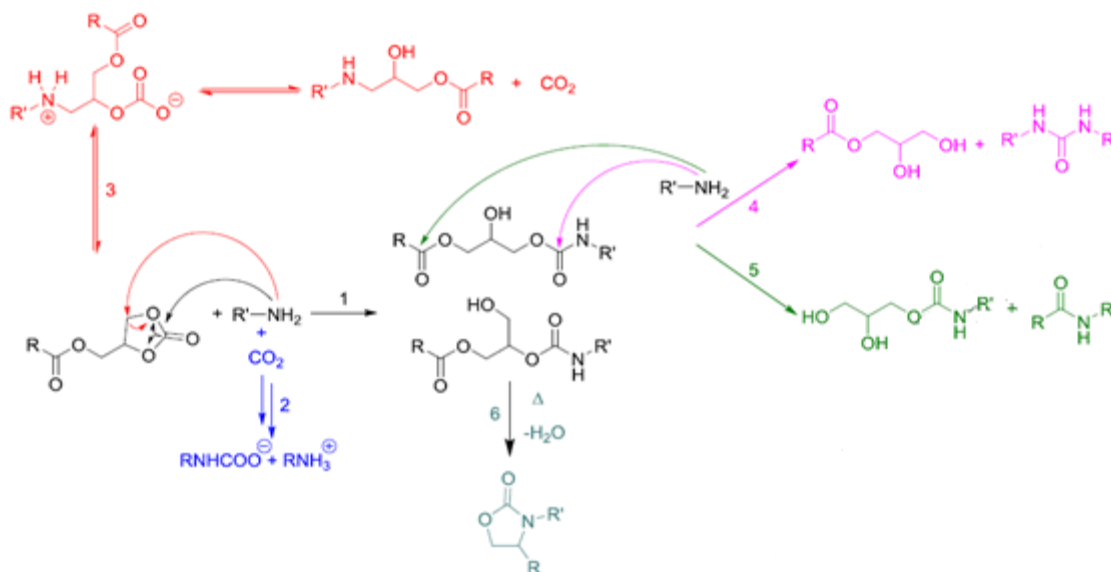


Figure 91 : Réactions secondaires possibles entre un carbonate cyclique et une amine : (1) aminolyse classique (2) carbonatation de l'amine (3) formation *in situ* de CO<sub>2</sub> (4) formation d'urée par transuréthanisation (5) réaction d'amidification (6) formation d'oxazolidinone par déshydratation<sup>13</sup>

Ainsi, d'après les revues de Maisonneuve *et al.*<sup>52</sup> et Rokicki *et al.*<sup>1</sup>, aucun PHU de masse molaire élevée n'a pu être synthétisé à température ambiante. Afin de pallier ce problème de faible masse molaires des PHU, de nombreuses études ont été menées. Dans la suite, nous présenterons les différents facteurs influençant la réactivité entre les précurseurs cyclocarbonate et amine lors de la synthèse des poly(hydroxyuréthane)s.

## 1.2. Facteurs affectant la réaction cyclocarbonate/amine

### 1.2.1. Influence de la nature du précurseur cyclocarbonate

Les cyclocarbonates (CC) peuvent comporter entre 5 et 8 liaisons et cette structure joue un rôle essentiel sur la cinétique de leur réaction avec les fonctions amine. En effet, en 2001, Endo *et al.*<sup>37</sup> ont étudié la réactivité de carbonates cycliques comptant 5, 6 ou 7 liaisons (notés CC5, CC6, CC7) vis-à-vis d'amines aliphatiques. Leur réactivité augmente avec le nombre de liaison du cycle, les constantes de vitesse de réaction étant respectivement de 0,02, 1,19 et 48,5 L.mol<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> pour CC5, CC6 et CC7. He *et al.*<sup>53</sup>, d'une part, et Ochiai *et al.*<sup>54</sup>, d'autre part, sont arrivés aux mêmes conclusions à propos des réactivités de différents CC6 et CC5. Ils l'expliquent par la présence de plus forte contrainte dans le cycle des CC6 que dans celui des CC5. Récemment, des cyclocarbonates CC8 ont été synthétisés par Yuen *et al.*<sup>55</sup> et leur réactivité est supérieure à celles des CC6 et CC5 correspondants. En conclusion, la réactivité des cyclocarbonate vis-à-vis des amines augmente avec le nombre de liaisons dans le cycle.

Toutefois, la synthèse des CC8, CC7 et CC6 nécessite l'utilisation de produits toxiques comme le phosgène ou le chloroformiate d'éthyle. Seuls les CC5 peuvent être synthétisés, avec des rendements élevés<sup>56</sup>, à partir de



produits non toxiques, grâce à une réaction de carbonatation des fonctions époxyde avec du CO<sub>2</sub>. L'utilisation du CO<sub>2</sub> est intéressante tant au niveau économique qu'environnemental<sup>57</sup>, et il est, à la fois, solvant et réactif.

Même si la réactivité des CC5 est inférieure à celle des autres cyclocarbonates, dans le prochain paragraphe, nous allons voir qu'elle peut être augmentée grâce aux substituants de la fonction cyclocarbonate.

### 1.2.2. Influence des substituants du cyclocarbonate

Des PHU ont été synthétisés à partir de cyclocarbonate à 5 liaisons, portant des substituants avec un effet inductif attracteur. La présence de tels substituants augmente le caractère électrophile du carbonyle du cyclocarbonate ce qui favorise l'attaque nucléophile de l'amine<sup>42</sup>. Par contre, un substituant avec un effet inductif donneur défavorise l'ouverture des cyclocarbonates par l'amine. Ainsi, Tomita *et al.*<sup>58</sup> ont montré que la réactivité des cyclocarbonates dépend de ses substituants, suivant la tendance : Me < H < Ph ≈ PhOCH<sub>2</sub> < CF<sub>3</sub> (Figure 92A). Le groupement CF<sub>3</sub> est particulièrement intéressant car il permet une conversion quantitative du cyclocarbonate. Par ailleurs, Lamarzelle *et al.*<sup>59</sup> ont montré qu'un cyclocarbonate à 5 liaisons portant un substituant ester a une réactivité similaire à celle d'un cyclocarbonate à 6 liaisons, et supérieure à celle d'un cyclocarbonate à 5 liaisons avec un substituant alkyle ou éther (Figure 92B). Cependant, des réactions secondaires d'amidification peuvent se produire sur les groupements ester, ce qui engendre des produits secondaires et une diminution de la masse molaire des polymères.

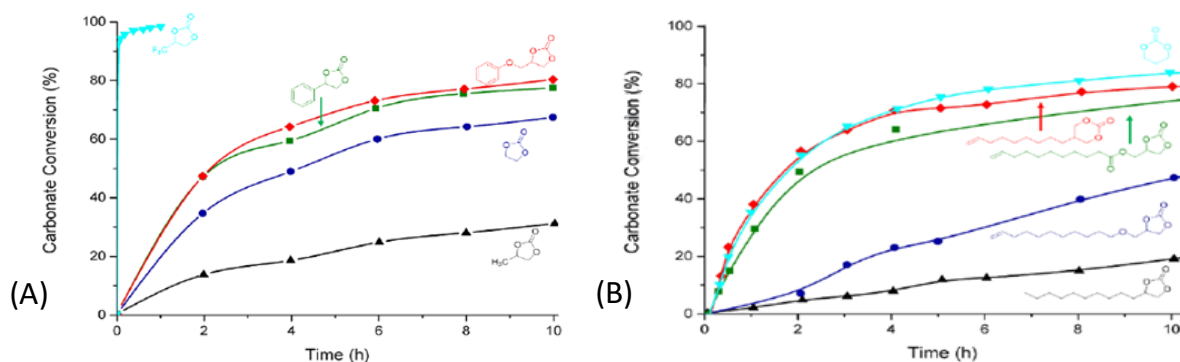


Figure 92 : Conversion en fonction du temps de la réaction de cyclocarbonates (A) à 5 liaisons portant différents substituants en présence d'hexylamine à 70°C et à 1 mol.L<sup>-1</sup> dans le DMSO-d<sub>6</sub><sup>58</sup> et (B) à 5 ou 6 liaisons porteurs de différents substituants (aliphatique, éther ou ester) en présence d'hexylamine à 50°C et à 1 mol.L<sup>-1</sup> dans le DMO-d<sub>6</sub><sup>59</sup>

### 1.2.3. Nature de la structure de l'amine

La réactivité à température ambiante entre un éther CC5 (Laprolate-803 de Macromer Ltd. -Figure 93A) et différentes amines a été étudiée<sup>60</sup>. Il s'avère que la structure de cette dernière a une grande influence (Figure 93B).



des réaction secondaires, telle que la réaction des uréthanes formés avec des fonctions amine conduisant à des fonctions urée, ont lieu<sup>43, 62, 59</sup>. Elles sont à l'origine de PHU avec une faible masse molaire.

Une autre solution pour accélérer la cinétique de la réaction est d'utiliser un catalyseur. La réaction entre un cyclocarbonate et une amine peut être catalysée suivant trois voies (Figure 94) :

- L'augmentation du caractère électrophile du carbone de la fonction carbonyle du cyclocarbonate (A)
- L'augmentation du caractère nucléophile de l'amine (B)
- Favoriser l'ouverture du carbonate cyclique avec un catalyseur nucléophile (C)

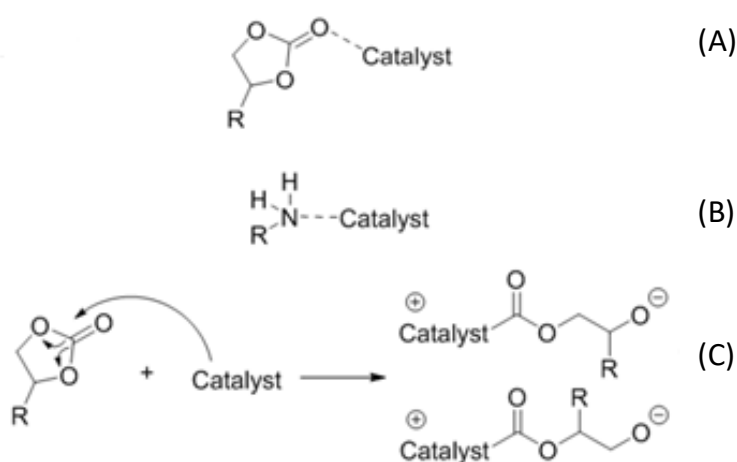


Figure 94 : Les différents mécanismes de catalyse de la réaction entre un cyclocarbonate et une amine<sup>13</sup>

Des acides de Lewis<sup>64,65</sup>, des bases<sup>66,67</sup>, des phosphines<sup>68</sup>, des carbènes<sup>67,66</sup>, de l'acide phosphorique<sup>69</sup> ou des enzymes<sup>70,71</sup> peuvent être utilisés pour activer la réaction par l'une de ces trois voies. Toutefois, les catalyseurs qui semblent les plus efficaces sont les thiourées et le 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ène (TBD)<sup>72,73,74</sup>.

Pour ces travaux de thèse, il est préférable, lorsque cela est possible, de limiter l'utilisation de catalyseur qui peut avoir des impacts néfastes sur les composants électroniques. Ainsi, nous choisirons plutôt de modifier la température de réaction sans trop l'augmenter afin de ne pas favoriser les réactions secondaires. Les réactions secondaires seront aussi limitées en utilisant des précurseurs (cyclocarbonate et amine) avec les meilleures réactivités possibles et en les plaçant dans les proportions stœchiométriques. Enfin, malgré leur réactivité plus faible, nous privilégierons les cyclocarbonates à 5 liaisons car leur synthèse se fait à partir de produits non toxiques.

### 1.3. Synthèse et caractérisation des PHU

Différentes architectures, linéaires ou réticulées, de PHU sont décrites dans la littérature et quelques exemples sont présentés ci-dessous. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux conditions de synthèses (présence de solvant ou de catalyseur, programme thermique appliqué) et à la stabilité thermique des matériaux obtenus.

#### 1.3.1. PHU non réticulé

Des exemples non-exhaustifs de PHU linéaires synthétisés à partir de biscyclocarbonates aromatiques et différentes diamines sont résumés dans le Tableau 29. Les différents auteurs ont étudié l'influence de la diamine utilisée sur la masse molaire et la température de dégradation des matériaux PHU obtenus. Toutes les synthèses ont été réalisées sans catalyseur et dans un ratio [cyclocarbonate]/[amine] de 1. Il sera aussi intéressant de considérer les programmes thermiques appliqués.

**Tableau 29 : Récapitulatif des différentes synthèses de PHU**

Cyclocarbonate	Amine	Solvant	Programme thermique	Masse molaire (g/mol)	Td (°C) 10°C/min - sous azote	Référence
	$H_2N-R-NH_2$ R : $-(CH_2)_2-$ $-(CH_2)_3-$ $-(CH_2)_5-$ $-(CH_2)_6-$ $CH_2-C_6H_4-CH_2$	DMF	3 jours à Tamb	6300-13200	Td <sub>10%</sub> : 182-277	75
	$H_2N-R-NH_2$ R : $-(CH_2)_6-$ HMD  DPM  DDM  BAP  BAS	DMSO	24h à 100°C	4300-12900	Td <sub>50%</sub> : 339-388	76
	$H_2N-(CH_2)_6-NH_2$	DMSO	24h à 100°C	24 000	Td <sub>10%</sub> : 312	44

Les matériaux obtenus à partir d'une diamine aromatique ont une température de dégradation supérieure à celle des matériaux synthétisés avec une diamine aliphatique. En effet, la température de dégradation du matériau synthétisé avec la 1,4-bis(aminométhyl)benzène est de 277°C, alors que la température de dégradation maximale des matériaux obtenus avec une diamine aliphatique n'est que de 208°C (avec l'hexaméthylène diamine)<sup>75</sup>. De même, sur une autre série de matériaux<sup>76</sup>, les températures de dégradation à 50% de perte de masse sont comprises entre 375 et 388°C pour les matériaux issus d'une diamine aromatique (4,4'-diamino-diphénylhéxylméthane (DPM), 2,2-bis[4-(4-aminophénoxy)phényl]propane (BAP)

ou 2,2-bis[4-(4-aminophénoxy)phényl] sulfone (BAS)) et entre 339 et 356°C pour les matériaux synthétisés respectivement avec l'hexaméthylène diamine (HMD) et la 4,4'-diamino-dicyclohexylméthane (DHM).

Ces trois études<sup>44, 75, 76</sup> ont aussi permis de montrer que les masses molaires les plus élevées sont obtenues avec les diamines aliphatiques. En effet, les masses molaires les plus élevées, entre 12 900 et 24000 g/mol selon les conditions de synthèse, ont été obtenues à partir de l'hexaméthylène diamine.

Ces synthèses, qui n'ont pas nécessité l'utilisation de catalyseur, restent toutefois très longues et elles sont réalisées en présence de solvant, ce qui n'est pas adapté pour l'encapsulation de composés électroniques.

Toutefois, très récemment, Carré *et al.*<sup>77</sup> ont synthétisé des PHU linéaires, sans utiliser de solvant ni de catalyseur, à partir de prépolymères PHU portant des fonctions cyclocarbonate téléchéliques et de deux diamines, 1,4-butanediamine et m-xylènediamine (Figure 95). La synthèse dure entre 24h et 7 jours à 75°C selon la structure chimique du prépolymère PHU. Les PHU linéaires obtenus ont une masse molaire  $M_n$  comprise entre 4 550 et 11 850 g/mol, selon la structure du prépolymère PHU et de l'amine, la diamine aliphatique permettant, comme précédemment, d'obtenir les masses molaires les plus élevées. Par contre, pour les matériaux synthétisés à partir d'un prépolymère PHU donné, la structure de l'amine n'a aucune influence sur la température de dégradation des matériaux.

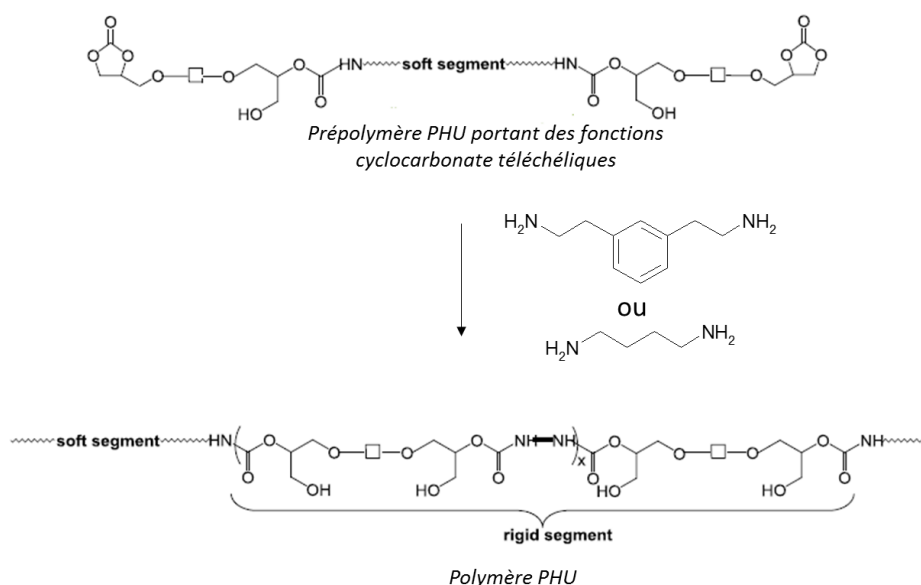


Figure 95 : Schéma de synthèse des PHU linéaires à partir de prépolymères PHU portant des fonctions cyclocarbonate téléchéliques<sup>77</sup>

Cependant, encore une fois, le temps de synthèse n'est pas adapté à l'industrialisation visée.

Dans la suite, différentes synthèses de PHU réticulés sont considérées ainsi que leur caractérisation, notamment leur température de dégradation.

### 1.3.2. PHU réticulé

Des PHU réticulés contenant des fonctions hydroxyuréthane, issues de la réaction d'addition entre un cyclocarbonate et une amine, en l'absence de catalyseur, peuvent aussi être élaborés. Dans la littérature trois voies de synthèses ont été identifiées comme prometteuses (Figure 96)<sup>13</sup>. Les conditions de synthèse et les températures de dégradation de matériaux issus de ces trois voies de synthèses sont résumées dans le Tableau 30.

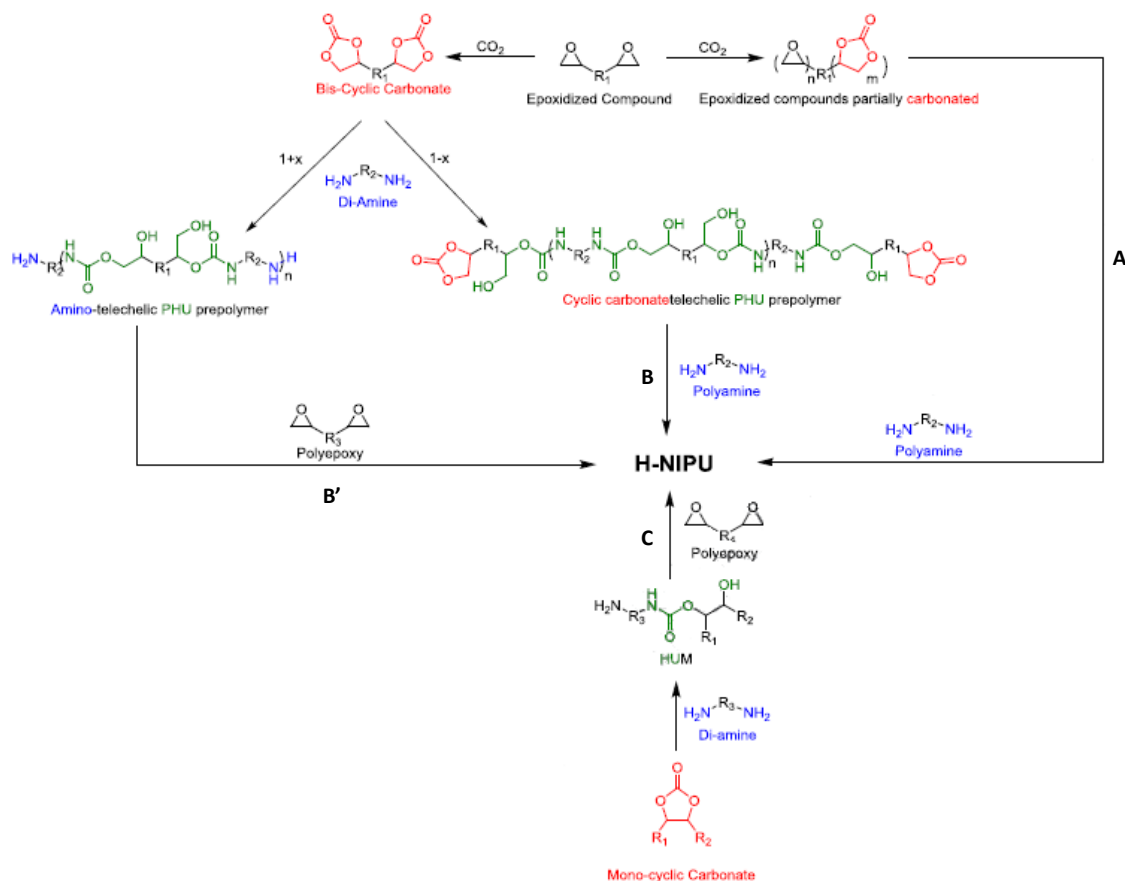
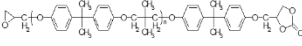
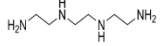
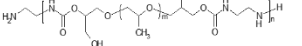
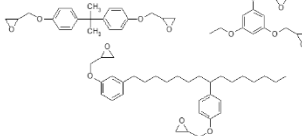
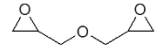
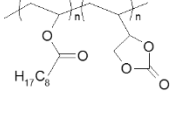
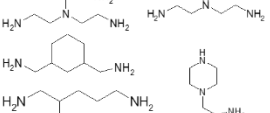


Figure 96 : Schéma des différentes voies de synthèse de PHU réticulés à partir (A) de monomères époxyde partiellement carbonatés, (B et B') de prépolymères PHU avec des groupements terminaux carbonate ou amine, ou (C) par la réticulation de HUM<sup>13</sup>

**Tableau 30 : Récapitulatif des différentes conditions de synthèse de PHU réticulés et de leur température de dégradation**

Précurseur	Réticulant	Solvant	Programme thermique	Td (°C)	Référence
		Non	4h à 25°C + 2h à 90°C	Td : 208-210	78
		Non	12h à 50 ou 100°C	Td <sub>50%</sub> : 328-348°C (10°C/min et sous air)	56
$\dots \text{CH}-\text{C}-\text{O}-\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$ $\quad \quad \quad  $ $\quad \quad \quad \text{OH}$	Résine époxy	Non	7 jours à 23°C	-	80
$\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}(\text{R}')-\text{CH}_2-\text{R}''$ $\quad \quad \quad  $ $\quad \quad \quad \text{OH}$		Non	7 jours à Tamb	-	83
		DMF, Xylène, MAK, BuAc, PM	45 min à 80°C	-	61

La réaction d'un précurseur portant, à la fois, des fonctions époxyde et carbonate avec une polyamine conduit à l'aminolyse des cyclocarbonates et l'ouverture de cycle des époxydes pour former un polyhydroxyuréthane réticulé (Figure 96A). A titre d'exemple, Rokicki *et al.*<sup>78</sup> ont fait réagir des résines époxy contenant entre 0 et 54% de fonctions cyclocarbonate avec de la triéthylentétramine pendant 4 h à 25°C. Les différents matériaux obtenus présentent des taux de gonflement dans un mélange 1,3-dichloroéthane / n-undécane compris entre 31 et 54%<sub>m</sub>. Une post-cuisson des matériaux à 90°C pendant 2h diminue le nombre de fonctions cyclocarbonate encore présentes dans le milieu et les taux de gonflement diminuent alors entre 17 et 33%<sub>m</sub>. Les matériaux sont donc mieux réticulés. Les auteurs indiquent que le début de la dégradation des matériaux est détecté entre 208 et 210°C, toutefois ils ne donnent pas plus d'indication sur les conditions de la mesure. Par ailleurs, un brevet a aussi été déposé sur des réseaux PHU synthétisés à partir cette voie de synthèse et utilisés comme matrice pour des matériaux composites.<sup>79</sup>

La réaction d'un prépolymère PHU comportant des groupements terminaux cyclocarbonate ou amine avec, respectivement, une pluri-amine ou un pluri-époxyde, (Figure 96B et B') permet d'obtenir des réseaux PHU après 12h à 50 ou 100°C<sup>56</sup>, et cela sans utilisation de solvant, ni pour la synthèse des prépolymères, ni pour celle des réseaux. Par contre, la montée en température est nécessaire puisqu'aucune réticulation n'a eu lieu à température ambiante. Les matériaux obtenus ont une température de dégradation à 50 % de perte de masse comprise entre 328 et 348°C (mesurées par TGA sous air à 10°C/min) et une fraction soluble comprise entre 2 et 16%<sub>m</sub>. Par ailleurs, Figovsky et Shapovalov<sup>80</sup> ont synthétisé selon cette voie des réseaux de PHU pour réaliser des adhésifs ou des matériaux de revêtement. En effet, ils ont une résistance à la traction similaire à celle des polyuréthanes conventionnels mais leur résistance chimique est de 30 à 50% plus élevée

et leur perméabilité nettement réduite (3 à 5 fois) par rapport aux PU conventionnels<sup>81</sup>. Ces réseaux de PHU sont élaborés, sans solvant, en 7 jours à 23 °C et leur fraction soluble est comprise entre 10 et 5%<sub>m</sub>.

Enfin, des PHU réticulés peuvent être synthétisés à partir d'un cyclocarbonate monofonctionnel qui, dans un premier temps, réagit avec une diamine pour former un composé nommé HUM (hydroxyuréthane modifié). Le HUM réagit ensuite avec un polyépoxyde pour former un réseau avec des nœuds amine-époxyde et comportant des groupements PHU<sup>82</sup>(Figure 96C). Ces matériaux présentent des performances supérieures, selon les auteurs, à celles des polyépoxydes classiques. Enfin, en 2014, Polymate Ltd<sup>83</sup> a aussi déposé un brevet sur de nouveaux réseaux PHU avec des longues chaînes époxy-amine et des motifs pendants hydroxyuréthane. La synthèse de ces matériaux ne nécessite pas de solvant, mais très peu de détails sont donnés sur cette dernière.

D'après la littérature, la synthèse des réseaux PHU ne nécessite donc pas l'utilisation de solvant. Par contre, les temps de synthèse sont plutôt longs (plusieurs heures). Toutefois, Webster *et al.*<sup>61</sup> ont synthétisé des réseaux PHU avec un programme thermique beaucoup plus court (45 min à 80°C). Pour cela, un copolymère à base de nonanoate de vinyle et d'éthylène carbonate de vinyle réagit avec une pluri-amine (tris(2-aminoéthyl)amine (TREN), diéthylènetriamine (DETA), aminoéthylpiperazine (AEP), 2-méthyl-1,5-pentanediamine (2MPDA) ou 1,3-cyclohexane bisméthylamine (CBMA)), en stœchiométrie [cyclocarbonate]/[amine] = 1, et en milieu solvanté (propylène glycol monométhyl éther (PM), xylène, tétrahydrofurane (THF), acétate de butyle (BuAc), ou heptan-2-one (MAK)). Bien que le programme thermique appliqué soit beaucoup plus court, la synthèse nécessite alors l'usage de solvant.

Jusqu'à maintenant nous avons présenté des matériaux polyuréthane, or, pour ce projet, nous cherchons à synthétiser un matériau combinant silicone et polyuréthane afin d'allier les qualités de ces deux types de matériaux. Dans la littérature, de tels matériaux ont déjà été élaborés sans utilisation d'isocyanate, à partir de la réaction entre des fonctions cyclocarbonate et amine. Différents exemples sont décrits dans le paragraphe suivant.

### 1.3.3. PHU et silicones

Des matériaux PHU avec des segments polysiloxane ont été synthétisés en faisant réagir un biscyclocarbonate à 5 liaisons avec un oligomère PDMS diamine de masse molaire 260 ou 860 g/mol<sup>84</sup>. La réaction a été réalisée sans catalyseur, dans différents solvants (1,4-dioxane (DOX), N-méthylpyrrolidinone (NMP), ...) (Figure 97). Après 24h à 60, 80 ou 100°C, des poly(hydroxyuréthane)s de masse molaire variant de 3 300 à 15 000g/mol, sont obtenus. Leur masse molaire dépend de la nature et la quantité de solvant utilisé, de la masse molaire de l'oligomère PDMS et de la température de synthèse. Lorsque la synthèse est réalisée dans le propylène glycol méthyl éther acétate (PGMAC), les rendements sont plus élevés (69%) que dans le NMP (40%) et dans le DOX (26%). L'ajout de segments silicone permet d'augmenter le caractère hydrophobe



du matériau et d'abaisser sa Tg de 40°C (matériau analogue élaboré avec une diamine hydrogénocarbonée) à 1°C (matériau obtenu avec la PDMS diamine de Mn=860 g/mol) et donc d'améliorer la flexibilité.

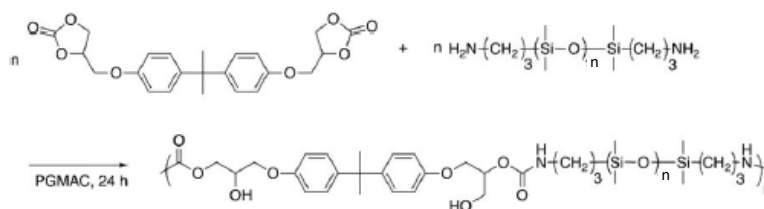


Figure 97 : Schéma de synthèse du matériau PHU à partir d'un biscyclocarbonate et d'un PDMS diamine<sup>84</sup>

Hanada *et al.*<sup>85</sup> ont breveté un système similaire pour lequel la réaction entre le PDMS diamine et le biscyclocarbonate est menée durant 10 h à 90°C dans le N-méthylpyrrolidine, jusqu'à disparition des fonctions amine. Selon le nombre de motif diméthylsiloxane de la chaîne PDMS diamine, les matériaux contiennent 22, 57 ou 68% de motif diméthylsiloxane. Le brevet précise que l'ajout d'un agent de réticulation, réagissant avec les fonctions hydroxyle du PHU formé, permet de le réticuler. Selon ces auteurs, le matériau présenterait alors une meilleure stabilité thermique et une meilleure résistance à l'abrasion et aux agressions chimiques.

Par ailleurs, des revêtements PHU thermostables et stables aux rayonnements UV contenant des segments polysiloxane ont été réalisés à partir d'un oligomère pluriaminosiloxane et d'un oligomère cyclocarbonate<sup>40</sup>. L'oligomère pluriaminosiloxane a été préparé par hydrolyse de  $\gamma$ -aminopropyltriéthoxy silane commercial (Figure 98). Ensuite, les fonctions amine de l'oligomère réagissent avec les fonctions cyclocarbonate pour former un matériau NIPU contenant des segments silicone. Selon les auteurs, les segments silicone ont permis d'obtenir des matériaux stables à plus haute température.

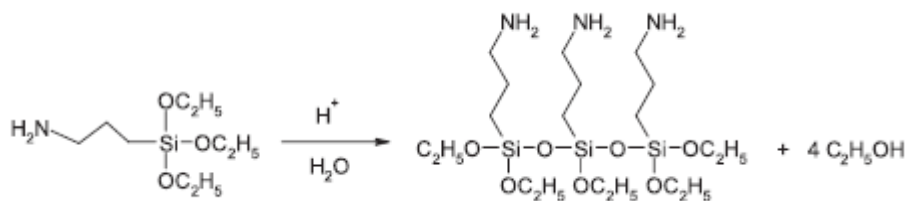


Figure 98 : Schéma de synthèse de l'oligomère multiaminosiloxane<sup>1</sup>

#### 1.4. Conclusion

Dans la littérature, de nombreuses études ont été menées sur la synthèse de polyuréthanes sans isocyanate. La voie de synthèse qui semble montrer le plus fort potentiel est celle mettant en jeu cyclocarbonate et amine, et qui permet d'obtenir des poly(hydroxyuréthane)s. Des réseaux poly(hydroxyuréthane)s ont aussi été élaborés sans utilisation de catalyseur ni solvant. Certaines équipes ont aussi synthétisé des matériaux

PHU/Silicones, linéaires ou réticulés, à partir de polydiméthylsiloxane amine et de cyclocarbonate. Toutefois à notre connaissance, aucun matériau PHU/Silicone n'a été synthétisé à partir de PDMS biscyclocarbonate. De plus, les programmes thermiques appliqués sont tous longs ce qui n'est pas en adéquation avec l'application industrielle envisagée pour ces matériaux.

## 2. Synthèse et caractérisations des matériaux Si n PHU

Afin d'obtenir des réseaux Silicone / Polyuréthane sans isocyanate, il est nécessaire de faire réagir soit un pluri-cyclocarbonate avec une diamine, soit une pluri-amine avec un biscyclocarbonate. Ces deux approches ont donc été étudiées dans la suite du manuscrit. Toujours dans le but de répondre aux contraintes inhérentes à l'encapsulation de composants électriques, la synthèse sera réalisée sans solvant. De plus, comme l'étude bibliographique a montré que cela est possible, aucun catalyseur ne sera ajouté.

### 2.1. Choix de la voie de synthèse

Dans un premier temps, un PDMS téléchélique avec des groupements aminopropyle (PDMS NH<sub>2</sub>) avec une Mn de 2000 g/mol (ABCR) et un tris-cyclocarbonate (Specific Polymer) (Figure 99) ont été mélangés en proportion stœchiométrique ([carbonate]/[amine]=1).

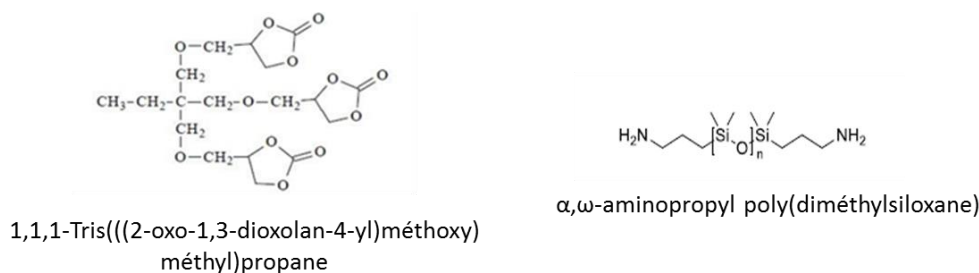


Figure 99 : Précurseurs de la synthèse d'un matériau Silicone/PHU

Bien que les deux précurseurs soient « liquides », le tris-cyclocarbonate étant très visqueux (101 000 cP à 25°C), un mélange homogène avec le PDMS NH<sub>2</sub> n'a pas pu être obtenu. Logiquement, après application d'un programme thermique (20 min à 50°C et 20 min à 100°C), le milieu réactionnel est resté liquide, la réticulation n'a donc pas eu lieu. L'ajout de solvant aurait pu être une solution pour homogénéiser ce mélange, mais son utilisation est prohibée dans notre étude. Cette voie a donc été abandonnée.

Nous avons donc décidé d'utiliser un PDMS téléchélique comportant des fonctions cyclocarbonate ( $I_{\text{carbonate}} = 2,093 \text{ meq/g}$ ,  $M_n = 950 \text{ g/mol}$ ,  $n=8$  noté par la suite PDMS 8 CC) (Figure 100) de plus faible viscosité que celle du tris-cyclocarbonate précédent. Ce précurseur a été mélangé avec la tris(2-aminoéthyl)amine en proportion stœchiométrique de fonctions réactives. Un mélange homogène est alors possible. Nous avons ensuite cherché, d'une part, à déterminer si la réaction souhaitée (Figure 100) avait bien lieu, et, d'autre part, à déterminer le programme thermique adéquat pour obtenir un matériau réticulé.

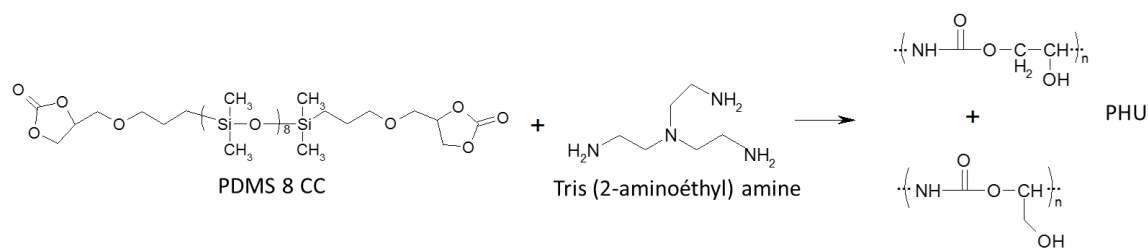


Figure 100 : Synthèse de PHU à partir du PDMS bis (cyclocarbonate) et de la tris(2-aminoéthyl) amine

## 2.2. Détermination du programme thermique

### 2.2.1. Suivi rhéologique

Dans un premier temps, le temps de gel du mélange réactionnel précédent a été déterminé à 25°C par analyse rhéologique. Pour cela, le module élastique ( $G'$ ) et le module visqueux ( $G''$ ) du milieu réactionnel ont été mesurés en fonction du temps (Figure 101). Le temps de gel (ou durée de vie en pot) est déterminé ici au temps où  $G'$  devient égal  $G''$ .

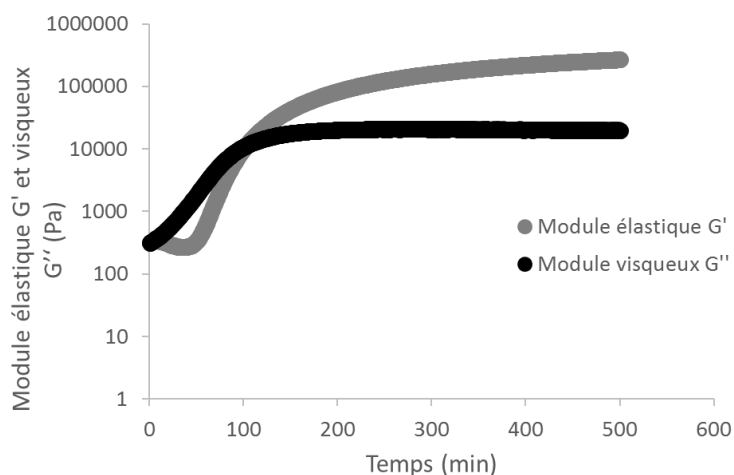


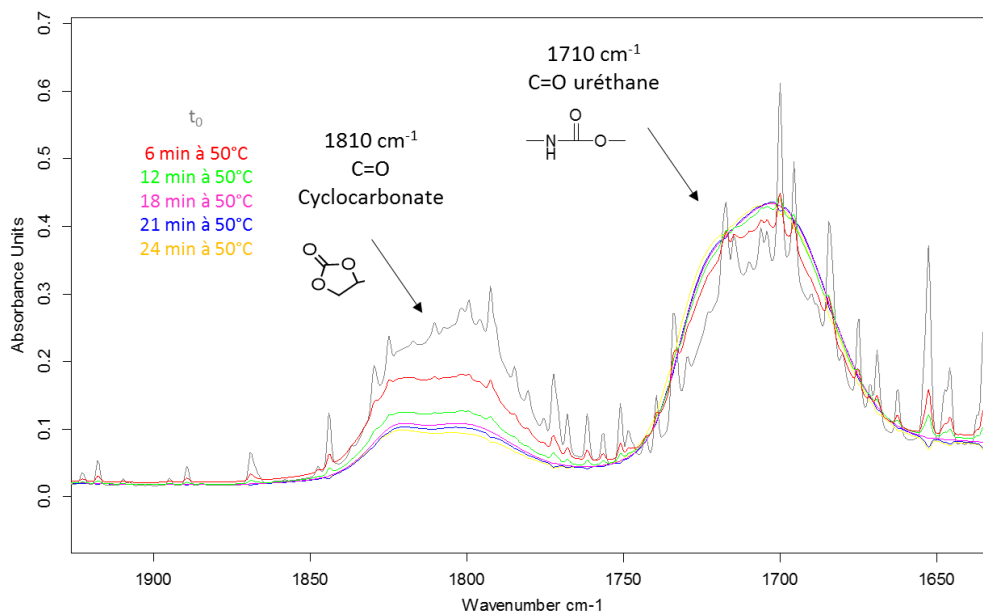
Figure 101 : Evolution des modules élastique  $G'$  et visqueux  $G''$  du mélange réactionnel de PDMS 8 CC et tris(2-aminoéthyl)amine en fonction du temps à 25°C

Le temps de gel est ainsi estimé à environ 100 min, ce qui montre que la réaction peut se produire à température ambiante. Ceci est en accord avec les observations d'Endo *et al.*<sup>75</sup> qui ont obtenu des matériaux PHU après 3 jours à température ambiante. Dans le but de réduire ce temps de réaction, un suivi FTIR de la réaction a ensuite été mené à différentes températures.

### 2.2.2. Suivi par spectroscopie FTIR

Le suivi de la réaction par spectroscopie infrarouge a été effectué sur le mélange de tris(2-aminoéthyl) amine et PDMS 8 CC avec un rapport  $[\text{NH}_2] / [\text{cyclocarbonate}]$  de 1. Dans un premier temps, le mélange est chauffé

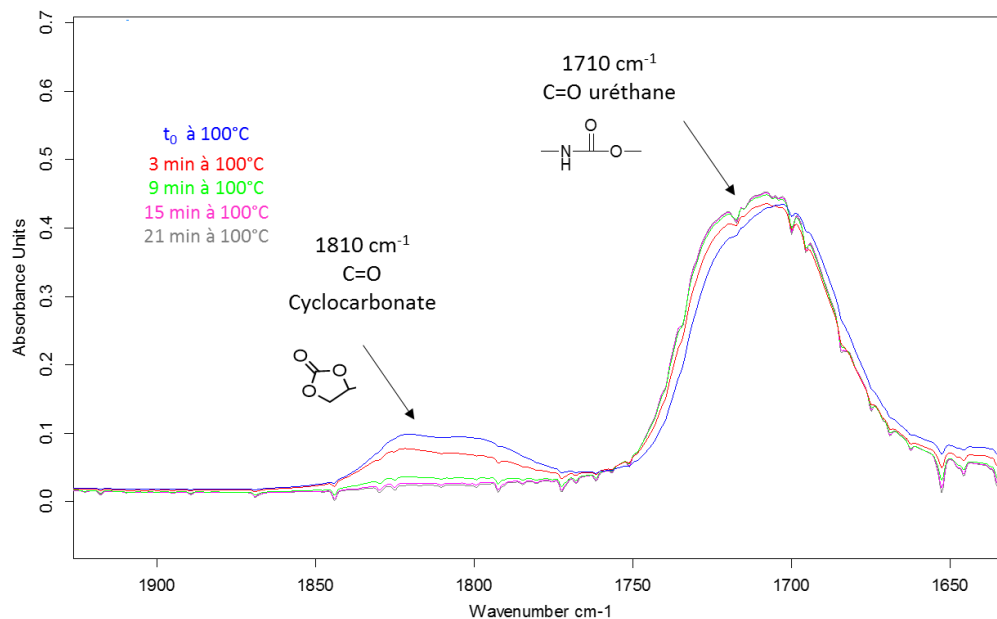
à 50°C afin d'accélérer la réaction et donc de réduire le temps de synthèse. Un spectre IR est enregistré toutes les trois minutes (Figure 102).



**Figure 102 : Suivi IR du mélange de PDMS 8 CC et de tris (2-aminoéthyl) amine à 50°C -  $[NH_2] / [cyclocarbonate]=1$  – Spectres normés sur la bande d'absorption caractéristique de la fonction CH ( $2960cm^{-1}$ )**

La présence, dès le premier spectre enregistré à 25°C ( $t_0$ ), de la bande d'absorption caractéristique de la fonction C=O de l'uréthane ( $1710\text{ cm}^{-1}$ ) prouve que la réaction entre le PDMS 8 CC et la tris (2-aminoéthyl) amine débute immédiatement. Après 18 min à 50°C, la bande d'absorption caractéristique des fonctions cyclocarbonate ( $1810\text{ cm}^{-1}$ ) n'évolue plus bien qu'elle soit toujours détectée, même après 24 min à 50°C. Les fonctions carbonate n'ont donc que partiellement réagi. La réaction (Figure 100) n'est donc pas quantitative ce qui est en accord avec la littérature qui décrit que l'avancement de la réaction est limité à basse température (cf. § 1.1.4.2).

Afin d'augmenter le degré d'avancement de la réaction, la température de synthèse a ensuite été augmentée à 100°C, toujours avec le même milieu réactionnel qui est resté 24 min à 50°C (Figure 103).



**Figure 103 : Suivi FTIR du mélange réactionnel de PDMS 8 CC et de tris (2-aminoéthyl) amine à 100°C (après 23 min à 50°C) – Spectres normés sur la bande d'absorption caractéristique de la fonction CH (2960cm<sup>-1</sup>)**

Après 15 min supplémentaires à 100°C, la bande d'absorption caractéristique de la fonction cyclocarbonate a complètement disparu, et, simultanément, celle de la fonction C=O de l'uréthane a légèrement augmenté. Cette fois, la réaction entre les fonctions amine et cyclocarbonate est bien quantitative. Une post-cuisson à 100°C est donc nécessaire lors de l'élaboration des matériaux.

Au vu de cette étude, le programme thermique pour la synthèse des matériaux a été fixé à 20 min à 50°C suivies par 20 min à 100°C. La durée à 100°C a été majorée à 20 min afin d'être sûr que la réaction soit bien terminée. Les matériaux synthétisés seront nommés Si n PHU où n est le nombre de motif diméthylsiloxane contenus dans le (P)DMS n CC.

### 2.3. Synthèse des matériaux

Deux matériaux poly(hydroxyuréthane)s ont été synthétisés à partir de deux précurseurs biscyclocarbonate de masse molaire différente. Le premier, le Si 8 PHU est élaboré à partir du PDMS 8 CC de Mn = 950 g/mol, possédant un nombre de motif diméthylsiloxane DMS (n) de 8. Le second matériau Si 1 PHU est obtenu à partir d'un monomère DMS 1 CC de Mn = 470g/mol, soit un seul motif DMS. La tris (2-aminoéthyl)amine et le (P)DMS n CC sont mélangés dans des proportions stœchiométriques ( $[NH_2] / [cyclocarbonate] = 1$ ). Après un programme thermique de 20 min à 50°C et 20 min à 100°C, les matériaux Si n PHU sont souples, jaunes et transparents. Ils sont par la suite comparés aux matériaux Si 9 éther PU et PU<sub>ref</sub>. En effet, le matériau Si 9 éther PU a un nombre de motifs DMS entre nœuds comparable à celui du Si 8 PHU, seuls les groupements uréthane sont donc modifiés. Le matériau polyuréthane PU<sub>ref</sub>, quant à lui, a été synthétisé à partir d'isocyanates et il ne contient donc pas de fonctions hydroxyle, issus de l'ouverture du cyclocarbonate.

Afin de valider la synthèse des PHU, leurs fractions solubles ont tout d'abord été mesurées (Tableau 31).

**Tableau 31: Fractions solubles des matériaux Si n PHU, Si 9 éther PU et PU<sub>ref</sub>**

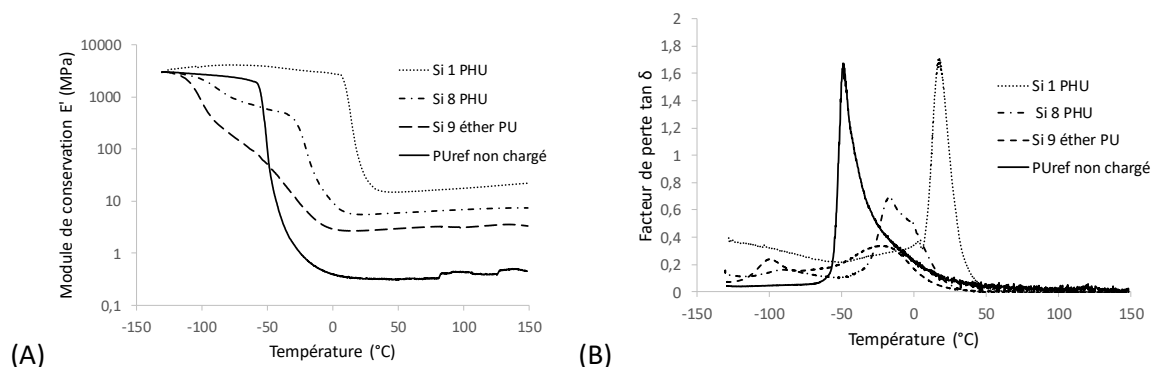
Matériau	Fraction soluble(% <sub>m</sub> )
Si 1 PHU	2
Si 8 PHU	5 ± 3
Si 9 éther PU	8 ± 7
PU <sub>ref</sub>	25

Les matériaux PHU contiennent une fraction soluble légèrement inférieure à celle du matériau Si 9 éther PU (8%<sub>m</sub>) et bien inférieure à celle du matériau PU<sub>ref</sub> (25%<sub>m</sub>). Le programme thermique déterminé précédemment semble donc adéquat, quelle que soit la masse molaire du précurseur (P)DMS n CC utilisé.

La caractérisation des matériaux a donc été poursuivie par l'étude de leurs différentes propriétés.

#### 2.4. Caractérisation des propriétés physico-chimiques

Tout d'abord, l'évolution du module de conservation et du facteur de perte des matériaux Si n PHU a été évaluée entre -130 et 150°C (Figure 104).



**Figure 104 : Modules de conservation (A) et tan δ (B) des matériaux Si n PHU, Si 9 éther PU et PU<sub>ref</sub> en fonction de la température**

Les modules de conservation au plateau caoutchoutique des matériaux Si 8 PHU (5,6 MPa) et Si 1 PHU (28,4 MPa) sont supérieurs à ceux des matériaux Si 9 éther PU (2,7 MPa) et PU<sub>ref</sub> (inférieur à 1MPa). Ces modules restent constants au-dessus de la température ambiante. Ainsi, plus la masse molaire du précurseur (P)DMS-n CC diminue, plus le matériau correspondant montre un module élevé au plateau caoutchoutique. Ceci est cohérent avec ce que nous avons observé pour les matériaux Si n R PU (cf. Chapitre III - § 1.2.1) : plus il y a de motifs DMS entre les nœuds de réticulation, plus le matériau est souple. Les matériaux Si 9 éther PU et Si 8 PHU ayant un nombre de motif DMS comparable entre les nœuds uréthane, les nœuds de réticulation hydroxyuréthane semblent apporter plus de rigidité au matériau que les nœuds uréthane simple. Cela est,

éventuellement, dû aux liaisons intra- et intermoléculaire pouvant s'établir entre les groupements hydroxyle et les fonctions uréthane. Toutefois, la différence de module de conservation peut également provenir de la structure du PHMDI qui a des chaînes aliphatiques plus longues que celles de la tris(2-aminoéthyl)amine. Ces résultats sont en accord avec les facteurs de perte mesurés sur la même gamme de température (Figure 104B). Ainsi, au cours de la montée en température, le matériau Si 8 PHU montre, comme le matériau Si 9 éther PU, deux relaxations mécaniques qui semblent légèrement décalées vers les plus hautes températures. En effet, un premier pic de faible intensité, caractéristique de la relaxation des domaines riches en polysiloxane, apparaît sur la courbe  $\tan \delta$ -température à une température  $T\alpha$  de  $-88^\circ\text{C}$  pour le matériau Si 8 PHU, alors qu'il est détecté à  $-100^\circ\text{C}$  pour le matériau Si 9 éther PU. De plus, le pic de  $\tan \delta$  caractéristique de la relaxation des domaines riches en polyuréthane est centré à  $-15^\circ\text{C}$  pour le matériau Si 8 PHU alors qu'il l'est à  $-20^\circ\text{C}$  pour le matériau Si 9 éther PU. Cette tendance est confirmée avec le matériau Si 1 PHU dont la  $T\alpha$  caractéristique des domaines polyuréthane est centrée à  $18^\circ\text{C}$ , soit plus de  $30^\circ\text{C}$  au-dessus de celle du matériau Si 8 PHU. De plus, la relaxation des domaines siloxane n'est pas visible avec le matériau Si 1 PHU, certainement du fait du faible nombre de motif DMS entre nœuds ( $n=1$ ). Ce matériau présente par contre un fort amortissement entre 0 et  $50^\circ\text{C}$ , ce qui pourrait être une propriété intéressante pour une application d'encapsulation, puisque le matériau devrait alors avoir une forte capacité à absorber les chocs et vibrations dans cette gamme de température.

Ces résultats ont ensuite été complétés par les mesures de dureté Shore A de ces mêmes matériaux Si n PHU. Elles ont aussi été comparées à celles des matériaux Si 9 éther PU et  $\text{PU}_{\text{ref}}$  (Tableau 32).

**Tableau 32 : Dureté Shore A des matériaux Si n PHU, Si 9 éther PU et  $\text{PU}_{\text{ref}}$**

Matériau	Dureté Shore A
Si 1 PHU	$63 \pm 1,0$
Si 8 PHU	$50 \pm 2,4$
Si 9 éther PU	$31,4 \pm 1,5$
$\text{PU}_{\text{ref}}$	$31,5 \pm 0,6$

La dureté des matériaux Si n PHU est plus élevée que celle des matériaux Si 9 éther PU et  $\text{PU}_{\text{ref}}$ , ce qui était prévisible au vu des valeurs des modules de conservation des matériaux au plateau caoutchoutique. Les matériaux Si 9 éther PU et Si 8 PHU ayant un nombre de motifs DMS comparable, la présence de fonctions hydroxyle et/ou la différence de structure du réticulant (PHMDI pour Si 9 éther PU et tris(2-aminoéthyl)amine pour Si 8 PHU) ont une influence sur les modules mécaniques des matériaux.

Ces résultats montrent aussi que, plus le nombre de motifs DMS entre nœuds augmente, plus la dureté des matériaux Si n PHU diminue. Encore une fois, ces résultats de dureté Shore A sont en accord avec ceux obtenus par analyse mécanique dynamique.

En conclusion, même si la dureté des Si n PHU est plus élevée que celles des matériaux Si n PU, elle reste raisonnable. Des élastomères ont bien été synthétisés et leur dureté pourra être diminuée en augmentant le nombre de motifs DMS du (P)DMS n CC utilisé comme précurseur.

Ensuite, afin d'évaluer le comportement des matériaux Si n PHU vis à vis de l'eau, leur reprise en humidité sous condition atmosphérique, leur reprise en eau et l'angle de contact d'une goutte d'eau ultra pure à leur surface ont été mesurés de la même manière que dans les chapitres précédents (Tableau 33).

**Tableau 33 : Angles de contact de l'eau, reprise en humidité et reprise en eau des matériaux Si n PHU, Si 9 éther PU et PU<sub>ref</sub>**

Matériau	Angle de contact (°)	Reprise en humidité (% <sub>m</sub> )	Reprise en eau (% <sub>m</sub> )
Si 1 PHU	87,0 ± 2,1	1,1 ± 0,3	10,8
Si 8 PHU	84,6 ± 2,2	0,9 ± 0,2	5,5
Si 9 éther PU	104,7 ± 2,9	0,6 ± 0,1	0,6
PU <sub>ref</sub>	79,6 ± 3,5	0,3	7,7

Le matériau Si 8 PHU est moins hydrophobe que le matériau Si 9 éther PU puisque sa surface est plutôt hydrophile (angle de contact inférieur à 90°) et sa reprise en eau est importante (5,5%<sub>m</sub>). Ainsi, la structure chimique du réticulant et la présence de fonctions hydroxyle dans le nœud de réticulation ont une influence également sur cette propriété.

De plus, la reprise en eau des matériaux Si n PHU augmente lorsque la masse molaire du précurseur (P)DMS n CC diminue. Ce résultat semble logique, car, comme pour les matériaux Si n R PU, plus la masse molaire du (P)DMS n CC est élevée, plus il y a de motifs siloxane fortement hydrophobes dans le matériau. Par contre, le matériau Si 8 PHU est plus hydrophobe que le matériau PU<sub>ref</sub>. Au vu de ces résultats, en augmentant le nombre de motifs DMS du (P)DMS n CC utilisé pour la synthèse du matériau Si n PHU, le caractère hydrophobe des matériaux devrait être augmenté.

Enfin, la stabilité thermique des matériaux Si n PHU a été évaluée.

### 3. Vieillessement thermique des matériaux Si n PHU

Dans un premier temps, la température de dégradation des matériaux Si n PHU a été mesurée par analyse TGA réalisée sous air (Tableau 34).



Tableau 34 : Température de dégradation à 5% de perte de masse des matériaux Si n PHU, Si 9 éther PU et PU<sub>ref</sub>

Matériau	Td <sub>5%</sub> (°C)
Si 1 PHU	272 ± 4,2
Si 8 PHU	289 ± 0,7
Si 9 éther PU	280 ± 1,4
PU <sub>ref</sub> (masse organique)	261

Comme pour les matériaux Si n R PU, la température de dégradation des matériaux Si n PHU augmente avec le nombre de motifs DMS entre nœuds. A nombre de motifs DMS comparable, le matériau Si 8 PHU (Td=289°C) montre une température de dégradation légèrement plus élevée que celle du matériau Si 9 éther PU (Td=280°C). Par rapport au matériau PU<sub>ref</sub> synthétisé avec des isocyanates, les matériaux Si n PHU montrent une température de dégradation sous balayage d'air plus élevée.

Afin de compléter ces résultats, nous avons, dans un second temps, étudié plus précisément le vieillissement isotherme, toujours sous air, des matériaux Si n PHU en suivant leur perte de masse en fonction du temps d'exposition à 150°C. La Figure 105 compare ces évolutions à celles des matériaux Si 9 éther PU et PU<sub>ref</sub>, dans les mêmes conditions.

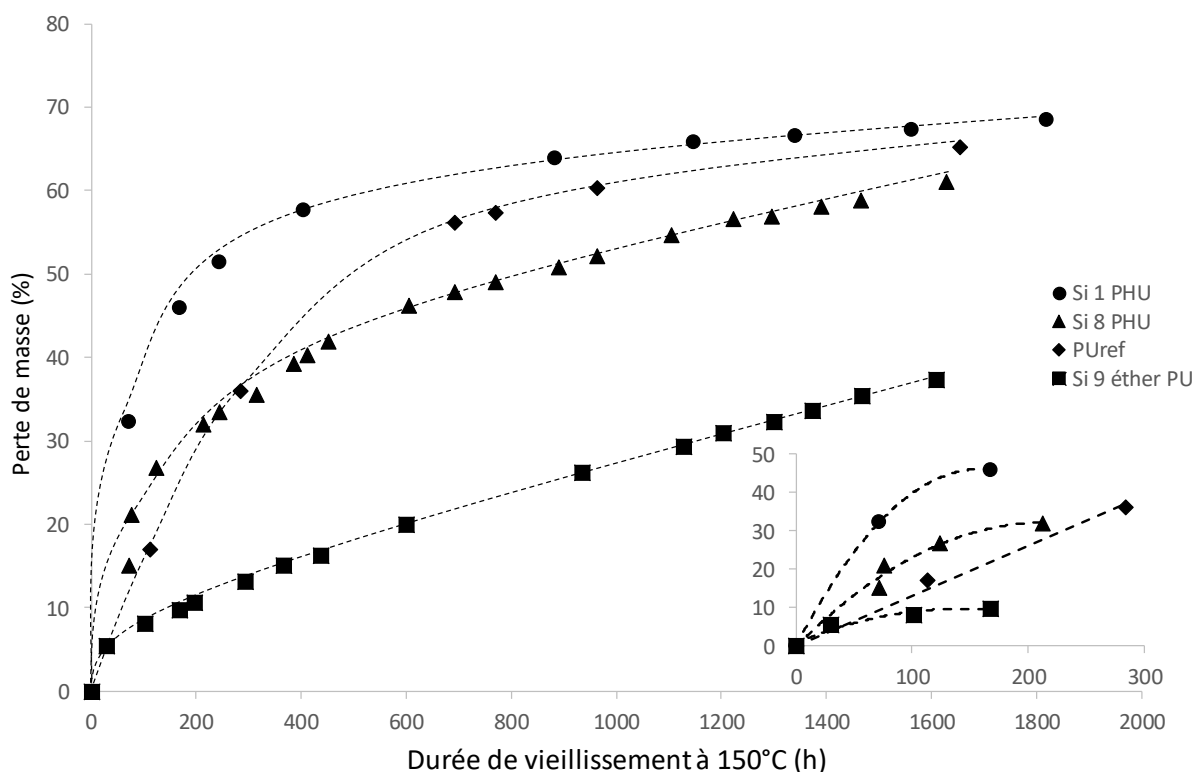


Figure 105 : Suivi de la perte de masse des matériaux Si 1 PHU, Si 8 PHU, Si 9 éther PU et PU<sub>ref</sub> au cours du temps à 150°C

Au cours des 100 premières heures de vieillissement, la perte de masse du matériau Si 8 PHU (23%) est bien supérieure à celle du Si 9 éther PU (8%). De même, sur des temps beaucoup plus longs, après 1500h, cette

tendance est toujours vérifiée (59% de perte de masse pour Si 8 PHU et 36% pour Si 9 éther PU). Ces résultats ne sont donc pas en accord avec les températures de dégradation mesurées par TGA. Par contre, le matériau Si 8 PHU montre une perte de masse inférieure à celle du matériau PU<sub>ref</sub> (65%<sub>m</sub>), ce qui est, cette fois, est cohérent avec les mesures de températures de dégradation. De plus, comme pour les matériaux Si n R PU, en diminuant le nombre de motifs DMS dans du précurseur (P)DMS n CC, la perte de masse du matériau, pour un temps donné à 150°C, augmente. Ainsi, quel que soit le temps d'exposition, la perte de masse du matériau Si 1 PHU est supérieure à celle du matériau Si 8 PHU et même à celle de PU<sub>ref</sub>

A des temps courts, les vitesses initiales de dégradation des matériaux Si 1 PHU et Si 8 PHU, respectivement de 0,44 et 0,21 %<sub>m</sub>/h, sont supérieures à celle du matériau PU<sub>ref</sub> (0,15 %<sub>m</sub>/h) et Si 9 éther PU (0,08%<sub>m</sub>/h).

Toutefois, au cours de cette étude, une observation inattendue a été faite : après 24 h à 150°C, le matériau Si 8 PHU devient liquide. Puis, après 8 jours à 150°C, il redevient solide. Le même comportement a été constaté sur le matériau Si 1 PHU, même si le matériau passe par un état très visqueux plutôt que liquide, avant de solidifier de nouveau. Utsuno *et al.*<sup>86,52</sup> et Yang *et al.*<sup>87</sup> ont observé une dépolymérisation par « back biting » des fonctions hydroxyle sur les fonctions uréthane à 150°C<sup>86</sup> et à des températures supérieures à 190°C<sup>87</sup> (Figure 106) qui engendre la réapparition des fonctions amine et cyclocarbonate. Dans notre système, les fonctions amine, ainsi recréées, pourraient alors réagir avec les fonctions uréthane restantes pour former des urées qui formeraient alors un nouveau nœud de réticulation. Ces réactions pourraient expliquer le phénomène que nous avons observé.

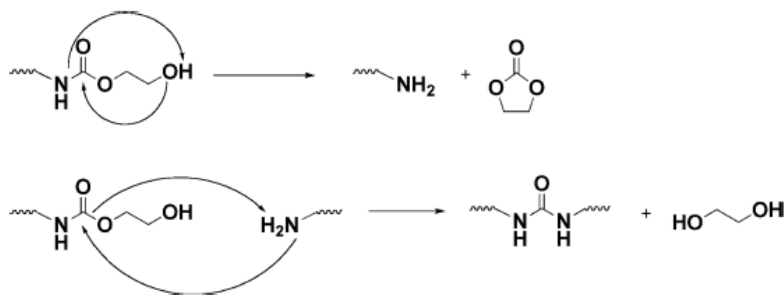


Figure 106: Réactions de back-biting et de formation d'urée<sup>86</sup>

Afin de vérifier cette hypothèse, une réaction modèle a été étudiée entre le monomère DMS 1 CC et une amine monofonctionnelle, l'octylamine, afin d'éviter la réticulation du polymère et de pouvoir ainsi caractériser les produits formés par RMN <sup>1</sup>H (Figure 107 et Figure 108). Les composés ont été mélangés en proportions stœchiométriques des fonctions réactives et le précurseur DMS 1 CC a été choisi afin d'avoir une concentration en fonctions réactives plus élevée. Plusieurs prélèvements, à intervalles de temps réguliers, ont été réalisés lors du programme thermique de 20 min à 50°C, suivies de 20 min à 100°C et enfin de 44h à 150°C. Cette durée à 150°C a été estimée comme suffisante pour que la dépolymérisation ait lieu.

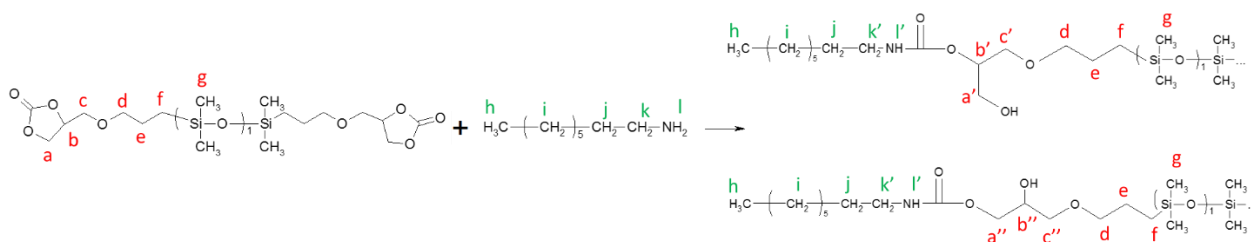


Figure 107 : Réaction modèle entre le DMS 1 CC et l'octylamine

La Figure 108 montre l'évolution des spectres RMN  $^1\text{H}$  du milieu réactionnel au cours du programme thermique appliqué (les spectres RMN  $^1\text{H}$  des réactifs sont donnés en Annexe - § 1 & 2). Le spectre initial du milieu à température ambiante ( $t_0$ ) montre que la réaction commence immédiatement puisque des signaux caractéristiques des produits de réaction sont détectés. En effet, les signaux des protons  $\text{CH}_2$  en  $\alpha$  du groupement uréthane sont observés à 3,15 ppm ( $\text{H}_{k'}$ ), ainsi que les protons  $\text{H}_{a'}$  ( $\delta = 3,7$  ppm) et  $\text{H}_{a''}$  ( $\delta = 4,1$  ppm) traduisant l'ouverture du cyclocarbonate. Ainsi, les deux produits hydroxyuréthanes sont bien obtenus suivant les deux ouvertures possibles du cycle. Ce résultat conforte les mesures rhéologiques et le suivi FTIR précédemment réalisés (cf. § 2.2.1 et § 2.2.2), la réaction entre amine et cyclocarbonate se fait à température ambiante.

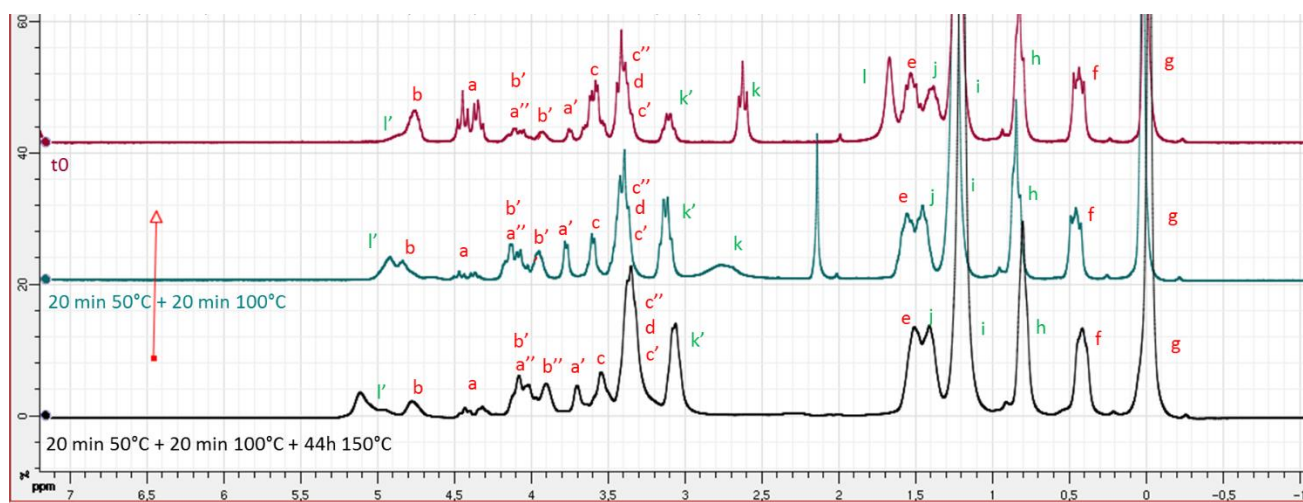


Figure 108 : Suivi par RMN  $^1\text{H}$  de la réaction modèle entre le DMS 1 CC et l'octylamine en fonction du temps et de la température ( $\text{CDCl}_3 - 250$  MHz)

Après 20 min à  $50^\circ\text{C}$  suivies de 20 min à  $100^\circ\text{C}$ , bien que leur intensité soit beaucoup moins élevée, les signaux caractéristiques des réactifs sont toujours visibles (protons  $\text{H}_a$  du cyclocarbonate entre 4,35 et 4,55 ppm, protons  $\text{H}_k$  de l'octylamine vers 2,7 ppm). La réaction n'est donc pas totalement terminée contrairement à ce que nous avons pu observer par analyse FTIR pour la réaction entre le PDMS 8 CC et la triamine (Figure 103). L'avancement estimé par rapport aux fonctions amine grâce à l'analyse RMN  $^1\text{H}$  (Figure 108) est de 72% $_{\text{mol}}$ . Ceci peut s'expliquer par la différence de réactivité entre les fonctions amine de

la tris (2-aminoéthyl)amine et de l'octylamine avec les fonctions cyclocarbonate. En effet, d'après la littérature (cf. § 1.2.3), il semblerait que les pluri-amines soit plus réactives que les amines monofonctionnelles<sup>1,13,60</sup>.

Le mélange réactionnel a ensuite été chauffé durant 44 h à 150°C pour simuler le vieillissement thermique. Contrairement à nos attentes, le signal caractéristique des protons H<sub>k</sub> de l'octylamine ne réapparaît pas, et celui des protons H<sub>a</sub> du cyclocarbonate ( $\delta = 4,4$  ppm) n'a pas augmenté (après normalisation sur le signal des protons des Si-CH<sub>3</sub>). La dépolymérisation en fonctions amine et cyclocarbonate n'a donc pas pu être mise en évidence sur ce système, dans ces conditions. Même si le temps semble trop court au vu des observations faites lors du vieillissement à 150°C des matériaux, le spectre enregistré après 44h à 150°C confirme qu'il n'y a pas de formation d'urée dont le signal caractéristique des protons correspond à un déplacement chimique de 5,7ppm. Toutefois, il est à noter qu'un nouveau signal est apparu à 5,1 ppm. Il est visible après 1h à 150°C et il proviendrait certainement de produit de dégradation des uréthanes formés (amines, alcools, isocyanates...)<sup>88</sup>.

Il aurait, bien sûr, été judicieux de poursuivre le suivi sur une plus longue durée mais, faute de quantité de produit suffisante et de temps pour refaire l'expérience, cela n'a pas été fait. Ainsi, le suivi de la réaction modèle par RMN <sup>1</sup>H nous a permis de mettre en évidence la formation de deux hydroxyuréthanes (Figure 107) mais n'a pas permis d'expliquer les changements d'état successifs solide / liquide / solide que nous avons observés lors du vieillissement isotherme à 150°C des Si/PHU.

Nous avons donc décidé d'étudier ces changements du matériau Si 8 PHU à 150°C par spectroscopie infrarouge. Pour cela, des analyses FTIR du matériau ont été réalisées, en sortie de synthèse, puis une fois qu'il est devenu liquide et enfin après qu'il soit de nouveau réticulé (Figure 109).

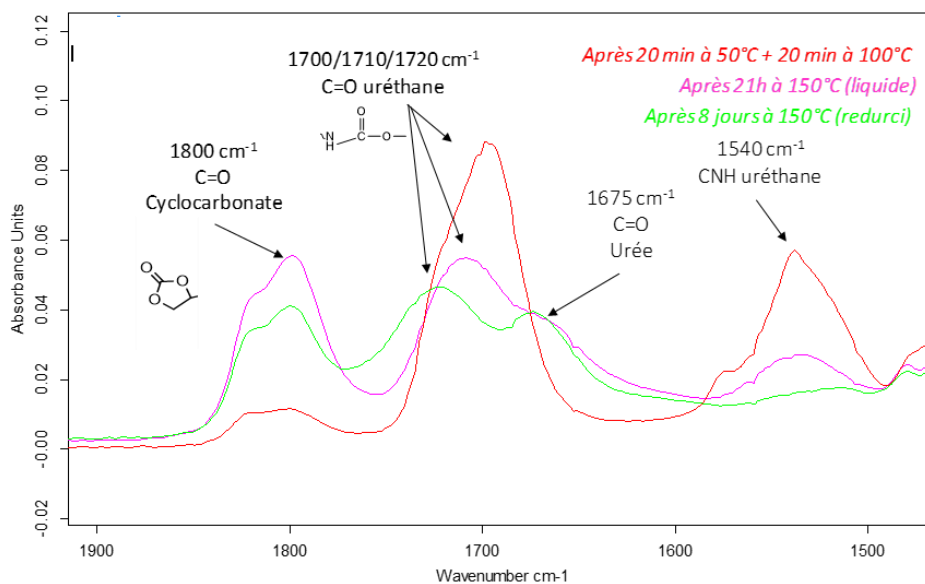


Figure 109 : Spectres FTIR du matériau Si 8 PHU en sortie de synthèse (rouge), après 21h à 150°C (rose) et après 8 jours à 150°C (vert) – Spectres normés sur la bande d'absorption caractéristique de la fonction CH (2960cm<sup>-1</sup>)

Le spectre du matériau en sortie de synthèse confirme qu'une faible quantité de bis(cyclocarbonate) n'a pas réagi. En effet, la bande d'absorption caractéristique de la vibration des C=O des cyclocarbonates (1800cm<sup>-1</sup>) est toujours visible même si son intensité est très faible. Le spectre de ce même matériau devenu liquide après 21h à 150°C présente toujours cette bande d'absorption caractéristique des liaisons C=O des fonctions cyclocarbonate. Par contre, cette dernière a augmenté alors que les bandes d'absorption caractéristiques des liaisons C=O (1710 cm<sup>-1</sup>) et CNH (1540 cm<sup>-1</sup>) des uréthanes ont diminué. Il semble donc qu'une dépolymérisation (Figure 106) ait bien lieu ce qui expliquerait que le matériau devienne liquide. Ces résultats ont été confirmés par une analyse RMN <sup>1</sup>H effectuée sur le matériau Si 8 PHU devenu liquide après 21h à 150°C (Figure 110).

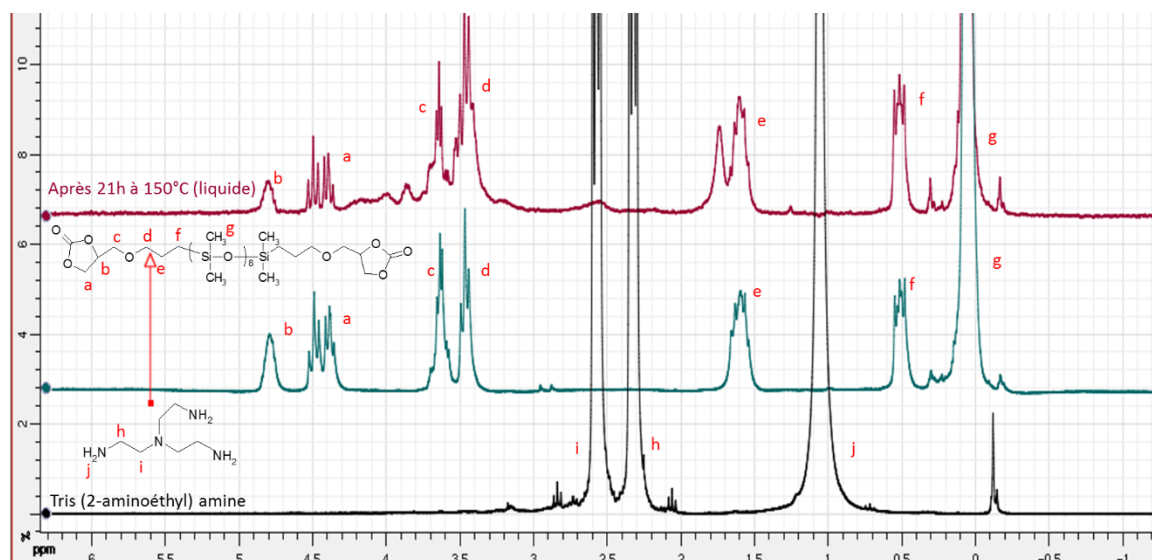


Figure 110 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  de la tris (2-aminoéthyl) amine, du PDMS 8 CC et du matériau Si 8 PHU liquide après 21h à  $150^\circ\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3 - 250 \text{ MHz}$ )

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du Si 8 PHU liquide présente, en effet, tous les signaux caractéristiques du PDMS 8 CC ainsi que des signaux supplémentaires détectés à des déplacements chimiques de 4,00, 3,86, 2,55 et 1,73 ppm. Ces derniers correspondent sûrement à des produits dérivés de la tris (2-aminoéthyl) amine.

Enfin, le spectre FTIR du matériau Si 8 PHU redevenu solide, après 8 jours à  $150^\circ\text{C}$  (Figure 109) montre qu'une nouvelle bande d'absorption se dessine clairement à  $1675 \text{ cm}^{-1}$ , alors qu'elle commençait juste à apparaître sur le spectre enregistré après 21h à  $150^\circ\text{C}$ . Elle serait caractéristique de la liaison  $\text{C}=\text{O}$  des urées. En effet, les fonctions amine issues de la dépolymérisation des PHU pourraient réagir avec les fonctions hydroxyuréthane qui n'ont pas été dépolymérisées pour former des fonctions urée (Figure 106), comme l'ont observé Utsuno *et al.*<sup>86</sup> à  $150^\circ\text{C}$  et Yang *et al.*<sup>87</sup> pour des températures supérieures à  $190^\circ\text{C}$ . Ainsi le polymère serait de nouveau réticulé par d'autres liaisons, ce qui expliquerait qu'il redevienne solide. Cette réaction inattendue pourrait être très intéressante car les fonctions urée sont plus stables thermiquement que les fonctions uréthane<sup>89</sup>. Nous avons tenté de vérifier ce point en mesurant par TGA la température de dégradation à 5% de perte de masse d'un matériau Si 8 PHU exposé 8 jours à  $150^\circ\text{C}$  et pour lequel les changements d'état solide / liquide / solide ont eu lieu. Ce dernier a une température de dégradation identique à celle du matériau Si 8 PHU initial ( $T_d=289^\circ\text{C}$ ). Ainsi, les fonctions urée créées qui sont thermiquement plus stables que les fonctions uréthane ne permettent pas d'augmenter significativement la température de dégradation du matériau Si 8 PHU. Toutefois, le matériau Si 8 PHU exposé 8 jours à  $150^\circ\text{C}$  a perdu environ 30% de sa masse (Figure 105) et des réactions de dégradations diverses ont donc eu lieu, ce qui peut expliquer que la température de dégradation ne soit pas plus élevée.

Les différentes études effectuées par spectroscopies RMN  $^1\text{H}$  et FTIR semblent montrer que lors de l'exposition à  $150^\circ\text{C}$  du matériau Si 8 PHU, une dépolymérisation a tout d'abord lieu. Elle est ensuite suivie

par une nouvelle réticulation, observée après 8 jours à 150°C, et qui serait due à la formation de fonctions urée. Dans la suite de ce chapitre, les caractérisations de ce matériau vieilli durant 8 jours à 150°C, que nous nommerons Si 8 PHU', seront présentées et comparées à celles du matériau Si 8 PHU afin d'évaluer l'évolution des propriétés du matériau lorsqu'il est exposé à des températures élevées.

#### 4. Caractérisations du matériau vieilli Si 8 PHU'

Dans un premier temps, la fraction soluble du matériau Si 8 PHU' a été déterminée (Tableau 35).

Tableau 35: Fractions solubles des matériaux Si 8 PHU et Si 8 PHU'

Matériau	Fraction soluble(%)
Si 8 PHU'	16
Si 8 PHU	5 ± 2,8

La fraction soluble du matériau Si 8 PHU' est de 16%<sub>m</sub> ce qui confirme qu'il a bien réticulé de nouveau après avoir flué. La fraction soluble du matériau Si 8 PHU' a été analysée par RMN <sup>1</sup>H et il semblerait qu'elle soit principalement composée de produits siliconés dérivés du PDMS 8 CC dont un grand nombre de signaux caractéristiques sont détectés. Ce résultat est cohérent avec l'hypothèse que les fonctions amine recrées réagiraient avec les fonctions uréthane restantes. En effet, cette réaction conduit alors à un excès de fonctions cyclocarbonate, donc à des oligomères PDMS 8 CC « non-greffés », qui pourraient alors être extraits du matériau.

Ensuite, nous nous sommes intéressés aux propriétés mécaniques du matériau Si 8 PHU'. Le matériau étant trop mou, l'analyse DMA n'a pas pu être réalisée. Nous avons donc déterminé le module élastique G' par rhéologie à partir duquel nous avons calculé le module de conservation E' en utilisant le coefficient de Poisson que nous avons fixé à 0,5 (valeur caractéristique pour des polymères) (Figure 111).

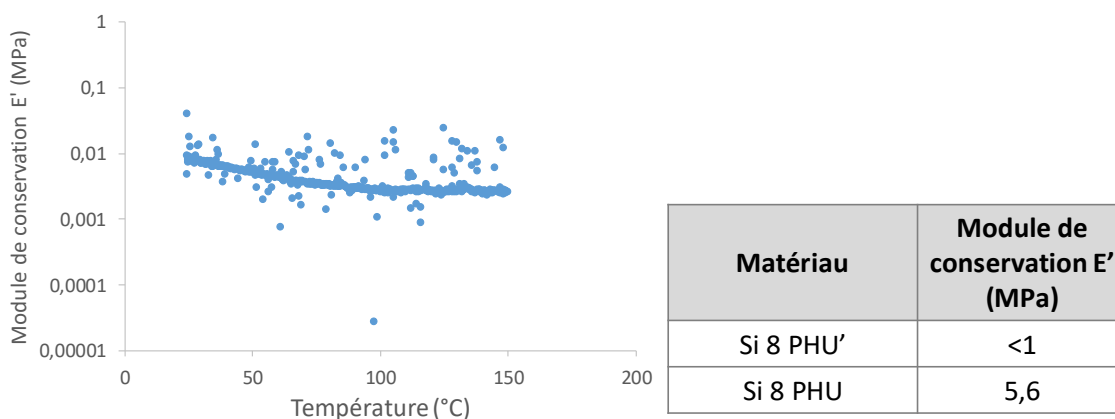


Figure 111 : Suivi du module de conservation E' du matériau Si 8 PHU' en fonction de la température

Le module élastique  $E'$  du matériau Si 8 PHU' ne varie quasiment pas entre 25 et 150°C, et il est inférieur à 1MPa. Cette valeur est inférieure aux modules des matériaux Si 8 PHU relevés au plateau caoutchoutique. Ainsi, le matériau Si 8 PHU' est moins réticulé que le matériau Si 8 PHU, ce qui est en accord avec les valeurs de fractions solubles et, ce qui confirme que les nœuds de réticulation sont affectés par l'exposition prolongée à 150°C.

Dans le cadre de l'application visée, le matériau vieilli ayant un module de conservation très bas, les fils de bonding ne subiront pas de contraintes supplémentaires au cours de l'évolution ce qui est un point positif.

Les nœuds « polyuréthane » étant affectés au cours de l'exposition à 150°C, il est fort probable que le caractère hydrophobe du matériau Si 8 PHU le soit également. La reprise en humidité et en eau du matériau Si 8 PHU' ont donc été évaluées.

Tableau 36 : Reprises en humidité et en eau des matériaux Si 8 PHU' et Si 8 PHU

Matériau	Reprise en humidité (% <sub>m</sub> )	Reprise en eau (% <sub>m</sub> )
Si 8 PHU'	0,4 ± 0,1	20,7 ± 1,9
Si 8 PHU	0,9 ± 0,2	5,5

La reprise en humidité du matériau Si 8 PHU' est faible (0,4%<sub>m</sub>) et inférieure à celle du matériau Si 8 PHU. Par contre, sa reprise en eau est très élevée, de l'ordre de 21%<sub>m</sub>. Ceci peut, d'une part, être dû aux fonctions urées formées (cf. § 3) qui sont connues pour être très hygroscopique<sup>90</sup> ou, d'autre part, traduire une porosité plus importante au sein de ce matériau après son exposition à 150°C puisqu'il a perdu environ 30% de sa masse (cf. § 3 - Figure 105).

Pour conclure après 8 jours d'exposition à 150°C, le matériau qui flue dans un premier temps, a bien réticulé de nouveau, dans un second temps. Le matériau vieilli Si 8 PHU' montre des propriétés mécaniques (module plus faible) et thermiques (Td inchangée) intéressantes. Cependant, le point faible est sa reprise en eau très élevée ce qui pourrait être très préjudiciable pour les composants électroniques.

## 5. Conclusion

Dans ce chapitre, deux matériaux silicone/polyuréthane ont été synthétisés sans isocyanate avec un programme thermique de 20 min à 50°C suivies de 20 min à 100°C, le Si 1 PHU contenant 26%<sub>m</sub> de motif DMS et le Si 8 PHU en contenant 61%<sub>m</sub>. Le matériau Si 8 PHU semble plus adapté pour une application dans l'électronique c'est pourquoi ses propriétés sont comparées à celles des matériaux Si 9 éther PU et PU<sub>ref</sub> dans le Tableau 37.



Tableau 37 : Récapitulatif des propriétés des matériaux Si 8 PHU, Si 9 éther PU et PU<sub>ref</sub>

	Avec isocyanate	Sans isocyanate	Avec isocyanate
	PU <sub>ref</sub>	Si 8 PHU	Si 9 éther PU
Fraction solubles (%)	25	5	8
Module de conservation (MPa)	<1	5,6	2,7
Dureté	31,5	50	31,4
Reprise en eau (% <sub>m</sub> )	7,7	5,5	0,6
Angle de contact (°)	79,6	84,6	104,7
Td <sub>5%</sub> (°C)	261 (masse orga)/282	289	280
Perte de masse après 200h à 150°C (%)	30 (masse orga)/10	29	11
Perte de masse après 1500h à 150°C (%)	65 (masse orga)/32	59	36

Les propriétés du matériau Si 8 PHU sont globalement inférieures à celles du matériau Si 9 éther PU, du point de vue d'une application d'encapsulation de composés électriques. En effet, sa dureté (50) et son module de conservation au plateau caoutchoutique (5,6 MPa) sont plus élevés que ceux du matériau Si 9 éther PU (dureté : 31,5 et E' = 2,7 MPa). Son caractère hydrophobe (angle de contact = 84,6° et reprise en eau = 5,5%<sub>m</sub>) est aussi plus faible que celui du matériau Si 9 éther PU (Angle de contact = 104,7° et reprise en eau = 0,6%<sub>m</sub>). Enfin, sa perte de masse est plus élevée (59%<sub>m</sub> après 1500h) lors du vieillissement à 150°C même si les températures de dégradation des deux matériaux sont équivalentes.

Par contre, le matériau Si 8 PHU, montre, sur plusieurs points, de meilleures performances que le matériau PU<sub>ref</sub>, actuellement utilisé par Valeo. Même si sa dureté et son module de conservation sont légèrement plus élevés, son caractère hydrophobe est plus marqué (angle de contact plus élevé et reprise en eau plus faible) et ses propriétés thermiques (température de dégradation et perte de masse lors du vieillissement à 150°C) sont supérieures. Ainsi, ce type de matériaux, qui ne nécessite pas l'utilisation d'isocyanate pour sa synthèse, montre des propriétés qui rivalisent et même dépassent celles du matériau polyuréthane PU<sub>ref</sub>, synthétisé à partir d'isocyanate.

De plus, le matériau Si 8 PHU montre une particularité notable lors de son vieillissement à 150°C. En effet, le matériau flue puis réticule de nouveau pour former un matériau qui semblerait contenir des nœuds de réticulation urée et dont les propriétés thermiques et mécaniques restent satisfaisantes, malgré sa perte de masse importante (30%) lors de ce vieillissement. Ce fluage, bien que non souhaité, pourra certainement être utilisé à bon escient.

Le dépôt d'un brevet par Valeo sur la synthèse sans solvant de ces copolymères Silicone/Poly(hydroxyuréthane) réticulés et leur application est en cours.

## Références bibliographiques

- <sup>1</sup> Rokicki G., Parzuchowski P. G. & Mazurek M. Non-isocyanate polyurethanes: synthesis, properties, and applications. *Polym. Adv. Technol.* **26**, 707–761 (2015).
- <sup>2</sup> INRS.Phosphogène – fiche toxicologique n°72 [en ligne]. Disponible sur : <[http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX\\_72&section=caracteristiques](http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_72&section=caracteristiques)>. (Consulté le 09/12/2016)
- <sup>3</sup> Merenyi S., REACH: Regulation (EC) No 1907/2006: Consolidated version (June 2012) with an introduction and future prospects regarding the area of Chemicals legislation. GRIN Verlag. 215 p. (2012).
- <sup>4</sup> Bello D., Herrick C. A., Smith T. J., Woskie S. R., Streicher R. P., Cullen M. R., Liu Y., Redlich C. A., Skin exposure to isocyanates: reasons for concern, *Environmental Health Perspectives* **115**, 328-335 (2007).
- <sup>5</sup> Maître A. & Perdrix A. Isocyanates. *EMC - Toxicol.* **1**, 186–193 (2004).
- <sup>6</sup> Krone C. A., Ely J. T. A., Klinger T., Rando R. J., Isocyanates in Flexible Polyurethane Foams. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **70**, 328-335 (2003).
- <sup>7</sup> Allport D. C., Gilbert D. S., Outterside S. M., MDI and TDI: A Safety, Health and the Environment: A Source Book and Practical Guide. John Wiley & Sons Ltd. 441 p. (2003).
- <sup>8</sup> Morgan P. W., Low-Temperature Solution Polycondensation. *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* **4**, 1075-1096 (1963).
- <sup>9</sup> Yamazaki N., Iguchi T., Higashi F., The Reaction of Diphenyl Carbonate with Amines and Its Application to Polymer Synthesis. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* **17**, 835-841 (1979).
- <sup>10</sup> Lovell J. A., Polyurethane elastomers from a polyether bis-chloroformate and a diamine. US Pat. 3 245 056 (1966)
- <sup>11</sup> Thiem J., Lueders H., Synthesis and properties of polyurethanes derived from diaminodihydroxyditols. *Makromol. Chemie* **187**, 2775–2785 (1986).
- <sup>12</sup> Schaefgen J. R., Koontz H., Tietz R. F., Interfacial Polycondensation. VIII. Application to A-B-Type Monomers. *J. Polym. Sci.* **XL**, 377–387 (1959).
- <sup>13</sup> Cornille A., Auvergne R., Figovsky O., Boutevin B., Caillol S. A Perspective Approach to Sustainable Routes for Non-Isocyanate Polyurethanes. *Eur. Polym. J.* **87**, 535-552 (2016).
- <sup>14</sup> Nowick J. S., Powell N. A., Nguyen T. M., Noronha G., An Improved Method for the Synthesis of Enantiomerically Pure Amino Acid Ester Isocyanates James. *J. Org. Chem.* **57**, 7364–7366 (1992).
- <sup>15</sup> Ragaini F., Gasperini M., Cenini S., Phosphorus Acids as Highly Efficient Promoters for the Palladium-Phenanthroline Catalyzed Carbonylation of Nitrobenzene to Methyl Phenylcarbamate. *Adv. Synth. Catal.* **346**, 63–71 (2004).
- <sup>16</sup> Paul F., Catalytic synthesis of isocyanates or carbamates from nitroaromatics using Group VIII transition metal catalysts. *Coord. Chem. Rev.* **203**, 269–323 (2000).
- <sup>17</sup> Chen B., Chuang, S. S. C., In situ infrared study of oxidative carbonylation of aniline with methanol on Cu-based catalysts. *RSC Adv.* 484–489 (2003).
- <sup>18</sup> Ono Y., Catalysis in the production and reactions of dimethyl carbonate, an environmentally benign building block. *Appl. Catal. A Gen.* **155**, 133–166 (1997).
- <sup>19</sup> Kreye O., Mutlu H., Meier M. R., Sustainable routes to polyurethane precursors. *Green Chem.* **15**, 1431–1455 (2013).
- <sup>20</sup> Chaturvedi D., Perspectives on the synthesis of organic carbamates. *Tetrahedron* **68**, 15–45 (2012)
- <sup>21</sup> Hahn C., Keul H., Möller M. Hydroxyl-functional polyurethanes and polyesters: synthesis, properties and potential biomedical application. *Polym. Int.* **61**, 1048–1060 (2012).
- <sup>22</sup> Arce S. M., Kolender A. A., Varela O., Synthesis of  $\omega$ -amino- $\alpha$ -phenylcarbonate alkanes and their polymerization to [n]-polyurethanes. *Polym. Int.* **59**, 1212–1220 (2010).
- <sup>23</sup> Argyropoulos J. N., Bhattacharjee D., Ambient temperature curable isocyanate-free compositions for preparing crosslinked polyurethanes, EP2397506A1, (2011).
- <sup>24</sup> Kinstle J. F., Sepulveda L. E., A novel ‘apparent sublimation’ of a polymer. *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **15**, 467–469 (1977).
- <sup>25</sup> Neffgen S., Keul H., Höcker H. Cationic Ring-Opening Polymerization of Trimethylene Urethane: A Mechanistic Study. *Macromolecules* **30**, 1289–1297 (1997).
- <sup>26</sup> Neffgen S., Keul H., Höcker H., Ring-opening polymerization of cyclic urethanes and ring-closing depolymerization of the respective polyurethanes. *Macromol. Rapid Commun.* **17**, 373–382 (1996).
- <sup>27</sup> Ihata O., Kayaki Y., Ikariya, T., Synthesis of Thermoresponsive Polyurethane from 2-Methylaziridine and Supercritical Carbon Dioxide. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **43**, 717–719 (2004).
- <sup>28</sup> Tian J. S., Wang J. Q., Du Y., He L. N., Copolymerization of carbon dioxide with 1,2-epoxides. *Prog. Chem.* **18**, 74–79 (2006).

- <sup>29</sup> Tomita H., Sanda F., Endo T., Structural analysis of polyhydroxyurethane obtained by polyaddition of bifunctional five-membered cyclic carbonate and diamine based on the model reaction. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **39**, 851–859 (2001).
- <sup>30</sup> Guan J., Song Y., Lin Y., Ying X., Zuo M., Zhao Y., Tao X., Zheng Q., Progress in study of non-isocyanate polyurethane. *Ind. Eng. Chem. Res.* **50**, 6517–6527 (2011).
- <sup>31</sup> Clements J. H., Reactive Applications of Cyclic Alkylene Carbonates. *Ind. Eng. Chem. Res.* **42**, 663–674 (2003).
- <sup>32</sup> Groszos S. J., Drechsel E. K., Method of preparing a polyurethane. US Pat. 2 802 022 (1957).
- <sup>33</sup> Delebecq E., Pascault J. P., Boutevin B., Ganachaud F., On the versatility of urethane/urea bonds: Reversibility, blocked isocyanate, and non-isocyanate polyurethane. *Chem. Rev.* **113**, 80–118 (2013).
- <sup>34</sup> Blattmann H., Fleischer M., Bähr M., Mülhaupt R. Isocyanate- and phosgene-free routes to polyfunctional cyclic carbonates and green polyurethanes by fixation of carbon dioxide. *Macromol. Rapid Commun.* **35**, 1238–1254 (2014).
- <sup>35</sup> Kathalewar M. S., Joshi P. B., Sabnis A. S., Malshe V. C., Non-isocyanate polyurethanes: from chemistry to applications, *RSC Adv.* **3**, 4110–4129 (2013).
- <sup>36</sup> Figovsky O., Shapovalov L., Leykin A., Birukova O., Potashnikova R., Advances in the field of nonisocyanate polyurethanes based on cyclic carbonates, *Chem. Chem. Technol.* **7**, 79–87 (2013).
- <sup>37</sup> Tomita H., Sanda F., Endo T., Polyaddition of bis(seven-membered cyclic carbonate) with diamines: A novel and efficient synthetic method for polyhydroxyurethanes. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **39**, 4091–4100 (2001).
- <sup>38</sup> Tomita H., Sanda F., Endo T., Polyaddition behavior of bis (five and six membered cyclic carbonate)s with diamine, *J Polym Sci Part A: Polym Chem.* **39**, 860–867 (2001).
- <sup>39</sup> Cornille A., Guillet A., Benyahya S., Negrell S., Boutevin B., Caillol S. Room temperature flexible isocyanate-free polyurethane foams. *Eur. Polym. J.* **84**, 873–888 (2016).
- <sup>40</sup> Figovsky O., Shapovalov L., Buslov F., Ultraviolet and thermostable non-isocyanate polyurethane coatings. *Surf. Coatings Int. Part B Coatings Trans.* **88**, 67–71 (2005).
- <sup>41</sup> Nohra B., Candy L., Blanco J.-F., Guerin C., Raoul Y., Mouloungui Z., From Petrochemical Polyurethanes to Biobased Polyhydroxyurethanes, *Macromolecules* **46**, 3771–3792 (2013)
- <sup>42</sup> Garipov R. M., Sysoev V. A., Mikheev V. V., Zagidullin A. I., Deberdeev R. Ya., Irzhak V. I., Academician Berlin Al. Al., Reactivity of cyclocarbonate groups in modified epoxy-amine compositions. *Dokl. Phys. Chem.* **393**, 289–292 (2003).
- <sup>43</sup> Besse V., Camara F., Méchin F., Fleury E., Caillol S., Pascault J.P., Boutevin B., How to explain low molar masses in PolyHydroxyUrethanes (PHUs). *Eur. Polym. J.* **71**, 1–11 (2015).
- <sup>44</sup> Kihara N., Endo T., Synthesis and properties of poly(hydroxyurethane)s. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **31**, 2765–2773 (1993).
- <sup>45</sup> Besse V., Foyer G., Auvergne R., Caillol S., Boutevin B., Access to nonisocyanate poly(thio)urethanes: A comparative study. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **51**, 3284–3296 (2013).
- <sup>46</sup> Boyer A, Cloutet E., Tassaing T., Gadenne B., Alfos C., Cramail H., Solubility in CO<sub>2</sub> and carbonation studies of epoxidized fatty acid diesters: towards novel precursors for polyurethane synthesis. *Green Chem.* **12**, 2205 (2010).
- <sup>47</sup> Tomita H., Sanda F., Endo T., Reactivity comparison of five- and six-membered cyclic carbonates with amines: Basic evaluation for synthesis of poly (hydroxyurethane), *J. Polym. Sci. Part. A: Polym. Chem.* **39**, 162–168 (2001).
- <sup>48</sup> Ochiai, B., Inoue S., Endo T., Salt effect on polyaddition of bifunctional cyclic carbonate and diamine. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **43**, 6282–6286 (2005).
- <sup>49</sup> Proempers, G., Keul, H., Höcker H., Polyurethanes with pendant hydroxy groups: polycondensation of 1,6-bis-O-phenoxy-carbonyl-2,3:4,5-di-O-isopropylidene-galactitol and 1,6-di-O-phenoxy-carbonyl-galactitol with diamines. *Green Chem.* **8**, 467 (2006).
- <sup>50</sup> Caplow M., Kinetics of Carbamate Formation and Breakdown. *J. Am. Chem. Soc.* **90**:24, 6795–6803 (1968).
- <sup>51</sup> Huntsman, Technical Bulletin, Jeffsol alkylene carbonates synthesis of hydroxyalkyl urethanes (2005).
- <sup>52</sup> Maisonneuve L., Lamarzelle O., Rix E., Grau E., Cramail, H., Isocyanate-Free Routes to Polyurethanes and Poly(hydroxy Urethane)s. *Chem. Rev.* **115**, 12407–12439 (2015).
- <sup>53</sup> He Y., Keul H., Möller M., Synthesis, characterization, and application of a bifunctional coupler containing a five- and a six-membered ring carbonate. *React. Funct. Polym.* **71**, 175–186 (2011).
- <sup>54</sup> Ochiai B., Matsuki M., Miyagawa T., Nagai D., Endo T., Kinetic and computational studies on aminolysis of bicyclic carbonates bearing alicyclic structure giving alicyclic hydroxyurethanes. *Tetrahedron* **61**, 1835–1838 (2005).
- <sup>55</sup> Yuen A., Boission A., Gomez-Bengoa E., Ruipérez F., Isik M., Hedrick J. L., Mecerreyes D., Yan Y. Y., Sardon H. Room temperature synthesis of non-isocyanate polyurethanes (NIPUs) using highly reactive N-substituted 8-membered cyclic carbonates. *Polym. Chem.* **7**, 2105–2111 (2016).
- <sup>56</sup> Cornille A., Serres J., Michaud G., Simon F., Fouquay S., Boutevin B., Caillol S. Syntheses of epoxyurethane polymers from isocyanate free oligo-polyhydroxyurethane. *Eur. Polym. J.* **75**, 175–189 (2016).
- <sup>57</sup> Olah G. A., Prakash G. K. S., Goepper A., Anthropogenic chemical carbon cycle for a sustainable future. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 12881–12898 (2011).

- <sup>58</sup> Tomita H., Sanda F., Endo T., Model reaction for the synthesis of polyhydroxyurethanes from cyclic carbonates with amines: Substituent effect on the reactivity and selectivity of ring-opening direction in the reaction of five-membered cyclic carbonates with amine. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **39**, 3678–3685 (2001).
- <sup>59</sup> Lamarzelle O., Durand P.L., Wirotius A.L., Chollet G., Grau E., Cramail H., Activated Lipidic Cyclic Carbonates for Non-Isocyanate Polyurethane Synthesis. *Polym. Chem.* **7**, 1439–1451 (2016).
- <sup>60</sup> Diakoumakos C. D., Kotzev D. L., Non-Isocyanate- Based Polyurethanes Derived upon the Reaction of Amines with Cyclocarbonate Resins, *Macromolecular Symposia.* **216**, 37-46 (2004).
- <sup>61</sup> Webster D. C., Crain A. L., Synthesis and applications of cyclic carbonate functional polymers in thermosetting coatings, *Progr Organ Coat*; **40**, 275-282 (2000).
- <sup>62</sup> Buerger T., Fedtke M., Franzke M., Reaction of cyclic carbonates with amines: linear telechelic oligomers, *Polym Bull (Berlin)*. **30**, 155-162 (1993).
- <sup>63</sup> Nohra B., Candy L., Blanco J. F., Raoul Y., Mouloungui Z., Aminolysis reaction of glycerol carbonate in organic and hydroorganic medium. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **89**, 1125–1133 (2012).
- <sup>64</sup> Corma A., Garcia H., Lewis acids: From conventional homogeneous to green homogeneous and heterogeneous catalysis. *Chem. Rev.* **103**, 4307–4365 (2003).
- <sup>65</sup> Helou M., Miserque O., Brusson J. M., Carpentier J. F., Guillaume, S. M., Organocatalysts for the controlled ‘immortal’ ring-opening polymerization of six-membered-ring cyclic carbonates: A metal-free, green process. *Chem. - A Eur. J.* **16**, 13805–13813 (2010).
- <sup>66</sup> Kamber N. E., Jeong W., Waymouth R. M., Pratt R. C., Lohmeijer B. G. G., Hedrick J. L., Organocatalytic ring-opening polymerization. *Chem. Rev.* **107**, 5813–5840 (2007).
- <sup>67</sup> Kiesewetter M. K., Shin E. J., Hedrick J. L., Waymouth R. M., Organocatalysis: Opportunities and challenges for polymer synthesis. *Macromolecules* **43**, 2093–2107 (2010).
- <sup>68</sup> Ashton P., Calcagno P., Spencer N., Harris K., Philp D., Using polarization effects to alter chemical reactivity: A simple host which enhances amine nucleophilicity. *Org. Lett.* **2**, 1365–8 (2000).
- <sup>69</sup> Miao Y., Phuphuak Y., Rousseau C., Bousquet T., Mortreux A., Chirachanchai S., Zinck P., Ring-opening polymerization of lactones using binaphthyl-diyl hydrogen phosphate as organocatalyst and resulting monosaccharide functionalization of polylactones. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **51**, 2279–2287 (2013).
- <sup>70</sup> Bisht K. S., Svirikin Y. Y., Henderson L. A., Gross R. A., Kaplan D. L., Swift G., Lipase-catalyzed ring-opening polymerization of trimethylene carbonate. *Macromolecules* **30**, 7735–7742 (1997).
- <sup>71</sup> Kobayashi S., Kikuchi H., Uyama H., Lipase-catalyzed ring-opening polymerization of 1,3-dioxan-2-one. *Macromol. Rapid commun* **18**, 575–579 (1997).
- <sup>72</sup> Blain M., Jean-Gérard L., Auvergne R., Benazet D., Caillol S., Andrioletti B., Rational investigations in the ring opening of cyclic carbonates by amines. *Green Chem.* **16**, 4286–4291 (2014).
- <sup>73</sup> Blain M., Yau H., Jean-Gérard L., Auvergne R., Benazet D., Schreiner P. R., Caillol S., Andrioletti B., Urea- and Thiourea-Catalyzed Aminolysis of Carbonates. *ChemSusChem* **9**, 2269–2272 (2016).
- <sup>74</sup> Lambeth R. H., Henderson T. J., Organocatalytic synthesis of (poly)hydroxyurethanes from cyclic carbonates and amines. *Polym. (United Kingdom)* **54**, 5568–5573 (2013).
- <sup>75</sup> Steblyanko A., Choi W., Sanda F., Endo T., Addition of Five-Membered Cyclic Carbonate with Amine and Its Application to Polymer Synthesis. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **38**, 2375-2380 (2000).
- <sup>76</sup> Kim M-R., Kim H-S., Ha C-S., Park D-W., Lee J-K., Syntheses and thermal properties of poly(hydroxy)urethanes by polyaddition reaction of bis(cyclic carbonate) and diamines. *J. Appl. Polym. Sci.* **81**, 2735–2743 (2001).
- <sup>77</sup> Carré C., Zoccheddu H., Delalande S., Pichon P., Avérous L., Synthesis and characterization of advanced biobased thermoplastic nonisocyanate polyurethanes, with controlled aromatic-aliphatic architectures. *Eur. Polym. J.* **84**, 759-769 (2016)
- <sup>78</sup> Rokicki G., Lewandowski M., Epoxy Resins Modified by Carbon Dioxide. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **148**, 53–66 (1987).
- <sup>79</sup> Oleg L. Figovsky, Hybrid nonisocyanate polyurethane network polymers and composites formed therefrom, US Pat. US 6120905 A (1998).
- <sup>80</sup> Figovsky O. L., Shapovalov L. D., Nonisocyanate polyurethanes for adhesives and coatings. First Int. IEEE Conf. Polym. Adhes. Microelectron. Photonics. Inc. POLY, PEP Adhes. Electron. Proc. (Cat. No.01TH8592) 257–264 (2001).
- <sup>81</sup> Figovsky O., Improving the Protective Properties of Nonmetallic Corrosion-Resistant Materials and Coatings. *Journal of Mendeleev Chemical Society*, N.Y., USA, 1988, Vol. 33, No. 3, pp. 31-36.
- <sup>82</sup> Birukov O., Figovsky O., Leykin A., Shapovalov L., Epoxy-amine composition modified with hydroxyalkylurethane, US7989553 B2, (2011).
- <sup>83</sup> Birukov O., Figovsky O., Leykin A., Shapovalov L., Hybrid epoxy-amine hydroxyurethane-grafted polymer, US20150353683, (2014).

<sup>84</sup> Ochiai B., Kojima H., Endo T., Synthesis and properties of polyhydroxyurethane bearing silicone backbone. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **52**, 1113–1118 (2014).

<sup>85</sup> K. Hanada, K. Kimura, K. Takahashi, O. Kawakami, M. Uruno, Polysiloxane-modified polyhydroxy polyurethane resin, method for producing same, heat sensitive recording material using the resin, imitation leather, thermoplastic polyolefin resin skin material, material for weather strip, and weather strip US Pat.8 703 648, (2014).

<sup>86</sup> Ochiai B., Utsuno T., Non-isocyanate synthesis and application of telechelic polyurethanes via polycondensation of diurethanes obtained from ethylene carbonate and diamines. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **51**, 525–533 (2013).

<sup>87</sup> Li C., Li S, Zhao J., Zhang Z., Zhang J., Yang W., Synthesis and characterization of aliphatic poly (amide urethane)s having different nylon 6 segments through non-isocyanate route. *J. Polym. Res.* **21**, (2014).

<sup>88</sup> Elrehim M. H. M. Abd., Synthesis and characterization of hyperbranched poly (urea-urethane) s. Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technische Universität Dresden, 133 p. (2004).

<sup>89</sup> Oprea S., Effect of structure on the thermal stability of curable polyester urethane urea acrylates. *Polym. Degrad. Stab.* **75**, 9–15 (2002).

<sup>90</sup> Werner E.A., Urea as a Hygroscopic Substance, *Nature* **139**, 512-512 (1937).

## Conclusion générale

---

De plus en plus de systèmes électroniques sont embarqués à bord des véhicules et les modules de puissance qu'ils contiennent, se doivent de résister à des environnements de plus en plus sévères. Ainsi, les résines d'encapsulation utilisées actuellement par Valeo ne seront à l'avenir plus assez performantes du fait de l'évolution des systèmes embarqués. Le but de cette thèse était donc de développer des matériaux, synthétisés sans solvant, pouvant répondre à certaines nouvelles exigences du cahier des charges que nous avons élaboré avec Valeo.

Les résines polyuréthane et silicone ayant des propriétés assez complémentaires, nous avons donc décidé de développer de nouveaux matériaux Silicone/Polyuréthane, sous forme de copolymères réticulés, afin d'allier les avantages de ces deux résines tout en palliant leurs défauts. L'avantage de l'architecture choisie est que les synthèses peuvent être réalisées sans solvant et que ces matériaux ne fluent pas lors des montées en température. Enfin, elle limite la séparation de phases entre les phases riches, respectivement, en silicone et en uréthane. Ces travaux sont donc basés sur la synthèse de copolymères de chaînes silicone réticulées par des nœuds uréthane. Pour cela, des précurseurs silicone téléchéliques (PDMS n R OH), synthétisés au laboratoire ou commerciaux, comportant des fonctions hydroxyle, ont été réticulés par un pluri-isocyanate (PHMDI). Les paramètres de synthèses tels que, le rapport molaire  $[NCO]/[OH]$  (de 1,1), la quantité de catalyseur ( $1\%_{mol}$  par rapport aux fonctions OH) et le programme thermique (10 min à 60°C et 5 min à 80°C) ont été optimisés. Ainsi, une série de 4 nouveaux matériaux Si n R PU (Si 9/18/21 propyle PU et Si 9 éther PU) ont été développés. Ils se différencient par la nature chimique de l'espaceur (R) entre la chaîne silicone et le groupement uréthane et le nombre de motifs diméthylsiloxane (n) qu'ils comportent. A ce stade, deux points essentiels du cahier des charges sont déjà validés : une synthèse courte et peu énergétique, et l'obtention de matériaux homogènes via une synthèse sans solvant.

Ensuite, les propriétés mécaniques (module de conservation et dureté), d'une part, et les propriétés thermiques (températures de dégradation et perte de masse à 150°C), d'autre part, de ces matériaux ont été étudiées, ainsi que leur caractère hydrophobe (angle de contact d'une goutte d'eau ultra pure à leur surface et reprises en eau et en humidité). Ces caractérisations systématiques n'ont pas permis de déterminer clairement l'influence de la structure chimique de l'espaceur. Par contre, lorsque la longueur de la chaîne silicone augmente, une meilleure stabilité thermique ( $Td_{5\%}$  (Si 9 propyle PU) = 250°C et  $Td_{5\%}$  (Si 21 propyle PU) = 277°C) et un caractère hydrophobe plus marqué (angles de contact de 104° pour le Si 9 propyle PU et de 119° pour le Si 21 propyle PU) sont obtenus. De plus, simultanément, les propriétés mécaniques sont plus en adéquation avec les exigences du cahier des charges (module et dureté faibles). En effet, même si leurs modules sont inférieurs à 1 MPa, le matériau Si 21 propyle PU a un module inférieur à celui du Si 9 propyle

## Conclusion générale

PU, et sa dureté est de 30 alors que celle du Si 21 propyle PU est trop faible pour être mesurée. Toutefois, la réticulation des copolymères est moins efficace lorsque la longueur de la chaîne silicone augmente (fractions solubles de 14%<sub>m</sub> pour le Si 9 propyle PU et 47%<sub>m</sub> pour le Si 21 propyle PU) à cause de la dilution des fonctions réactives. Finalement, les matériaux avec le plus fort potentiel pour l'application d'encapsulation sont les matériaux Si 18 propyle PU et Si 9 éther PU. Ce dernier a d'ailleurs été utilisé pour encapsuler des modules de puissance sur lesquels des tests électriques ont été réalisés. Ces premiers essais ont conforté le choix de ce matériau car, en plus, de ne pas poser de problème lors de sa mise en forme dans le module (pas de bulles d'air visibles et recouvrement efficace des composants électroniques en raison de sa faible viscosité), le matériau Si 9 éther PU ne génère pas de contraintes mécaniques sur les composants électroniques après polymérisation du mélange réactionnel et lors des cyclages électriques de la température de jonction T<sub>j</sub> entre 75 et 175°C.

Afin de réduire le coût des matériaux Si n R PU et éventuellement améliorer leur tenue en température, des charges inorganiques ont été ajoutées lors de la synthèse des matériaux Si 9 éther PU. Des matériaux contenant entre 1 à 20%<sub>m</sub> de noir de carbone, de carbonate de calcium ou de silice fonctionnalisée C<sub>18</sub> ont été synthétisés et caractérisés. Seuls, les matériaux chargés avec du noir de carbone ont des vitesses initiales de dégradation plus lentes que la matrice non chargée lors de leur exposition isotherme à 150°C. Cette charge est donc plus adaptée pour ralentir les réactions de dégradation.

Finalement, afin de supprimer l'utilisation de précurseurs isocyanate et de catalyseur à base d'étain, de nouveaux matériaux Silicone/Polyuréthane ont été synthétisés à partir de précurseurs PDMS télchéliques portant des fonctions cyclocarbonate et d'une triamine. Ces matériaux, appelés poly(hydroxyuréthane)s (PHU), sont toujours synthétisés sans solvant, en l'absence de catalyseur et avec un rapport [cyclocarbonate]/[amine] de 1. Le programme thermique, déterminé par spectroscopie infrarouge, correspond à 20 min à 50°C suivies de 20 min à 100°C. Le matériau Si 8 PHU montre des propriétés adaptées pour l'encapsulation de l'électronique de puissance (reprise en humidité de 0,9%<sub>m</sub>, dureté de 50, un module de conservation au plateau caoutchoutique de 5,6MPa et une Td<sub>5%</sub> de 289°C) bien qu'elles soient un peu en deçà de celles du matériau Si 9 éther PU. Elles sont, en effet, meilleures que celles de la résine polyuréthane PU<sub>ref</sub> commerciale obtenue à partir d'isocyanate. Toutefois, lors de son vieillissement isotherme à 150°C, le matériau Si 8 PHU flue puis réticule à nouveau après la formation vraisemblablement de fonctions urée. Ce phénomène a été analysé et des pistes de réponses sur les mécanismes mis en jeu ont été avancées. Toutefois, l'étude devrait être poursuivie afin de mettre en évidence la formation de ces fonctions urée.

Ces travaux de thèse ont permis de développer deux types de copolymères silicone/polyuréthane réticulés nécessitant (Si n R PU) ou non (Si n PHU) l'utilisation d'isocyanate. Chacun d'entre eux a fait l'objet d'un dépôt de brevet par Valeo. Actuellement, les matériaux Si n R PU présentent les caractéristiques les plus adaptées

## Conclusion générale

pour l'application visée. Notamment, le matériau Si 9 éther PU, répond à la quasi-totalité des points du cahier des charges. Sa synthèse est effectuée sans solvant et sans dégagement de produits secondaires, le mélange réactionnel avant polymérisation à une viscosité inférieure à 1 Pa.s (0,57 Pa.s), et le programme thermique est court à température modérée. Sa stabilité thermique est satisfaisante (perte de masse de 36%<sub>m</sub> après 1500h à 150°C et Td de 280°C) et sa dureté est inférieure à 50. Seule sa reprise en eau est très légèrement supérieure aux exigences du cahier des charges (0,6%<sub>m</sub> alors que le cahier des charges impose une reprise en eau inférieure à 0,5%<sub>m</sub>).

Les matériaux Si n PHU semblent montrer des caractéristiques inférieures, par rapport aux matériaux Si n R PU, du point de vue d'une application d'encapsulation. Toutefois leurs synthèses réalisées sans isocyanate et sans catalyseur restent un point très intéressant pour notre partenaire industriel Valeo. En effet, les isocyanates sont très controversés à cause de leur impact sur l'Homme et l'environnement et les catalyseurs sont peu appréciés dans le domaine de l'électronique. Il serait donc intéressant de continuer l'étude de ce type de matériaux notamment en effectuant des analyses de TGA-IR afin de mieux comprendre les mécanismes de dégradation thermique qu'ils peuvent subir. De plus, au vu des résultats obtenus sur les matériaux Si n propyle PU, il serait pertinent de synthétiser d'autres Si n PHU avec des PDMS bis(cyclocarbonate) avec un nombre de motifs diméthylsiloxane plus élevé. Cela permettrait sûrement d'améliorer leurs propriétés thermiques et mécaniques ainsi que leur caractère hydrophobe.

Afin d'approfondir encore la caractérisation des deux séries de matériaux développées, d'autres caractérisations pourraient être menées. Tout d'abord, des nouveaux tests électriques doivent être effectués pour confirmer les premiers résultats. Le matériau Si 8 PHU devra également être testé. Dans un second temps, il serait aussi pertinent d'évaluer la résistance aux chocs, par exemple, grâce à des essais Charpy, et la résistance aux vibrations des matériaux Si n R PU et Si n PHU afin d'observer l'influence des fonctions uréthane. Enfin, d'un point de vue plus fondamental, des analyses par microscopie électronique à balayage et en transmission des différents polymères développés permettraient de définir plus précisément la morphologie des phases silicone et polyuréthane. L'analyse microscopique des matériaux Si n R PU chargés permettrait également de vérifier la dispersion des charges au sein de la matrice polymère. Si une mauvaise dispersion était constatée, d'autres charges fonctionnalisées pourraient être utilisées. Il existe, par exemple, de la silice fonctionnalisée avec des fonctions isocyanate qui pourraient réagir avec les précurseurs silicone (PDMS n R OH) et les charges feraient alors office de réticulant et seraient alors greffées chimiquement au réseau Si n R PU. Pour les matériaux Si/PHU, synthétisés sans isocyanate, des charges avec des fonctions amine pourraient être utilisées.

Par ailleurs, les matériaux que nous avons développés pourraient être valorisés dans d'autres applications électroniques comme, par exemple, pour le développement de condensateurs à haute température. Cela



## Conclusion générale

nécessiterait de les mettre en œuvre sous forme de film mince. Nous avons, au cours de cette thèse, déjà vérifié que des films d'une épaisseur de 100  $\mu\text{m}$  peuvent être réalisés facilement à partir de Si n R PU.

# Partie expérimentale

## 1. Produits chimiques utilisés

### 1.1. Précurseurs polydiméthylsiloxane

Nom	Abréviation	Formule	n	Mn (g.mol <sup>-1</sup> )	Fournisseur
$\alpha,\omega$ -dihydrogéné poly (diméthylesiloxane)	PDMS 9 H		9	750 <sup>a</sup>	ABCR
$\alpha,\omega$ -dihydrogéné poly (diméthylesiloxane)	PDMS 18 H		18	1400 <sup>a</sup>	ABCR
	PDMS 21 H		21	1650 <sup>a</sup>	
$\alpha,\omega$ -dihydroxypropyl poly (diméthylesiloxane)	PDMS 8 propyle OH		8	745 <sup>b</sup>	Sigma Aldrich
$\alpha,\omega$ -dihydroxypropyl éthyléther poly (diméthylesiloxane)	PDMS 9 éther OH		9	950 <sup>c</sup>	ABCR
$\alpha,\omega$ -dihydroxypropyl éthyléther poly (diméthylesiloxane)	PDMS 72 éther OH		72	5600 <sup>c</sup>	Sigma Aldrich
Poly (diméthylesiloxane) bis (cyclocarbonate)	DMS 1 CC		1	470 <sup>d</sup>	Specific Polymer
	PDMS 8 CC		8	950 <sup>d</sup>	

Mn calculées par analyse <sup>1</sup>H RMN :

$${}^a H_{SiH} = 2 \text{ et } H_{SiCH_3} = 6 + 6n$$

$$\text{Donc } n = (H_{SiCH_3} - 6)/6$$

$$\text{et } Mn = 60 + n \times 74$$

$${}^b H_{OH} = 2 \text{ et } H_{SiCH_3} = 6 + 6n$$

$$\text{Donc } n = (H_{SiCH_3} - 6)/6$$

$$\text{et } Mn = 176 + n \times 74$$

$${}^c H_{OH} = 2 \text{ et } H_{SiCH_3} = 6 + 6n$$

$$\text{Donc } n = (H_{SiCH_3} - 6)/6$$

$$\text{et } Mn = 264 + n \times 74$$

<sup>d</sup>cf. Annexe -§1.

$$H_a = 2 \text{ et } H_g = 6 + 6n$$

$$\text{Donc } n = (H_g - 6)/6$$

$$\text{et } Mn = 376 + n \times 74$$

### 1.2. Précurseur alcool

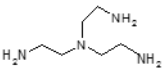
Nom	Formule	M (g.mol <sup>-1</sup> )	T <sub>eb</sub> (°C)	Pureté (%)	Fournisseur
Alcool allylique		58,08	97	≥99	Sigma Aldrich

### 1.3. Précurseur isocyanate

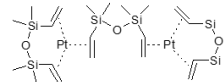
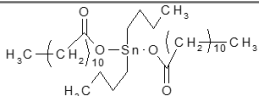
Nom	Abréviation	Formule	% <sub>m</sub> NCO	Fournisseur
Poly (diisocyanate d'héxaméthylène)	PHMDI		22,6-23,7	Sigma Aldrich

## Partie expérimentale

### 1.4. Précurseurs amine

Nom	Formule	M (g.mol <sup>-1</sup> )	T <sub>eb</sub> (°C)	Pureté (%)	Fournisseur
Tris (2-aminoéthyl) amine		146,23	114/15 mmHg	96	Sigma Aldrich
Octylamine	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_7\text{NH}_2$	129,24	175-177	99	Sigma Aldrich

### 1.5. Catalyseurs

Nom	Abréviation	Formule	M (g.mol <sup>-1</sup> )	Pureté (%)	Fournisseur
Catalyseur de Karstedt	-		474,68	-	Alfa Aesar
Dilaurate de dibutylétain	DBTDL		631,57	95	Alfa Aesar

### 1.6. Solvants

Nom	Formule	M (g.mol <sup>-1</sup> )	T <sub>eb</sub> (°C)	Pureté (%)	Fournisseur
Chloroforme	CHCl <sub>3</sub>	119,38	59,8°C	99,1%	VWR
Chloroforme deutéré	CDCl <sub>3</sub>	120,384	-	99,5%	Euriso-top

### 1.7. Charges inorganiques

Nom	Abréviation	Tailles des particules	Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	Pureté (%)	Fournisseur
Noir de carbone	NDC	-	0,20	99,9	Alfa Aesar
Carbonate de calcium	CaCO <sub>3</sub>	1-5µm	2,93	98	Sigma Aldrich
Silice fonctionnalisée C18	SiC18	45-70 µm	0,60	High Purity Grade	Supelco

## 2. Synthèse

### 2.1. Synthèse des précurseurs PDMS n propyle OH

Les PDMS 9/18/21 propyle OH sont synthétisés par réaction d'hydrosilylation entre un  $\alpha,\omega$ -dihydrogéné polydiméthylesiloxane et l'alcool allylique. Pour cela, le PDMS n H et l'alcool allylique sont introduits en ratio

## Partie expérimentale

molaire  $[C=C]/[Si-H] = 1,1$  ainsi que le catalyseur de Karstedt (50 ppm en mole par rapport aux fonctions silane et dilué préalablement à 2%<sub>m</sub> dans du PDMS non fonctionnalisé) dans un ballon surmonté d'un réfrigérant. L'ensemble est agité avec un agitateur magnétique et chauffé à 80°C pendant 24 h, puis placé sous vide dynamique ( $\sim 10^{-1}$  mbar) à 100°C durant 1h. Le milieu réactionnel est ensuite analysé par RMN  $^1H$  afin de confirmer l'obtention du PDMS n propyle OH. Le Tableau 38 récapitule les quantités des différents réactifs introduits en fonction du PDMS n propyle OH synthétisé. Le Tableau 39 récapitule les masses molaires obtenues.

**Tableau 38 : Quantités utilisées pour la synthèse des PDMS n propyle OH**

		PDMS n propyle OH		
		PDMS 9 propyle OH	PDMS 18 propyle OH	PDMS 21 propyle OH
<b>Réactifs</b>	<b>PDMS 9 H</b>	1,000g $2,67 \cdot 10^{-3}$ mol OH	-	-
	<b>PDMS 18 H</b>	-	1,000g $1,43 \cdot 10^{-3}$ mol OH	-
	<b>PDMS 21 H</b>	-	-	1,000g $1,21 \cdot 10^{-3}$ mol OH
	<b>Alcool Allylique</b>	0,171g $2,94 \cdot 10^{-3}$ mol	0,091g $1,57 \cdot 10^{-3}$ mol	0,077g $1,33 \cdot 10^{-4}$ mol
	<b>Catalyseur de Karstedt 2%<sub>m</sub> dans PDMS</b>	0,042g $1,34 \cdot 10^{-7}$ mol de Pt	0,023g $7,15 \cdot 10^{-8}$ mol de Pt	0,019g $6,05 \cdot 10^{-8}$ mol de Pt

**Tableau 39 : Masses molaires des PDMS n propyle OH synthétisés**

Nom	Abréviation	Formule	n	Mn (g.mol <sup>-1</sup> )
$\alpha,\omega$ -dihydroxypropyl poly(diméthylsiloxane)	PDMS 9 propyle OH	$HO-(CH_2)_3-\left(\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ Si-O \\   \\ CH_3 \end{array}\right)_9-Si-\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ (CH_2)_3-OH \\   \\ CH_3 \end{array}$	9	870
	PDMS 18 propyle OH	$HO-(CH_2)_3-\left(\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ Si-O \\   \\ CH_3 \end{array}\right)_{18}-Si-\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ (CH_2)_3-OH \\   \\ CH_3 \end{array}$	18	1520
	PDMS 21 propyle OH	$HO-(CH_2)_3-\left(\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ Si-O \\   \\ CH_3 \end{array}\right)_{21}-Si-\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ (CH_2)_3-OH \\   \\ CH_3 \end{array}$	21	1770

## 2.2. Synthèse des matériaux Si n R PU

Le PDMS n R OH et le PHMDI en rapport molaire  $[NCO]/[OH] = 1,1$ , le DBTDL introduit à 1%<sub>mol</sub> par rapport aux fonctions alcool (préalablement dilué à 10%<sub>m</sub> dans du chloroforme) sont placés dans un pilulier et agités avec un agitateur magnétique durant environ 5 min, sous vide dynamique ( $\sim 10^{-1}$  mbar). Le mélange est

## Partie expérimentale

ensuite coulé dans une coupelle en aluminium pour être placé 10 min à 60°C puis 5 min à 80°C. A la fin du programme thermique, un matériau blanc opaque est obtenu. Le Tableau 40 récapitule les quantités des différents réactifs introduits pour synthétiser chaque matériau Si n R PU.

Tableau 40 : Quantités utilisées pour la synthèse des matériaux Si n R PU

		Si n R PU				
		Si 9 propyle PU	Si 18 propyle PU	Si 21 propyle PU	Si 9 éther PU	Si 72 éther PU
Réactifs	PDMS 9 propyle OH	1,000g $2,20 \cdot 10^{-3}$ mol OH	-	-	-	-
	PDMS 18 propyle OH	-	1,000g $1,28 \cdot 10^{-3}$ mol OH	-	-	-
	PDMS 21 propyle OH	-	-	1,000g $1,10 \cdot 10^{-3}$ mol OH	-	-
	PDMS 9 éther OH	-	-	-	1,000g $2,11 \cdot 10^{-3}$ mol OH	-
	PDMS 72 éther OH	-	-	-	-	1,000g $3,57 \cdot 10^{-4}$ mol NCO
	PHMDI	0,439g $2,42 \cdot 10^{-3}$ mol NCO	0,256g $1,41 \cdot 10^{-3}$ mol NCO	0,220g $1,21 \cdot 10^{-3}$ mol NCO	0,420g $2,32 \cdot 10^{-3}$ mol NCO	0,713g $3,93 \cdot 10^{-4}$ mol OH
	<b>DBTDL</b> <i>10%<sub>m</sub> dans chloroforme</i>	0,146g $2,20 \cdot 10^{-5}$ mol DBTDL	0,086g $1,28 \cdot 10^{-5}$ mol DBTDL	0,073g $1,10 \cdot 10^{-5}$ mol DBTDL	0,140g $2,11 \cdot 10^{-5}$ mol DBTDL	0,024g $3,57 \cdot 10^{-6}$ mol OH

### 2.3. Synthèse des matériaux Si 9 éther PU chargés

Le PDMS 9 éther OH et le PHMDI sont introduits dans un pilulier dans un ratio molaire  $[NCO]/[OH] = 1,1$  et agités pendant 2-3 min avec un agitateur magnétique, sous vide dynamique ( $\sim 10^{-1}$  mbar). Ensuite, 1%<sub>mol</sub> de DBTDL (préalablement dilué à 10%<sub>m</sub> dans du chloroforme) par rapport aux fonctions alcool et la masse de charge souhaitée sont ajoutés au milieu réactionnel. Le mélange est agité une nouvelle fois durant 5 min, toujours sous vide dynamique ( $\sim 10^{-1}$  mbar). Il est ensuite coulé dans une coupelle en aluminium qui est placée dans un four et un programme thermique de 10 min à 60°C puis 5 min à 80°C est appliqué. Après le programme thermique, un matériau opaque, blanc ou noir selon la charge, est obtenu. Les quantités de PDMS 9 éther OH, PHMDI et DBTDL sont celles données dans Tableau 40 et les quantités de charge introduites pour chaque matériau sont répertoriées dans la Tableau 41.

**Tableau 41 : Quantités de charges ajoutées au mélange réactionnel pour 1 g de PDMS 9 éther OH (soit 1,56g de mélange réactionnel)**

Fraction massique (%)		1	5	10	20	30	1 (NDC) + 9 (CaCO <sub>3</sub> )
m <sub>charges</sub> (g)		0,016	0,082	0,173	0,390	0,669	0,017(NDC) + 0,156 (CaCO <sub>3</sub> )
Fraction volumique (%)	NDC	4,7	20,4	35,2	55,0	67,7	4,7
	CaCO <sub>3</sub>	0,3	1,7	3,6	7,6	12,5	3,6
	SiC18	1,7	8,3	16,0	30,0	42,3	-

## 2.4. Synthèse des matériaux Si n PHU

Les matériaux Si n PHU ont été synthétisés à partir de (P)DMS n CC et de tris (2-aminoéthyl)amine introduits dans un pilulier avec un rapport molaire [CC]/[NH<sub>2</sub>] = 1. Le mélange est agité durant 2-3 min à l'aide d'un agitateur magnétique, sous vide dynamique ( $\sim 10^{-1}$  mbar). Il est ensuite coulé dans des coupelles en aluminium et placé dans un four pendant 20 min à 50°C puis 20 min à 100°C. A la fin du programme thermique, un matériau translucide jaune est obtenu. Le Tableau 42 récapitule les quantités des différents réactifs utilisés pour chaque matériau Si n PHU synthétisé.

**Tableau 42 : Quantités utilisées pour la synthèse des matériaux Si n PHU**

		Si n PHU	
		Si 1 PHU	Si 8 PHU
Réactifs	DMS 1 CC	0,463g $1,97 \cdot 10^{-3}$ mol CC	-
	PDMS 8 CC	-	0,936g $1,97 \cdot 10^{-3}$ mol CC
	Tris (2-aminoéthyl) amine	0,100g $1,97 \cdot 10^{-3}$ mol NH <sub>2</sub>	0,100g $1,97 \cdot 10^{-3}$ mol NH <sub>2</sub>

## 3. Techniques de caractérisation

### 3.1. Techniques spectroscopiques

#### 3.1.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Le suivi par spectroscopie IRTF de la synthèse des matériaux Si n R PU et Si n PHU a été effectué en transmission, à l'aide d'un spectromètre Equinox 55 de Bruker. Pour cela, le mélange réactionnel est placé entre deux plaques de fluorine (CaF<sub>2</sub>) au sein d'une cellule infrarouge (Figure 112) qui est ensuite placée dans

## Partie expérimentale

une enceinte Graceby Specar dans laquelle la température est régulée à  $\pm 1$  °C. La montée en température au début de la chauffe est de l'ordre de 10 à 20 °C/min. Une analyse IRTF est effectuée toutes les 3 minutes avec une résolution de  $1\text{ cm}^{-1}$ . A noter que le temps entre la préparation du mélange et le début de l'acquisition des spectres doit être le plus court possible (~5 minutes).

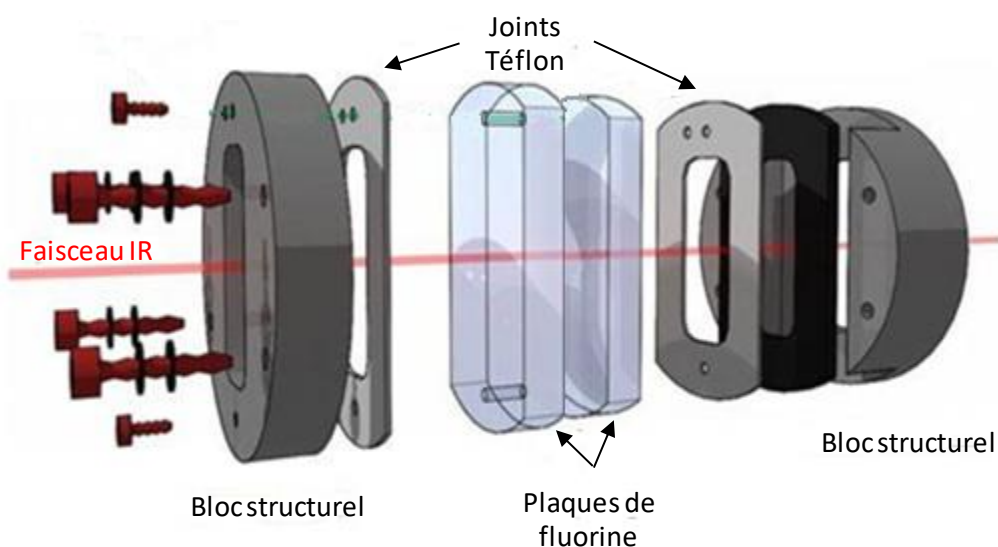


Figure 112 : Schéma éclaté de la cellule infrarouge<sup>1</sup>

Les analyses IRTF des matériaux et des précurseurs sont effectuées à température ambiante en mode réflexion totale atténuée (ATR) avec un spectromètre Bruker Tensor 27, avec une résolution de  $2\text{ cm}^{-1}$ .

Dans tous les cas, les spectres infrarouges ont été enregistrés entre  $600$  et  $4000\text{ cm}^{-1}$  sur une moyenne de 16 scans. Le logiciel de traitement des données est OPUS de Bruker.

### 3.1.2. Résonance magnétique nucléaire du proton (RMN $^1\text{H}$ )

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Avance DPX 250 de Bruker. La fréquence de travail est de 250 MHz. Le logiciel de traitement des données est NMR Notebook de NMRTEC. Le solvant utilisé est le chloroforme deutéré ( $\text{CDCl}_3$ ). Les déplacements chimiques sont étalonnés par rapport au déplacement chimique de la fraction non deutérée du solvant, soit  $\delta = 7,26$  ppm (singulet).

## 3.2. Extraction solide/liquide

La fraction soluble contenue dans les matériaux est quantifiée par extraction solide/liquide, à l'aide d'un extracteur de Soxhlet avec du chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ) comme solvant. La durée de l'extraction a été fixée à 72 h. Après extraction, le matériau est séché sous hotte à température et pression ambiante pendant une nuit

## Partie expérimentale

puis sous vide dynamique ( $\sim 10^{-1}$  mbar) à 50 °C pendant au moins 48 h. La fraction soluble est calculée à l'aide de la formule suivante :

$$\% \text{ Fraction soluble} = \frac{\text{masse}_{\text{avant extraction}} - \text{masse}_{\text{après extraction}}}{\text{masse}_{\text{avant extraction}}} \times 100$$

### 3.3. Caractérisations rhéologiques

Toutes les mesures rhéologiques ont été réalisées sur un rhéomètre Anton Paar MCR 301, équipé d'un module de contrôle de la température CTD 450 et d'une géométrie plan-plan (25mm de diamètre). Le logiciel de traitement des données est Start RheoPlus.

#### 3.3.1. Mesure de la viscosité

La viscosité du mélange réactionnel précurseur du matériau Si 9 propyle PU (sans catalyseur) a été mesurée à 10 Hz, à 1% de déformation (choisie par rapport au domaine de linéarité) et à température ambiante (23°C). La distance (d) entre les deux géométries est de 0,3 mm.

Les viscosités des mélanges réactionnels contenant du PHMDI, du PDMS 9 éther OH et différentes quantités de silice fonctionnalisée ont été mesurées, quant à elles, à 25°C, avec une fréquence de 1Hz et dans les conditions indiquées dans le Tableau 43 afin de se positionner dans le domaine de linéarité.

**Tableau 43 : Conditions de mesures des viscosités des mélanges réactionnels contenant différentes quantités de silice fonctionnalisée**

Fraction volumique de SiC18 (%)	d (mm)	Déformation (%)
0	1	10
16,0	1	10
30,0	1	10
42,3	1	1
48,0	1	1
53,3	1	0,01
63,1	1,324	0,01

#### 3.3.2. Mesure du temps de gel

Les temps de gel sont déterminés en suivant l'évolution des modules élastique  $G'$  et visqueux  $G''$ , à une fréquence de 1 Hz. La distance entre les géométries est fixée à 1mm et la température à 25°C. Les



déformations appliquées, choisies pour être dans le domaine de linéarité, sont répertoriées dans le Tableau 44.

Tableau 44 : Déformation appliquée pour la mesure du temps de gel

Mélange réactionnel étudié	Déformation (%)
Si 9 éther PU	10
Si 8 PHU	0,5

### 3.3.3. Mesure du module élastique

Le module élastique du matériau Si 8 PHU' a été mesuré entre 25 et 150°C, à une fréquence de 1Hz, une déformation de 0,05%, et une distance entre les deux géométries fixée à 0,58 mm.

## 3.4. Caractère hydrophobe

### 3.4.1. Angle de contact

L'angle de contact formé par l'eau à la surface des matériaux a été mesuré à l'aide d'un analyseur Krüss DSA 10 Mk2. Le logiciel de traitement des données est Drop Shape Analysis. Une goutte d'eau ultra pure de 10 µL est déposée délicatement sur la surface du matériau. Après environ 5 secondes, une capture d'écran est réalisée et la valeur de l'angle de contact est mesurée. L'expérience est renouvelée 5 à 10 fois. La valeur donnée de l'angle de contact formé par l'eau sur la surface du matériau correspond à la moyenne de ces valeurs et l'incertitude à l'écart-type.

### 3.4.2. Reprise en eau

Les matériaux sont d'abord immergés dans de l'eau ultra pure à température ambiante durant 1 mois, puis l'excédent d'eau à leur surface est essuyé avec du papier filtre. La reprise en eau des échantillons est mesurée par analyse thermogravimétrique (Figure 113) en les soumettant à une rampe de température de 20 à 700 °C à une vitesse de balayage de 20°C/min, à l'aide d'un analyseur thermogravimétrique TA Instruments Q50. Le logiciel de traitement des données est Universal Analysis, également de TA Instruments. Le gaz de balayage est de l'air synthétique (60 mL/min). La masse pesée est généralement comprise entre 15 et 25 mg.

### 3.4.3. Reprise en humidité

La reprise en humidité des matériaux conservés sous conditions atmosphériques, c'est-à-dire à la température du laboratoire comprise entre 18 et 25°C et à un taux d'humidité relative entre 40 et 75%, a été déterminée par TGA (Figure 113) en utilisant les mêmes conditions d'analyses que pour la reprise en eau.

### 3.5. Analyses thermiques et thermomécaniques

#### 3.5.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La détermination de la durée et de la température de réaction pour la synthèse des matériaux Si n R PU a été réalisée par DSC à l'aide d'un analyseur TA Instruments DSC Q100. Le logiciel de traitement des données est Universal Analysis, également de TA Instruments. Environ 5 mg d'échantillon sont placés dans une capsule en aluminium hermétique.

Pour la détermination de la température de réaction, l'échantillon est refroidi sans contrôle de la vitesse à 20 °C, température à laquelle une isotherme de 2 min est réalisée, puis il subit une chauffe, à 10°C/min jusqu'à 200°C. Un second balayage est appliqué une nouvelle fois à l'échantillon afin de s'assurer de la réticulation complète du matériau. La température de réaction est déterminée grâce au signal exothermique, visible lors du premier passage.

Pour la détermination de la durée de la réaction, un nouvel échantillon est chauffé jusqu'à la température de la réaction, sans contrôle de la vitesse de chauffe. Une fois la température atteinte, une isotherme est réalisée. Le temps de réaction est déterminé à la fin du signal exothermique.

#### 3.5.2. Stabilité thermique

##### 3.5.2.1. Analyse thermogravimétrique (TGA)

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées à l'aide d'un analyseur thermogravimétrique TA Instruments Q50. Le logiciel de traitement des données est Universal Analysis, également de TA Instruments. Les échantillons dont la masse est comprise entre 15 et 25 mg, sont soumis à une rampe de température de 20 °C/min de 25 à 700 °C. Le gaz de balayage est de l'air synthétique (60 mL/min). La température de dégradation (Td) est mesurée pour une perte de masse de 5%, comme présenté sur le thermogramme de la Figure 113.

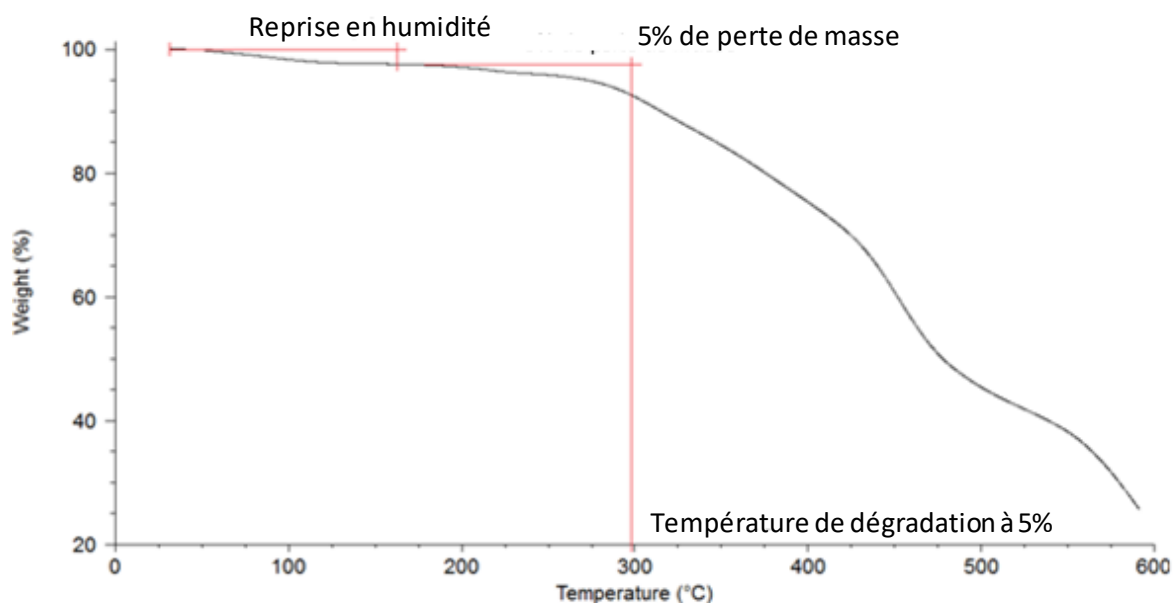


Figure 113 : Exemple de thermogramme obtenu par TGA

### 3.5.2.2. Vieillissement isotherme

Les vieillissements isothermes à 150 °C sous air ambiant ont été réalisés en plaçant les matériaux dans une étuve à convection forcée Memmert UF 55 Plus. Pour cela, entre 800 et 1000 mg d'échantillon, d'une épaisseur variant de 1 à 2 mm, sont placés dans une coupelle en aluminium. La dégradation thermique des matériaux est suivie par pesée à intervalle de temps régulier jusqu'à 1500h. Les vitesses initiales de dégradation ont été déterminées à partir de la pente à l'origine de la courbe perte de masse – temps.

### 3.5.2.3. Analyse thermogravimétrique couplée à la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (TGA-IRTF)

L'analyse des produits de dégradation volatiles des matériaux a été réalisée par TGA-IRTF à l'aide d'un analyseur thermogravimétrique Netzsch TG 209 F1 Libra couplé à un spectromètre Bruker Tensor 27. Les logiciels de traitement des données sont, respectivement, Proteus Analysis de Netzsch et OPUS de Bruker. Lors de l'analyse, les échantillons dont la masse est comprise entre 15 et 25 mg, sont soumis à une rampe de température de 20 °C/min de 30 à 700 °C au cours de laquelle une analyse IRTF des composés volatils est effectuée à intervalle de temps régulier (environ toutes les 30 secondes). Les spectres infrarouges ont été effectués en transmission entre 600 et 4 000  $\text{cm}^{-1}$ . Ils correspondent à une moyenne de 16 scans, avec une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.5.3. Analyse thermomécanique dynamique (DMTA)

Les mesures du module de conservation ( $E'$ ) et du facteur d'amortissement ( $\tan \delta$ ) sont réalisées à l'aide d'un analyseur thermomécanique dynamique TA Instruments Q800 équipé d'un logiciel de traitement des données Universal Analysis (TA Instruments). Chaque mesure est effectuée en mode « multi-frequency strain » avec les paramètres sont les suivants :

- Taille échantillon :
  - Longueur : 6-11 mm
  - Largeur : 4-9 mm
  - Epaisseur : 0,8-1,9 mm
- Fréquence de la déformation : 1 Hz
- Amplitude de la déformation : 0,05 %
- Force de précontrainte : 0,01 N
- Force statique : 120 %
- Programme thermique : -130°C à 150°C en 3 °C/min
- Atmosphère : air

Afin de pouvoir comparer les modules de conservation des différents matériaux, les courbes  $E'$ -température sont normalisées à une valeur de 3 GPa au plateau vitreux.

### Référence bibliographique

---

<sup>1</sup> Fouet T., Matériaux polymères pour l'encapsulation de l'électronique de puissance. Thèse de l'Université de Cergy Pontoise, 287p (2015).

# Annexe

## 1. Caractérisation par analyse RMN $^1\text{H}$ du DMS 1 CC

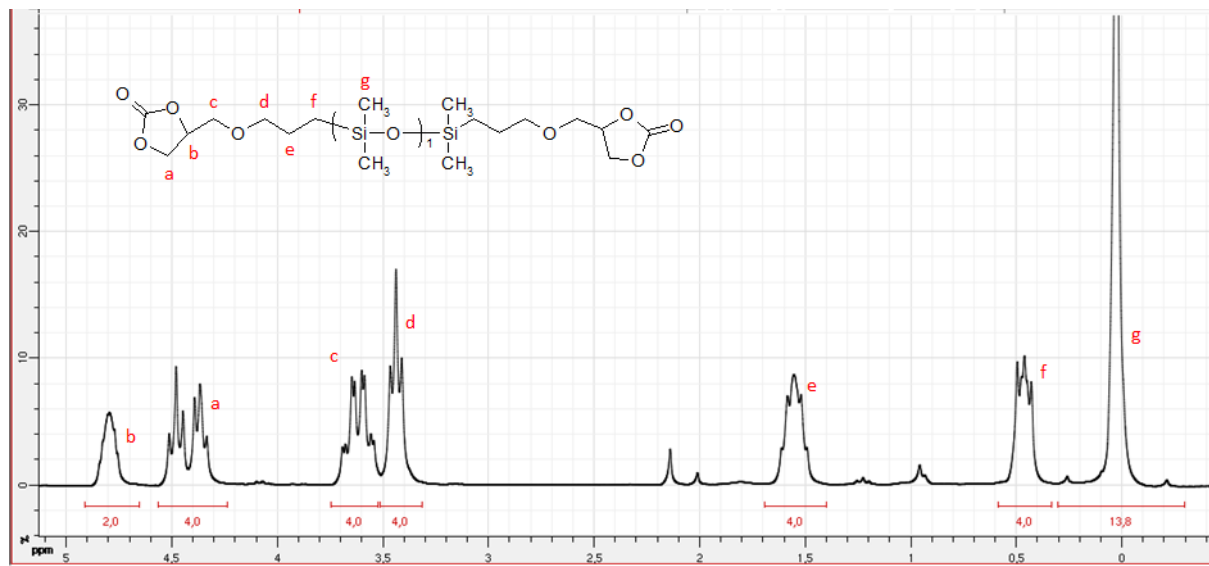


Figure 114 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du DMS-1 CC ( $\text{CDCl}_3$  – 250 MHz)

## 2. Caractérisation par analyse RMN $^1\text{H}$ de l'octylamine

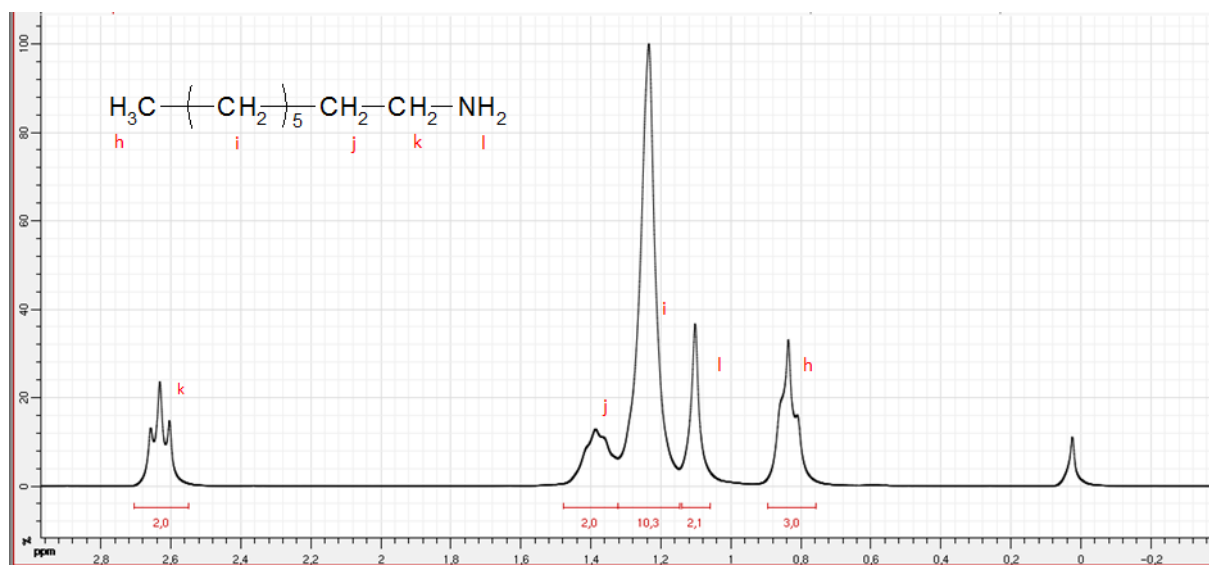


Figure 115 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  de l'octylamine ( $\text{CDCl}_3$  – 250 MHz)











**Titre :** Synthèse et caractérisation de copolymères Silicone/Polyuréthane réticulés pour l'encapsulation de modules de puissance

**Mots clés :** encapsulation, polyuréthane, silicone, électronique, copolymères

**Résumé :** L'électronique embarquée, notamment les modules de puissance, permet la gestion de l'énergie électrique et donc le développement de véhicules « décarbonés ». Toutefois, en vue d'être positionnés près du moteur thermique, ces composants électroniques devront résister à des environnements très divers et parfois à de sévères contraintes (humidité, agression chimique (huiles), vibrations...). Or, les matériaux d'encapsulation qui les protègent ne sont pas, aujourd'hui, assez performants pour répondre à ces nouvelles contraintes. Ainsi, le but de ces travaux de thèse est donc de développer de nouveaux polymères d'encapsulation. Pour cela, deux types de copolymères Silicone/Polyuréthane (Si/PU) réticulés ont été synthétisés, sans solvant, et avec des temps de polymérisation courts.

Une première série de matériaux Si/PU contenant entre 55 et 76%<sub>m</sub> de motif silicone, a été synthétisée par polyaddition alcool-isocyanate à partir de précurseurs silicone, synthétisés ou commerciaux, et d'un pluriisocyanate, en présence d'un catalyseur.

Une seconde série de copolymères Silicone/Poly(hydroxyuréthane) (Si/PHU) contenant 26 et 61%<sub>m</sub> de motif silicone a été obtenue sans isocyanate et sans catalyseur, à partir de poly(diméthylsiloxane) biscyclocarbonate et d'une triamine.

Les propriétés mécaniques, thermiques et le caractère hydrophobe de tous ces matériaux ont été évalués. Dans le but d'améliorer les propriétés thermiques et de diminuer le coût de la résine d'encapsulation, des charges inorganiques ont été incorporées à certains polymères Si/PU.

Les matériaux les plus intéressants ont été testés comme encapsulant dans des modules de puissance et les premières mesures électriques au cours de cyclages thermiques sont très prometteuses.

**Title :** Synthesis and characterisation of crosslinked Silicone/Polyurethane copolymers for the encapsulation of power modules

**Keywords :** encapsulation, polyurethane, silicone, electronics, copolymers

**Abstract :** Embedded electronics, particularly power modules, allows management of electric energy and therefore development of "carbon-free" vehicle. However, these electronic components, will shortly be located near heat engine automotive, and they must withstand various environments and sometimes, hard stresses (humidity, chemical aggression (oil), vibrations...). But actual encapsulation materials are not today efficient enough to match with these future imposed stresses. Thus, the aim of this work is to develop new encapsulation polymers. For this, two types of crosslinked Silicone/Polyurethane (Si/PU) copolymers were "solvent-free" synthesized and with short polymerization times.

A first series of materials Si/PU containing between 55 and 76%<sub>wt</sub> silicone units were synthesized by alcohol-isocyanate polyaddition from silicone precursor, synthesized or commercial, and a pluri-isocyanate, in the presence of catalyst.

A second series of copolymers Silicone/Poly(hydroxyurethane) (Si/PHU) containing 26 and 61%<sub>wt</sub> silicone units, was obtained without isocyanate or catalyst from poly(dimethylsiloxane) biscyclocarbonate and a triamine.

Mechanical and thermal properties as well as hydrophobic character of all materials were evaluated. In order to improve thermal properties and decrease the cost of encapsulation resin, inorganic fillers were blended in some of Si/PU polymers.

The most interesting materials were tested as encapsulant in power modules, and the first electrical measurements during thermal cyclings were very promising.

