



HAL
open science

Nouveau procédé d'élaboration de mousses polyuréthane sans isocyanate biosourcées.

Vincent Valette

► **To cite this version:**

Vincent Valette. Nouveau procédé d'élaboration de mousses polyuréthane sans isocyanate biosourcées.. Polymères. Normandie Université, 2022. Français. NNT: 2022NORMR111 . tel-04533149

HAL Id: tel-04533149

<https://theses.hal.science/tel-04533149>

Submitted on 4 Apr 2024

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.



Normandie Université



THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité **CHIMIE**

Préparée au sein de l'**Université de Rouen Normandie**

Nouveau procédé d'élaboration de mousses polyuréthane sans isocyanate biosourcées.

Présentée et soutenue par
VINCENT VALETTE

Thèse soutenue le 08/12/2022
devant le jury composé de :

M. SYLVAIN CAILLOL	Directeur de Recherche - Ecole nationale supérieure de chimie de Montpellier	Rapporteur du jury
MME CÉLINE CROUTX-BARGHORN	Professeur des Universités - Université de Haute-Alsace	Rapporteur du jury
M. ETIENNE FLEURY	Professeur des Universités - Institut National des Sciences Appliquées de Lyon	Président du jury
MME LAURENCE LECAMP	Professeur des Universités - Université de Rouen Normandie	Directeur de thèse
M. NASREDDINE KEBIR	Maître de Conférences - INSA de Rouen Normandie	Co-directeur de thèse

Thèse dirigée par **LAURENCE LECAMP** (POLYMERES, BIOPOLYMERES, MEMBRANES) et **NASREDDINE KEBIR** (POLYMERES, BIOPOLYMERES, MEMBRANES)

Abréviations

1,4-BBCI	1,4-butyl(bis-carbonylimidazolide)
3D	3 Dimensions
ABS	Acrylonitrile Butadiène Styrène
AcF	Acide Formique
AHEW	Nombre d'équivalent en masse des hydrogènes actifs par amine
AsF ₆ ⁻	Hexafluoroarsenate
AT	Amorceur thermique
ATG	Analyse thermogravimétrique
BAPO	Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide
BF ₃ OEt ₂	Diéthyléthérate de trifluorure de bore
BF ₄ ⁻	Tétrafluoroborate
BMC	Bisméthylcarbamate
BMC-e	Bisméthyl carbamate époxydé
BMC-Pri	Bisméthyl carbamate de Priamine
CDCl ₃	Chloroforme deutéré
CDI	1,1'-Carbonyl de diimidazole
CE ou UVR6110	3,4-époxy cyclohexylméthyl 3',4'-époxy cyclohexanecarboxylate
CHDGE	Diglycidyl éther de cyclohexanediméthanol
CMR	Cancérogène, mutagène et reprotoxique
DABCO	1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane

Abréviations

DBN	1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ène
DBU	1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène
DCM ou CH ₂ Cl ₂	Dichlorométhane
DEA	Diéthanolamine
DEG	Diéthylène glycol
DGEBA	Diglycidyl éther de Bisphénol A
DMA	Analyse mécanique dynamique
DMAP	4-Diméthylaminopyridine
DMC	Carbonate de diméthyle
DMF	Fumarate de diméthyle
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
<i>E</i>	Module d'Young
EEW	Nombre d'équivalent en masse des fonctions époxy
EtOAc	Acétate d'éthyle
EtOH	Ethanol
EX512	Polyglycidyl éther de polyglycérol
EXT	Extractibles
FP	Polymérisation frontale
G'	Module de conservation

Abréviations

G''	Module de perte
GC-MS	Chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse
GP	Point de gel
HDDGE	Diglycidyl éther d'hexanediol
HL	Perte par hystérésis
HMDA	Hexaméthylène diamine
I ₀	Intensité incidente
I-Al	Aluminate de tétrakis(perfluro-t-butyloxy)diaryliodonium
ILD	Déviation de la charge d'indentation
IRTF	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
I-Sb	Hexafluoroantimonate de p(octyloxyphényl)phényliodonium
ISO	Organisation internationale de normalisation
ITX	Bis-4-(méthoxybenzoyl)diéthylgermanium, de 2-isopropylthioxanthone
λ	Conductivité thermique ou Longueur d'onde
mCPBA	Acide métachloroperbenzoïque
MDI	4,4'-diisocyanate de diphénylméthylène
MEB	Microscope électronique à balayage
MeI	Iodométhane
M _n	Masse moléculaire moyenne en nombre
M _w	Masse moléculaire moyenne en masse

Abréviations

Na ₂ CO ₃	Carbonate de sodium
Na ₂ SO ₄	Sulfate de sodium
NaH	Hydruure de sodium
NAHcT	Acide γ -thiolactone 2-acétamido-4-mercaptobutyrique
NCO	Isocyanate
NIPTU	Thiopolyuréthane sans isocyanate
NIPU	Polyuréthane sans isocyanate
NIPU-a	Polyuréthane sans isocyanate amino-téléchélique
NIPU-e	Polyuréthane sans isocyanate époxy-téléchélique
NPDGE	Diglycidyl éther de néopentandiol
N _{SiH}	Nombre de fonction Si-H présent par chaîne polymère d'agent gonflant
PGA	Photogénérateur d'acide
PBS	Polymères, Biopolymères et Surfaces
P _c	Conversion critique
PDI ou PD ou Đ	Polydispersité
PDMS-a	Bis(3-aminopropyl) poly(diméthylsiloxane)
PEG	Polyéthylène glycol
PF ₆ ⁻	Hexafluorophosphate
PFI	Polymérisation frontale isotherme
PFP	Polymérisation frontale photoamorcée

Abréviations

PFT	Polymérisation frontale thermique
PHMS	Poly(méthylhydrosiloxane)
PHMScoPDMS	Poly(méthylhydrosiloxane)-co-(diméthylsiloxane)
phr	Quantité d'amine nécessaire pour réagir avec 100 g d'époxy
PHU	Poly(hydroxyuréthane)
PMMA	Poly(méthacrylate de méthyle)
PS	Polystyrène
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PU	Polyuréthane
PVC	Polychlorure de vinyle
Q	Gonflement
R	Constante des gaz parfaits
R _{95%}	Temps de récupération
REACH	Enregistrement, évaluation, autorisation et restriction des substances chimiques
RICFP	Polymérisation frontale cationique induite par voie radicalaire
RMN	Résonance magnétique nucléaire
SbF ₆ ⁻	Hexafluoroantimonate
SEC	Chromatographie d'exclusion stérique
TA	Température ambiante
TBAB	Bromure de tétrabutylammonium

Abréviations

TBAI	Iodure de tétra-n-butylammonium
TBD	1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]déc-5-ène
Td _{5%}	Température de perte de masse à 5 %
Td _{10%}	Température de perte de masse à 10 %
TDI	Toluène diisocyanate
TEA	Triéthylamine
T _{éb}	Température d'ébullition
TEDA	Triéthylènediamine
TfOMe	Triflate de méthyle
T _g	Température de transition vitreuse
T _{max}	Température maximale atteinte au front de propagation
TMPGE	Diglycidyl éther de triméthylpropane
TPED	1,1,2,2-tétraphényl-1,2-éthanediol
TPO	Oxyde de phenylbis(2,4,6-triméthylbenzoyl)phosphine
T _{start}	Temps d'amorçage
UV	Ultraviolet
V _f	Vitesse de propagation du front de polymérisation
V _t	Volume théorique de gaz
wt	Massique
$\bar{\phi}$	Taille moyenne des cellules

Abréviations

ΔH_p° Enthalpie théorique de polymérisation

\bar{f} Fonctionnalité moyenne

ρ_a Masse volumique apparente

Introduction générale 1

Chapitre I. État de l'art..... 4

I.1) Introduction 5

I.2) Les mousses polyuréthanes traditionnelles 6

I.2.a) Principe de formation d'une mousse PU 6

I.2.b) Caractérisation des mousses PU 8

I.2.c) Recyclage des mousses PU 10

I.2.c.i) Par voie physique..... 11

I.2.c.ii) Par voie chimique 12

I.2.d) Conclusion 13

I.3) Les mousses polyuréthanes sans isocyanate..... 14

I.3.a) Procédés de synthèse de polyuréthanes sans isocyanate (NIPU) 14

I.3.b) Procédés d'obtention des mousses NIPU 20

I.3.b.i) Utilisation d'un agent gonflant chimique 21

I.3.b.ii) Utilisation d'un agent gonflant physique 25

I.3.c) Caractéristiques physicochimiques des mousses NIPU..... 27

I.4) Conclusion 31

I.5) Bibliographie..... 32

Chapitre II. Élaboration de mousses par polymérisation frontale cationique induite par voie radicalaire (RICFP)..... 39

II.1) Introduction 40

II.2) État de l'art 40

II.2.a) La polymérisation frontale 40

II.2.b) La photopolymérisation cationique..... 44

II.2.c) La polymérisation frontale cationique induite par voie radicalaire	45
II.2.d) Conclusion	49
II.3) Étude du procédé RICFP	50
II.3.a) Choix des réactifs et des conditions expérimentales.....	50
II.3.b) Étude du procédé RICFP	53
II.3.b.i) Étude de la partie photochimique.....	53
II.3.b.ii) Étude de la partie thermique	57
II.3.c) Mise en œuvre du procédé RICFP	61
II.4) Étude et optimisation du procédé de moussage sur résines époxy commerciales	68
II.5) Production d'une mousse NIPU par RICFP	72
II.5.a) Synthèse d'un oligomère NIPU époxy téléchélique	72
II.5.b) Mise en œuvre du procédé RICFP sur le NIPU-e.....	80
II.6) Conclusion.....	87
II.7) Bibliographie	88
Chapitre III. Élaboration de mousses NIPU par réaction époxy-amine et moussage chimique.....	92
III.1) Introduction	93
III.2) Synthèse et caractérisation d'oligomères NIPU à extrémités amine (NIPU-a) ..	93
III.3) Préparation de mousses NIPU et optimisation du procédé	102
III.3.a) Étude de la réticulation des oligomères NIPU-a par réaction époxy-amine en l'absence d'agent gonflant	104
III.3.a.i) Préparation des formulations	104
III.3.a.ii) Détermination du point de gel et du temps optimal de réaction	105
III.3.b) Étude de la réactivité de l'agent gonflant lors de la réticulation de la matrice NIPU.....	108
III.3.b.i) Caractérisation des agents gonflants.....	109

III.3.b.ii) Détermination de la quantité optimale d'agent gonflant	110
III.3.b.iii) Étude de la cinétique de libération des gaz.....	112
III.3.b.iv) Validation des conditions expérimentales d'obtention d'une mousse NIPU	114
III.4) Caractérisations des mousses NIPU	115
III.4.a) Propriétés mesurées et méthodes de caractérisation	116
III.4.a.i) Pourcentages d'extractibles et de gonflement.....	116
III.4.a.ii) Masse volumique apparente et taille moyenne des cellules.....	117
III.4.a.iii) Températures de transition vitreuse et de dégradation thermique	117
III.4.a.iv) Performances mécaniques.....	117
III.4.b) Influence du ratio urée/uréthane des NIPU-a.....	118
III.4.c) Influence du diol utilisé présent dans les NIPU-a.....	122
III.4.f) Influence de la concentration en agent gonflant (PHMS)	124
III.4.g) Influence des conditions opératoires de moussage	125
III.4.e) Influence de la réactivité de l'agent gonflant.....	127
III.4.h) Comparaison avec une mousse PU commerciale	128
III.5) Conclusion.....	129
III.6) Bibliographie.....	132
Chapitre IV. Élaboration de mousses NIPU par réaction époxy-amine et moussage physique	133
IV.1) Introduction	134
Son volume de gaz libéré théorique (V_t) plus élevé (1,34 g/L contre 0,39 g/L pour le PHMS) qui permet d'envisager une quantité d'agent gonflant nécessaire à l'expansion de la mousse plus faible.	134
IV.2) Préparation de mousses NIPU en présence d'eau	134
IV.2.a) Optimisation de la quantité d'eau et du temps de réaction	134

IV.2.b) Détermination des conditions opératoires d'obtention des mousses	136
IV.3) Caractérisations des mousses NIPU.....	139
IV.3.a) Propriétés morphologiques et thermiques des mousses.....	139
IV.3.a.i) Influence de la température de réticulation/moussage.....	139
IV.3.a.ii) Influence de la quantité de PDMS-a.....	141
IV.3.a.iii) Modification de l'agent gonflant	142
IV.3.b) Propriétés mécaniques des mousses NIPU	145
IV.4) Conclusion	147
IV.5) Bibliographie.....	148
Conclusion générale et perspectives	149
Annexe I. Matériels et méthodes.....	153
AI.1) Réactifs et solvants	154
AI.2) Analyses chimiques.....	157
AI.2.a) Chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (GC-MS)	157
AI.2.b) Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	157
AI.2.c) Karl Fischer coulométrique.....	157
AI.2.d) Résonance magnétique nucléaire (RMN)	157
AI.2.e) Chromatographie d'exclusion stérique (SEC).....	158
AI.2.f) Titrage de la teneur en amine dans les oligomères.....	158
AI.2.g) Spectroscopie UV-Visible	158
AI.3) Analyses thermiques.....	159
AI.3.a) Analyse thermogravimétrique (ATG).....	159
AI.3.b) Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	159
AI.3.c) Étude rhéologique	159
AI.4) Analyses des matériaux	160

AI.4.a) Masse volumique apparente.....	160
AI.4.b) Analyse mécanique dynamique (DMA)	160
AI.4.c) Gonflement (Q).....	160
AI.4.d) Pourcentage d'extractibles.....	161
AI.4.e) Microscopie électronique à balayage (MEB)	161
AI.5) Protocoles expérimentaux.....	161
AI.5.a) Synthèse des NIPU-e	161
AI.5.a.i) Synthèse du BMC-Pri (A).....	161
AI.5.a.ii) Synthèse du BMC-PrPr et du BMC C10Pr (B et B')	162
AI.5.a.iii) Synthèse du BMC-PrPr alkylé (C)	164
AI.5.a.iv) Synthèse du BMC-PrPr époxydé (D).....	164
AI.5.a.v) Synthèse du BMC-Pr alkylé (E)	165
AI.5.a.vi) Synthèse du BMC-Pr époxydé (F).....	166
AI.5.b) Synthèse des NIPU-a et NIPUrée	166
AI.5.b.i) Synthèse du PrPr140 et du C10Pr140 (J et J').....	166
AI.5.b.ii) Synthèse du PrPr160 et du C10Pr160 (K et K')	167
AI.5.b.iii) Synthèse du NIPUrée (I)	168
AI.5.c) Préparation des formulations utilisées en RICFP	168
AI.5.d) Préparation des formulations de mousses NIPU	169
AI.5.d.i) "Pour le gonflement chimique	169
AI.5.d.ii) Pour le gonflement physique	169
 Annexe II. Études et caractérisations du chapitre II.....	 170
AII.1) Étude thermique du procédé RICFP	171
AII.2) Étude sur l'origine du dégazage par RICFP	174
AII.3) Caractérisations lors de la synthèse d'un NIPU-e	175

AII.4) Étude sur l'origine de l'inhibition de la RICFP en présence de composé biscarbamate.....	178
Annexe III. Caractérisations du chapitre III.....	184
AIII.1) Chromatogrammes obtenus par SEC des oligomères NIPU-a	185
AIII.2) Études rhéologiques des oligomères NIPU-a	188
AIII.2.a) Détermination du domaine de linéarité	188
AIII.2.b) Mesures de viscosité	191
AIII.3) Étude de la réticulation des oligomères NIPU-a par réaction époxy-amine en l'absence d'agent gonflant	193
AIII.3.a) Détermination du temps optimal de réticulation	193
AIII.3.b) Détermination de la quantité optimale d'agent gonflant.....	194
AIII.3.c) Étude de la cinétique de libération de gaz	197
AIII.3.c.i) Suivi cinétique de la réactivité des agents gonflants chimiques par la méthode de déplacement d'eau	197
AIII.3.c.ii) Suivi cinétique de la réactivité des agents gonflants chimiques par IRTF	197
AIII.4) Caractérisation des mousses NIPU	199
AIII.4.a) Caractérisation sur l'ensemble des mousses obtenues	199
AIII.4.b) Caractérisation des extractibles des mousses obtenues.....	201
AIII.4.b.i) Par RMN ¹ H.....	201
AIII.4.b.ii) Par SEC.....	202
AIII.4.c) Caractérisations mécaniques en fonctions des paramètres variés lors de la formulation des mousses NIPU	205
AIII.5) Caractérisations thermiques des mousses obtenues.....	208
AIII.5.a) Par DSC.....	208
AIII.5.b) Par ATG	209

Annexe IV. Caractérisations du chapitre IV	210
AIV.1) Préparation de mousses NIPU en présence d'eau	211
AIV.2) Caractérisations des mousses NIPU obtenues avec un agent gonflant physique	213

Introduction générale

Les polyuréthanes (PU) font partie des polymères les plus polyvalents. Ils peuvent être déclinés en plusieurs types de matériaux tels que les mousses (souples ou rigides), les élastomères ainsi que les adhésifs. Cette famille de polymères se retrouve dans les matériaux d'isolation (acoustique et thermique), dans l'ameublement, les peintures, l'équipement sportif, ainsi que dans de nombreux autres domaines d'applications.^[1] En 2016, 67% du marché des polyuréthanes étaient consacrés aux mousses.^[2] En 2021, la production de polyuréthane a été estimée à 24,7 millions de tonnes.^[3]

Depuis sa première synthèse en 1937 par le chimiste Otto Bayer, la principale voie d'accès à ce polymère est l'addition d'un polyol sur un polyisocyanate (Figure 1). La variation des structures des polyols et des polyisocyanates a permis par la suite d'obtenir des polyuréthanes aux propriétés physiques et mécaniques différentes, contribuant à la versatilité du matériau.

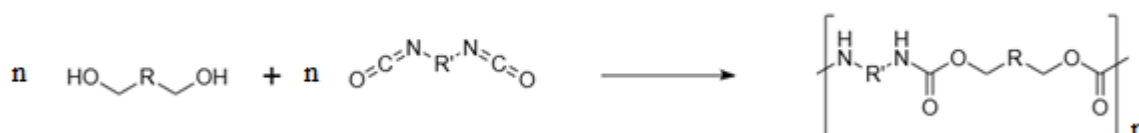


Figure 1. Voie de synthèse des PUs.

La production de mousses polyuréthane est réalisée par ajout d'eau dans la formulation. La molécule H₂O réagit de façon exothermique avec le groupement isocyanate, générant à son contact du CO_{2(g)} et un groupement amine. Le gaz formé expande la résine, formant une mousse liquide. Les polyols et les amines présents dans le milieu réagissent ensuite sur les groupements isocyanates, formant des fonctions uréthane et urée. Ces réactions permettent la polymérisation du système, figeant ainsi la structure de la mousse à température ambiante. En dépit de son faible coût énergétique, le procédé d'élaboration de mousses PU ne s'inscrit pas dans une chimie durable. En effet, le caractère nocif et dangereux des isocyanates lors de leur synthèse et de leur utilisation pose un problème pour la santé et l'environnement. De plus, les composés isocyanates sont synthétisés à partir de phosgène, molécule mortelle par inhalation. La réglementation européenne REACH (Registration, Evaluation, Autorisation and Restriction of Chemicals) visant à restreindre l'utilisation des isocyanates dans l'industrie,^[4] la nécessité de remplacer les isocyanates dans la production de matériaux polyuréthanes est devenue un enjeu majeur et fait l'objet de nombreux projets de recherche.

Cette thèse financée par la Région Normandie participe à cette dynamique et a pour objectif de produire de nouveaux synthons permettant l'élaboration de mousses polyuréthane sans isocyanate (NIPU) par des techniques de polymérisation et de moussage innovantes et durables. Deux voies alternatives sont envisagées. La première est l'élaboration de synthons NIPU à extrémités époxy afin d'obtenir une mousse par un procédé de photopolymérisation récemment décrit dans la littérature, la polymérisation frontale cationique induite par voie radicalaire ou « Radical Induced Cationic Frontal Polymerization » (RICFP). La seconde consiste en la synthèse d'oligomères NIPU à extrémités amine dans l'optique d'utiliser un procédé mettant en jeu une réticulation par réaction époxy-amine, connue pour sa faisabilité à température ambiante.

Ce mémoire de thèse est divisé en 4 parties. Le premier chapitre portera tout d'abord sur une étude bibliographique des principales méthodes d'obtention de mousses. Ensuite, il se concentrera sur les recherches actuelles concernant l'élaboration de matériaux NIPU, et plus particulièrement de mousses NIPU.

Le second chapitre aura pour objectif d'étudier l'utilisation du procédé RICFP pour élaborer des mousses. Après un état de l'art des recherches réalisées à ce jour sur les procédés de polymérisation frontale mettant en jeu notamment un amorçage photochimique, le chapitre s'intéressera plus précisément aux paramètres régissant les réactions se produisant au cours de la RICFP et à la mise au point des conditions opératoires permettant l'obtention d'une mousse époxy à partir d'une résine commerciale. La suite du chapitre sera consacrée à la synthèse d'un synthon de type oligomère NIPU biosourcé à extrémités époxy (NIPU-e) qui sera engagé dans une réaction de polymérisation de type RICFP, dans l'optique d'obtenir une mousse NIPU.

Le troisième chapitre présentera, dans une première partie, la synthèse de différents oligomères NIPU biosourcés à extrémités amine (NIPU-a). Le procédé d'obtention des mousses NIPU par réaction époxy-amine en présence d'agents gonflants chimiques et son optimisation seront exposés dans une deuxième partie. La dernière partie de ce chapitre sera consacrée à la caractérisation des propriétés physicochimiques (morphologiques, thermiques et mécaniques) des mousses NIPU obtenues.

Enfin, le quatrième chapitre sera consacré à la production de mousses NIPU par le procédé précédemment établi, via cette fois, l'utilisation d'agents gonflants physiques respectueux de

l'environnement. Les conditions d'élaboration des mousses et leurs caractérisations morphologiques et mécaniques seront également présentées.

- (1) Somarathna, H. M. C. C.; Raman, S. N.; Mohotti, D.; Mutalib, A. A.; Badri, K. H. The Use of Polyurethane for Structural and Infrastructural Engineering Applications: A State-of-the-Art Review. *Constr. Build. Mater.* **2018**, *190*, 995–1014.
- (2) Gama, N.; Ferreira, A.; Barros-Timmons, A. Polyurethane Foams: Past, Present, and Future. *Materials (Basel)*. **2018**, *11* (10), 1841–1876.
- (3) • Polyurethane global market volume 2015-2026 | Statista <https://www.statista.com/statistics/720341/global-polyurethane-market-size-forecast/> (accessed 2022 -03 -01).
- (4) Registry of restriction intentions until outcome - ECHA <https://echa.europa.eu/registry-of-restriction-intentions/-/dislist/details/0b0236e180876053> (accessed 2021 -10 -04).

Chapitre I. État de l'art

I.1) Introduction

Les mousses polymères sont des matériaux poreux contenant des alvéoles remplies d'air. Ces matériaux solides trouvent leur utilité dans de nombreuses applications telles que l'isolation (thermique et acoustique), l'ameublement, l'automobile ou encore les emballages. Les mousses polymères sont divisées en deux grandes catégories. La première regroupe les mousses thermoplastiques, comme les mousses PS, PVC ou acétate de cellulose, et sont obtenues à partir de matériaux thermoplastiques fondus puis expansés.^[1] Ces mousses présentent l'avantage d'être recyclables mais sont également plus sensibles aux solvants chimiques et ont un coût de production plus élevé que les mousses thermodurcissables qui constituent la seconde catégorie. Les mousses thermodurcissables les plus couramment rencontrées sont les mousses PU, phénol-formaldéhyde ou à base de résines époxydes.^[2] Elles se différencient des mousses thermoplastiques par une étape d'expansion du milieu liquide préalablement, voire simultanément, à la réticulation de la matrice expansée. Elles ont l'avantage de coupler les propriétés du polymère utilisé avec les caractéristiques essentielles des mousses, soit une faible densité et une aptitude à être compressée de façon réversible. En revanche, les mousses thermodurcissables sont encore aujourd'hui difficilement recyclables.

En raison de leur faible coût et d'une large gamme de propriétés, les mousses polyuréthane sont l'une des mousses les plus produites mondialement avec une production estimée à 24,7 millions de tonnes en 2021.^[3] Ces mousses présentent néanmoins un inconvénient majeur : elles impliquent, dans leur procédé de fabrication, des isocyanates, composés toxiques par inhalation et contact avec la peau. Le développement de nouveaux procédés de synthèse de polyuréthanes sans isocyanate et la mise au point de procédés permettant de les utiliser sous forme de mousses restent donc actuellement des enjeux majeurs à l'échelle internationale.

Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord nous intéresser aux mousses polyuréthanes « traditionnelles », c'est-à-dire celles élaborées à partir d'isocyanates. Nous présenterons en particulier leur cycle de vie allant de leur synthèse à leur recyclage. Dans un second temps, nous dresserons un état de l'art de l'avancement des travaux sur les différentes méthodes de production de polyuréthanes sans isocyanate (NIPU), leur mise en œuvre sous forme de mousses et leurs caractérisations physicochimiques.

I.2) Les mousses polyuréthanes traditionnelles

I.2.a) Principe de formation d'une mousse PU

L'élaboration d'une mousse polyuréthane se fait suivant un procédé one pot à partir de polyisocyanates, de polyols et d'eau. Une première réaction entre les fonctions isocyanate et l'eau engendre des fonctions amine primaire et du CO₂ gazeux, amorçant la nucléation dans le mélange liquide (appelée induction). Les bulles de gaz générées s'agrandissent ensuite en fonction de la quantité de CO₂ produit, menant à l'expansion de la matrice liquide. L'exothermie de la réaction entre les fonctions isocyanate et l'eau favorise, par la suite, la polyaddition des polyisocyanates sur les polyols ainsi que sur les amines fraîchement générées, conduisant respectivement à des ponts uréthane (ou carbamate) et urée (Figure 1).

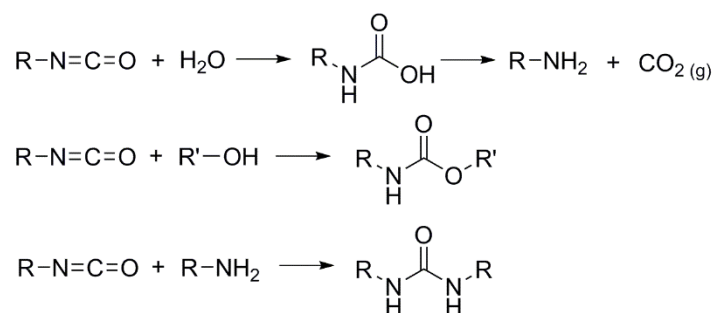


Figure 1. Schéma des réactions se produisant au cours de la formation d'une mousse PU.

Ces réactions permettent d'atteindre le point de gel que l'on peut associer à la formation d'un réseau tridimensionnel. Finalement, une période de murissement est nécessaire, période pendant laquelle la polyaddition continue, mettant fin à l'aspect visqueux et collant de la mousse (Figure 2).



Figure 2 : Expansion d'une mousse polyuréthane.^[4]

Développées depuis 1937, les mousses PU sont aujourd'hui bien connues et le procédé polyisocyanate-polyol a été largement étudié et décrit. Ainsi, certains facteurs critiques au moussage ont été identifiés. Par exemple, le bullage doit commencer en amont de la polymérisation et être total au point de gel de la matrice (Figure 3). Si la polymérisation démarre trop tard, la mousse liquide formée risque de s'effondrer. Dans le cas où la polymérisation commence trop tôt, les cellules ne sont pas convenablement formées, augmentant ainsi la densité de la mousse et modifiant ses propriétés mécaniques. L'utilisation de catalyseurs de type amine tertiaire (DABCO, TEA, TEDA...) permet de jouer sur les cinétiques de polymérisation.^[5,6]

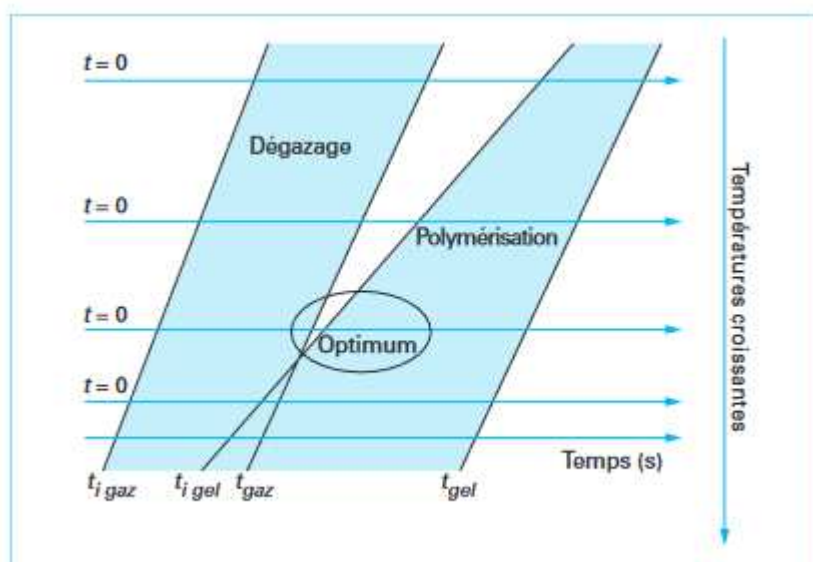


Figure 3 : Schéma d'exploitation des cinétiques de moussage.^[7]

Enfin, les phénomènes de coalescence et le mûrissement d'Ostwald ont tendance à générer des bulles de différentes tailles et donc un milieu hétérogène. L'utilisation de tensioactif afin de diminuer la tension de surface des bulles permet de mieux contrôler l'homogénéité des mousses.

Le procédé de moussage peut également être adapté en fonction des exigences de l'application recherchée. Industriellement, il existe trois procédés de production des mousses PU. Le premier, exclusif à l'isolation, se présente sous forme d'un spray. Les matières premières se mélangent par dispersion lors du spray et le moussage s'effectue une fois la formulation déposée. Cette technique permet d'obtenir rapidement des mousses et de combler efficacement des supports difficilement atteignables. En revanche, cette méthode a l'inconvénient d'exposer

fortement son utilisateur aux isocyanates, rendant cette pratique très toxique. Le second procédé d'obtention d'une mousse PU est l'injection. La formulation peut être chauffée ou non en fonction de la réactivité des composants. La mousse se développe dans un moule jusqu'à complètement remplir le volume disponible. Particulièrement utilisée dans l'automobile et le packaging, cette technique présente l'avantage de produire des mousses sur mesure et permet d'adapter les formulations en fonction des propriétés souhaitées. Le troisième procédé est connu sous le nom de « slabstock » ou « coulée souple ». Les polyisocyanates sont mélangés aux polyols sur un tapis roulant. La mousse s'expand librement puis polymérise à température ambiante grâce à l'exothermie générée par les réactions entre les fonctions isocyanate et les fonctions alcool et amine. Les matériaux alvéolaires obtenus sont ensuite découpés et entreposés dans un hangar afin de les laisser refroidir. Cette méthode est principalement utilisée pour des applications dans l'ameublement et la literie.

1.2.b) Caractérisation des mousses PU

Deux paramètres sont principalement utilisés pour caractériser une mousse PU et définir sa gamme d'application : la densité et la rigidité (Figure 4).

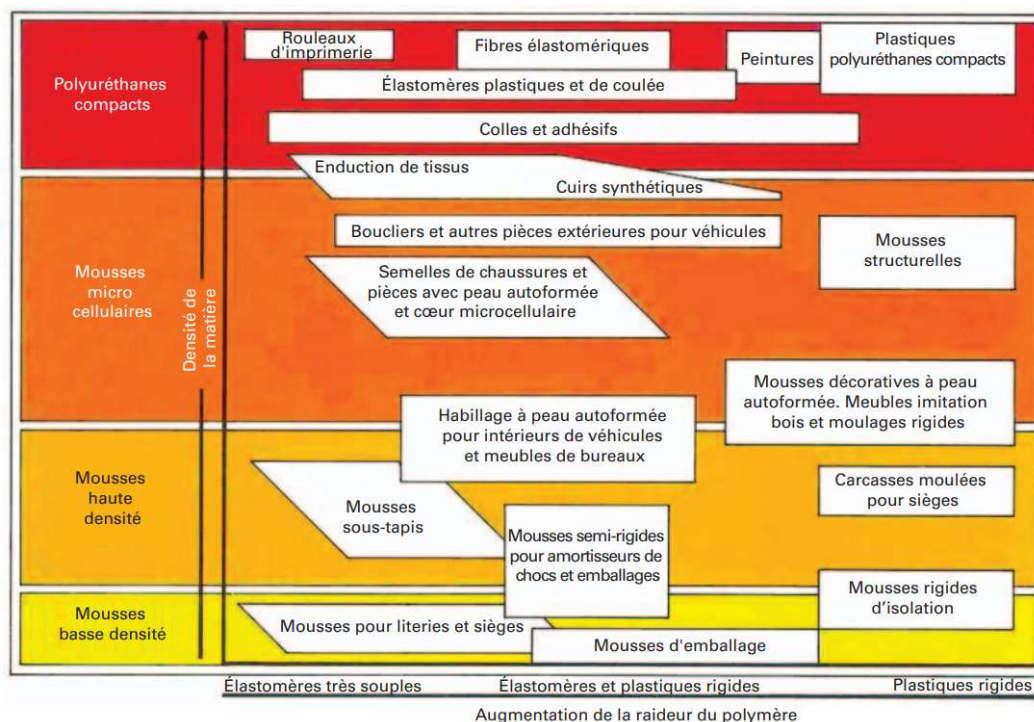


Figure 4. Applications du matériau PU en fonction de sa densité et sa rigidité.^[8]

La densité est régie par le volume total de gaz dégagé ainsi que le contrôle des temps de dégazage et de point de gel. Ainsi, un grand volume de gaz dégagé associé à une faible perte de gaz lors du moussage conduit à une mousse de faible densité. On qualifie en général une mousse de faible densité lorsque celle-ci possède une masse volumique inférieure à 40 kg/m^3 . Au contraire, une mousse de masse volumique supérieure à 75 kg/m^3 est considérée comme une mousse de haute densité.^[8]

La rigidité exprime la sensation fournie par la mousse à son contact. Elle est obtenue par mesure de la force nécessaire pour compresser la mousse à 25%, 40% et 65% de sa hauteur initiale. Cette mesure est connue sous le nom de déviation de charge d'indentation ou « Indent load deflection » (ILD).^[9,10] Plus l'ILD est élevé, plus la mousse est rigide. Ce facteur est principalement impacté par la structure moléculaire de la mousse PU. En effet, d'un point de vue structurel, les chaînes macromoléculaires de PU comportent deux types de segments (Figure 5) :

- Les segments durs qui ont pour origine les fonctions carbamate engendrées par la polyaddition des isocyanates. Celles-ci créent des interactions secondaires de type liaison hydrogène et favorisent la formation d'une structure ordonnée. Ces segments sont à l'origine de la rigidité du matériau. Classiquement, les isocyanates utilisés industriellement sont le diisocyanate de diphenylméthylène (MDI) et le diisocyanate de toluène (TDI).

- Les segments souples qui ont pour origine les longues chaînes polyéther ou polyester présentes dans les polyols. Ces segments confèrent au matériau ses propriétés élastiques ainsi que son caractère flexible.

Par conséquent, augmenter le rapport NCO/OH, en augmentant la fonctionnalité des polyols tout en gardant la même masse molaire, ou en diminuant la masse molaire des polyols sans modifier leur fonctionnalité, permet d'augmenter le nombre de segments durs par rapport aux segments souples et donc d'obtenir un matériau plus rigide. De même, des extenseurs ou allongeurs de chaînes (butanediol, glycérol) peuvent être utilisés afin d'augmenter le nombre de segments durs et donc la rigidité de la mousse. Proportionnellement, ces modifications diminuent d'autres propriétés mécaniques du matériau telles que la résistance à la traction, à la déchirure et à l'allongement.^[11]

En revanche, augmenter le nombre ou la taille des segments souples permet l'obtention de matériaux moins rigides et donc plus flexibles. De plus, la nature des polyols utilisés impacte

également les propriétés du matériau. En effet, les polyéthers ont une meilleure résilience et produisent des matériaux moins sensibles aux basses températures, tandis que les polyesters apportent une meilleure résistance aux hautes températures, à l'abrasion et aux chocs.

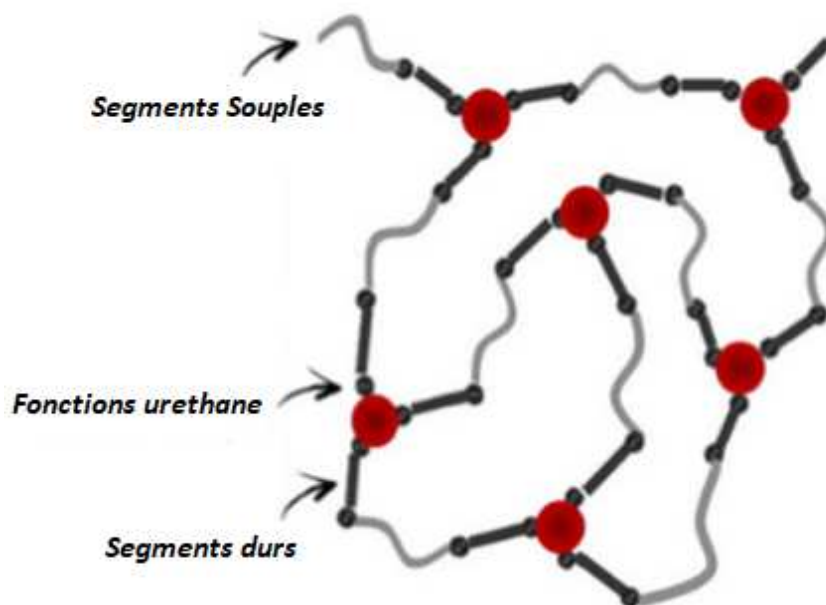


Figure 5. Représentation de la structure macromoléculaire d'un PU réticulé.^[12]

Les propriétés visées peuvent donc être aisément obtenues en modifiant la nature des monomères entrant dans la formulation d'une mousse PU.

1.2.c) Recyclage des mousses PU

Il existe trois voies de recyclage possibles pour les mousses PU : la voie physique par des méthodes mécaniques, la voie chimique avec l'intervention de produits chimiques et la voie biologique via l'utilisation d'enzymes, de champignons ou de bactéries capables de dégrader le matériau.

Dans tous les cas, la mousse doit au préalable être broyée en morceaux ou en poudre afin de faciliter son recyclage. Le recyclage physique a pour objectif de recréer un matériau tandis que les recyclages chimique et biologique visent à récupérer des matières premières. Le recyclage biologique n'étant décrit pour l'instant qu'à l'échelle laboratoire et appliqué à des cas spécifiques, cette méthode ne sera pas développée dans la suite de ce chapitre.^[13]

1.2.c.i) Par voie physique

Il existe deux principaux procédés physiques. Le premier, le recollage ou « rebonding », consiste à mélanger les morceaux de mousse avec une colle polyisocyanate appelée agent liant. La mixture est ensuite versée dans un moule puis chauffée par de la vapeur afin de figer la structure (Figure 6).^[14] Jusqu'à 90% du matériau final peuvent être issus de PU recyclé, les 10% restants proviennent de l'agent liant. Cette méthode a donc pour inconvénients d'utiliser à nouveau des isocyanates, ce qui pose donc un problème du point de vue de la santé, ainsi que de chauffer entre 100 et 200°C à une pression comprise entre 30 et 200 bars.



Figure 6. Photo d'une mousse PU recyclée par recollage.^[15]

Le second procédé de recyclage physique est le moulage par compression. Les broyats de mousses PU sont chauffés à des températures et pressions élevées (180°C, 350 bars). Cette technique permet de fusionner les morceaux de mousse et de produire de nouveaux matériaux PU à partir de mousses 100% recyclées, sans ajout de matière première extérieure ou de liant. En revanche, l'ajout de charges peut être réalisé afin d'améliorer les propriétés mécaniques des matériaux recyclés.^[14,16]

En raison des conditions opératoires mises en œuvre, les méthodes physiques de recyclage des mousses PU sont plus coûteuses que les procédés de fabrication des mousses PU. Les méthodes de recyclage par voie chimique peuvent permettre d'abaisser ce surcoût.

1.2.c.ii) Par voie chimique

Il existe de nombreux procédés de recyclage chimique des mousses PU. Les plus connus sont l'hydrolyse et la glycolyse. Chacun de ces procédés vise à couper les fonctions uréthane afin de récupérer principalement des polyols, mais également, des amines ou des pré-polymères uréthane à extrémités hydroxyle. Ces molécules peuvent ensuite être réutilisées dans le procédé polyisocyanate-polyol pour reformer des mousses PU.

L'hydrolyse des mousses PU est réalisée par réaction diphasique dans l'eau à haute température (à partir de 200°C) (Figure 7).^[17,18]

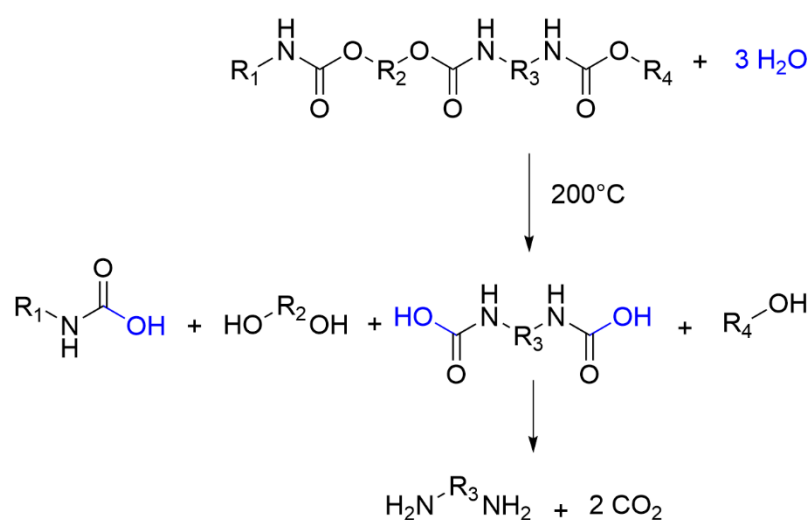


Figure 7. Réaction d'hydrolyse d'un PU.^[16]

La glycolyse, quant à elle, utilise des diols de faible masse molaire tels que le diéthylène glycol (DEG) et la diéthanolamine (DEA), en tant que solvant. Catalysée par une base (KOH), la glycolyse est réalisée à des températures comprises entre 180°C et 220°C (Figure 8).^[19-22] Une fois la réaction terminée, la matière est refroidie, filtrée puis réutilisée dans un système isocyanate/polyol.

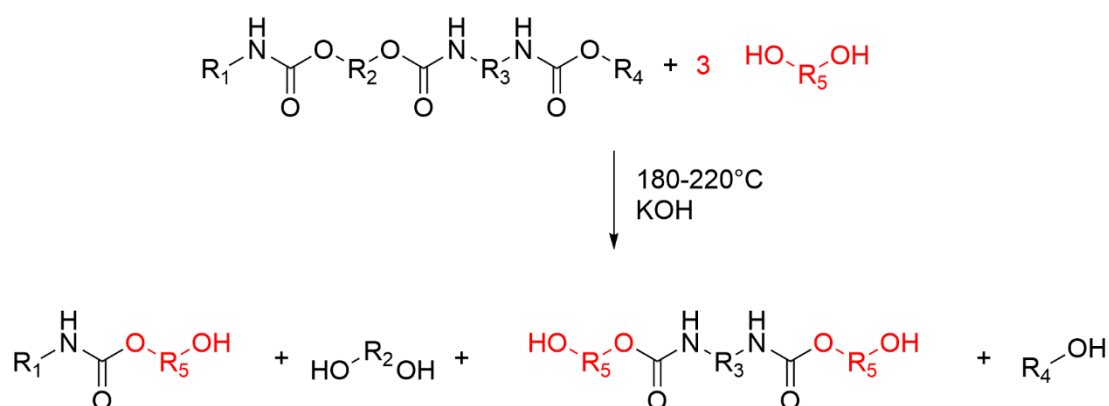


Figure 8. Réaction de glycolyse d'un PU.^[16]

L'aminolyse par des amines telles que la dibutylamine, la triéthylènetétramine ou l'éthanolamine dans une solution de KOH est une méthode qui permet le recyclage des mousses PU à plus faible température (120°C) (Figure 9).^[16,23]

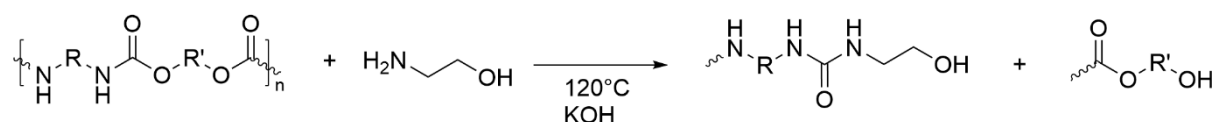


Figure 9. Réaction d'aminolyse d'un PU.

Finalement, une des dernières solutions afin de réduire le volume des mousses PU dans les décharges est la valorisation énergétique par combustion. Bruler les mousses PU dans des décharges municipales permettrait d'augmenter la quantité de chaleur récupérée par la combustion des déchets.^[24] A notre connaissance, cette solution est la plus viable économiquement. Elle pose toutefois d'autres problèmes écologiques majeurs. En effet, la combustion des mousses PU libère des gaz toxiques contenant du cyanure d'hydrogène et du monoxyde de carbone.^[25] Bien qu'efficace, cette pratique doit être contrôlée afin d'éviter toute catastrophe.

1.2.d) Conclusion

Les procédés de synthèse des mousses PU impliquent la manipulation des isocyanates, qui sont des produits CMR. Par conséquent, cela constitue un risque quant à la santé des opérateurs.

Par ailleurs, les résistances mécanique et chimique des mousses PU thermodurcissables compliquent leur recyclage qui nécessite de fortes consommations en énergie, rendant les procédés actuels peu viables économiquement.

La synthèse de polyuréthanes sans isocyanate (NIPU) peut donc être une alternative aux PU traditionnels.

I.3) Les mousses polyuréthanes sans isocyanate

I.3.a) Procédés de synthèse de polyuréthanes sans isocyanate (NIPU)

Cinq voies d'obtention des NIPU sont présentes dans la littérature (Figure 10) : (1) la polycondensation entre un dicarbonate linéaire et une diamine, (2) la polyaddition d'une diamine sur un dicyclocarbonate, (3) la polycondensation d'un dicarbonylimidazolide avec une diamine, (4) la polymérisation par ouverture de cycle d'un cyclocarbamate, (5) la polycondensation d'un diméthylcarbamate avec un diol. Toutes ces méthodes sont prometteuses en tant qu'alternative propre à la synthèse des polyuréthanes. Nous allons en voir les principales caractéristiques.

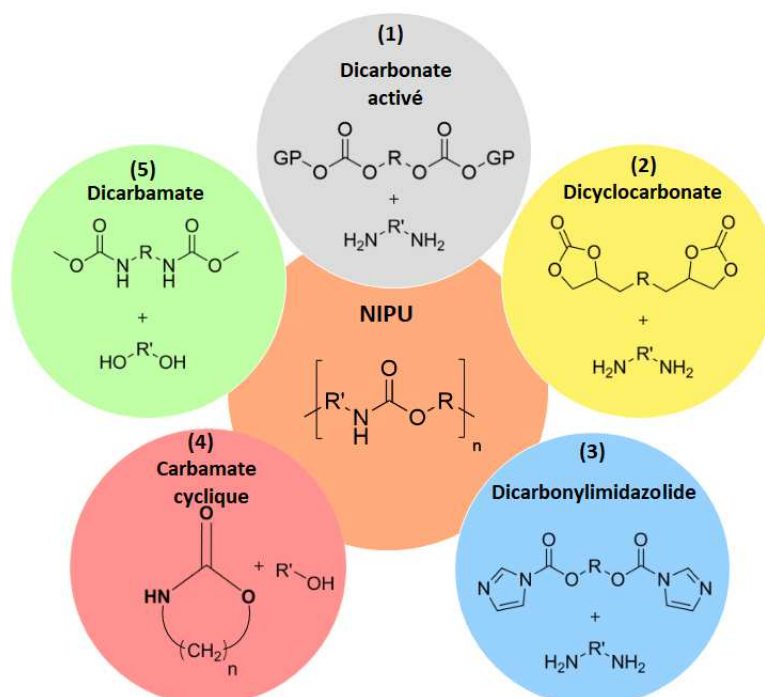


Figure 10 : Voies de synthèse des polyuréthanes sans isocyanate.

La voie (1) fait intervenir des dicarbonates possédant des groupements partants en extrémités tels que le 1,6-bis[(perfluorophénoxy)carbonyloxy]hexane, le 1,6-bis[(4-nitrophénoxy)-carbonyloxy]hexane ou le 1,6-bis(phénoxycarbonyloxy)hexane.^[26,27] Ces dicarbonates sont dits « activés » et permettent une polymérisation par substitution nucléophile avec une diamine, à température ambiante. C'est sur ce principe qu'A. Bossion *et al.* ont développé une polycondensation interfaciale dans un milieu H₂O/DMC (80/20) entre un dicarbonate activé et un PEG-diamine (Figure 11), permettant l'obtention de NIPU à température ambiante avec une conversion de 100% et des Mn atteignant 29 200 g/mol.^[26]

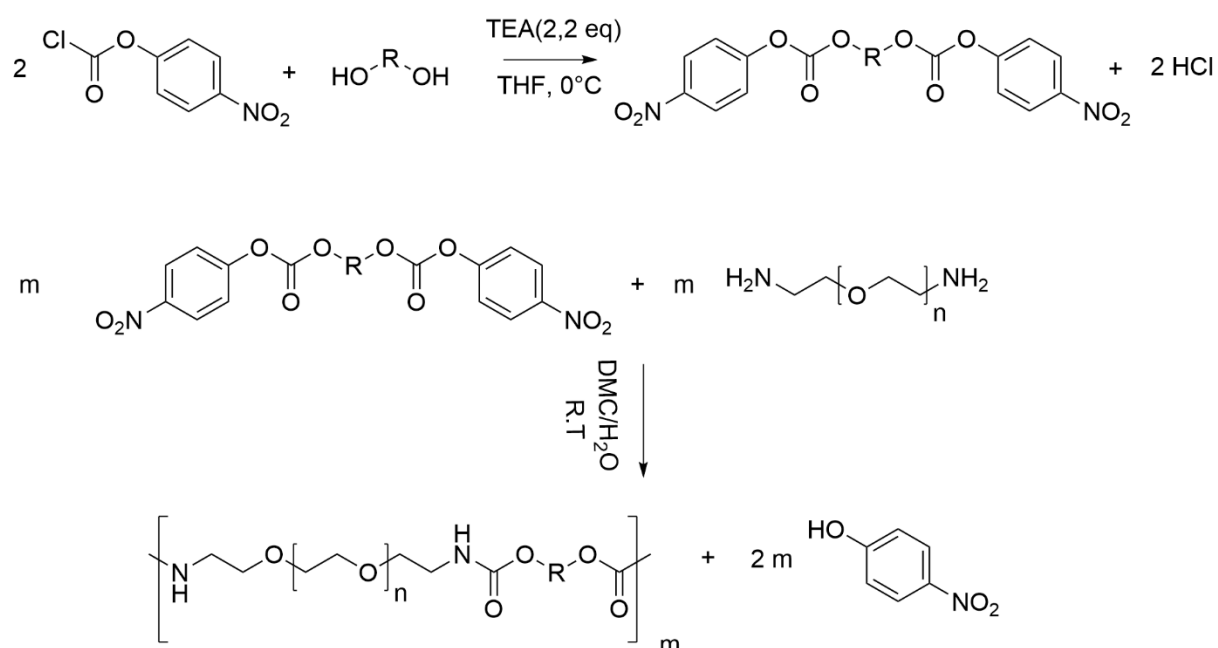


Figure 11. Voies de synthèse d'un NIPU à partir d'un dicarbonate activé.

La méthode (2) permet la production de NIPU à partir du recyclage de CO₂ et de matières premières non toxiques. En effet, les cyclocarbonates sont synthétisés via une cycloaddition du CO₂ sur des molécules époxydes sous pression et en présence de catalyseur (TBAB, TBAI) (Figure 11 a). Les conditions opératoires ont été largement étudiées et sont amplement décrites dans la littérature. Ainsi, la synthèse de cyclocarbonates à partir de CO₂ nécessite des températures comprises entre 60 et 140°C, une pression entre 1 et 10 bars, ainsi qu'un temps de réaction élevé (jusqu'à 48h).^[28,29] La structure des cyclocarbonates couramment utilisés dépend des époxydes commerciaux, limitant la gamme de structures disponibles. Les cyclocarbonates obtenus réagissent ensuite avec des di- ou des polyamines afin de former des

poly(hydroxyuréthanes) (PHU) (Figure 12 b). En raison de la faible réactivité des cyclocarbonates, la réaction nécessite des températures et temps de réaction élevés.^[30,31]

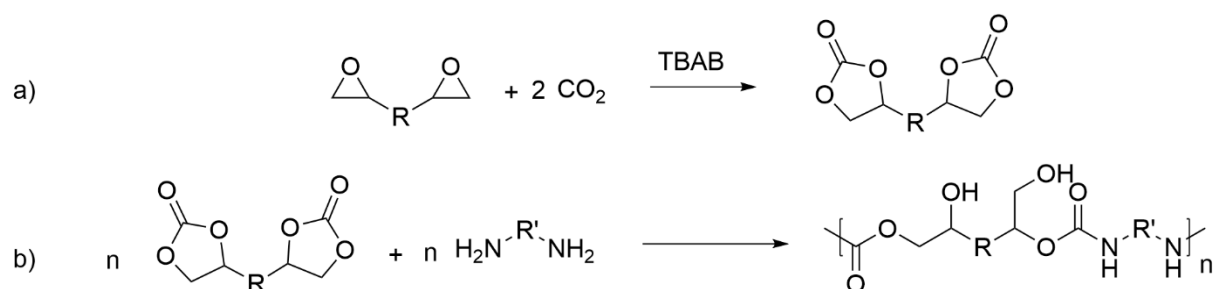


Figure 12. Voies de synthèse a) des cyclocarbonates par recyclage du CO₂; b) des poly(hydroxyuréthanes) à partir des cyclocarbonates.

Par ailleurs, lors de l'aminolyse du cyclocarbonate, plusieurs réactions secondaires peuvent se produire (Figure 13 a). Ainsi, l'addition nucléophile de l'amine sur le carbone le moins substitué du cyclocarbonate peut conduire à une élimination de CO₂. De même, l'amine présente dans le milieu peut capter du CO₂ afin de former un sel d'ammonium et un carbamate chargé négativement. De plus, les PHU formés peuvent également subir des réactions secondaires, telles que la formation d'un oxazolidinone par déshydratation ou la transuréthanisation du groupement carbamate par une amine primaire (Figure 13 b). Ces réactions limitent la masse molaire du NIPU formé et donc impactent les propriétés mécaniques du matériau.^[32]

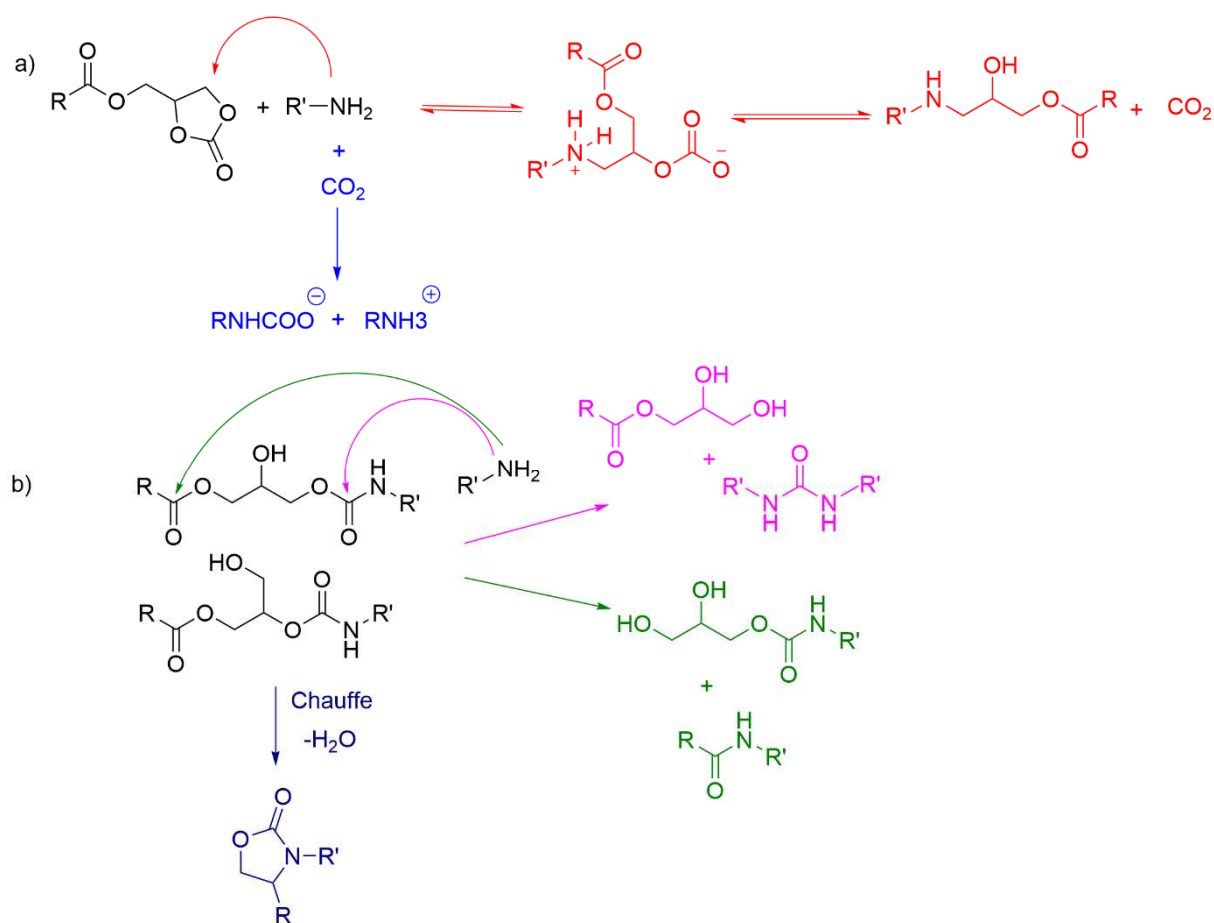


Figure 13. Réactions secondaires lors de : a) l'aminolyse d'un cyclocarbonate ; b) l'obtention de PHU par aminolyse.

En 2000, S.P. Rannard *et al.* ont ouvert une nouvelle voie d'accès aux NIPU, la voie (3), via l'utilisation du carbonyldiimidazole (CDI).^[33-36] Cette équipe a en effet réussi à former un carbamate avec des rendements quantitatifs par réaction entre le CDI et un monoalcool à 60°C, catalysé par du KOH dans du toluène pendant 4h.^[37] Le produit formé a ensuite été mis à réagir avec une monoamine à température ambiante pendant 3h à 60°C, catalysé par du KOH dans du toluène afin d'obtenir un dicarbamate.^[33] Plus récemment, J.D. Wolfgang *et al.* ont réalisé la synthèse du 1,4-butyl(bis-carbonylimidazolide) (1,4-BBCI) à partir du 1,4-butanediol et du CDI en 5 min à température ambiante avec un rendement de 95%. Le 1,4-BBCI a ensuite été mis à réagir avec différentes amines à haute température (150-170°C) pendant 100 min, générant des matériaux NIPU (Figure 14).^[38] L'inconvénient de cette polycondensation est qu'elle libère des molécules d'imidazole (CMR) potentiellement piégées dans la matrice du polymère. En outre, bien que majoritairement issu du phosgène (en dehors de récents brevets),^[39,40] le CDI présente

un intérêt sécuritaire par rapport aux isocyanates qui sont plus toxiques et conduisent à des réactions plus exothermiques.

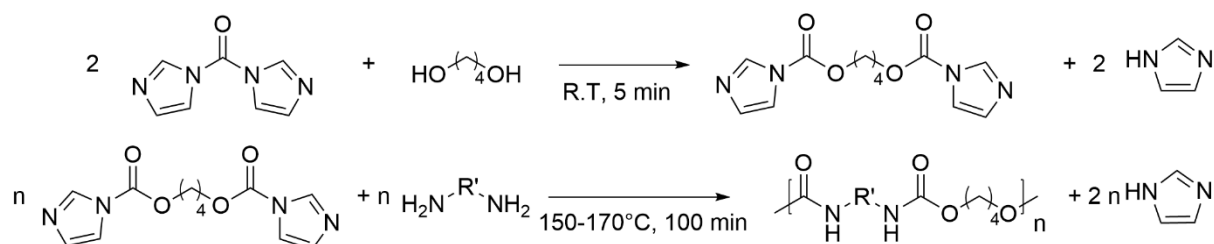


Figure 14. Voie de synthèse de NIPU par le CDI.

La voie (4) présente un choix limité de monomères. En 2002, Rokicki et Piotrowska ont décrit la synthèse de carbamates cycliques à partir d'éthylène carbonate et d'un aminoalcool (Figure 15 a), leur permettant de s'affranchir de l'utilisation d'isocyanates et de phosgène.^[41,42] L'amorçage de la polymérisation par ouverture de cycle de ces carbamates s'effectue par des acides de Lewis ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2 / \text{TfOMe}$) à 100°C pendant 6h (Figure 15 b). Cette méthode permet l'obtention de polyuréthanes possédant une masse molaire allant jusqu'à 22 700 g/mol.^[43]

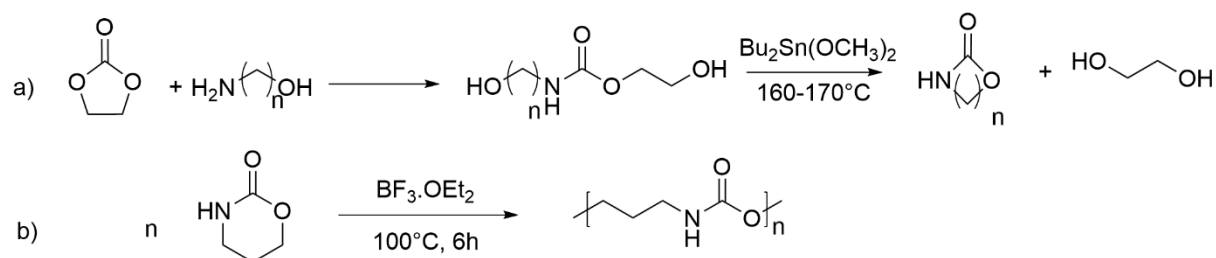


Figure 15. Voies de synthèse a) des cyclocarbamates cycliques ; b) des poly(uréthanes) par ouverture de cycle.

La voie (5) a été particulièrement développée par certaines équipes de recherche dont l'équipe Matériaux Macromoléculaires du laboratoire PBS de Rouen.^[44,45] Elle repose sur une réaction de polycondensation par transuréthanisation entre un diol et un diméthyl dicarbamate, ce dernier résultant de la réaction d'une diamine avec du DMC (Figure 16).^[46,47] Cette stratégie présente un double avantage :

- elle donne accès à des NIPUs avec des structures chimiques conventionnelles (sans hydroxyle)

- la multitude de monomères de type diméthyl dicarbamate (pouvant être biosourcés) offre une large gamme de structures moléculaires, permettant de rivaliser avec celle des PU commerciaux.^[48-51]

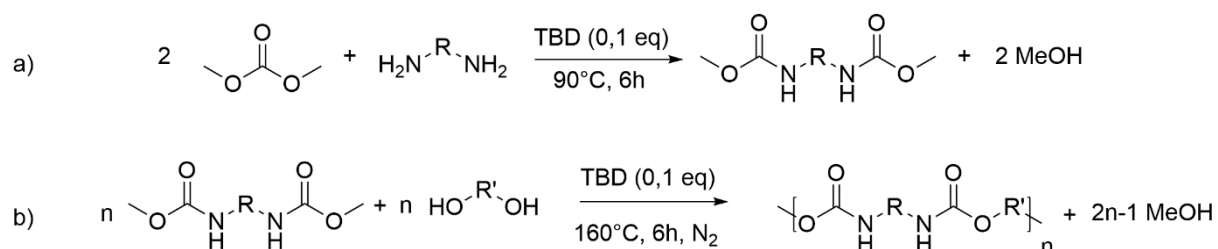


Figure 16. Voies de synthèse : a) d'un diméthyl dicarbamate via le DMC ; b) d'un poly(uréthane) par polycondensation d'un diméthyl dicarbamate avec un diol.

Cependant, l'obtention directe de NIPU par cette voie est fastidieuse en raison de la forte limitation de la conversion et de la lenteur de la réaction. De ce fait, elle nécessite des températures élevées (140-200°C) et une stœchiométrie parfaitement contrôlée (tenant compte de l'évaporation des monomères) pour atteindre des conversions, des masses molaires et des propriétés mécaniques acceptables.^[52,53] Cette limite peut être contournée en fonctionnalisant le NIPU de façon à obtenir des oligomères téléchéliques post-polymérisables.^[44,45,48] Par exemple, la synthèse de prépolymères NIPU à extrémités acrylique via la transuréthanisation a été développée par P. Boisaubert *et al.*^[44,48] Ces NIPU acrylates ont permis l'obtention d'un film NIPU réticulé à température ambiante par photopolymérisation radicalaire (Figure 17).



Figure 17. Aspect visuel des films NIPU-acrylique obtenus par photopolymérisation.^[48]

1.3.b) Procédés d'obtention des mousses NIPU

Actuellement, parmi les voies de synthèse de NIPU précédemment décrites, deux ont été utilisées afin de produire des mousses NIPU. La polyaddition d'amines sur les cyclocarbonates (voie (2)) est la méthode la plus utilisée mais, comme mentionné précédemment, elle est limitée par la faible réactivité des cyclocarbonates.^[11,54,55] La seconde voie est la polycondensation d'un polycarbonate aliphatique avec des diamines (voie (1)) (Figure 18).^[56,57] Quelle que soit la voie de synthèse utilisée, la réticulation de la matrice nécessite la plupart du temps un apport d'énergie thermique.

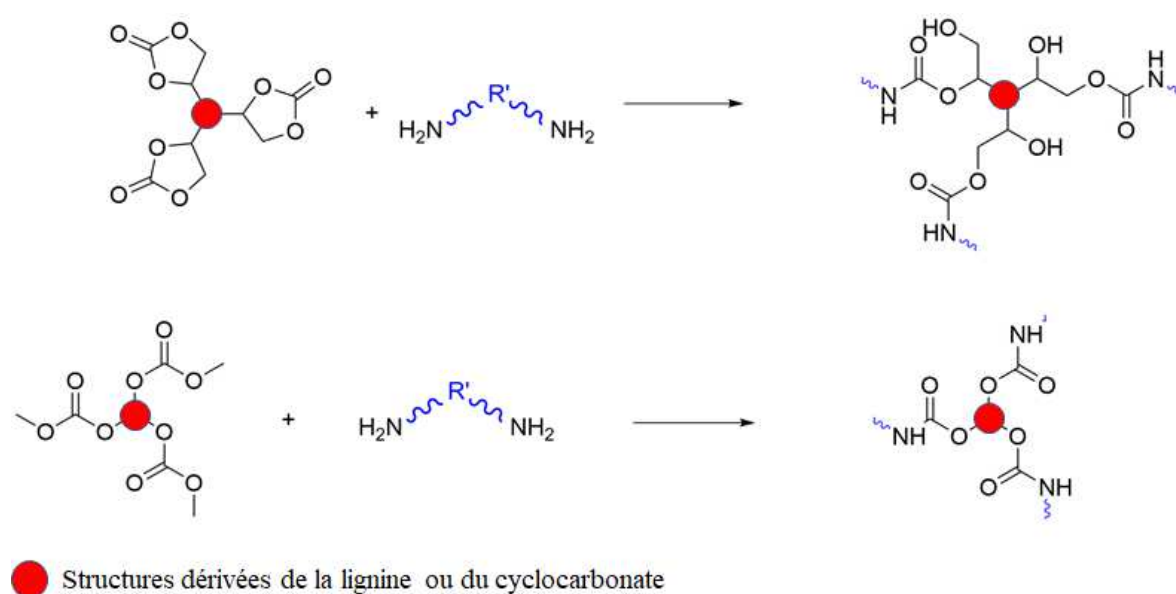


Figure 18. Schéma de réticulation des NIPU obtenus par les voies (1) et (2).

Le moussage, quant à lui, est provoqué par la libération d'un gaz provenant d'un agent gonflant intrinsèque ou extrinsèque au système réactionnel, gaz qui permet d'expanser la matrice en formation. Les agents gonflants peuvent être chimiques, générant un gaz via une réaction (par exemple, entre H₂O et isocyanate) ou physiques, produisant un gaz par un changement d'état (par élévation de la température et/ou diminution de la pression). Leur nature et leur concentration dans la matrice NIPU conditionnent les propriétés finales des mousses obtenues, en particulier leur densité et les propriétés mécaniques.^[58]

Plusieurs revues récentes et très complètes recensent les différentes méthodes de moussage ainsi que les agents gonflants respectueux de l'environnement utilisés afin de produire des

mousses.^[59,60] Ainsi, six procédés de moussage des matrices NIPU se distinguent aujourd'hui principalement par la nature des agents gonflants et les conditions de moussage.

1.3.b.i) Utilisation d'un agent gonflant chimique

A. Cornille *et al.* ont obtenu une des toutes premières mousses NIPU en utilisant un agent gonflant chimique de type poly(méthylhydroxysiloxane) (PHMS) qui libère du H₂ (g) par réaction avec une amine (Figure 19). Le gaz libéré a permis l'expansion de la formulation puis la mousse obtenue a été réticulée par polyaddition entre des polycyclocarbonates et des polyamines, catalysée par du TBD à 80°C pendant 12h puis 120°C pendant 4h. Les mousses produites présentent une masse volumique très élevée, comprise entre 194 et 295 kg/m³.^[54] Un an plus tard, grâce à la synthèse d'un nouveau catalyseur de polyaddition, la 1-(3,5-bis(trifluorométhyl)phényl)-3-cyclohexylthiourée, la même équipe a obtenu des mousses NIPU à température ambiante après 3 jours de réaction. Ces mousses sont toujours de forte masse volumique (comprise entre 271 et 303 kg/m³).^[61]

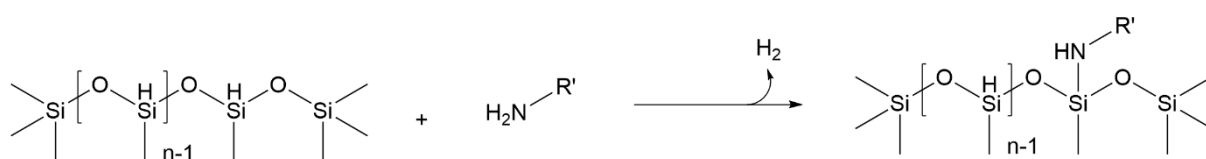


Figure 19. Schéma réactionnel entre une amine et un poly(méthylhydroxysiloxane).

De leur côté, J. Sternberg et S. Pilla ont utilisé le PHMS comme agent gonflant pour réaliser une mousse NIPU à base de lignine carbonatée. Cette lignine cyclocarbonatée a été dissoute dans du DMSO, formulée avec une diamine et du PHMS, et chauffée à 150°C pendant 12 heures (Figure 20), générant des mousses rigides ayant une densité comprise entre 241 et 337 kg/m³.^[62]

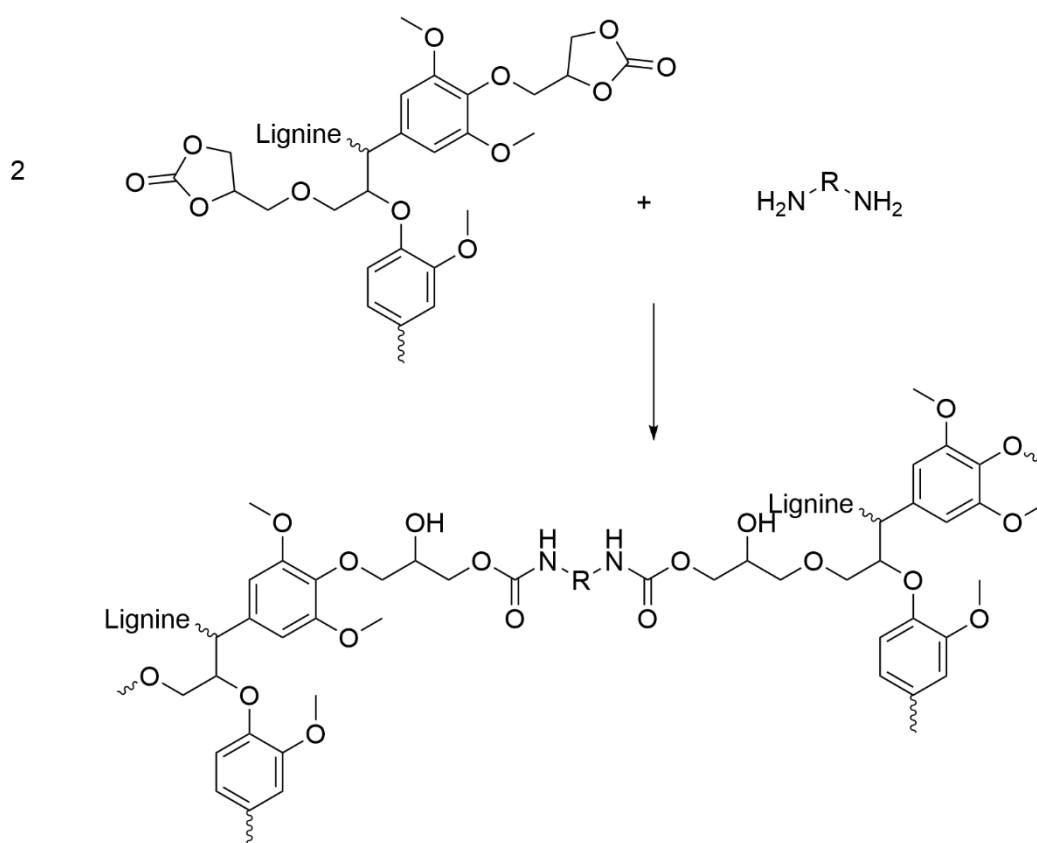


Figure 20. Schéma d'obtention d'un NIPU par la méthode de J. Sternberg et al.^[62]

J. Clark *et al.* ont, quant à eux, développé un procédé où l'agent gonflant intervient à la fois dans la formation des fonctions carbamate par polyaddition et dans le dégagement gazeux.^[63] Ce procédé repose sur la réaction entre une amine et le cyclocarbonate de sorbitol qui génère une fonction hydroxycarbamate et induit une décarboxylation intramoléculaire du cyclocarbonate téléchélique, produisant une molécule de $CO_2(g)$ (Figure 21). En revanche, ce procédé nécessite 20h de réaction à $100^\circ C$. De plus, peu de données mécaniques sur les mousses formées sont fournies. Une analyse IRTF révèle cependant une conversion incomplète des cyclocarbonates dans la mousse NIPU. Il est donc difficile de juger de l'efficacité de cette méthode à former une mousse NIPU avec des propriétés intéressantes.

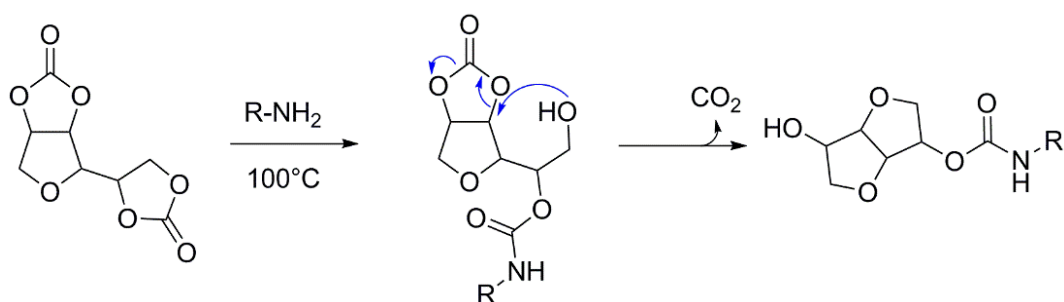


Figure 21. Schéma réactionnel de la réaction entre le cyclocarbonate de sorbitol et une amine.^[63]

Sur le même principe, F. Monie *et al.* ont exploité, en 2020, la réaction de S-alkylation d'un cyclocarbonate par un thiol (2,2'(éthylènedioxy)diéthanethiol) qui permet de libérer une molécule de CO₂. Parallèlement à cette réaction, les fonctions uréthane sont formées par l'attaque nucléophile de l'amine sur ce même dicyclocarbonate (Figure 22). Ils ont ainsi obtenu une mousse entièrement réticulée après 16h de réaction à température ambiante, afin d'augmenter la viscosité de la formulation, suivies de 2h de réaction à 100°C puis 1h30 à 120°C. Ces auteurs ont également montré que les cinétiques d'aminolyse du cyclocarbonate et de la S-alkylation varient en fonction du catalyseur utilisé (DBU, DMAP, DABCO, TBD et DBN). Celles-ci peuvent donc être adaptées afin d'optimiser l'expansion de la mousse.^[64] Au final, les mousses obtenues présentent des cellules homogènes et une masse volumique comprise entre 166 et 207 kg/m³.

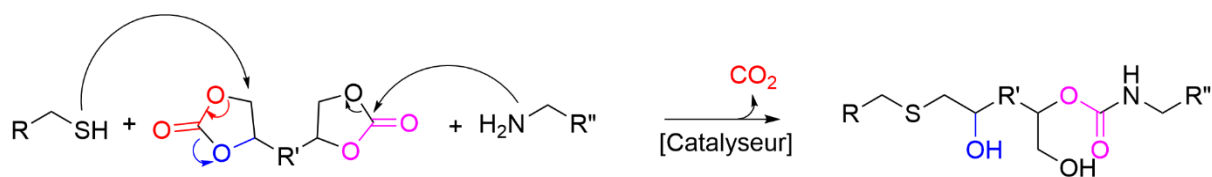


Figure 22. Schéma réactionnel de la réaction de S-alkylation et d'amination d'un dicyclocarbonate.

Un peu plus tard, F. Monie *et al.* ont simplifié la technologie thiol-carbonate-amine en utilisant, en tant qu'agent gonflant, une molécule commerciale, l'acide γ -thiolactone 2-acétamido-4-mercaptobutyrique (NAHcT). Le principe de la technique repose cette fois sur une aminolyse du NAHcT, formant un composé amide avec une extrémité

thiol, pouvant ensuite réagir avec un cyclocarbonate et libérer du CO_2 .^[65] Des mousses PolyThioUréthane sans isocyanate (NIPTU) de masses volumiques comprises entre 1150 et 167 kg/m^3 ont été obtenues en 5h à 80°C.

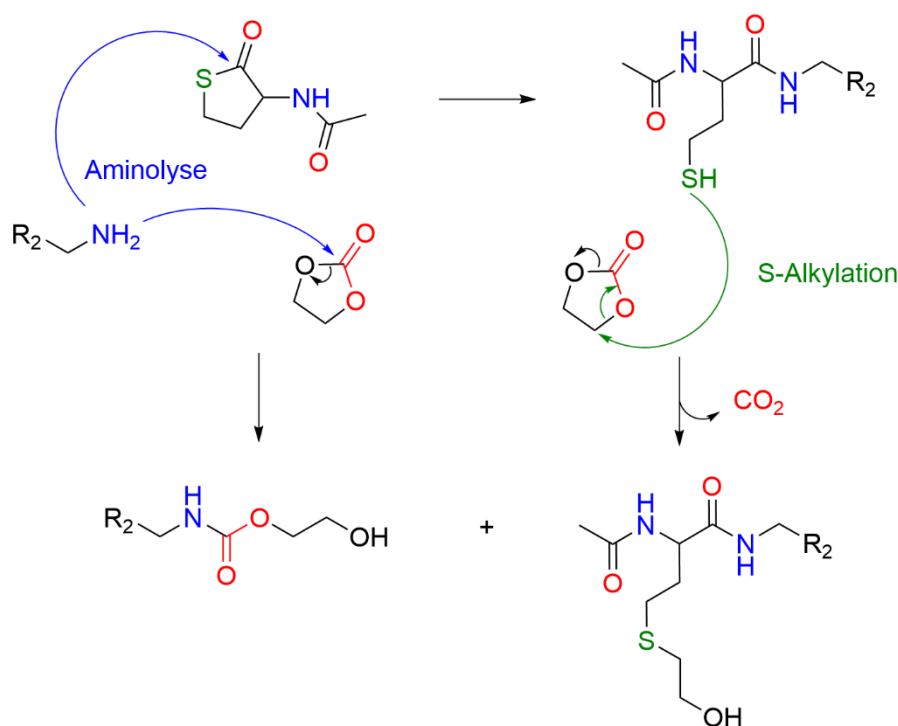


Figure 23. Schéma de la réaction de S-alkylation et d'amination du NAHcT.^[65]

Enfin, en 2022, G. Coste *et al.* ont proposé la synthèse « one-pot » de mousses PolyThioUréthane sans isocyanate (NIPTU) par le procédé thiol-cyclocarbonate-amine (Figure 24).^[66] Ce procédé, réalisé à 90°C pendant 24h, consiste à faire réagir un dithiocarbonate avec une diamine afin de générer des composés comportant des fonctions thiol in-situ ainsi que des extrémités amines. Ces composés réagissent ensuite par leurs extrémités SH et NH_2 avec les cyclocarbonates générant du CO_2 tout en induisant une réticulation des chaînes. Les mousses NIPTU ainsi produites ont des masses volumiques comprises entre 249 et 445 kg/m^3 .

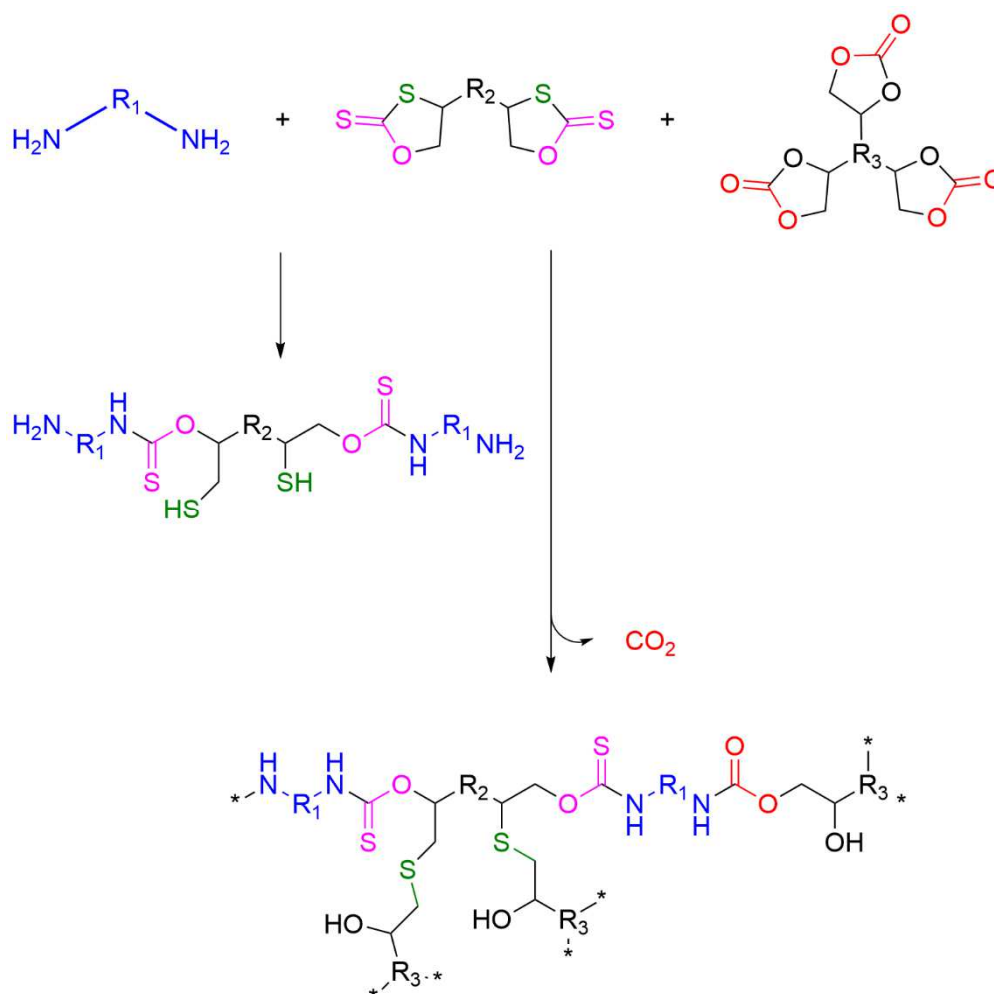


Figure 24. Schéma de synthèse des mousses NIPTU par le procédé thiol-cyclocarbonate-amine.^[66]

Ces procédés ont l'avantage d'être proches de celui utilisé pour les mousses PU traditionnelles, en s'affranchissant de l'ajout d'agent gonflant non réactif qui, ajouté en grande quantité, dilue le milieu. En revanche, l'emploi, d'une part, de poly(méthylhydroxysiloxane) qui libère du $\text{H}_2(\text{g})$ et, d'autre part, de thiols toxiques, ne constituent pas forcément une alternative idéale aux isocyanates.

1.3.b.ii) Utilisation d'un agent gonflant physique

Le premier type de procédé avec agent gonflant physique que l'on peut répertorier repose sur la saturation d'une matrice NIPU par du CO_2 supercritique. Ce procédé a tout d'abord été testé

par B. Grignard *et al.* sur une matrice NIPU obtenue par polymérisation entre des polycyclocarbonates et une diamine pendant 3h à 120°C. Après saturation par le CO₂ supercritique à 40°C et sous 300 bars, la résine a été refroidie à 0°C avant dépressurisation afin d'éviter une expansion non contrôlée, puis chauffée à 80°C pendant 1 minute afin d'obtenir une mousse. Les mousses NIPU obtenues ont une masse volumique comprise entre 110 et 165 kg/m³. De leur côté, A. Kirchberg *et al.* ont élaboré une matrice poly(uréthane-ester) par autocondensation d'un hydroxyuréthane à extrémité méthyl ester (Figure 25). La matrice saturée par du CO₂ supercritique pendant 8 h à 120°C à 500 bars a ensuite été expansée par dépressurisation avec un débit de 200 bar.s⁻¹ générant une mousse avec une masse volumique de 160 kg/m³.^[67] Bien que consommatrice en énergie, cette technologie a pour avantage de recycler le CO₂.^[68]

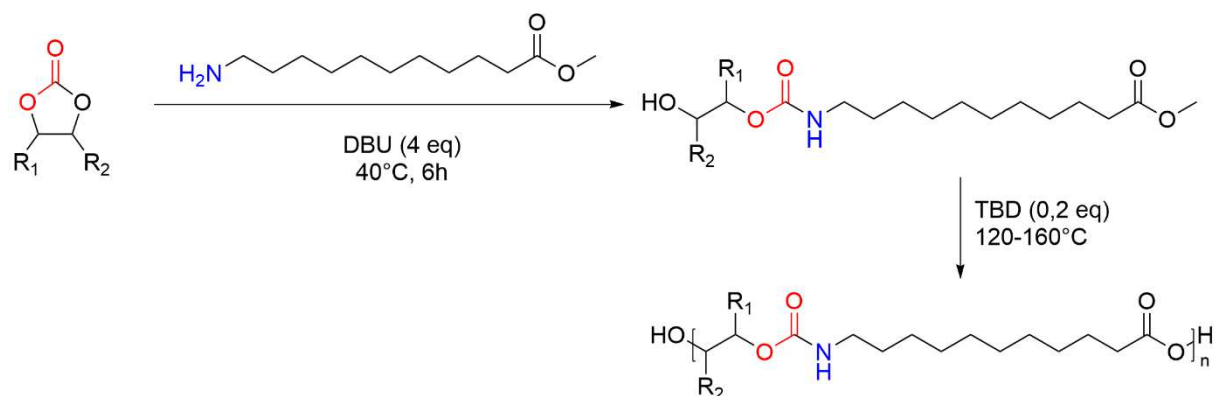


Figure 25. Schéma de synthèse d'un hydroxyuréthane à extrémité méthyl ester.^[67]

Un agent gonflant physique ayant un faible impact environnemental a été utilisé par l'équipe de H. Blattmann, à savoir le Solkane 365/227 (mélange 87 :13 de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et de 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane) (Figure 26). L'addition de 25% en masse de Solkane 365/227 à une formulation à base de carbonates cycliques et d'hexaméthylène diamine (HMDA) a permis la mise en forme d'une mousse NIPU à 80°C pendant 14h avec une catalyse par 1% en masse de 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO). Cette mousse présente l'intérêt de conserver les propriétés mécaniques intrinsèques à la matrice PHU et une masse volumique comprise entre 142 et 219 kg/m³.^[55]



Figure 26. Molécules entrant dans la composition du Solkane 365/227.

X. Xi *et al.* ont proposé une autre voie d'obtention de mousses NIPU reposant sur l'évaporation des molécules d'eau produites par la réaction entre les fonctions amines présentes dans le système avec, d'une part, les fonctions acide carboxylique des acides maléique et citrique, et d'autre part, les fonctions aldéhyde du glutaraldéhyde (Figure 27). C'est l'exothermie de cette réaction d'imination qui permet le phénomène d'évaporation des molécules d'eau, donc, l'expansion de la résine. Ce système a été utilisé pour élargir une matrice NIPU obtenue par transestérification entre un sucre ou du tannin et le DMC, puis réaction avec une diamine (voie (1)). Les mousses ont alors été obtenues à température ambiante puis réticulées à 80°C pendant une nuit.^[56,57] Elles sont rigides et présentent une masse volumique comprise entre 80 et 260 kg/m³, un faible module de compression, une faible résistance à la dégradation thermique avec une perte de masse de 10% entre 110-120°C (contre 300°C pour des mousses PU classiques). A l'image des précédentes méthodes, ce procédé est également énergivore et chronophage.

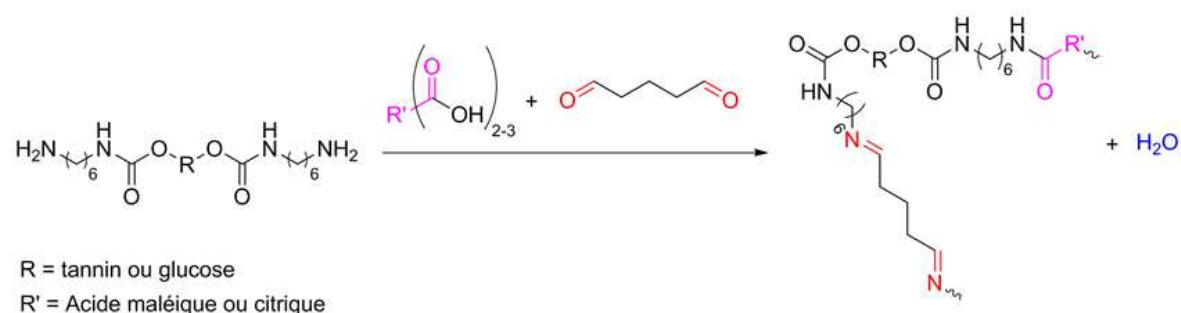


Figure 27. Schéma d'obtention d'un NIPU par la méthode de X. Xi *et al.*

I.3.c) Caractéristiques physicochimiques des mousses NIPU

Le Tableau 1 présente l'aspect visuel et les propriétés physicochimiques (présentées sous forme d'intervalles comprenant les valeurs de certains paramètres des différentes formulations

présentes dans les articles cités) des mousses NIPU les plus communes, développées dans la littérature. En dehors de la mousse à base de tannin (n°5), les mousses NIPU ont une couleur blanche/jaune. Les images MEB disponibles dans les articles cités informent sur la structure macroscopique des matériaux poreux. Ces clichés révèlent des cellules ouvertes et homogènes pour chaque mousse. De plus, les mousses n°1 à 3 offrent un réseau structuré, tandis que les mousses n°4 et 5 présentent un réseau plus chaotique. Par conséquent, les trois premières mousses devraient avoir des propriétés mécaniques supérieures aux deux dernières.

En revanche, la taille des cellules varie fortement en fonction de la méthode utilisée. Les mousses réalisées à l'aide d'un agent gonflant physique (n°3 et n°4) présentent des cellules plus petites que celles réalisées avec un agent gonflant chimique (n°1 et n°2). Cependant, il est difficile de conclure que cette différence de taille de cellules a pour seul origine la nature de l'agent gonflant. Ce phénomène peut également avoir comme origine l'utilisation ou non de surfactants, ainsi que le volume de gaz total dégagé. On remarque également que, les intervalles de masse volumique de ces deux méthodes se chevauchent. Les deux types d'agent gonflant semblent permettre d'atteindre des masses volumiques équivalentes mais très élevées.

Hormis la mousse réalisée à partir de tannin (n°5) qui présente une température de dégradation à 5% de perte de masse comprise entre 112°C et 119°C, la $T_{d\ 5\%wt}$ des autres mousses NIPU varie entre 244 et 316°C. Sachant que les PU traditionnels commencent à se dégrader à partir de 300°C, les mousses NIPU décrites dans la littérature sont donc pour la majorité légèrement moins stables thermiquement.^[69] En revanche, la littérature a montré la possibilité d'obtenir une gamme de température de transition vitreuse (T_g) comprise entre -37°C et 27°C pour les mousses NIPU. Ce tableau récapitulatif montre donc une tendance des mousses NIPU à être flexibles ($T_g < T.A.$) et, par conséquent, que les mousses NIPU rigides ($T_g > T.A.$) sont encore peu développées.

Le temps de récupération exprime le temps nécessaire à la mousse afin qu'elle retrouve 99% de sa hauteur initiale après une déformation de 50% pendant 10 min. De façon générale, une mousse à cellules fermées a un temps de recouvrance plus long qu'une mousse à cellules ouvertes car l'air a plus de mal à remplir les cellules. Dans le cas des mousses à cellules ouvertes, le temps de recouvrance est en relation avec la taille des pores dans les cellules des mousses. On observe que la méthode 1) génère des mousses NIPU avec un temps de recouvrance compris entre 80 s et 140 s. La méthode 2), quant à elle, produit des mousses avec un temps de recouvrance bien inférieur, compris entre 8 s et 30 s.

Une autre caractéristique importante des mousses PU est leur conductivité thermique (λ). En moyenne, les mousses PU ont une conductivité thermique comprise entre 0,02 W/m.K et 0,03 W/m.K.^[70] Les données fournies dans la littérature montrent que jusqu'alors les mousses NIPU présentent une limite inférieure pour λ de 0,05 W/m.K. Cette valeur ne concurrence donc pas la capacité isolante des mousses PU classiques mais elle démontre un certain potentiel des mousses NIPU.

On observe que, mis à part la masse volumique, la littérature sur les mousses NIPU présente des lacunes quant aux caractérisations mécaniques et à leur comparaison avec les mousses PU classiques. Ce phénomène a pour origine la large panoplie de caractérisations spécifiques à chaque application des mousses PU. De plus, afin de comparer les propriétés mécaniques des PU traditionnels, les industriels utilisent des normes ISO qui impliquent la fabrication d'un grand volume de mousse par essai de caractérisation (100x100x50mm : ISO3386) et un appareillage rarement disponible dans un laboratoire académique. Enfin, la littérature sur les NIPU présente uniquement des procédés de moussage par moulage. Or ce procédé est minoritaire dans l'industrie des PU.

Tableau 1. Résumé des caractéristiques des mousses NIPU obtenues 1) avec un poly(méthylhydrosiloxane)^[61] ; 2) par S-Alkylation d'un cyclocarbonate^[64] ; 3) par saturation d'une matrice PU par du CO₂ supercritique^[68] ; 4) en présence de Solkane 365/227^[55] ; 5) par imination d'un NIPU amino-téléchélique à partir du tannin.^[56]

Mousses NIPU					
Images M.E.B					
Taille des cellules (µm)	[400 ± n.a ; 1300 ± n.a]	[600 ± 210 ; 980 ± 350]	[3 ± 1,2 ; 10,8 ± 1,85]	[135 ± 7 ; 171 ± 13]	n.a
Masse volumique (kg/m ³)	[271 ; 303]	[166 ; 207]	[110 ; 176]	[142 ; 219]	[120 ; 260]
Td _{5%} (°C)	[250 ; 275]	[244 ; 248]	n.a	[267 ; 316]	[112 ; 119]
Tg (°C)	[0 ; 11]	[2 ; 8]	n.a	[-37 ; 27]	n.a
Temps de recouvrance à 99% (s)	[80 ; 140]	[8,4 ; 30]	n.a	n.a	n.a
Conductivité thermique λ (W/m.K)	[0,100-0,115]	n.a	[0,050 ; 0,065]	n.a	n.a

n.a : la donnée n'est pas spécifiée dans la publication.

I.4) Conclusion

Industriellement, les mousses polyuréthanes sont produites par la polyaddition entre un polyol et un diisocyanate, molécule toxique, CMR, et synthétisée à partir du phosgène. Les préoccupations grandissantes envers la santé et l'environnement poussent les entreprises à se tourner vers de nouveaux procédés d'élaboration des mousses PU, sans isocyanate.

La littérature présente d'ores et déjà des alternatives prometteuses aux isocyanates. La plus étudiée d'entre elles est la polyaddition de di-ou polyamines sur des di- ou polycyclocarbonates. Cette voie permet la synthèse de mousses polyhydroxyuréthanes à partir de matière première biosourcée, ne présentant pas de risque sur la santé. Cependant, les matériaux obtenus par cette voie sont encore loin de rivaliser avec le coût de production et la large gamme de propriétés mécaniques offertes par les PU traditionnels.

En revanche, le procédé de synthèse par transuréthanisation en masse étudié dans des travaux antérieurs au sein du laboratoire PBS semble une voie très prometteuse afin d'obtenir des prépolymères de type carbamate à structures et extrémités variables, à partir de molécules entièrement biosourcées. Cette voie n'a cependant pas été exploitée à ce jour en vue d'élaborer des mousses NIPU potentiellement industrialisables.

Dans la suite de ce manuscrit, nous allons donc explorer deux procédés de production de mousses NIPU. Pour ce faire, nous allons nous appuyer sur la transuréthanisation pour façonner des prépolymères répondant aux exigences d'un procédé photochimique, la polymérisation cationique frontale induite par voie radicalaire (RICFP), et d'un procédé chimique de réticulation par la voie époxy-amine, deux procédés encore jamais utilisés à ce jour sur des oligomères présentant des fonctions carbamate. Les mousses produites seront ensuite caractérisées dans le but de définir leurs potentielles gammes d'application.

I.5) Bibliographie

- (1) Blaga, A. Les Thermoplastiques Alvéolaires (Mousses Thermoplastiques) Rigides. *Arch. des Publ. du CNRC* **1976**.
- (2) Blaga, A. Les Plastiques Alvéolaires (Mousses Plastiques) Thermodurcissables Rigides. *Arch. des Publ. du CNRC* **1976**.
- (3) • Polyurethane global market volume 2015-2026 | Statista <https://www.statista.com/statistics/720341/global-polyurethane-market-size-forecast/> (accessed 2022 -03 -01).
- (4) Jānis, A.; Ugis, C.; Uldis, S. The Effect of Nano-and Micro-Fillers on the Strength and Toughness of PIR Foams Obtained From Renewable Resources. In *Conference : 13th International Conference on Fracture*; 2013.
- (5) Dworakowska, S.; Bogdał, D.; Zaccheria, F.; Ravasio, N. The Role of Catalysis in the Synthesis of Polyurethane Foams Based on Renewable Raw Materials. *Catal. Today* **2014**, 223, 148–156.
- (6) Van Maris, R.; Tamano, Y.; Yoshimura, H.; Gay, K. M. Polyurethane Catalysis by Tertiary Amines. *J. Cell. Plast.* **2005**, 41 (4), 305–322.
- (7) Bikard, J. Fabrication Des Mousses En Polyuréthane. *Plast. Compos.* **2009**.
- (8) Polyurethane Foam Market Size Worth \$91.96 Billion By 2024 <https://www.grandviewresearch.com/press-release/global-polyurethane-foam-market> (accessed 2022 -03 -29).
- (9) Your Guide to Memory Foam Density | Memory Foam Warehouse <https://www.memoryfoamwarehouse.co.uk/blogs/news/what-is-foam-density-and-how-does-it-affect-my-mattress> (accessed 2022 -03 -29).
- (10) The Foam Factory. The Differences and Relationship Between Foam's Density, Weight, and Firmness | The Foam Factory <https://www.thefoamfactory.com/blog/index.php/the-differences-and-relationship-between-foams-density-weight-and-firmness> (accessed 2022 -03 -29).
- (11) Gama, N.; Ferreira, A.; Barros-Timmons, A. Polyurethane Foams: Past, Present, and

- Future. *Materials (Basel)*. **2018**, *11* (10), 1841–1876.
- (12) Członka, S.; Strąkowska, A.; Kairyte, A. Application of Walnut Shells-Derived Biopolyol in the Synthesis of Rigid Polyurethane Foams. *Materials (Basel)*. **2020**, *13* (12), 2687–2708.
- (13) Kemon, A.; Piotrowska, M. Polyurethane Recycling and Disposal: Methods and Prospects. *Polymers (Basel)*. **2020**, *12* (8), 1752–1774.
- (14) Datta, J.; Głowińska, E.; Włoch, M. Mechanical Recycling via Regrinding, Rebonding, Adhesive Pressing, and Molding. In *Recycling of Polyurethane Foams*; Elsevier, 2018; pp 57–65.
- (15) Polyurethane foam sheet <http://www.dgyunjie.com/rebonded-foam-p35.html> (accessed 2022 -04 -08).
- (16) Zia, K. M.; Bhatti, H. N.; Ahmad Bhatti, I. Methods for Polyurethane and Polyurethane Composites, Recycling and Recovery: A Review. *React. Funct. Polym.* **2007**, *67* (8), 675–692.
- (17) Mahonney, L. . Hydrolysis of Polyurethane Foams. *US4196148A* **1979**.
- (18) Lee, R. E.; Goranson, S. S.; Enrione, R. E.; Morgan, G. B.; Lundgren, D. A.; McKay, H. A. C.; Plumb, R. C.; Hornig, D. F.; Ranz, W. E. Hydrolysis of Polyurethane Foam Waste. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *8* (2), 135–139.
- (19) Deng, Y.; Dewil, R.; Appels, L.; Ansart, R.; Baeyens, J.; Kang, Q. Reviewing the Thermo-Chemical Recycling of Waste Polyurethane Foam. *J. Environ. Manage.* **2021**, *278*, 111527–111539.
- (20) Wu, C. H.; Chang, C. Y.; Cheng, C. M.; Huang, H. C. Glycolysis of Waste Flexible Polyurethane Foam. *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, *80* (1), 103–111.
- (21) Jutrzenka Trzebiatowska, P.; Beneš, H.; Datta, J. Evaluation of the Glycerolysis Process and Valorisation of Recovered Polyol in Polyurethane Synthesis. *React. Funct. Polym.* **2019**, *139*, 25–33.
- (22) Heiran, R.; Ghaderian, A.; Reghunadhan, A.; Sedaghati, F.; Thomas, S.; Haghghi, A. hossein. Glycolysis: An Efficient Route for Recycling of End of Life Polyurethane

- Foams. *J. Polym. Res.* **2021**, 28 (1), 1–19.
- (23) S. Baifang, F. Donghai, L. Zhisheng, T. J. Waste Polyurethane Foam Aminolysis Recycling Method. *CN103012838A* **2011**.
- (24) Zevenhoven, R. Treatment and Disposal of Polyurethane Wastes: Options for Recovery and Recycling. *Energy Eng. Environ. Prot. Publ.* **2004**, 1–47.
- (25) Liu, X.; Hao, J.; Gaan, S. Recent Studies on the Decomposition and Strategies of Smoke and Toxicity Suppression for Polyurethane Based Materials. *RSC Adv.* **2016**, 6 (78), 74742–74756.
- (26) Bossion, A.; Jones, G. O.; Taton, D.; Mecerreyes, D.; Hedrick, J. L.; Ong, Z. Y.; Yang, Y. Y.; Sardon, H. Non-Isocyanate Polyurethane Soft Nanoparticles Obtained by Surfactant-Assisted Interfacial Polymerization. *Langmuir* **2017**, 33 (8), 1959–1968.
- (27) Sardon, H.; Engler, A. C.; Chan, J. M. W.; Coady, D. J.; O'Brien, J. M.; Mecerreyes, D.; Yang, Y. Y.; Hedrick, J. L. Homogeneous Isocyanate- and Catalyst-Free Synthesis of Polyurethanes in Aqueous Media. *Green Chem.* **2013**, 15 (5), 1121–1126.
- (28) North, M.; Pasquale, R. Mechanism of Cyclic Carbonate Synthesis from Epoxides and CO₂. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, 48 (16), 2946–2948.
- (29) Wang, C.; Wu, Z.; Tang, L.; Qu, J. Synthesis and Properties of Cyclic Carbonates and Non-Isocyanate Polyurethanes under Atmospheric Pressure. *Prog. Org. Coatings* **2019**, 127, 359–365.
- (30) 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.* **2014**, 35 (14), 1238–1254.
- (31) Cornille, A.; Blain, M.; Auvergne, R.; Andrioletti, B.; Boutevin, B.; Caillol, S. A Study of Cyclic Carbonate Aminolysis at Room Temperature: Effect of Cyclic Carbonate Structures and Solvents on Polyhydroxyurethane Synthesis. *Polym. Chem.* **2017**, 8 (3), 592–604.
- (32) Carré, C.; Ecochard, Y.; Caillol, S.; Avérous, L. From the Synthesis of Biobased Cyclic Carbonate to Polyhydroxyurethanes: A Promising Route towards Renewable Non-Isocyanate Polyurethanes. *ChemSusChem* **2019**, 12 (15), 3410–3430.

- (33) Rannard, S. P.; Davis, N. J.; Staab, H. A.; Paul, R.; Anderson, G. W. The Selective Reaction of Primary Amines with Carbonyl Imidazole Containing Compounds: Selective Amide and Carbamate Synthesis. *Org. Lett.* **2000**, 2 (14), 2117–2120.
- (34) D'Addona, D.; Bochet, C. G. Preparation of Carbamates from Amines and Alcohols under Mild Conditions. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42 (31), 5227–5229.
- (35) Feast, W. J.; Rannard, S. P.; Stoddart, A. Selective Convergent Synthesis of Aliphatic Polyurethane Dendrimers. *Macromolecules* **2003**, 36 (26), 9704–9706.
- (36) Lanzillotto, M.; Konnert, L.; Lamaty, F.; Martinez, J.; Colacino, E. Mechanochemical 1,1'-Carbonyldiimidazole-Mediated Synthesis of Carbamates. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2015**, 3 (11), 2882–2889.
- (37) Rannard, S. P.; Davis, N. J. Controlled Synthesis of Asymmetric Dialkyl and Cyclic Carbonates Using the Highly Selective Reactions of Imidazole Carboxylic Esters. *Org. Lett.* **1999**, 1 (6), 933–936.
- (38) Wolfgang, J. D.; White, B. T.; Long, T. E. Non-Isocyanate Polyurethanes from 1,1'-Carbonyldiimidazole: A Polycondensation Approach. *Macromol. Rapid Commun.* **2021**, 42 (13), 2100163–2100170.
- (39) J. Wang, Z. Mao, X. Qu, Y. Qu, S. W. Using Ionic Liquid as the Method for Accelerator Diphenyl Carbonate Synthesis. *CN106977401A* **2017**.
- (40) Jian, S. Preparation Method of Carbonyl Diimidazole. *CN104496908A* **2014**.
- (41) Rokicki, G.; Piotrowska, A. A New Route to Polyurethanes from Ethylene Carbonate, Diamines and Diols. *Polymer (Guildf)*. **2002**, 43 (10), 2927–2935.
- (42) Kušan, J.; Keul, H.; Höcker, H. Cationic Ring-Opening Polymerization of Tetramethylene Urethane. *Macromolecules* **2001**, 34 (3), 389–395.
- (43) Neffgen, S.; Keul, H.; Höcker, H. Poly(Tetrahydrofuran)-Block-Poly(Trimethylene Urethane): Synthesis and Characterization. *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, 20 (4), 194–199.
- (44) Boisaubert, P.; Kébir, N.; Schuller, A.-S.; Burel, F. Photo-Crosslinked Non-Isocyanate Polyurethane Acrylate (NIPUA) Coatings through a Transurethane Polycondensation

- Approach. *Polymer (Guildf)*. **2020**, *206*, 122855–122867.
- (45) Martin, A.; Lecamp, L.; Labib, H.; Aloui, F.; Kébir, N.; Burel, F. Synthesis and Properties of Allyl Terminated Renewable Non-Isocyanate Polyurethanes (NIPUs) and Polyureas (NIPUreas) and Study of Their Photo-Crosslinking. *Eur. Polym. J.* **2016**, *84*, 828–836.
- (46) Unverferth, M.; Kreye, O.; Prohammer, A.; Meier, M. A. R. Renewable Non-Isocyanate Based Thermoplastic Polyurethanes via Polycondensation of Dimethyl Carbamate Monomers with Diols. *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34* (19), 1569–1574.
- (47) Wołosz, D.; Parzuchowski, P. G.; Świdorska, A. Synthesis and Characterization of the Non-Isocyanate Poly(Carbonate-Urethane)s Obtained via Polycondensation Route. *Eur. Polym. J.* **2021**, *155*, 110574–110586.
- (48) Boisaubert, P.; Kébir, N.; Schuller, A.-S.; Burel, F. Photo-Crosslinked Coatings from an Acrylate Terminated Non-Isocyanate Polyurethane (NIPU) and Reactive Diluent. *Eur. Polym. J.* **2020**, *138*, 109961–109970.
- (49) Firdaus, M.; Meier, M. A. R. Renewable Polyamides and Polyurethanes Derived from Limonene. *Green Chem.* **2013**, *15* (2), 370–380.
- (50) Duval, C.; Kébir, N.; Charvet, A.; Martin, A.; Burel, F. Synthesis and Properties of Renewable Nonisocyanate Polyurethanes (NIPUs) from Dimethylcarbonate. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2015**, *53* (11), 1351–1359.
- (51) Kumar, S.; Jain, S. L. L-Proline–TBAB-Catalyzed Phosgene Free Synthesis of Methyl Carbamates from Amines and Dimethyl Carbonate. *New J. Chem.* **2013**, *37* (9), 2935–2938.
- (52) Deepa, P.; Jayakannan, M. Solvent-Induced Self-Organization Approach for Polymeric Architectures of Micropores, Hexagons and Spheres Based on Polyurethanes Prepared via Novel Melt Transurethane Methodology. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2007**, *45* (12), 2351–2366.
- (53) Tang, D.; Mulder, D. J.; Noordover, B. A. J.; Koning, C. E. Well-Defined Biobased Segmented Polyureas Synthesis via a TBD-Catalyzed Isocyanate-Free Route. *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32* (17), 1379–1385.

- (54) Cornille, A.; Dworakowska, S.; Bogdal, D.; Boutevin, B.; Caillol, S. A New Way of Creating Cellular Polyurethane Materials: NIPU Foams. *Eur. Polym. J.* **2015**, *66*, 129–138.
- (55) Blattmann, H.; Lauth, M.; Mülhaupt, R. Flexible and Bio-Based Nonisocyanate Polyurethane (NIPU) Foams. *Macromol. Mater. Eng.* **2016**, *301* (8), 944–952.
- (56) Xi, X.; Pizzi, A.; Gerardin, C.; Du, G. Glucose-Biobased Non-Isocyanate Polyurethane Rigid Foams. *J. Renew. Mater.* **2019**, *7* (3), 301–312.
- (57) Chen, X.; Xi, X.; Pizzi, A.; Fredon, E.; Zhou, X.; Li, J.; Gerardin, C.; Du, G. Preparation and Characterization of Condensed Tannin Non-Isocyanate Polyurethane (NIPU) Rigid Foams by Ambient Temperature Blowing. *Polymers (Basel)*. **2020**, *12* (4), 750–770.
- (58) Al-Moameri, H. H.; Nabhan, B. J.; Tawfeeq Wasmi, M.; Abdulrehman, M. A. Impact of Blowing Agent-Blends on Polyurethane Foams Thermal and Mechanical Properties. *AIP Conf. Proc.* **2020**, *2213* (1), 020177–020185.
- (59) Monie, F.; Vidil, T.; Grignard, B.; Cramail, H.; Detrembleur, C. Self-Foaming Polymers: Opportunities for the next Generation of Personal Protective Equipment. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **2021**, *145*, 100628–100655.
- (60) Coste, G.; Negrell, C.; Caillol, S. From Gas Release to Foam Synthesis, the Second Breath of Blowing Agents. *Eur. Polym. J.* **2020**, *140*, 110029–110043.
- (61) Cornille, A.; Guillet, C.; Benyahya, S.; Negrell, C.; Boutevin, B.; Caillol, S. Room Temperature Flexible Isocyanate-Free Polyurethane Foams. *Eur. Polym. J.* **2016**, *84*, 873–888.
- (62) Sternberg, J.; Pilla, S. Materials for the Biorefinery: High Bio-Content, Shape Memory Kraft Lignin-Derived Non-Isocyanate Polyurethane Foams Using a Non-Toxic Protocol. *Green Chem.* **2020**, *22* (20), 6922–6935.
- (63) Clark, J. H.; Farmer, T. J.; Ingram, I. D. V.; Lie, Y.; North, M. Renewable Self-Blowing Non-Isocyanate Polyurethane Foams from Lysine and Sorbitol. *European J. Org. Chem.* **2018**, *2018* (31), 4265–4271.
- (64) Monie, F.; Grignard, B.; Thomassin, J.; Mereau, R.; Tassaing, T.; Jerome, C.; Detrembleur, C. Chemo- and Regioselective Additions of Nucleophiles to Cyclic

- Carbonates for the Preparation of Self-Blowing Non-Isocyanate Polyurethane Foams. *Angew. Chemie* **2020**, *132* (39), 17181–17189.
- (65) Monie, F.; Grignard, B.; Detrembleur, C. Divergent Aminolysis Approach for Constructing Recyclable Self-Blown Nonisocyanate Polyurethane Foams. *ACS Macro Lett.* **2022**, *11* (2), 236–242.
- (66) Coste, G.; Negrell, C.; Caillol, S. Cascade (Dithio)Carbonate Ring Opening Reactions for Self-Blowing Polyhydroxythiourethane Foams. *Macromol. Rapid Commun.* **2022**, 2100833–2100843.
- (67) Kirchberg, A.; Khabazian Esfahani, M.; Röpert, M. C.; Wilhelm, M.; Meier, M. A. R. Sustainable Synthesis of Non-Isocyanate Polyurethanes Based on Renewable 2,3-Butanediol. *Macromol. Chem. Phys.* **2022**, *223* (13), 6922–6930.
- (68) Grignard, B.; Thomassin, J.-M.; Gennen, S.; Poussard, L.; Bonnaud, L.; Raquez, J.-M.; Dubois, P.; Tran, M.-P.; Park, C. B.; Jerome, C.; Detrembleur, C. CO₂-Blown Microcellular Non-Isocyanate Polyurethane (NIPU) Foams: From Bio- and CO₂-Sourced Monomers to Potentially Thermal Insulating Materials †. *Green Chem.* **2016**, *18*, 2206–2215.
- (69) Allan, D.; Daly, J.; Liggat, J. J. Thermal Volatilisation Analysis of TDI-Based Flexible Polyurethane Foam. *Polym. Degrad. Stab.* **2013**, *98* (2), 535–541.
- (70) Zhang, H.; Fang, W. Z.; Li, Y. M.; Tao, W. Q. Experimental Study of the Thermal Conductivity of Polyurethane Foams. *Appl. Therm. Eng.* **2017**, *115*, 528–538.

Chapitre II. Élaboration de mousses par
polymérisation frontale cationique induite
par voie radicalaire (RICFP)

II.1) Introduction

L'état de l'art sur les méthodes d'élaboration de mousses NIPU mises au point à ce jour montre que la consommation d'énergie est l'un des enjeux majeurs de la transition entre les PU et les NIPU. Le procédé photochimique de polymérisation est souvent une alternative intéressante aux procédés thermiques mais reste limité à la production de matériaux de faible épaisseur (quelques centaines de μm) en raison de l'absorption du rayonnement lumineux par la matière à polymériser. Un procédé photochimique dit de RICFP, récemment développé dans la littérature, permet de polymériser des échantillons sur une forte épaisseur (plusieurs mm à cm) grâce à un phénomène de polymérisation frontale. Nous avons donc souhaité exploiter ce procédé pour élaborer, à température ambiante, de nouvelles mousses NIPU à extrémités époxyde.

Ce chapitre va donc, dans un premier temps, s'intéresser aux techniques de polymérisation frontale existant à ce jour, et en particulier, celles mettant en jeu un amorçage photochimique. La réalisation d'une mousse répondant à des contraintes cinétiques de polymérisation et de moussage, nous étudierons ensuite, dans un deuxième temps, le procédé de polymérisation frontale cationique induite par voie radicalaire (RICFP) sur une résine époxy commerciale afin de comprendre les paramètres gouvernant ce procédé. Dans une troisième partie, nous adapterons ce procédé à l'obtention de mousses époxy à partir de résines commerciales. Une fois le concept validé, nous synthétiserons, dans une quatrième partie, un oligomère NIPU à extrémités époxy que nous utiliserons enfin en RICFP pour élaborer une mousse NIPU.

II.2) État de l'art

II.2.a) La polymérisation frontale

La polymérisation frontale est un procédé permettant une polymérisation directionnelle et localisée. Selon le type d'activation du procédé, on peut distinguer trois types de polymérisation frontale :^[1]

- La polymérisation frontale thermique (PFT)
- La polymérisation frontale photoamorçée (PFP)
- La polymérisation frontale isotherme (PFI).

La polymérisation frontale thermique (PFT) a été découverte en 1970 par Chernogolovka *et al.* puis approfondie par Pojman dans les années 1990.^[2-4] Elle nécessite l'emploi d'au moins un amorceur radicalaire thermique et consiste à exposer la formulation à une source de chaleur localisée afin d'amorcer la polymérisation. L'exothermie générée localement par la polymérisation est ensuite exploitée pour décomposer l'amorceur thermique (AT) présent dans les couches plus profondes de l'échantillon. Un front de haute température est ainsi généré et permet la propagation directionnelle de la polymérisation (Figure 1).

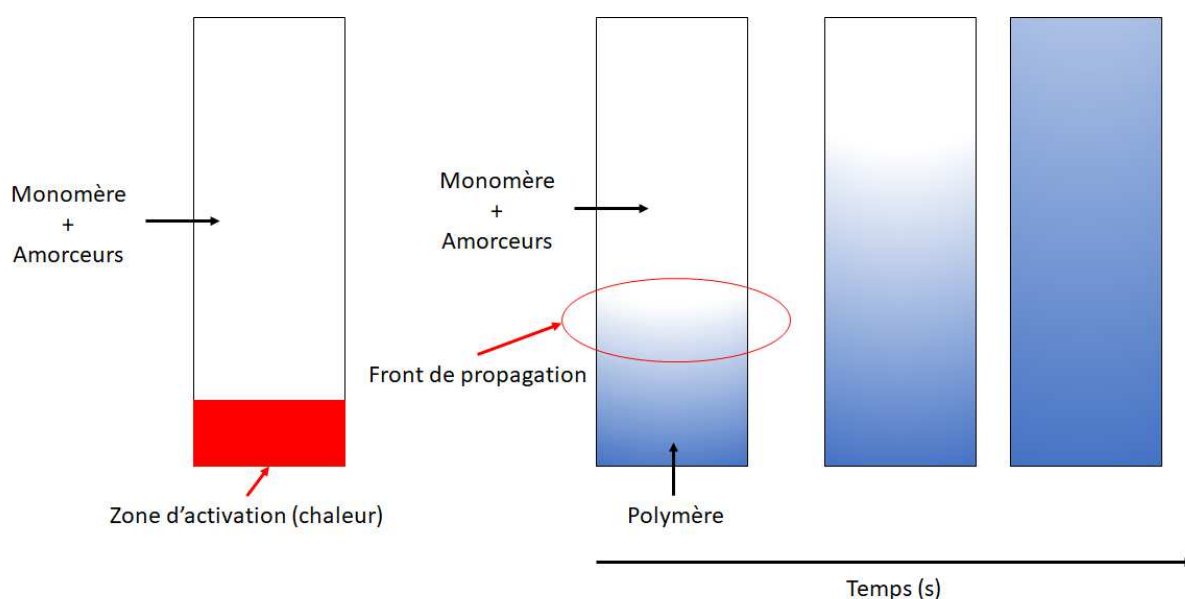


Figure 1. Illustration du principe de la polymérisation frontale thermique.

Afin de contrôler la polymérisation frontale thermique, le système doit avoir une cinétique de réaction lente à la température initiale et une cinétique de réaction rapide lorsque la température augmente. De plus, afin de conserver la capacité de la polymérisation à se propager, le système doit s'autoentretenir et ne pas perdre d'énergie au niveau du front de propagation. Enfin, le système réactionnel doit libérer une quantité de chaleur importante pour que le procédé soit efficace. De par leurs fortes valeurs d'enthalpie théorique de polymérisation (ΔH_p°), respectivement 20,2 et 22,6 kcal.mol⁻¹, les résines acrylates et époxydes sont principalement utilisées en polymérisation frontale thermique.^[3,5-6] On peut toutefois noter l'élaboration de polyuréthanes par polymérisation frontale. Catalysée par de l'octanoate d'étain, la réaction entre les fonctions isocyanate et alcool génère en effet de la chaleur (en moyenne 23 kcal.mol⁻¹)^[7] qui permet la propagation du front de polymérisation.^[8-10]

La polymérisation frontale photoamorcée (PFP) est plus récente et a été évoquée pour la première fois en 1984 par Koike *et al.*^[11,12] Comme son nom le laisse pressentir, elle nécessite cette fois l'emploi de photoamorceur(s) radicalaire(s) qui se décompose(nt) localement sous l'action d'une source lumineuse. A la différence de la polymérisation frontale thermique qui s'autoentretient grâce à l'exothermie produite par la réaction se propageant dans l'épaisseur de la formulation, la PFP nécessite une irradiation en continue afin de propager le front de polymérisation. La PFP peut alors être arrêtée ou redémarrée en fonction de l'activation ou non de la source lumineuse. En revanche, les photoamorceurs utilisés en PFP doivent impérativement présenter un phénomène de photoéclaircissement afin de permettre au rayonnement UV de pénétrer le plus profondément possible dans la résine, et donc au front de polymérisation de se propager dans l'épaisseur (Figure 2).

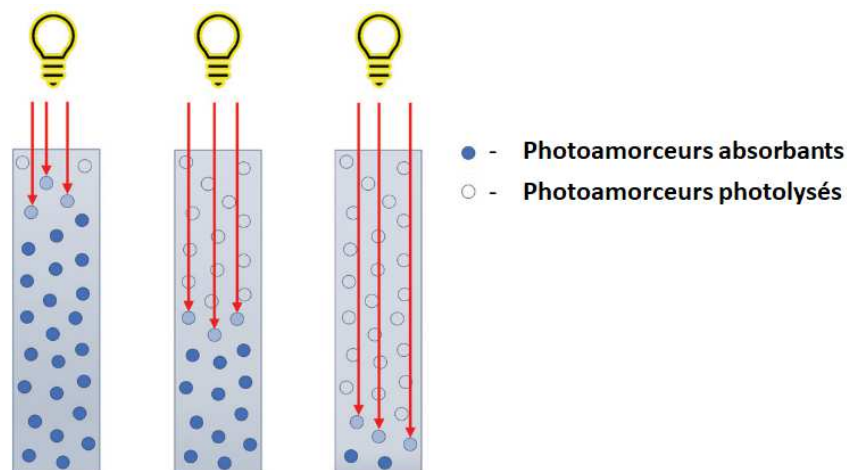


Figure 2. Activation des photoamorceurs photoéclaircissant dans l'épaisseur.^[13]

La famille de photoamorceurs la plus commune utilisée en PFP est celle des oxydes de phosphine (TPO, BAPO).^[13,14] De même, deux familles de monomères sont utilisées en PFP. On trouve tout d'abord la famille des acrylates, composés largement étudiés pour leurs potentiels en tant qu'hydrogel.^[13,15] Comme évoqué précédemment, les acrylates ont l'avantage de dégager de la chaleur lors de leur polymérisation radicalaire, ce qui a pour effet d'augmenter la cinétique de polymérisation. En revanche, la polymérisation radicalaire des acrylates a l'inconvénient d'être inhibée au contact de l'oxygène. En effet, l'oxygène peut réagir avec le radical formé pour générer un radical hydroperoxyde, peu réactif.^[16] Il est donc nécessaire de réaliser la polymérisation sous vide ou en milieu inerte. La seconde famille associe les thiols et les alcènes. Contrairement à la polymérisation radicalaire des acrylates, la polymérisation

radicalaire thiol-ène n'est pas inhibée en présence d'oxygène. En effet, les radicaux formés dans le milieu peuvent réagir avec l'oxygène pour former un radical hydroperoxyde qui a une forte affinité avec l'hydrogène du thiol. La réaction entre l'hydroperoxyde et le thiol forme alors un radical thiyle capable de poursuivre la réaction de polymérisation avec les alcènes (Figure 3).^[17]

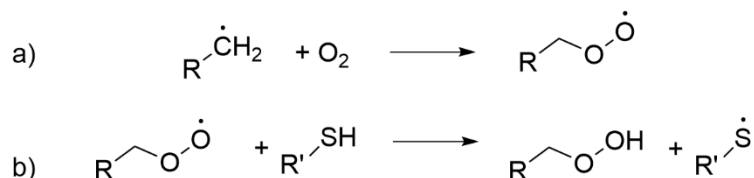


Figure 3. Schéma de a) la formation du radical hydroperoxyde ; b) la formation du radical thiyle.

Ce système a donc l'avantage de s'affranchir des contraintes liées au système acrylique. De plus, la photopolymérisation thiol-ène ne nécessite pas de photoamorceur, ce qui permet de limiter le phénomène d'absorption du rayonnement par le milieu réactionnel et d'améliorer la distance parcourue par le front de propagation lors de la PFP. Le principal inconvénient du système thiol-ène est la diminution de la vitesse de propagation avec l'augmentation de la concentration en thiol.^[17-18]

Enfin, plus récemment, est apparue la polymérisation frontale isotherme (PFI). Elle concerne les systèmes polymères mettant en jeu des polymérisations radicalaires qui présentent l'effet de gel et dans lesquels le monomère est capable de dissoudre un polymère (par exemple, le méthacrylate de méthyle et le poly(méthacrylate de méthyle)). Elle consiste à mettre en contact une solution de monomère et d'amorceur thermique avec le polymère. Celle-ci diffuse dans le polymère en dissolvant sa couche supérieure pour créer une région visqueuse. La polymérisation, amorcée par chauffage (à 40-70°C),^[19] se produit alors à la fois dans la solution de monomère et dans la région visqueuse. Comme elle est plus rapide dans la région visqueuse en raison de l'effet Trommsdorff (ou de gel), il en résulte une plus grande diffusion de la solution de monomère dans la région visqueuse. La polymérisation se propage alors avec l'avancement du front de la région visqueuse et s'arrête lorsque la solution de monomère a polymérisé de manière homogène sur le front.^[20,21]

II.2.b) La photopolymérisation cationique

La photopolymérisation cationique apparaît dans les années 1970 avec la découverte, par Crivello *et al.*^[22] des sels d'onium en tant que photoamorceur cationique. Les sels d'iodonium ou de sulfonium comprenant des anions de type métal-halogène (Figure 4)^[23] sont les plus efficaces et absorbent dans l'UV avec des longueurs d'onde d'absorption maximale comprises entre 215 et 366 nm.^[24]

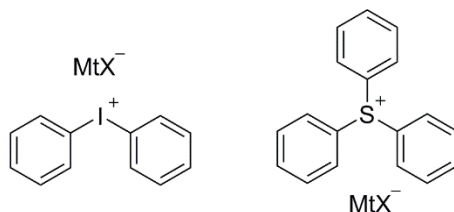


Figure 4. Exemples de sels d'onium avec contre-anion MtX⁻ (SbF₆⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻).

Sous l'effet d'une irradiation sous rayonnement UV, les photoamorceurs cationiques subissent une coupure homolytique et/ou hétérolytique, générant des fragments radicalaires et/ou cationiques (Figure 5).^[25,26] Ces fragments subissent ensuite des réarrangements menant à un acide de Brønsted dont la force est influencée par la nature du contre-ion. Pour cette raison, ces photoamorceurs cationiques sont aussi appelés photogénérateurs d'acide (PGA). L'acide formé peut alors amorcer une réaction avec une fonction époxy ou oxétane, générant ainsi un ion oxonium.^[27] L'ion oxonium généré permet ensuite la propagation de la polymérisation exothermique des monomères par ouverture des cycles oxirane et/ou oxétane présents dans le milieu. De plus, la vitesse de dissociation des ions est régie par la nucléophilie du contre-ion. Ainsi, moins le contre-ion est nucléophile, plus la vitesse de dissociation est importante et donc plus la cinétique de polymérisation est rapide.^[28]

L'inconvénient majeur de ce procédé de photopolymérisation est la limitation de l'épaisseur d'échantillon polymérisable. En effet, l'absorption du milieu est telle que l'intensité du rayonnement UV décroît rapidement en profondeur, restreignant la génération d'acide dans les couches inférieures de la résine.^[29]

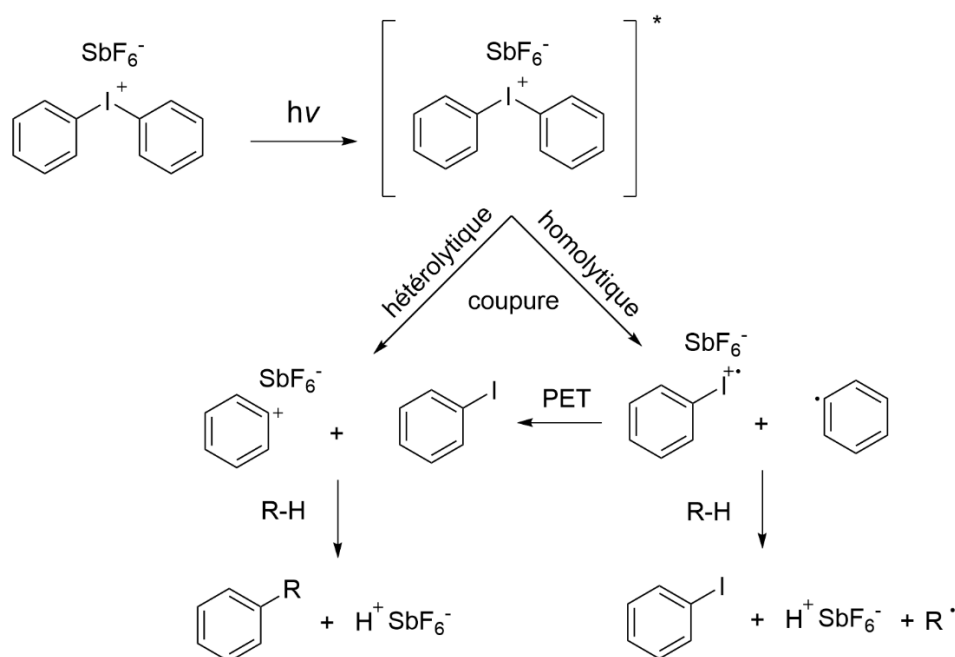


Figure 5. Schéma du mécanisme d'activation de l'hexafluoroantimonate de diaryliodonium.

II.2.c) La polymérisation frontale cationique induite par voie radicalaire

L'équipe d'A. Mariani a été la première à combiner la polymérisation frontale et le procédé de photopolymérisation cationique pour polymériser une résine dans l'épaisseur,^[30] conduisant à ce qui est appelé aujourd'hui la polymérisation frontale cationique induite par voie radicalaire (RICFP). La RICFP nécessite une formulation composée d'une résine, d'un photogénérateur d'acide et d'un amorceur radicalaire thermique. Comme décrit précédemment lors de la photopolymérisation cationique, le PGA, exposé au rayonnement UV, génère un centre actif cationique qui amorce une polymérisation exothermique. La chaleur dégagée est mise à profit pour décomposer l'amorceur thermique. Puis, une réaction d'oxydoréduction entre le radical issu de l'amorceur thermique et le PGA non photolysé a lieu afin de générer de nouvelles espèces cationiques, permettant ainsi la propagation de la réaction de polymérisation dans les zones de la résine non exposées aux UV (Figure 6). Les récentes recherches sur ce sujet ont démontré le succès de ce procédé sur des résines époxydes et acryliques.^[31-32]

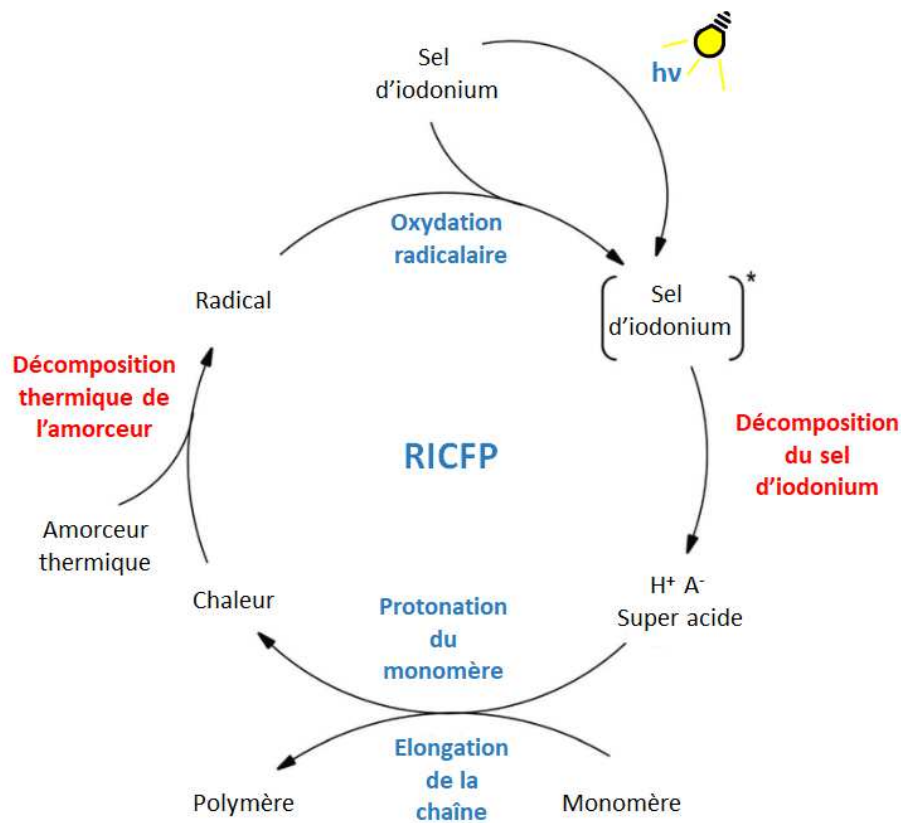


Figure 6. Représentation schématique du procédé de RICFP.^[23]

L'efficacité d'un système RICFP est caractérisée par la mesure de trois grandeurs :

- Le temps d'amorçage (ou t_{start}) : il correspond au temps d'irradiation nécessaire pour amorcer la polymérisation et observer une élévation brutale de la température du milieu, marquant le début de la propagation du front de polymérisation.
- La vitesse de propagation du front de polymérisation (V_f), exprimée en cm/min : cette donnée permet de déterminer le temps nécessaire à la polymérisation d'une longueur donnée de l'échantillon.
- La température maximale atteinte au front de propagation (T_{max}) : cette valeur reflète la capacité du système à générer de la chaleur et à conserver cette chaleur au cours de l'avancement du front de polymérisation.

Les études réalisées sur la RICFP recensent quatre paramètres influençant ces trois grandeurs :

- La nature du couple PGA/AT ;
- La nature de la résine polymérisée ;
- La concentration en amorceurs ;
- La présence de photosensibilisateur.

D. Bomze *et al.* ont ainsi effectué un screening de l'efficacité de différents couples PGA/AT pour polymériser des épaisseurs importantes de diglycidyl éther de bisphenol A (DGEBA). Cette étude démontre que l'association du photoamorceur cationique hexafluoroantimonate de p(octyloxyphényl)phényliodonium (I-Sb) et de l'amorceur thermique 1,1,2,2-tétraphényl-1,2-éthanediol (TPED) est la plus favorable à une propagation complète de la polymérisation. Une concentration de 2% en mole de chacun de ces amorceurs permet ainsi une RICFP du DGEBA avec une T_{\max} de 189°C, une V_f de 8,6 cm/min et un t_{start} de 12 s.^[31] Par conséquent, ce couple d'amorceurs a servi de référence pour une grande partie des études qui ont suivi sur la RICFP. Plus récemment, l'aluminate de tétrakis(perfluoro-t-butyloxy)diaryliodonium (I-Al) s'est révélé également très intéressant en tant que PGA pour la RICFP.^[33-34] Utilisé en plus faible concentration (0,1% wt), ce PGA présente une efficacité similaire voire supérieure à celle de l'I-Sb lorsqu'il est couplé avec le TPED. Ceci permet de réduire l'utilisation des photoamorceurs cationiques qui sont en général coûteux et peuvent être ou générer des espèces nocives.^[35,36] En revanche, l'I-Al est beaucoup plus cher et peu commercialisé, c'est pourquoi l'I-Sb reste le PGA le plus utilisé en RICFP.

La précédente équipe a également fait varier la nature des monomères époxy (Figure 7) afin de comprendre l'influence de leur structure sur le procédé. De par leur faible masse molaire, le diglycidyl éther de cyclohexanediméthanol (CHDGE), le diglycidyl éther d'hexanediol (HDDGE) et le diglycidyl éther de néopentanediol (NPDGE) sont plus réactifs que le DGEBA. De plus, il a été montré que les monomères contenant des cycles époxycyclohexane sont plus réactifs que les glycidyl éthers.^[37,38] Ainsi, le t_{start} varie de 10 à 31 s pour les époxy à faible masse molaire, contre 38 s pour le DGEBA. De même, le DGEBA présente une V_f de 2,7 cm/min dans le système étudié (I-Sb et TPED à 1% mol), contre 19,9 à 37,9 cm/min pour les autres monomères. Finalement, à l'exception du CHDGE pour lequel T_{\max} vaut 140°C, une T_{\max} comprise entre 169 et 181°C est atteinte pour les autres résines (173°C pour le DGEBA). La réactivité, la viscosité et la structure du monomère impactent donc principalement le t_{start} ainsi que le V_f lors de la RICFP. En revanche, les auteurs soulignent que seul le matériau à base de DGEBA présente un aspect homogène. Les autres résines conduisent à des polymères hétérogènes avec la présence de nombreuses bulles qui se forment au cours du procédé. Celles-ci résultent d'un dégagement gazeux qui se produit lors de la RICFP. A notre connaissance, aucune étude scientifique ne s'est attardée sur la composition de ce dégagement gazeux.

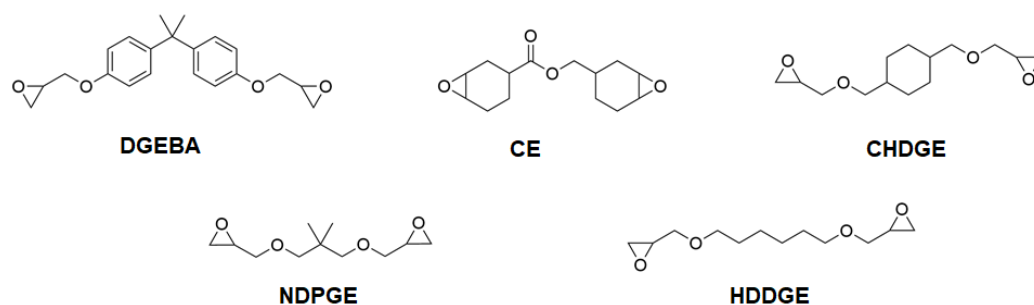


Figure 7. Monomères époxy utilisés dans l'étude de D. Bomze et al.^[31]

Du point de vue impact de la concentration en amorceurs, il s'avère qu'à concentration en amorceur thermique constante, une augmentation de la concentration en I-Sb (PGA) conduit à une diminution du t_{start} . En effet, une plus grande quantité de PGA est activée simultanément, réduisant le temps d'amorçage de la polymérisation. De par ce même phénomène, V_f et T_{max} augmentent également.^[39] En revanche, à concentration en PGA constante, l'augmentation de la concentration en TPED (amorceur thermique) n'impacte pas le t_{start} , ce qui tend à démontrer que l'amorceur thermique n'intervient que lors de la propagation et non pas lors de l'amorçage de la polymérisation. En revanche, V_f augmente en raison du plus grand nombre de cations générés par oxydoréduction lors de la propagation. Enfin, T_{max} diminue au cours de l'avancement du front de propagation car l'amorceur thermique consomme de l'énergie afin de se décomposer. Varier les concentrations en amorceurs peut donc être un levier afin de contrôler la RICFP (Tableau 1). Cependant, une certaine limite existe quant à la plage de variation des différents paramètres. Lors de la précédente étude, la concentration en PGA a été variée de 0 à 2% mol et celle de l'A.T de 0,75 à 8% mol. Une gamme de t_{start} comprise entre 9 et 90 s a été obtenue avec un système DGEBA, I-Sb et TPED. Les V_f sont comprises entre 2 et 12 cm/min et la T_{max} entre 170 et 220°C.

Tableau 1. Récapitulatif de l'impact de la concentration des amorceurs sur les grandeurs caractéristiques de la RICFP.

	t_{start}	V_f	T_{max}
Augmentation de [I-Sb] de 0 à 2% mol	↓	↑	↑
Augmentation de [TPED] de 0,75 à 8% mol	→	↑	↓
Plage de variation	9-90 s	2-12 cm/min	170-220°C

Enfin, l'ajout de photosensibilisateur semble améliorer l'efficacité du système amorceur. L'article de Bomze *et al.* montre ainsi que l'ajout de bis-4-(méthoxybenzoyl)-diéthylgermanium, de 2-isopropylthioxanthone (ITX) ou du pérylène à différentes concentrations en tant que photosensibilisateurs diminue le temps nécessaire afin d'atteindre le maximum d'énergie dégagée (t_{max}) lors de la photopolymérisation du DGEBA avec 1% mol de PGA. De même, le maximum de conversion est légèrement amélioré par l'ajout d'ITX. Cette étude montre une photopolymérisation optimale avec 0,1% mol d'ITX et qu'un phénomène d'écran est observé à partir de 0,4% mol de photosensibilisateur.^[39]

II.2.d) Conclusion

La RICFP est donc une technique de polymérisation rapide, à faible coût énergétique et simple de mise en œuvre. En revanche, elle nécessite un système chimique capable de résister à de hautes températures. C'est pourquoi, il existe encore peu de monomères susceptibles de produire un matériau viable par RICFP. Elle trouve cependant son application dans la synthèse de matériaux composites, en impression 3D et également dans les systèmes polymérisant en milieu aqueux (Figure 8).^[34,39-42] Dans ce dernier cas, l'inhibition de la polymérisation cationique classiquement observée en présence d'humidité ne semble pas un problème en raison de la non miscibilité du système réactionnel dans l'eau et des températures élevées générées par le procédé.

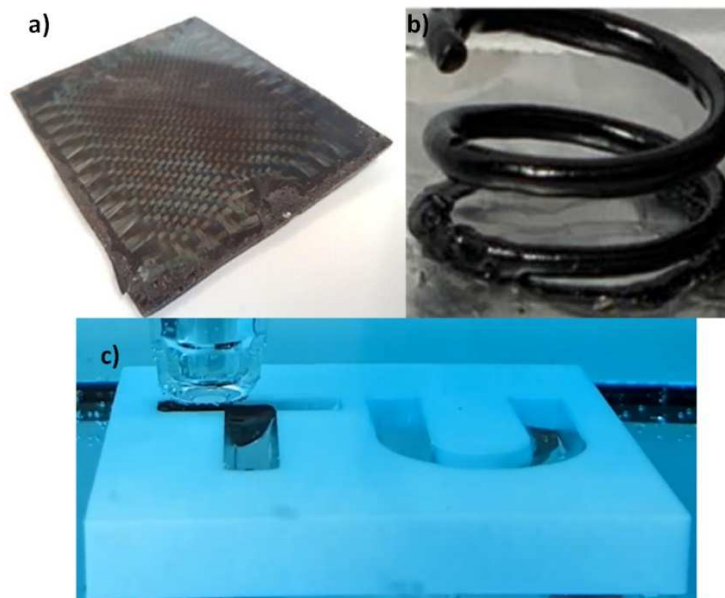


Figure 8. Différentes applications de la RICFP. a) Matériaux composites^[41], b) Impression 3D^[43], c) Polymérisation en milieux aqueux.^[34]

En revanche, le procédé RICFP n'a encore jamais été utilisé pour élaborer des mousses polymères et encore moins appliqué aux NIPU, ce que nous allons tenter de faire dans la suite de ce chapitre. Pour rappel, et comme décrit dans le chapitre I, l'obtention d'une mousse la plus expansée possible repose sur un parfait contrôle des cinétiques de dégazage et de réticulation. C'est pourquoi, nous allons tout d'abord approfondir la compréhension du procédé RICFP sur une résine époxy commerciale.

II.3) Étude du procédé RICFP

II.3.a) Choix des réactifs et des conditions expérimentales

Pour pouvoir être utilisée dans un procédé d'élaboration de mousses, la résine époxy doit remplir certaines conditions :

- Être sous forme liquide pour faciliter la mise en œuvre du procédé ;
- Posséder au moins trois fonctions époxy afin de générer un réseau tridimensionnel.

Notre choix s'est ainsi porté sur le Dénacol® EX512 (Figure 9), un polyglycérol polyglycidyl éther. En effet, cette molécule possède une masse équivalent en époxy (EEW) de 168 g/éq^[44] pour une masse molaire moyenne (M_n) de 480 g/mol (déterminée par SEC en éq PMMA), soit une fonctionnalité moyenne de 2,9 époxy /molécule. De plus, l'EX512 est un liquide transparent ayant une viscosité de 1,3 Pa.s⁻¹, contre 6,4 Pa.s⁻¹ à 25°C pour la résine époxy classiquement utilisée en RICFP, le bisphénol A diglycidyl éther (DGEBA). Enfin, l'EX512 présente l'avantage d'être biosourcé puisque produit à partir du glycérol et de l'épichlorhydrine, deux produits eux-mêmes biosourcés, et pourra donc être utilisé comme réticulant et/ou réactif diluant pour les mousses à base de NIPU époxydé.

Concernant le système amorceur, notre choix s'est porté sur le couple I-Sb/TPED (Figure 9) qui a prouvé son efficacité en RICFP^[31] et reste à ce jour le plus étudié. Ces deux amorceurs sont commercialisés et semblent adéquats dans de nombreux systèmes impliquant la RICFP. La concentration de ces amorceurs peut être variée sur une large gamme (1 à 8% mol pour le TPED et 1 à 2% mol pour l'I-Sb),^[39] laissant espérer la possibilité d'un certain contrôle sur les cinétiques de RICFP.

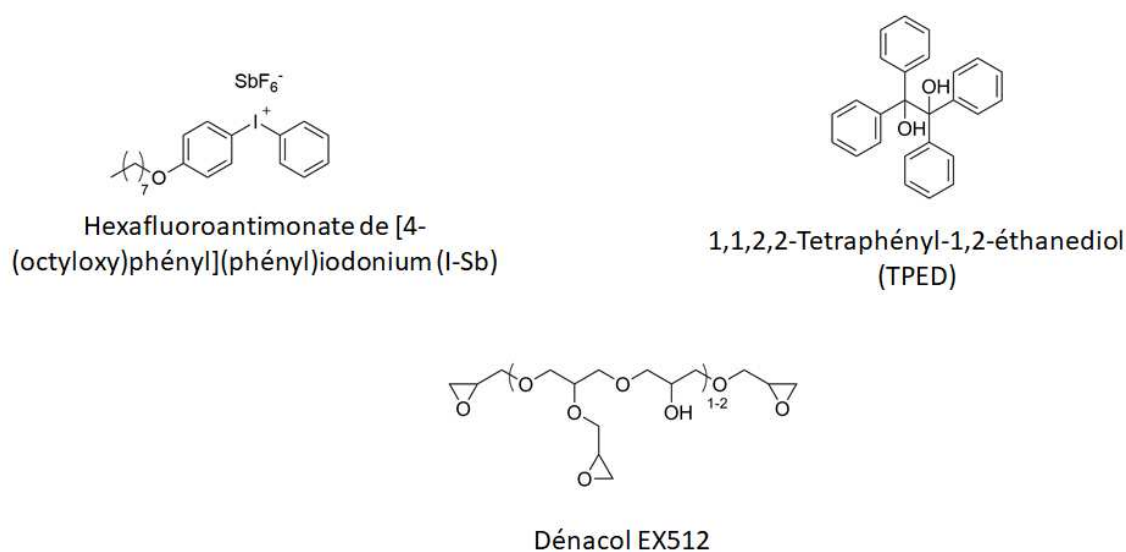


Figure 9. Structure chimique des molécules choisies pour l'étude de la RICFP.

Ces amorceurs étant solides et peu ou pas solubles dans la résine époxy, les formulations ont été préparées en dissolvant les amorceurs dans un volume de dichlorométhane pour un volume de résine époxy. Cette formulation a été homogénéisée au Speedmixer DAC 150.FVZ.K. puis le solvant a été évaporé sous vide à 40°C. A noter que les concentrations en amorceurs seront exprimées en pourcentage massique dans nos formulations (Tableau AII 1).

En ce qui concerne la partie photochimique du procédé, la source d'irradiation utilisée est une lampe Hg-Xe (LC8 Hamamatsu). Cette lampe offre un large spectre d'émission UV-Vis, adéquat afin d'amorcer la polymérisation par photolyse de l'I-Sb. En effet, l'I-Sb présente un maximum d'absorption à 254 nm et la lampe Hg-Xe émet également un rayonnement à 254 nm (Figure 10). De plus, on constate que le TPED et l'EX512 absorbent peu, voire pas du tout à 254 nm, par rapport à l'I-Sb. Par conséquent, le système choisi devrait permettre une polymérisation par RICFP.

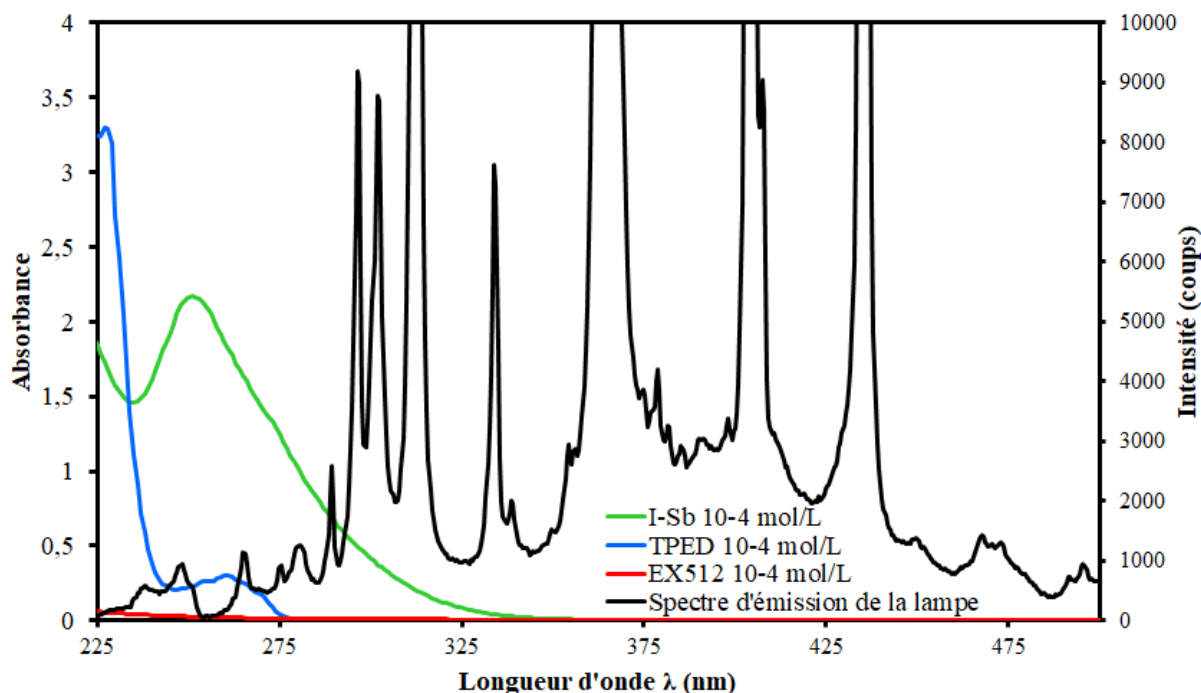


Figure 10. Spectres d'absorption des réactifs solubilisés dans CH_2Cl_2 et spectre d'émission de la lampe Hg-Xe (LC8 Hamamatsu) obtenus par UV-Vis.

En ce qui concerne la partie thermique du procédé, il a été montré que la température atteinte dans le milieu par RICFP pouvait aller jusqu'à $220^\circ C$.^[45] La température de dégradation des composants de notre système est alors un paramètre important à connaître. Des analyses thermogravimétriques ont été réalisées afin de mesurer les températures maximales à ne pas dépasser lors de la polymérisation par RICFP (Figure 11). On observe une température de dégradation de 5% massique ($T_{d5\%}$) à $225^\circ C$ et $187^\circ C$ pour l'I-Sb et le TPED, respectivement, ainsi qu'une $T_{d5\%}$ de $180^\circ C$ pour l'EX512. Afin d'éviter de dégrader le système utilisé lors de la RICFP, il va donc être important de ne pas dépasser la température minimale de dégradation du système, soit $180^\circ C$.

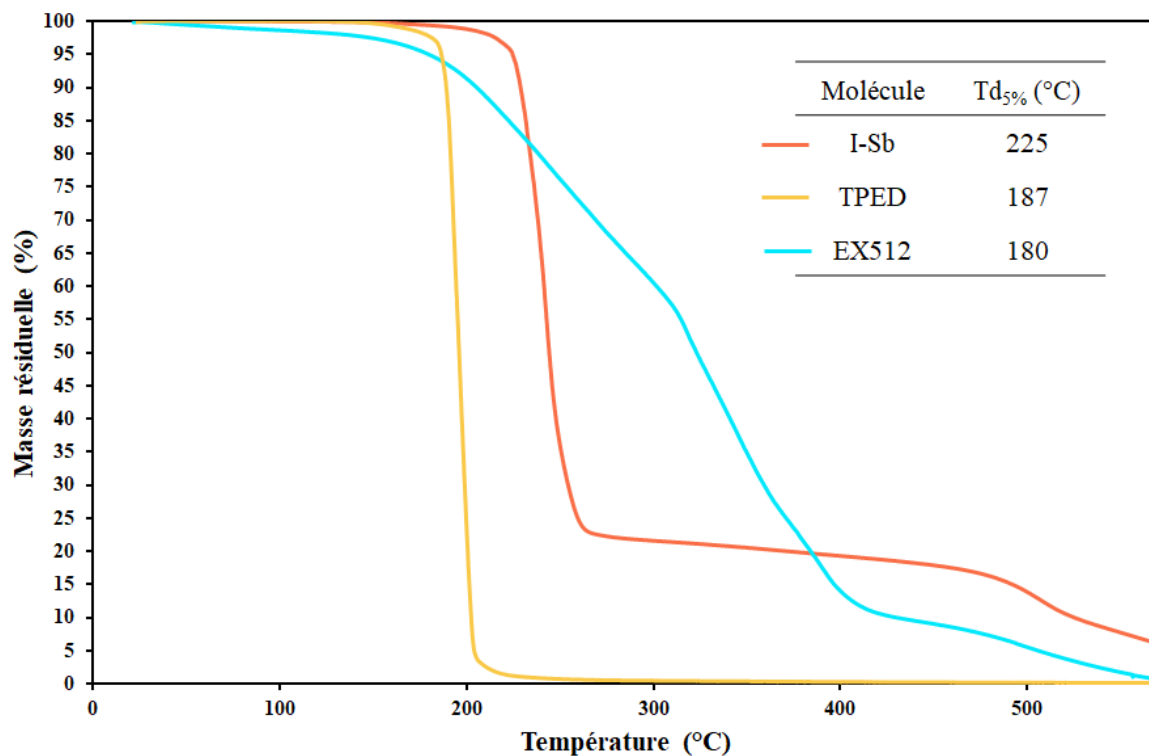


Figure 11. Courbes de dégradation thermique obtenu par ATG de l'I-Sb, du TPED et de l'EX512, avec une rampe en température de 10°C/min.

II.3.b) Étude du procédé RICFP

II.3.b.i) Étude de la partie photochimique

A notre connaissance, peu d'études ont été réalisées en profondeur sur les différents phénomènes régissant la RICFP. Tout d'abord, afin de comprendre plus en détail la partie photochimique, des suivis cinétiques ont été réalisés sur couche mince par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) résolue dans le temps. La conversion des fonctions époxy a été calculée en exploitant la diminution de l'intensité des bandes d'absorption caractéristiques de l'élongation des liaisons du cycle oxirane (Figure 12).

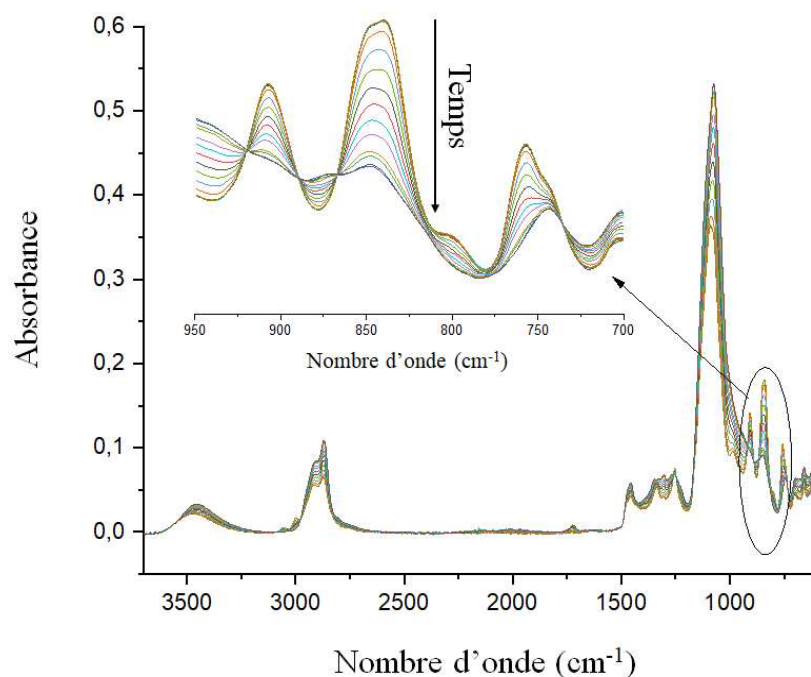


Figure 12. Suivi de l'évolution des spectres obtenus par IRTF au cours de la photopolymérisation à 30°C de l'EX512 avec 2% wt en I-Sb et 2% wt en TPED ; $I_0 = 90\text{mW/cm}^2$ à 254 nm et distance rayonnement-échantillon = 3 cm.

L'évolution des spectres IRTF montre que la bande à 910 cm^{-1} disparaît complètement au bout de 30 min d'irradiation, indiquant une conversion totale des fonctions époxydes, mais l'augmentation de la bande C-O à 1100 cm^{-1} modifie la ligne de base de la bande à 910 cm^{-1} au cours du temps, ce qui rend difficile son exploitation. La bande à 840 cm^{-1} dont la ligne de base peut être plus facilement fixée a donc été utilisée pour évaluer la conversion. L'aire de cette bande a alors été intégrée entre 885 cm^{-1} et 813 cm^{-1} . Il est à noter que la disparition de la bande à 840 cm^{-1} ne semble pas totale en fin d'irradiation, une bande d'intensité constante persistant sur le spectre. Par conséquent, la bande à 910 cm^{-1} a servi comme témoin afin de confirmer l'obtention d'une conversion quasi-totale. La conversion a alors été calculée par la relation suivante :

Équation 1 :

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{A_0^{840} - A_t^{840}}{A_0^{840}} \times 100 \times \text{coef}$$

où A_0^{840} est l'aire du pic à 840 cm^{-1} à $t = 0 \text{ s}$;

A_t^{840} est l'aire du pic à 840 cm^{-1} au temps t ;

coef est un facteur multiplicatif appliqué pour ramener la conversion maximale à 100%.

Le premier paramètre étudié quant à la mise en place de la RICFP est l'intensité du rayonnement incident (mesurée à 254 nm) à température (50°C) et distance fibre optique-échantillon (3 cm) fixes.

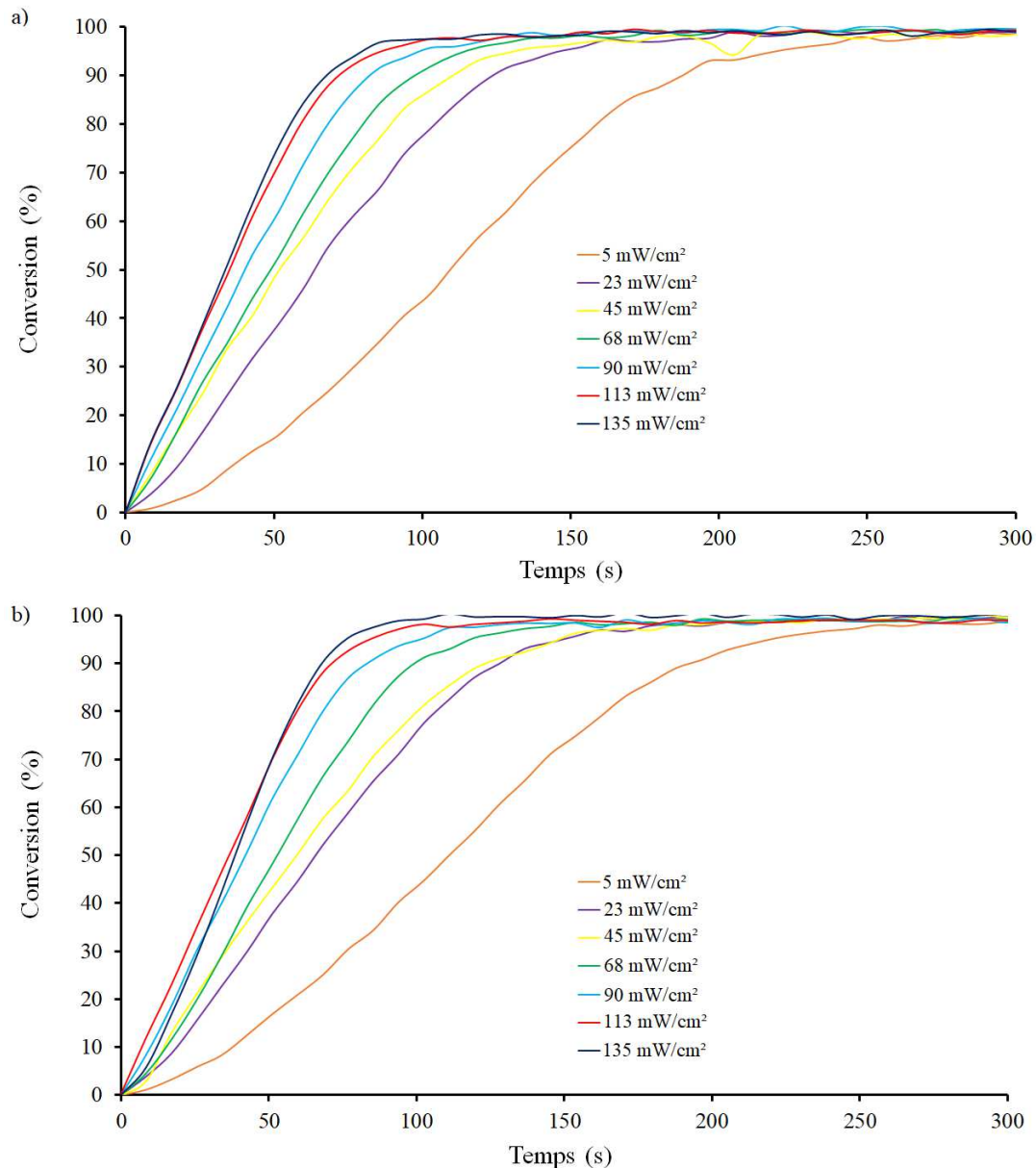


Figure 13. Influence de l'intensité lumineuse sur la cinétique de conversion des fonctions époxydes mesurée à 50°C pour une formulation EX512 + 2% wt I-Sb : a) sans TPED et b) avec 2% wt TPED.

Des formulations d'EX512 + 2% wt I-Sb avec et sans TPED ont été déposées sous forme de films d'épaisseurs comprises entre 50-100 μm et irradiées pendant 10 min. Conformément à ce que l'on pouvait attendre, l'intensité du rayonnement joue un rôle majeur dans la cinétique de photoréticulation (Figure 13). On observe une augmentation de la vitesse de réaction avec l'intensité du rayonnement. Néanmoins, cet effet s'amointrit fortement dès 23 mW/cm^2 et devient négligeable à partir de 113 mW/cm^2 . De plus, comme attendu, la présence ou non de TPED n'a pas d'influence notable sur les cinétiques de photopolymérisation sur couche mince.

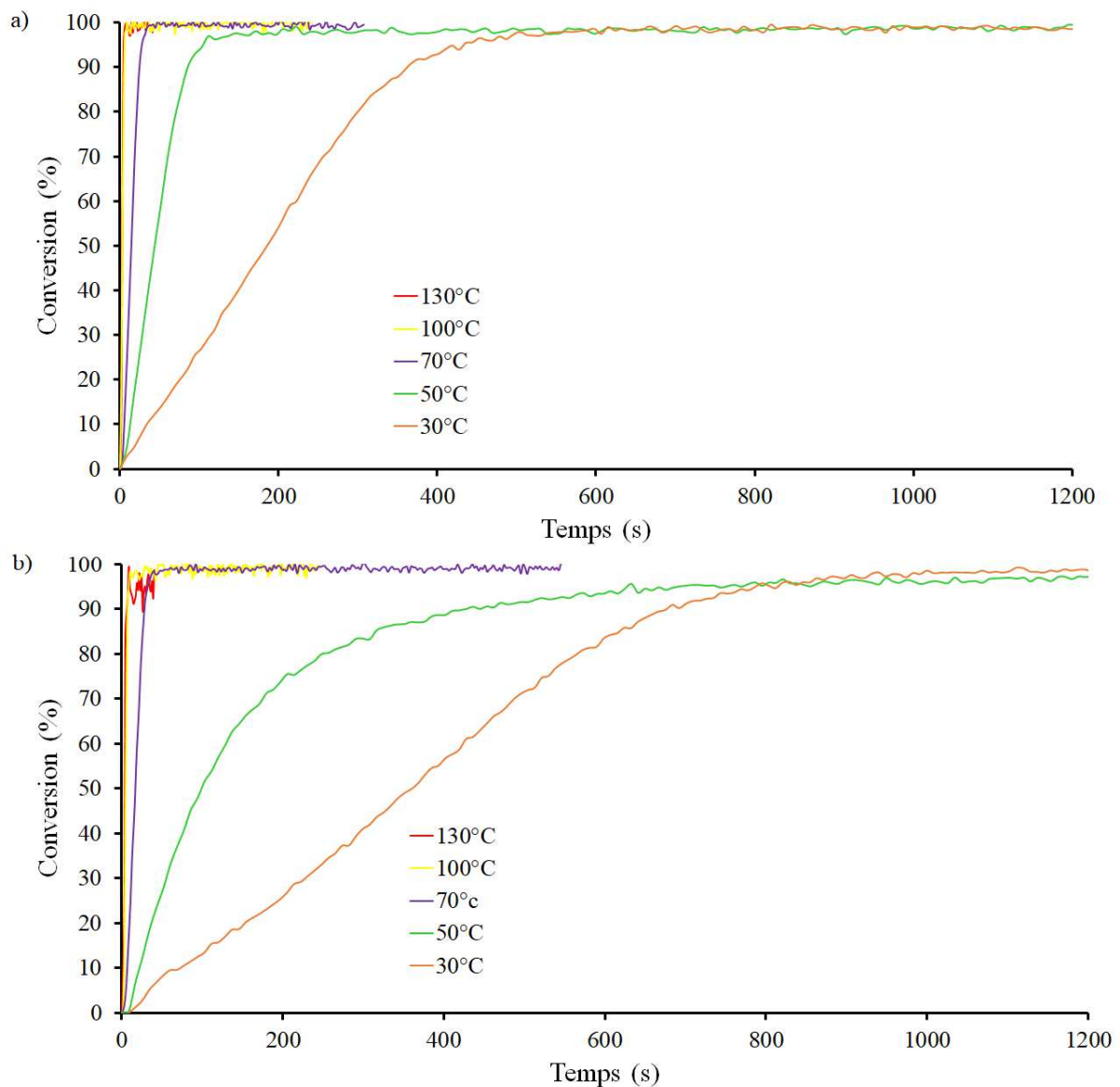


Figure 14. Influence de la température sur la cinétique de conversion des fonctions époxydes pour une formulation EX512 + 2% wt I-Sb : a) sans TPED et b) avec 2% wt TPED ; $I_0 = 90 \text{ mW}/\text{cm}^2$ à 254 nm.

Le second paramètre étudié est la température initiale du système au moment de l'amorçage de la RICFP par irradiation. La température a été variée de 30 à 130°C et les formulations avec et sans TPED ont été irradiées avec un rayonnement incident d'intensité constante de 90 mW/cm². Dans un premier temps, on peut observer que la cinétique de photopolymérisation croît fortement avec la température initiale du milieu. En effet, en l'absence de TPED, une conversion de 100% des fonctions époxy est atteinte au bout de 1000 s d'irradiation à 30°C, contre 100 s à 50°C. En revanche, la présence de TPED ralentit la cinétique de polymérisation. En effet, à 70°C, un maximum de conversion est atteint au bout de 52 s sans TPED contre 73 s avec 2% wt de TPED. Cet effet se retrouve à chaque température et s'atténue avec l'augmentation de la température (Figure 14). Ceci peut peut-être s'expliquer par une compétition d'absorption entre l'I-Sb et le TPED, et/ou une compétition entre l'énergie mise en jeu pour décomposer le TPED et polymériser le milieu.

L'amorçage photochimique de la RICFP peut donc être contrôlé par l'intensité du rayonnement de la source UV ainsi que par la température initiale du système. Afin d'obtenir un système rapide, un rayonnement d'intensité maximale sera utilisé pour le reste de l'étude. En revanche, afin de mettre au point un procédé basse température, l'amorçage par photochimie de la RICFP sera réalisé à température ambiante.

11.3.b.ii) Étude de la partie thermique

En RICFP, la propagation est un phénomène uniquement dépendant de la chaleur. Il est donc essentiel de comprendre et maîtriser l'aspect thermique de ce procédé. Nous avons tout d'abord cherché à déterminer la température minimale à partir de laquelle la propagation du front de polymérisation par RICFP a lieu, c'est-à-dire en fin de compte la température à laquelle le couple I-Sb/TPED devient actif. Pour ce faire, la réaction de polymérisation des époxy a été suivie par DSC en rampe de température en présence de différentes concentrations en amorceurs (Figure 15). Les pics exothermiques observés sont générés par l'ouverture des cycles époxy. La conversion de l'EX512 peut être calculée en rapportant l'enthalpie de polymérisation mesurée par DSC à l'enthalpie théorique estimée à 571 J/g.

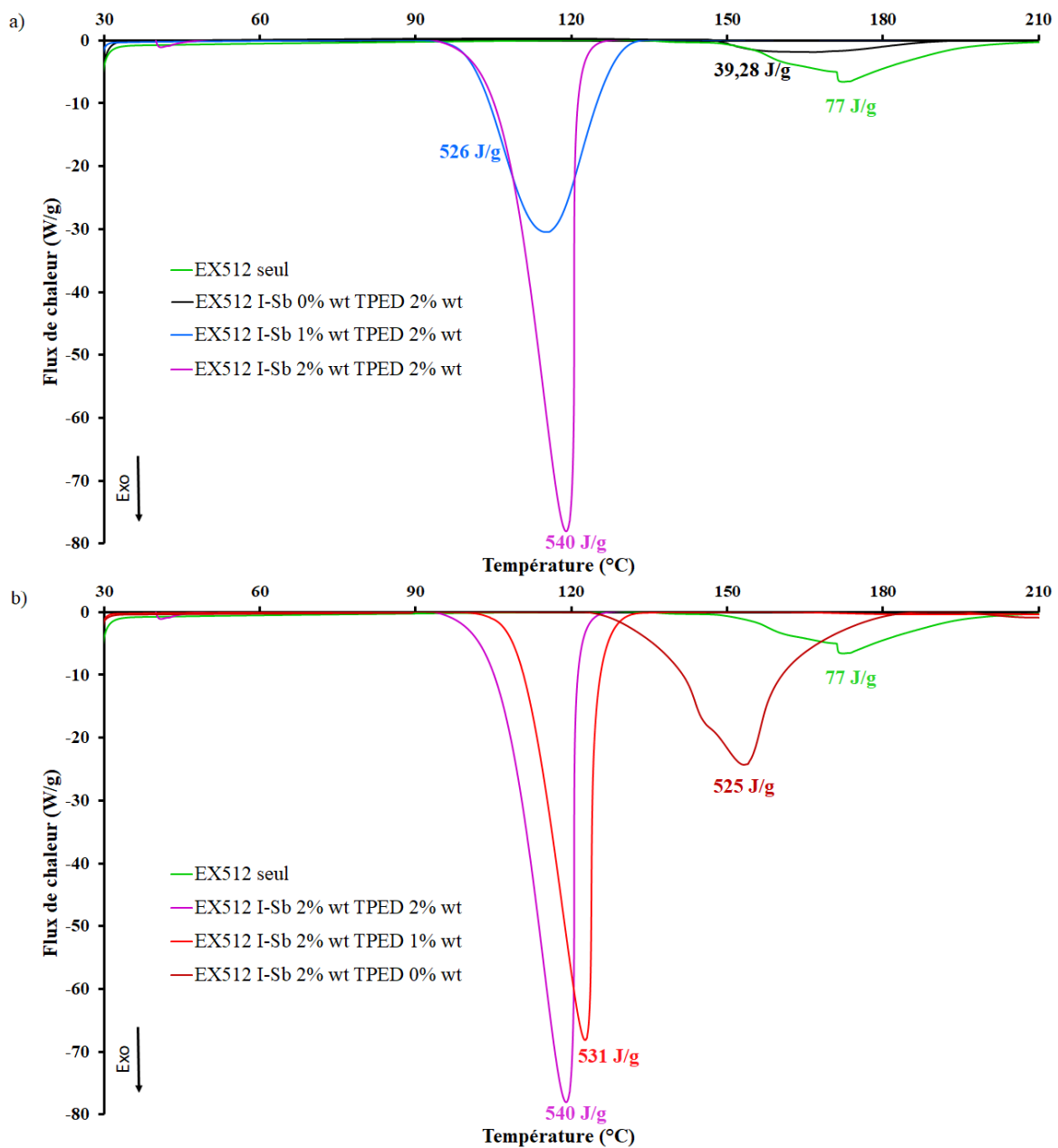


Figure 15. Étude de l'amorçage thermique de la polymérisation cationique de l'EX512 réalisée par DSC en fonction a) de la concentration en photoamorceur b) de la concentration en amorceur thermique avec une rampe en température de 10°C/min.

On peut tout d'abord noter que la résine EX512 seule polymérise sans l'aide d'amorceur à partir de 150°C. Ceci peut s'expliquer par le fait que les groupements hydroxyles présents sur la molécule de départ (Figure 9) peuvent ouvrir les cycles époxy par une addition nucléophile et, par conséquent, amorcer une auto-polymérisation. Cette polymérisation reste toutefois faible ($\Delta H_p^\circ = 77 \text{ J/g}$) avec une conversion estimée à 13,4%.

Conformément à ce qui est attendu, la seule présence de 2% wt de TPED ne permet pas d'amorcer la polymérisation cationique de l'EX512 et atténue la réaction observée précédemment en l'absence de tout amorceur. En revanche, l'ajout de 2% wt d'I-Sb seul permet une polymérisation de la résine EX512 à partir de 126°C, ce qui démontre la capacité de l'I-Sb à agir en tant qu'amorceur cationique thermique. Que l'I-Sb soit associé ou non au TPED n'a pas d'effet notable sur l'enthalpie de polymérisation et donc la conversion finale qui est comprise entre 92 et 95%. En revanche, comparé à la réaction effectuée avec l'I-Sb seul, la présence des deux amorceurs dans le milieu réactionnel engendre une diminution de la température de début de polymérisation jusqu'à 93°C pour la formulation renfermant 2% wt d'I-Sb et 2% wt de TPED. Le couple I-Sb/TPED est donc bien capable de polymériser l'EX512 par PFT, donc en l'absence d'irradiation. Par ailleurs, augmenter la concentration en I-Sb (de 1 à 2% wt) ne semble pas influencer la température d'amorçage mais conduit à un pic plus intense et plus fin (Figure 15 a), ce qui traduit une cinétique de polymérisation plus rapide. Ainsi, la courbe DSC revient à la ligne de base à 127°C pour le système 2% wt I-Sb / 2% wt TPED, contre 133°C pour le système 1% wt I-Sb / 2% wt TPED, ce qui confirme cette différence de cinétique. Le même type d'observation peut être fait sur les formulations 1% / 1% wt (I-Sb/TPED) et 2% / 1% wt (I-Sb/TPED). Ceci peut tout à fait s'expliquer par une plus grande concentration en cations dans le milieu. De façon plus surprenante, augmenter la quantité de TPED dans le mélange a pour effet de diminuer la température d'amorçage de la réaction (Figure 15 b), donc de façon intrinsèque, la température nécessaire à la formation d'un proton par voie thermique. Ce phénomène a été étudié de façon plus approfondie sur une autre formulation (Figure AII 1 a) et montre que l'augmentation de la concentration en TPED au-delà de 2% wt n'a plus d'influence notable sur la température d'amorçage. Il en va de même pour une concentration en I-Sb au-delà de 2% wt (Figure AII 1 b). Enfin, à ratio I-Sb/TPED constant, plus la concentration globale en amorceurs est élevée, plus la température d'amorçage de la polymérisation est basse. On peut observer, Figure AII 2, qu'augmenter la quantité globale d'amorceurs de 2% à 4% wt, ne diminue la température d'amorçage que de 7°C. Compte tenu du prix des amorceurs, nous avons choisi de poursuivre l'étude avec un ratio de 2% / 2% wt en amorceurs.

Nous avons ensuite étudié les cinétiques de conversion de la formulation EX512, I-Sb 2% wt, TPED 2% wt par spectroscopie IRTF en l'absence d'irradiation et en mode isotherme (entre 90 et 130°C).

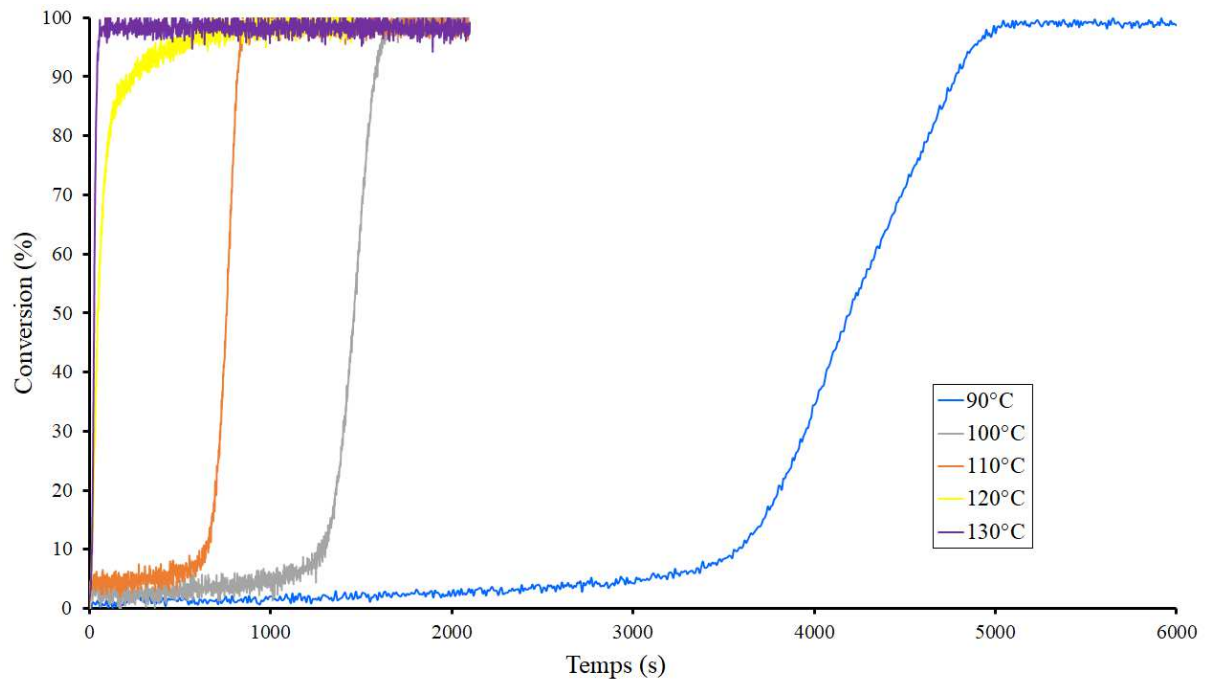


Figure 16. Cinétiques de conversion des fonctions époxy de la formulation EX512, I-Sb 2% wt, TPED 2% wt en fonction de la température.

On constate logiquement que, plus la température est élevée, plus la réaction démarre rapidement et plus la cinétique de polymérisation est rapide. Celle-ci est néanmoins beaucoup plus lente qu'en présence d'UV. Pour comparaison, à 100°C, il faut environ 1600 s, soit 26 min, pour que la polymérisation soit complète alors qu'en présence d'UV pour la même température, seulement 10 s sont nécessaires afin d'avoir une polymérisation complète. A partir de 120°C, la cinétique de conversion des fonctions époxy est très rapide et devient quasi instantanée à 130°C, ce qui signifie que le milieu réactionnel devra au minimum atteindre ces températures afin de permettre la propagation rapide de la polymérisation sans rayonnement UV.

Les principaux facteurs influençant l'amorçage ainsi que la propagation de la RICFP sont désormais connus, nous allons étudier le procédé sur des échantillons épais dans la partie suivante.

II.3.c) Mise en œuvre du procédé RICFP

Afin d'obtenir des données comparables avec la littérature, l'étude de la RICFP sur échantillons épais a été effectuée avec un montage similaire à celui de l'équipe de D. Bomze (Figure 17 a).^[31] Ce montage est constitué d'un moule en polytétrafluoroéthylène (PTFE) de 7 cm de long, 1 cm de largeur et 0,5 cm d'épaisseur. Ce moule contient un guide optique afin de fixer l'extrémité de la fibre optique à une distance de l'échantillon fixe de 3 cm. Trois thermocouples reliés à une carte d'acquisition Sysam SP5 (EuroSmart) introduits dans le moule à équidistance permettent de mesurer la température du milieu lors de la polymérisation. Le premier thermocouple se situe sous la zone d'irradiation. Les deux autres sont placés à 2 cm d'intervalle. A partir des courbes de variation de la température au cours du temps, les trois grandeurs caractérisant la RICFP peuvent être déterminées (Figure 17 b). En effet, le temps d'amorçage (t_{start}) est caractérisé par un changement brutal dans la pente de la courbe de température mesurée par le thermocouple situé sous le rayonnement UV. La vitesse de propagation du front (v_f) est calculée par le rapport entre la distance entre les thermocouples (0 et 4 cm) et le temps écoulé entre les sommets des courbes de températures acquises par ces thermocouples. Finalement, la température maximale (T_{max}) est obtenue au maximum de chaque courbe générée par les thermocouples.

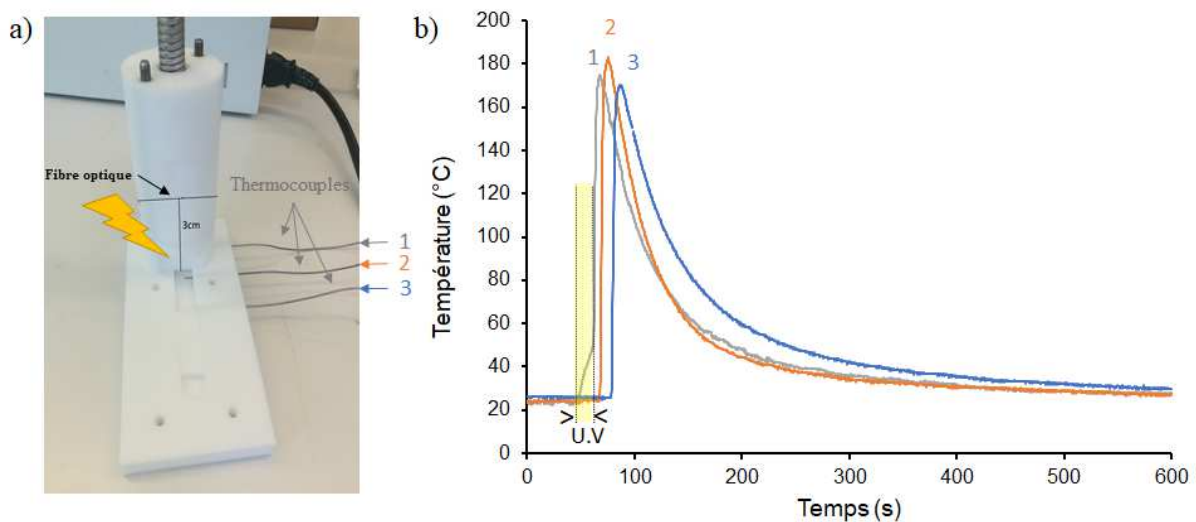


Figure 17. a) Montage de RICFP avec un moule en PTFE, un guide optique et trois thermocouples ; b) Evolution de la température du système mesurée par les thermocouples.

L'étude a été réalisée sur la résine EX512 ainsi que le DGEBA (classiquement utilisé dans la littérature) pour comparaison (Tableau 2). Une concentration en amorceurs de 2% en masse d'I-Sb et 2% en masse de TPED a été choisie, celle-ci s'étant précédemment révélée la plus efficace aussi bien en termes de cinétique que de rendement.

Tableau 2. Comparatif des grandeurs de la RICFP en fonction des résines époxy avec 2% wt d'I-Sb et 2% wt de TPED.

Résine	t_{start} (s)	V_f (cm/min)	T_{max} (°C)
EX512	$10,4 \pm 2,7$	$11,3 \pm 2,3$	191 ± 11
DGEBA	n.d/38*	n.d/2,7*	n.d/173*

*Données recueillies de la littérature

Pour l'EX512, la propagation s'amorce à partir de 10,4 s d'irradiation avec une vitesse du front de propagation de 11,3 cm/min et une T_{max} de 191°C. En revanche, aucune polymérisation n'est observée en 3 min d'irradiation avec le DGEBA alors que l'équipe de D. Bomze a mesuré un t_{start} de 38 s, avec un V_f de 2,7 cm/min et une T_{max} de 173°C pour cette même résine.^[31] A priori, la différence entre les deux expérimentations se situe au niveau des conditions d'irradiation : la résine est à 3 cm de distance du rayonnement incident ($I_0 = 100 \text{ mW/cm}^2$ à 254 nm) contre 0,5 cm avec un rayonnement d'intensité de 500 mW/cm^2 mesurée a priori sur la plage 320-500 nm pour D. Bomze *et al.* Le DGEBA semble donc nécessiter une plus grande quantité d'énergie que l'EX512 afin de démarrer la propagation. Par ailleurs, alors qu'un matériau polymère dense et uniforme a été obtenu par D. Bomze *et al.* avec le DGEBA (Figure 18 a), nous obtenons avec l'EX512 un matériau poreux et hétérogène (Figure 18 b), ce qui est prometteur dans le cadre de l'élaboration de mousses.



Figure 18. Photographies des matériaux polymérisés par RICFP à base a) de DGEBA ^[46] ; b) de l'EX512.

Quelle que soit la résine époxy polymérisée par RICFP et la température atteinte par le milieu réactionnel (entre 175 et 201°C), il est important de souligner qu'un dégagement gazeux est observé lors de la polymérisation frontale. Ce dégagement gazeux, à l'origine de l'aspect physique de notre matériau final, n'a encore jamais été caractérisé mais il est communément associé à une évaporation de monomère et d'eau présents dans la résine. Dans notre cas, l'analyse de l'EX512 par RMN ¹H (Figure AII 4) ne montre aucun pic associé à l'eau et une analyse par la méthode de titrage coulométrique Karl Fisher révèle que la résine renferme 0,25% wt d'eau. Cette très faible quantité n'est pas suffisante pour expliquer l'important dégagement gazeux. Une caractérisation plus approfondie des gaz produits nous a donc paru nécessaire.

Dans ce but, nous avons tout d'abord étudié le comportement du système amorceur en fonction de la température en l'absence de résine. Des analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur les amorceurs seuls ainsi que sur des mélanges d'amorceurs (Figure 19). Elles montrent que l'association des deux amorceurs a tendance à abaisser la température de début de dégradation du système amorceur.

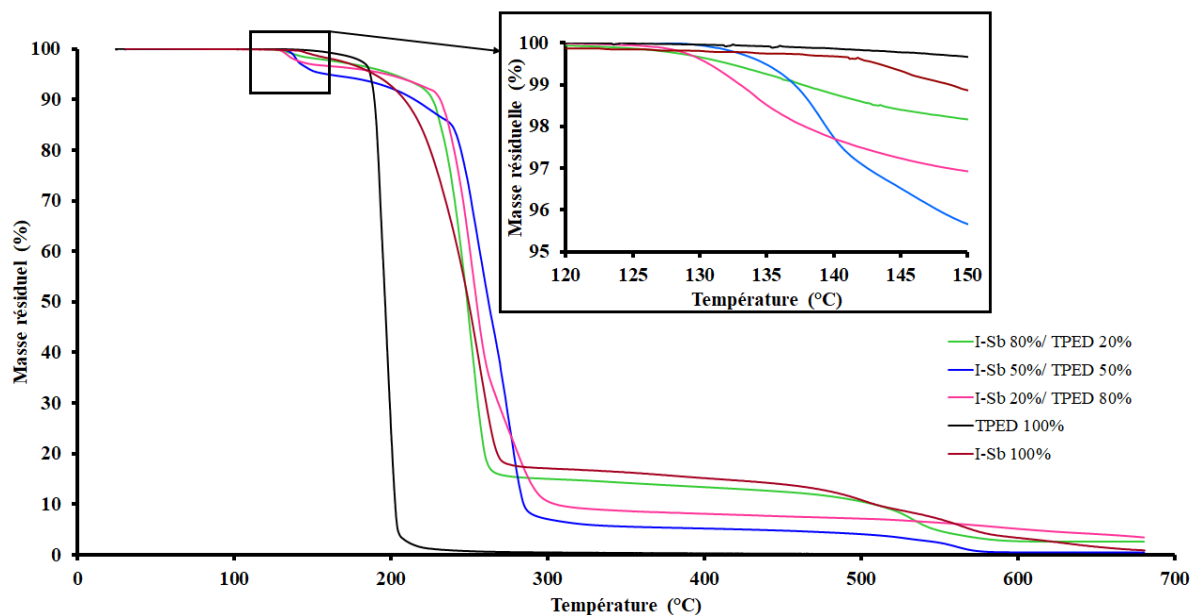


Figure 19. Courbes de dégradation thermique obtenues par ATG de l'I-Sb, du TPED et de leur mélange en différentes proportions massiques avec une rampe en température de 10°C/min.

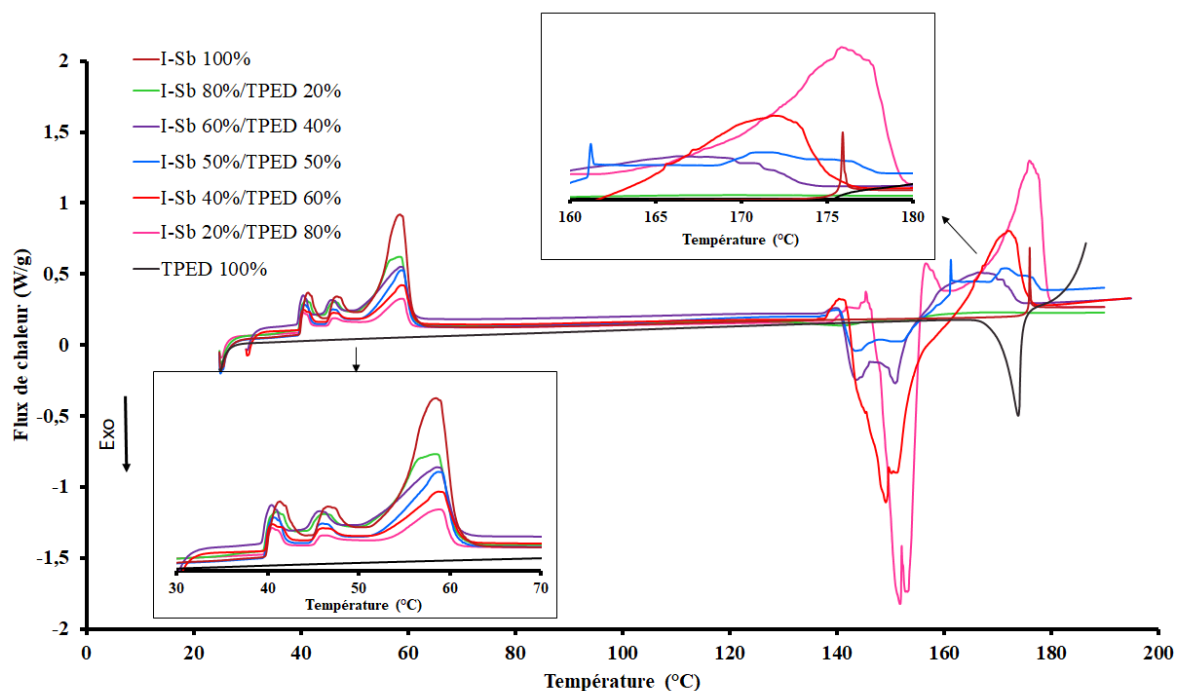


Figure 20. Étude réalisée par DSC du comportement thermique des amorceurs avec une rampe en température de 10°C/min.

Des analyses par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) réalisées sur ces mêmes amorceurs et mélanges d'amorceurs (Figure 20) montrent :

- Trois pics endothermiques à 41, 46 et 59°C pour les échantillons contenant du photoamorceur. Aucun de ces pics n'étant observé avec le TPED seul et l'intensité de ces pics diminuant avec la concentration en I-Sb, ces pics peuvent être attribués à l'I-Sb et correspondent à la fusion des différentes formes cristallines de l'I-Sb.^[47]
- Des pics endo- puis exothermiques entre 135 et 160°C observés uniquement pour les mélanges d'amorceurs. Ces pics peuvent être corrélés à la perte de masse prématurée observée en ATG par rapport aux amorceurs seuls et sont vraisemblablement à associer à la formation d'intermédiaires réactionnels par réaction d'oxydoréduction entre l'I-Sb et le TPED. L'augmentation de la concentration en TPED par rapport à l'I-Sb induit une augmentation de la température à laquelle apparaissent ces pics (137°C dans les proportions classiquement utilisées en RICFP, soit un ratio massique de 50/50 en I-Sb/TPED).
- Des pics endothermiques à partir de 160°C pour les mélanges d'amorceurs. Ces signaux proviennent d'une évaporation qui fait suite à la décomposition des amorceurs. A noter la présence d'un pic exothermique à partir de 166°C pour le TPED seul, pic vraisemblablement lié à une réaction chimique conduisant à de nouvelles molécules comme le montrent les analyses DSC (Figure AII 5) et IRTF (Figure AII 6) effectuées sur l'échantillon à l'issue de cette rampe de température.

Les analyses en ATG et DSC montrent donc l'existence d'une réaction entre les amorceurs qui génèrent des produits plus volatils. Afin d'identifier la nature de ces produits, les gaz produits lors de la mise en œuvre de la RICFP ont été récupérés de deux façons. La première a consisté à réaliser la RICFP dans un système fermé (ballon avec septum), puis à y injecter du méthanol afin de solubiliser les composés (gaz et extractibles) présents dans le milieu. La solution de méthanol a ensuite été analysée en GC-MS (Figure 21). La seconde méthode a consisté à prélever directement les gaz formés dans le système fermé par une seringue, puis à les injecter avec une seringue à gaz et analysés par GC-MS (Figure 22).

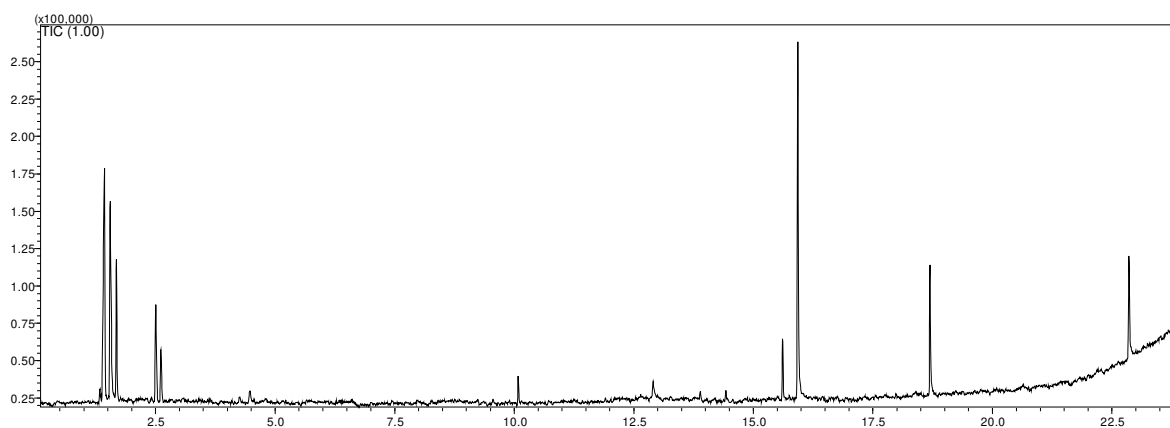


Figure 21. Chromatogramme obtenu par GC-MS des gaz recueillis dans du méthanol lors de la RICFP.

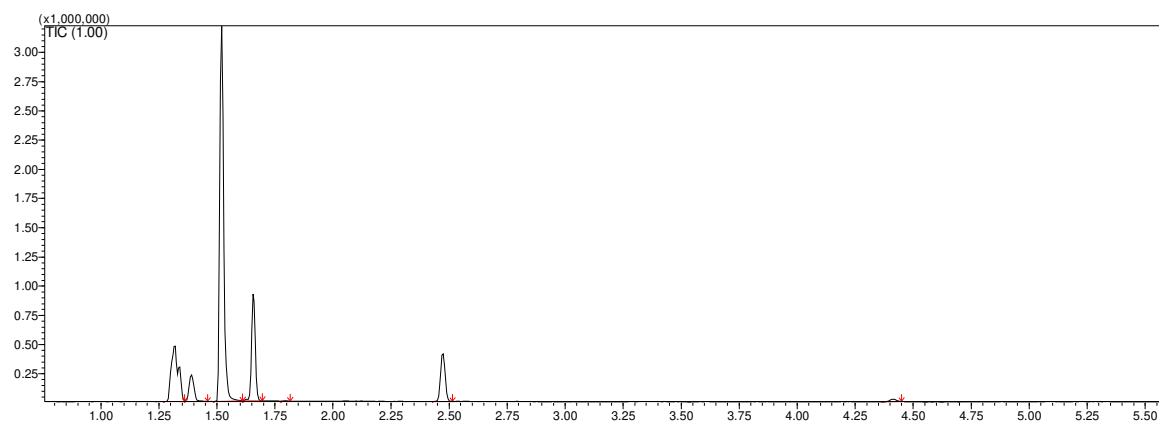


Figure 22. Chromatogramme obtenu par GC-MS des gaz recueillis lors de la RICFP.

Les chromatogrammes obtenus ont révélé douze produits différents qui ont été identifiés par MS (Tableau 3 et Tableau 4).

Le 3-butyn-1-ol était également présent lors de l'injection d'un blanc au N₂, par conséquent le pic à 1,32 min ne fait pas partie des gaz générés lors de la RICFP. En revanche, les dérivés de 2-propénal, l'acétal de diméthyle et l'hydroxyméthylcyclopropane peuvent être issus de la décomposition thermique des fonctions glycidyl éther. Le dichlorométhane est le solvant résiduel restant dans la formulation après dissolution des amorceurs dans la résine époxy. Les dérivés benzyliques, quant à eux, ne peuvent provenir que de la décomposition des amorceurs. Il ressort de ces analyses que de nombreuses molécules se dégagent lors de la mise en œuvre de la RICFP et que ces molécules sont CMR et/ou toxiques, ce qui n'est pas compatible avec

un procédé vert en système ouvert. En revanche, il est envisageable de réaliser la RICFP en système fermé afin de récupérer les gaz produits et en limiter la dangerosité.

Tableau 3. Molécules présentes dans les gaz analysés par GC-MS (méthode 1).

Temps de rétention (min)	Molécule	Aire (%)
1,55	2-Propéнал	24,37
1,68	Dichlorométhane	12,06
2,50	Benzène	9,61
2,61	Acétal de diméthyle	5,37
4,47	Toluène	1,68
10,08	Iodo-benzène	2,41
15,61	Octyloxy-benzène	4,35
15,93	Benzophénone	29,24
18,69	3-iodo-phénol	10,91

Tableau 4. Molécules présentes dans les gaz analysés par GC-MS (méthode 2).

Temps de rétention (min)	Molécule	Aire (%)
1,32	3-Butyn-1-ol	15,35
1,39	(Hydroxyméthyl)cyclopropane	4,92
1,52	2-Propéнал	55,28
1,66	Dichlorométhane	15,30
1,80	2-Méthyl-2-propéнал	0,11
2,47	Benzène	8,21
4,41	Toluène	0,82

L'objectif de cette étude étant de valider le principe d'utiliser la RICFP pour élaborer des mousses, nous avons poursuivi notre travail avec le système amorceur étudié jusqu'à présent. Si ce procédé s'avère probant, un choix plus judicieux du système amorceur et de la résine époxy pourra faire l'objet d'une autre étude.

II.4) Étude et optimisation du procédé de moussage sur résines époxy commerciales

L'élaboration de mousses par RICFP a dans un premier temps été effectuée dans un moule en téflon carré de 6,9 cm de côté avec une empreinte d'échantillon de 8 mm d'épaisseur (Figure 24 A). Cette configuration permet une expansion libre de la mousse sans contrainte du moule (contrairement à un système fermé). La formulation EX512 + 2% wt I-Sb / 2% wt TPED a été introduite dans le moule puis irradiée par le haut avec un rayonnement émis à 3 cm de distance et d'intensité de 100 mW/cm² à 254 nm. La RICPF mise en œuvre sur cette formulation ayant montré la libération d'un gaz, nous avons dans un premier temps mis à profit ce dégagement gazeux pour réaliser le moussage.

Lors de l'irradiation, nous avons observé la formation d'une couche de polymère lisse et brillante à la surface de la résine. La chaleur générée par l'amorçage de la photopolymérisation a permis ensuite la polymérisation frontale et l'expansion de la résine sous l'action du gaz dégagé, et ce sur une surface limitée par le spot du rayonnement lumineux. La mousse obtenue est toutefois faiblement expansée et friable.

Afin d'améliorer les propriétés mécaniques de cette mousse, nous avons ajouté dans la formulation un réactif diluant : le 3,4-époxy cyclohexylméthyl-3',4'-époxy cyclohexane carboxylate (UVR6110 ou CE, Figure 7). Un ratio massique de 9 :1 (EX512/UVR6110) a permis d'obtenir une mousse souple et non friable. En revanche, l'expansion reste faible avec un rapport hauteur finale sur hauteur initiale égal à 2. De plus, la surface du moule utilisée ici étant très grande, l'échange de chaleur avec l'air est très important, ce qui a pour effet d'inhiber la propagation de la réaction. Par conséquent, les quantités d'amorceurs ont été augmentées de façon à pallier cette difficulté. Ainsi, un mélange EX512/UVR6110 9 :1, et une concentration de 3,5% wt en I-Sb et 5% wt en TPED ont permis l'obtention d'une mousse (Figure 23) qui présente un facteur d'expansion de 4,5.

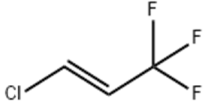
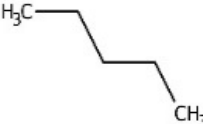
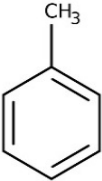
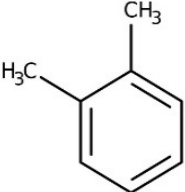
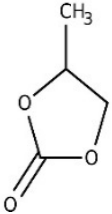


Figure 23. Mousse obtenue par RICFP à partir de la formulation EX512/UVR6110 (9 :1) 3,5% wt I-Sb et 5% wt TPED.

Différents agents gonflants ont ensuite été ajoutés à hauteur de 1% wt afin d'augmenter l'expansion et l'homogénéité de la mousse époxy. Dans le cas de la RICFP, les agents gonflants physiques sont les plus adéquats. En effet, de par les hautes températures atteintes lors de la propagation, les agents gonflants devraient s'évaporer avant la réticulation, permettant une expansion optimale. L'étude sur l'ajout d'agent gonflant afin d'obtenir une mousse par RICFP est résumée dans le Tableau 5.

Les agents gonflants liquides apolaires aprotiques (Xylène, Toluène et Pentane) génèrent un coefficient d'expansion entre 4 et 5 tout en permettant une propagation sur toute la longueur du moule. De plus, ils n'interagissent pas avec le système lors de la RICFP, limitant le phénomène d'inhibition de la propagation. Les cavités sont plus homogènes et l'expansion est un peu plus importante par rapport à la mousse réalisée sans agent gonflant. Dans le cas du Forane, on obtient un coefficient d'expansion de 5 sous le faisceau lumineux mais la propagation n'est pas totale. En revanche, le carbonate de propylène ne génère pas suffisamment de gaz pour expander la matrice. Enfin, l'agent gonflant solide (NaHCO_3) ne permet pas l'expansion du matériau, vraisemblablement en raison de son insolubilité dans la formulation. Par conséquent, bien que peu compatible avec la chimie verte, le xylène a été choisi pour la suite de l'étude. Une fois le procédé maîtrisé, des recherches sur un agent gonflant durable seront menées.

Tableau 5. Liste des agents gonflants utilisés lors de la RICFP et coefficients d'expansion obtenus.

Agent gonflant	Formule	T _{éb} (°C)	Coefficient d'expansion
Forane		23	5
Pentane		36	4
Toluène		110	4
Xylène		139	5
Hydrogénocarbonate de sodium	NaHCO ₃	145	0
Carbonate de propylène		230	0

Afin d'augmenter le coefficient d'expansion de la mousse, nous avons fait varier la concentration en xylène de 10% wt et 25% wt. Avec 10% wt de xylène, la mousse obtenue s'est révélée cassante. De plus, cette mousse a atteint une expansion d'un facteur 4, ce qui est semblable à la formulation contenant 1% wt de xylène. En présence de 25% wt de xylène, aucune mousse n'a pu être obtenue, la propagation de la polymérisation ne démarrant pas même après 5 minutes d'irradiation dans les conditions précédemment décrites. Nous avons donc conservé une concentration en xylène de 1% wt dans la suite de l'étude.

La RICFP réalisée sur la formulation EX512 + 2% wt I-Sb + 2% wt TPED + 1% wt xylène a enfin été testée sur différents types de moules (Figure 24). Le moule A permet le meilleur facteur d'expansion. En effet, un coefficient d'expansion proche de 5 est atteint avec le moule A, contre de 2 pour les moules B et C. De plus, seul le moule A est réutilisable. En revanche, quel que soit le moule, des mousses hétérogènes de masse volumique moyenne de l'ordre de 220 kg/m^3 sont obtenues. Finalement, la RICFP semble la plus prometteuse dans le cas d'un moule fermé. En effet, la mousse époxy a entièrement rempli le volume du moule D avec un dixième du volume de la pipette rempli de résine. Cette méthode permettrait également de contrôler/emprisonner/récupérer les gaz présents lors de la polymérisation.

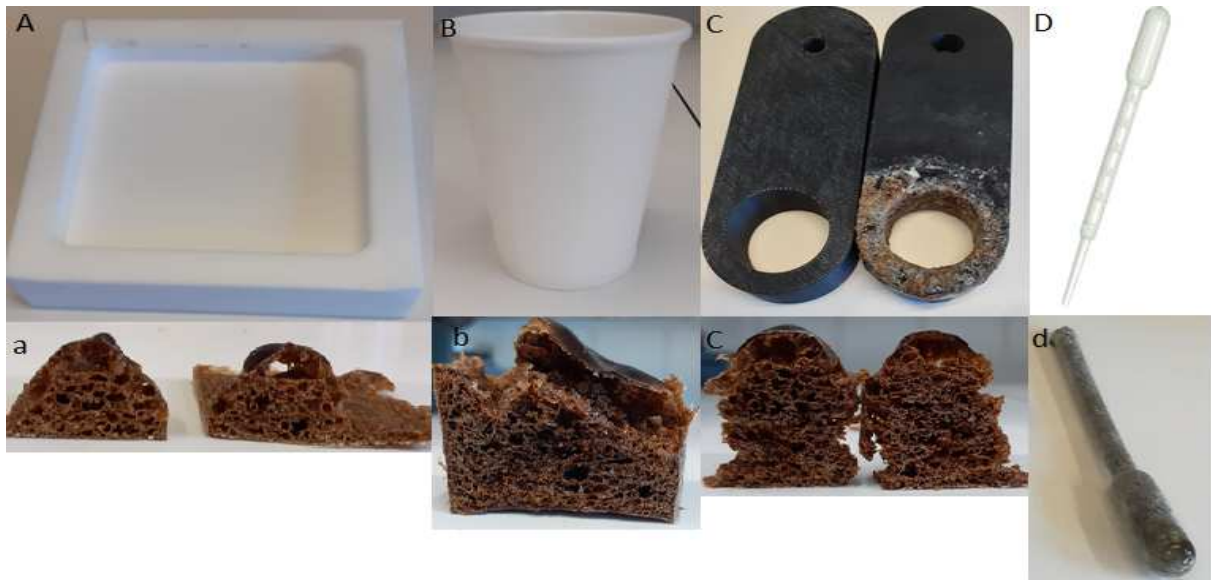


Figure 24. Images des mousses obtenues par RICFP avec A) un moule en PTFE de 8 mm d'épaisseur et 6,9 cm de côté ; B) un gobelet en carton ; C) un moule en ABS en forme de cylindre ; D) une pipette pasteur en PEBD de 3 ml.

La RICFP semble donc être un nouveau procédé potentiellement intéressant pour la production de mousses à température ambiante grâce à la voie photochimique, ce qui valide le concept proposé au début de ce travail. Le moussage par RICFP semble être le plus adapté aux moules fermés ou aux procédés type « slabstock ». Ce procédé ouvre donc la voie à de nouveaux procédés de moussage des polymères potentiellement moins énergivores.

L'objectif principal de ce projet étant la réalisation de mousses NIPU par RICFP, l'élaboration des mousses époxy précédemment obtenues n'a pas été plus optimisée. La suite de ce chapitre va donc être consacrée à la synthèse d'un précurseur dicarbamate à extrémités époxy et sa formulation en vue de produire une mousse NIPU, à température ambiante, par RICFP.

II.5) Production d'une mousse NIPU par RICPF

II.5.a) Synthèse d'un oligomère NIPU époxy téléchélique

La stratégie de synthèse adoptée pour la confection d'un NIPU époxy téléchélique (NIPU-e) est la polycondensation par transuréthanisation à partir de monomères biosourcés de type diamine, diol et diméthylcarbonate (DMC), en présence d'un catalyseur organique. Cette stratégie permet l'obtention de composés intermédiaires à extrémités méthylcarbamate. Ces extrémités sont ensuite facilement modifiables par réaction de condensation permettant d'introduire des fonctions polymérisables. Cette méthode, bien connue de notre équipe,^[48-52] permet de proposer la stratégie de synthèse décrite sur la Figure 25 pour l'obtention de NIPU-e.

La Priamine 1074 et le Pripol 2033 utilisés lors de cette synthèse sont des composés biosourcés issus d'huiles végétales qui, de par leur structure, devraient contribuer à l'obtention d'un monomère NIPU liquide. Le NIPU synthétisé sera ainsi d'origine 100% naturelle et facile à mettre en œuvre.

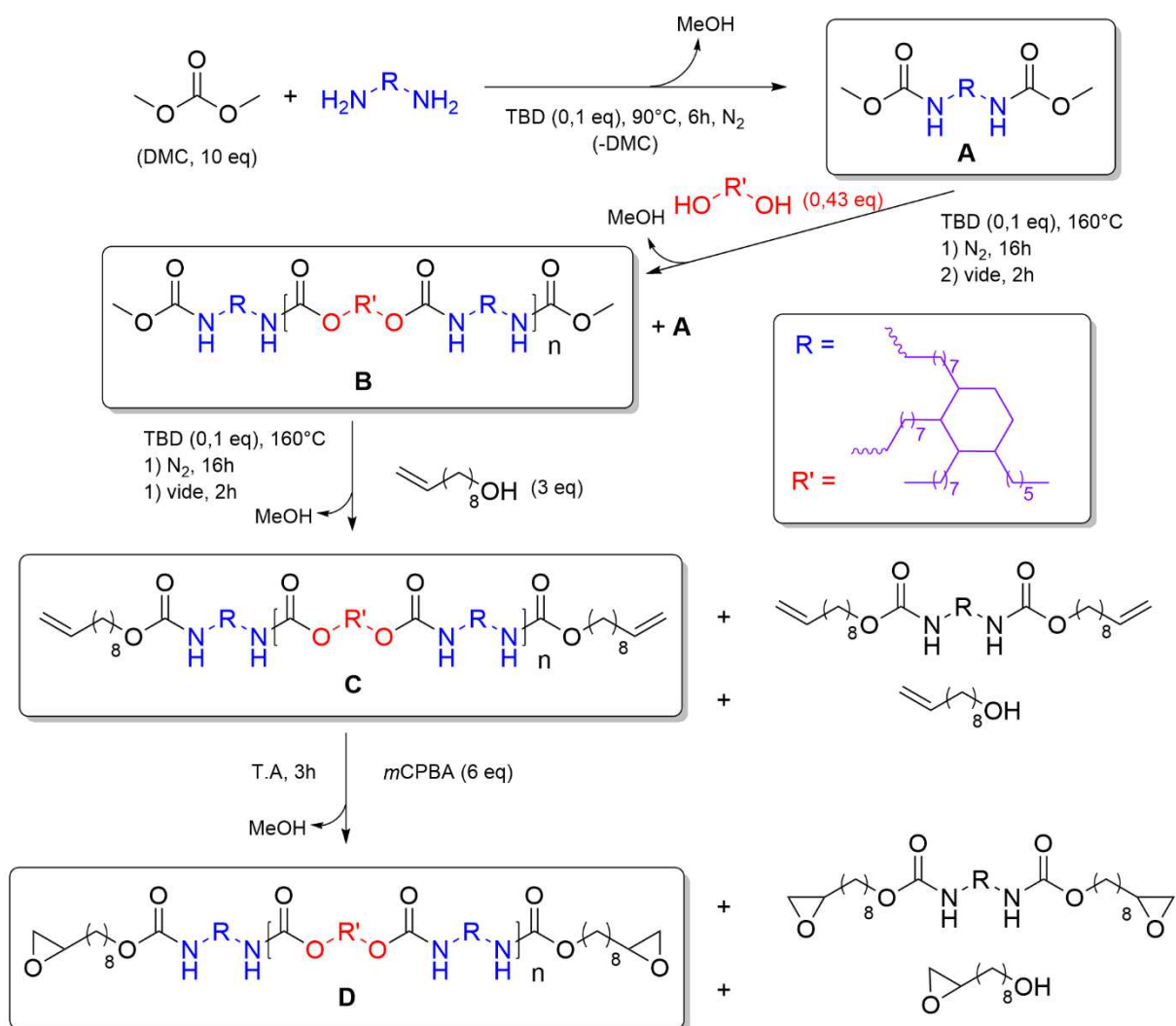


Figure 25. Stratégie de synthèse du NIPU-e (D).

La première étape de la synthèse consiste à former un diméthylcarbamate par attaque d'un groupement amine sur le carbonyle du diméthylcarbonate. Cette attaque catalysée par le (1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]déc-5-ène) (TBD) libère une molécule de méthanol. L'excès de DMC favorise l'obtention du dicarbamate et empêche la production de l'urée correspondante, l'extension de chaîne et la cyclisation. On obtient donc le composé A, le diméthylcarbamate Priamine (BMC Priamine) avec un rendement de 99%. L'analyse par RMN 1H du dicarbamate de diméthyle (A) (Figure 26) révèle une disparition complète du signal lié aux groupes amine à 2,65 ppm. Les protons méthyliques des groupes carbamate de méthyle résonnent à 3,65 ppm. Les protons méthyléniques en position α des azotes des fonctions carbamate sont observés à 3,15 ppm. Le signal du proton de l'azote des groupes carbamate apparaît à environ 4,64 ppm.

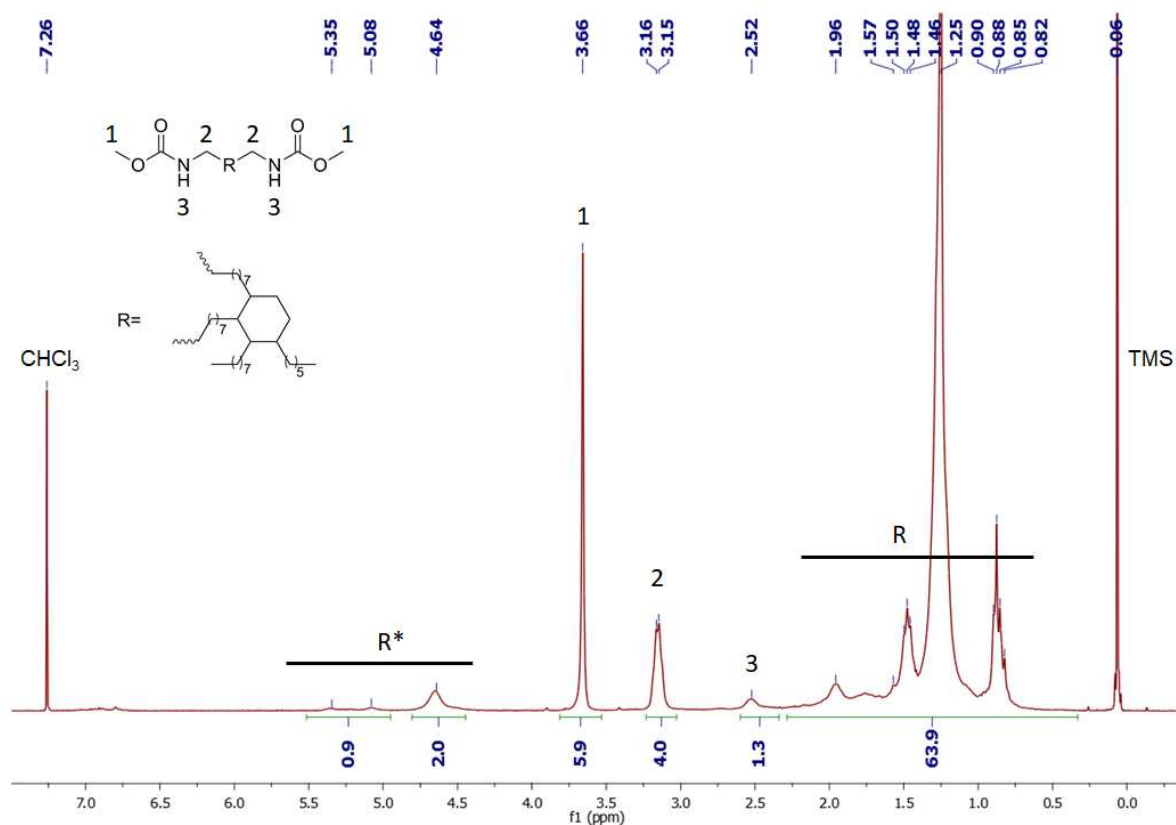


Figure 26. Spectre obtenu par RMN ¹H dans CDCl₃ de la molécule A (R* correspond aux insaturations résiduelles provenant de la Priamine).

L'objectif de la deuxième étape est d'obtenir un oligomère NIPU aux extrémités méthyl carbamate comprenant au moins deux fonctions carbamate au sein de sa structure (composé **B**). Afin de limiter la longueur de la chaîne de l'oligomère, un excès supérieur à 2 équivalents de **A** par rapport au Pripol 2033 (R') a été introduit lors de l'étape 2. La détermination des conditions opératoires de cette étape a reposé sur un suivi cinétique par RMN de la disparition du triplet des CH₂ en α des fonctions hydroxyle à 3,51 ppm en fonction de la température (Figure 27). Un maximum de 64% de conversion est atteint au bout de 6h à 160°C. Une étape supplémentaire d'1h sous vide permet de faciliter l'évaporation du méthanol formé, et donc d'améliorer la conversion sans toutefois atteindre les 100%.

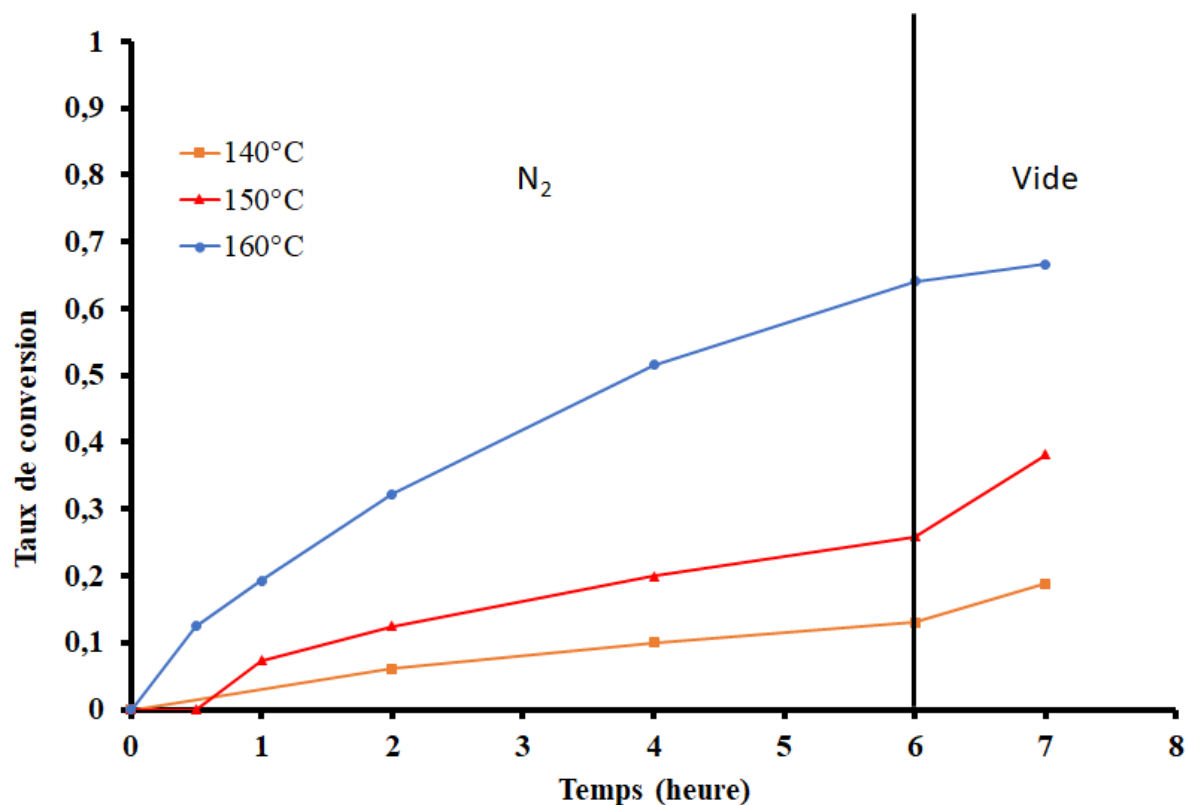


Figure 27. Cinétiques de conversion de la molécule A lors de l'étape 2 en fonction de la température.

Ne pouvant travailler à des températures plus élevées (limitation liée à l'utilisation de chauffage par bain d'huile silicone), nous avons augmenté le temps de réaction à 16h puis 2h sous vide (0,3 mbar) à 160°C pour observer une disparition totale des pics correspondant aux fonctions hydroxyle du Pripol 2033 (Figure 28 a). Le produit **B** a été obtenu sans étape de purification.

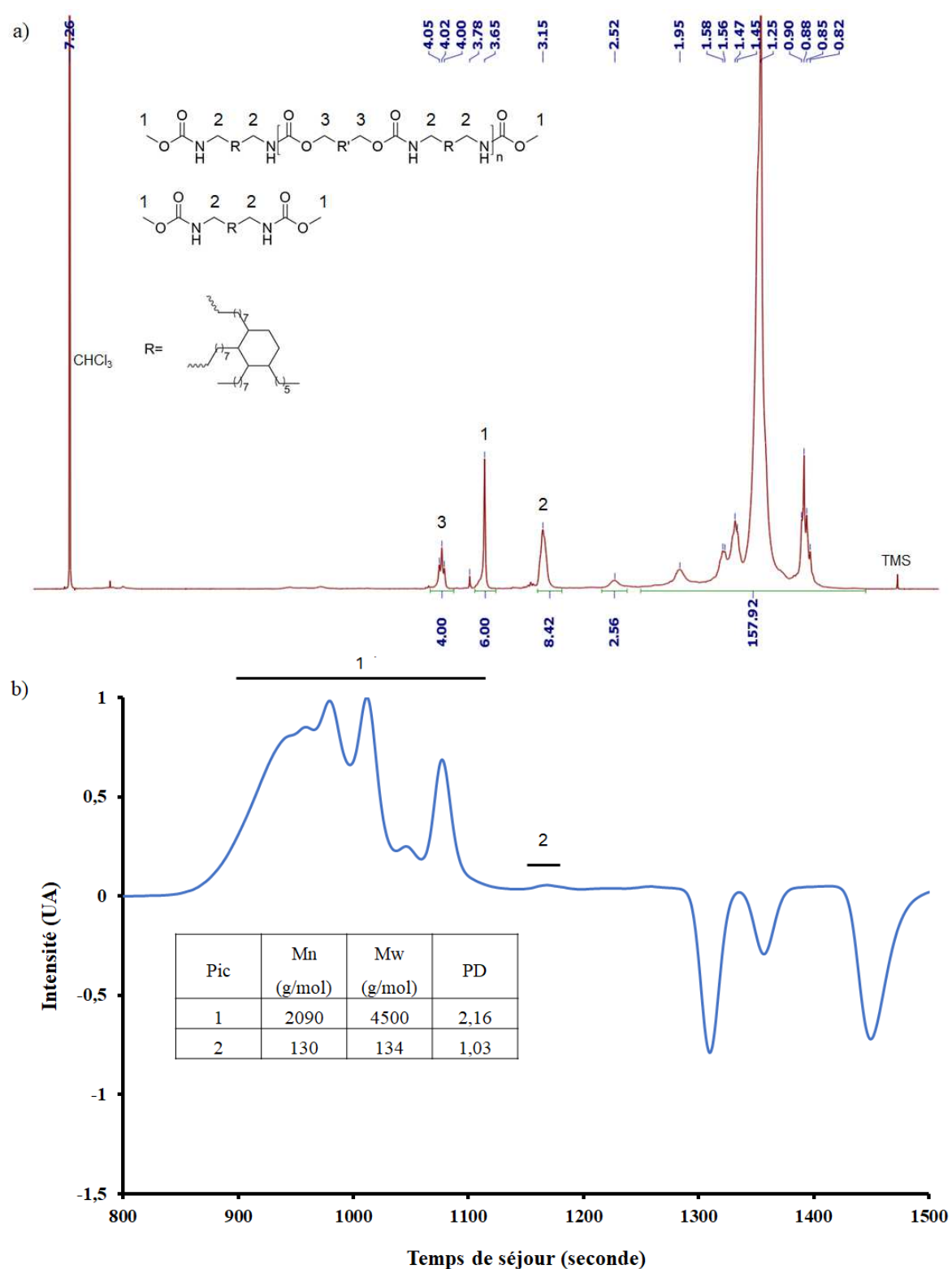


Figure 28. a) Spectre obtenu par RMN ¹H dans CDCl₃ de la molécule **B** ; b) Chromatogramme obtenu par SEC de la molécule **B** dans CH₂Cl₂ (masses en équivalent PMMA).

Le nombre de motifs n peut être déterminé par RMN ^1H par l'équation suivante :

Équation 2 :

$$I_{3,15 \text{ ppm}} = 4H + n4H$$

donc

$$n = \left[\frac{I_{3,15 \text{ ppm}}}{4H} \times \frac{6}{I_{3,65 \text{ ppm}}} \right] - 1 = 1,1$$

avec $I_{3,15 \text{ ppm}}$ l'intégration du pic à 3,15 ppm

$I_{3,65 \text{ ppm}}$ l'intégration du pic à 3,65 ppm.

L'analyse du produit **B** par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) révèle par ailleurs une dispersité de 2,16 (Figure 28 b). Le produit **B** renferme donc des oligomères NIPU de différentes tailles ainsi que du BMC Priamine résiduel.

Ces mêmes conditions opératoires ont été également appliquées lors de l'étape 3 de condensation par transuréthanisation du composé **B** par le 9-décèn-1-ol en vue d'obtenir un monomère aux extrémités vinyliques (composé **C**). Lors de cette étape, un excès de 9-décèn-1-ol a été ajouté afin d'obtenir une conversion totale des fonctions méthyl carbamate (Figure 29 a). En effet, la présence de ces fonctions dans le produit final pourrait induire des réactions de terminaisons lors de la polymérisation cationique des époxy, diminuant alors les propriétés du matériau et augmentant potentiellement les molécules non reliées dans le réseau polymère. L'excès de 9-décèn-1-ol époxydé pourra, quant à lui, réagir à la fois via sa fonction époxy en polymérisation cationique, mais également via sa fonction hydroxyle par addition nucléophile sur une fonction époxy. Ce surplus de composé aura alors un effet plastifiant. La synthèse du composé **C** dans les conditions précédemment évoquées conduit à l'obtention d'un liquide marron visqueux sans étape de purification. Ce liquide **C** renferme la molécule attendue, mais aussi la BMC Priamine et le 9-décèn-1-ol qui n'ont pas réagi. Par ailleurs, l'analyse du produit **C** par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) révèle une dispersité de 1,83 (Figure 29 b).

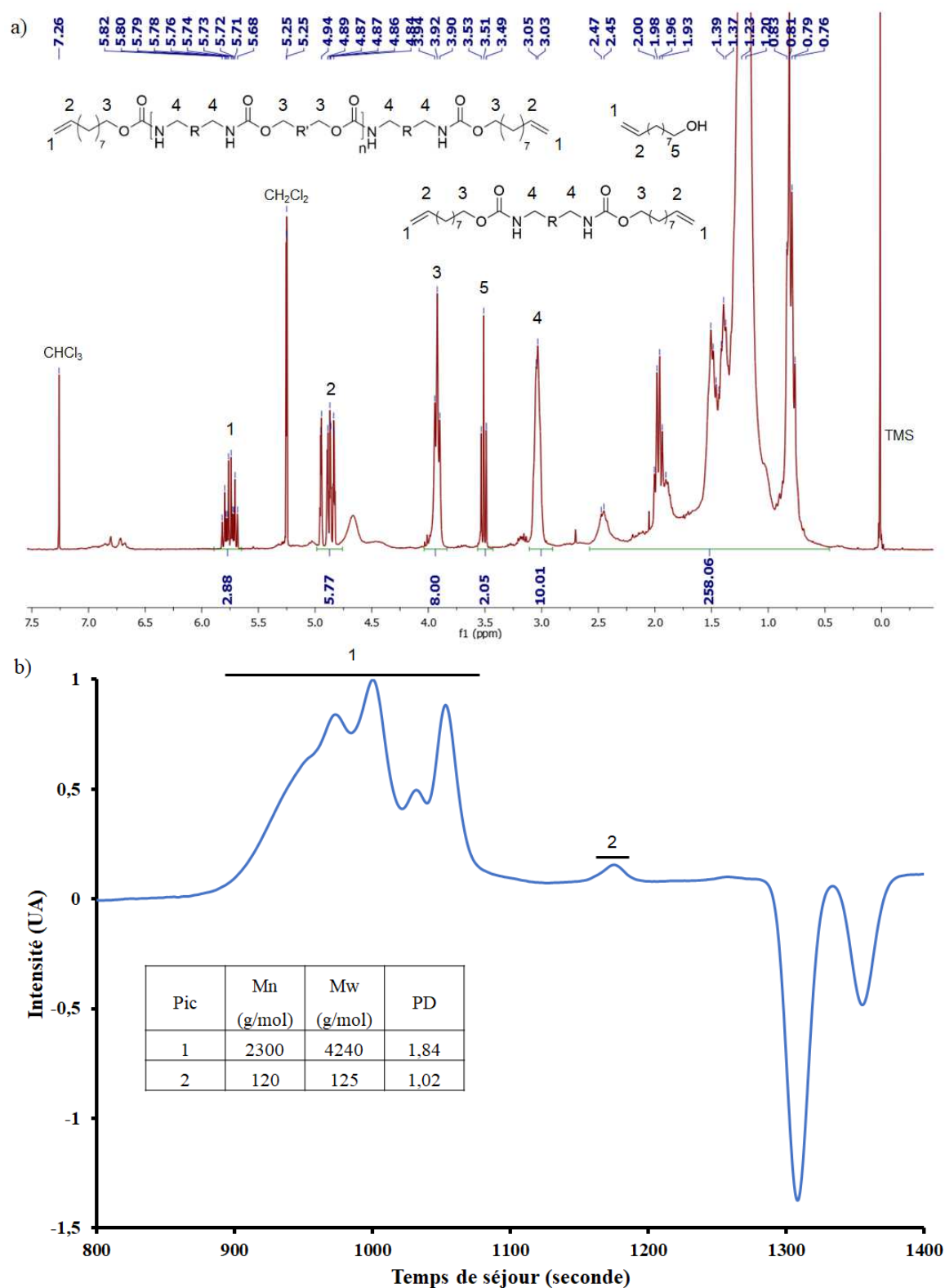


Figure 29. a) Spectre obtenu par RMN ^1H dans CDCl_3 du produit C ; b) Chromatogramme obtenu par SEC du produit C dans CH_2Cl_2 (masses en équivalent PMMA).

Finally, the unsaturations present on the oligomer **C** and its by-product were oxidized to epoxy by 6 equivalents of metachloroperbenzoic acid (*m*CPBA) at ambient temperature in dichloromethane. After 3 hours of reaction, the medium was washed 3 times with a saturated solution in Na₂SO₄ in order to deactivate the *m*CPBA in excess, then 3 times with a solution at 0,1 M in Na₂CO₃ in order to extract the chlorobenzoic acid formed after reaction of the *m*CPBA. After evaporation of dichloromethane, the product **D** (Figure 30) was obtained in the form of a viscous yellow liquid with a high mass loss estimated at 72%. This loss is explained by the emulsions formed during the different washes.

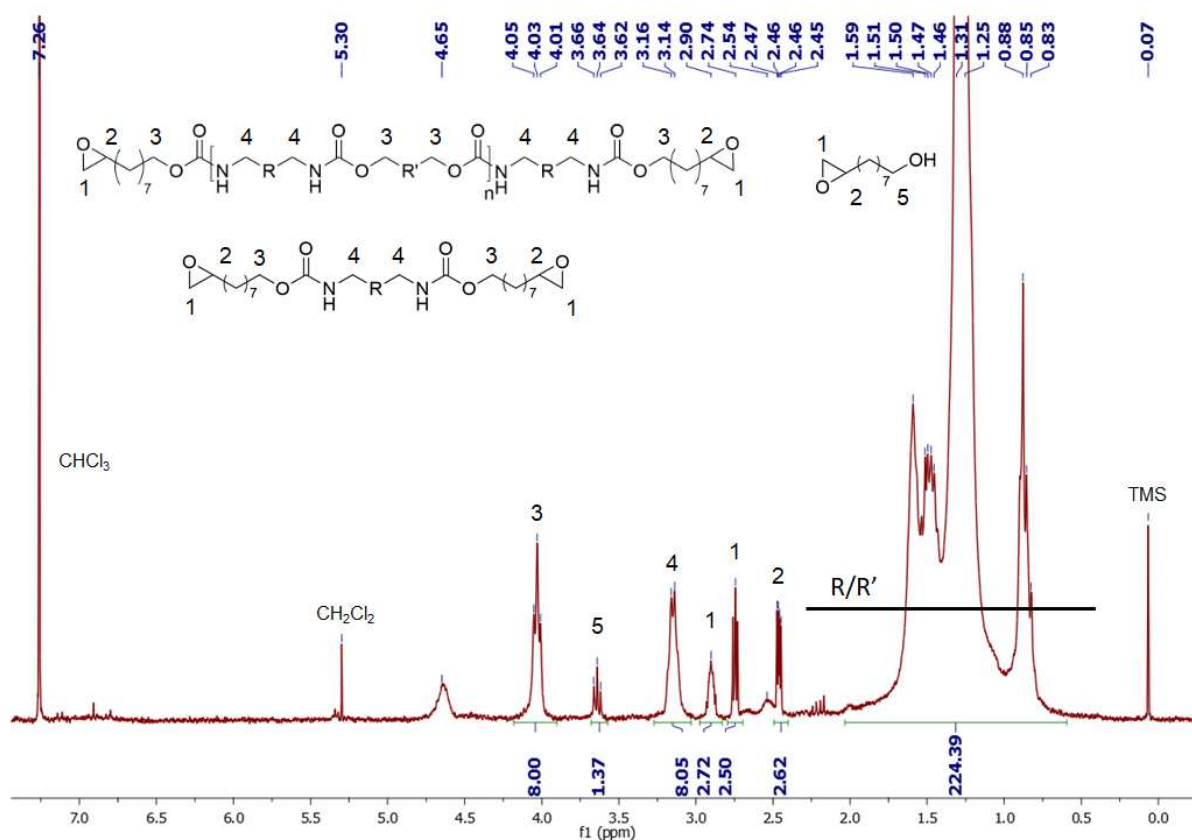


Figure 30. Spectre obtenu par RMN ¹H dans du CDCl₃ du produit **D**.

The ¹H NMR analysis of product **D** (Figure 30) allowed to determine the molar ratio of each compound (oligomer **D** and 8-(2-oxiranyl)-1-octanol). By setting *x* the molar fraction in oligomer **D** and *y* the molar fraction in by-product, one has :

Équation 3 :

$$\% \text{ sous - produit} = \frac{y}{(x + y)} \times 100$$

Équation 4 :

$$\% \text{ molécule (D)} = \frac{x}{(x + y)} \times 100$$

avec

$$y = \frac{I_{3,64 \text{ ppm}}}{2}$$

$$x = \frac{I_{4,03 \text{ ppm}}}{4}$$

où I est l'intégration des pics concernés.

Le produit final renferme donc 26% molaire de 8-(2-oxiranyl)-1-octanol pour 74% molaire de NIPU-e. Comme dit précédemment, ce sous-produit ne sera pas forcément gênant pour la suite car il pourra s'intégrer au réseau polymère sans impacter la réactivité du milieu. Le produit **D** sera donc utilisé tel quel lors de la prochaine étude sur sa photopolymérisation cationique.

II.5.b) Mise en œuvre du procédé RICFP sur le NIPU-e

Les premiers essais de RICFP réalisés sur l'oligomère NIPU-e dans les mêmes conditions que celles utilisées pour l'EX512 (2% wt I-Sb + 2% wt TPED, $I_0 = 100\text{mW/cm}^2$ à 254 nm) n'ont pas permis d'observer la moindre polymérisation. Afin de comprendre l'origine de cette absence de réactivité, nous avons commencé par étudier la réactivité sous UV du NIPU-e à 30°C en présence de 2% massique de photoamorceur (I-Sb) avec un rayonnement d'intensité $I_0 = 100\text{mW/cm}^2$ à 254 nm et situé à une distance de 3 cm de l'échantillon. Après irradiation, on observe un changement de couleur du milieu qui passe de jaune transparent à orange, montrant que le milieu est photosensible. En revanche, la résine reste liquide après 5 min sous UV à température ambiante. L'augmentation du temps d'irradiation jusqu'à 2h n'a pas permis de réticuler le milieu. Ceci a été confirmé lors du suivi de la réaction par spectroscopie IRTF qui n'a pas montré d'évolution significative des bandes d'absorption correspondant aux fonctions époxy à 914 cm^{-1} et 845 cm^{-1} (Figure AII 12).

Une augmentation de la température de réaction a permis d'observer une réticulation en surface à 80°C et 100°C et une diminution de l'intensité des pics époxy en IRTF d'environ 30% après

5 min d'irradiation (Figure AII 13). Le rendement de la réaction photochimique reste donc faible et les conditions opératoires appliquées ne répondent pas à la production à température ambiante d'une mousse par RICFP.

Nous avons alors tenté de modifier la réactivité du composé en augmentant sa fonctionnalité. Pour ce faire, un NIPU-e plus court, le BMC-e (**F**), a été synthétisé en deux étapes à partir de la molécule **A** (Figure 31).

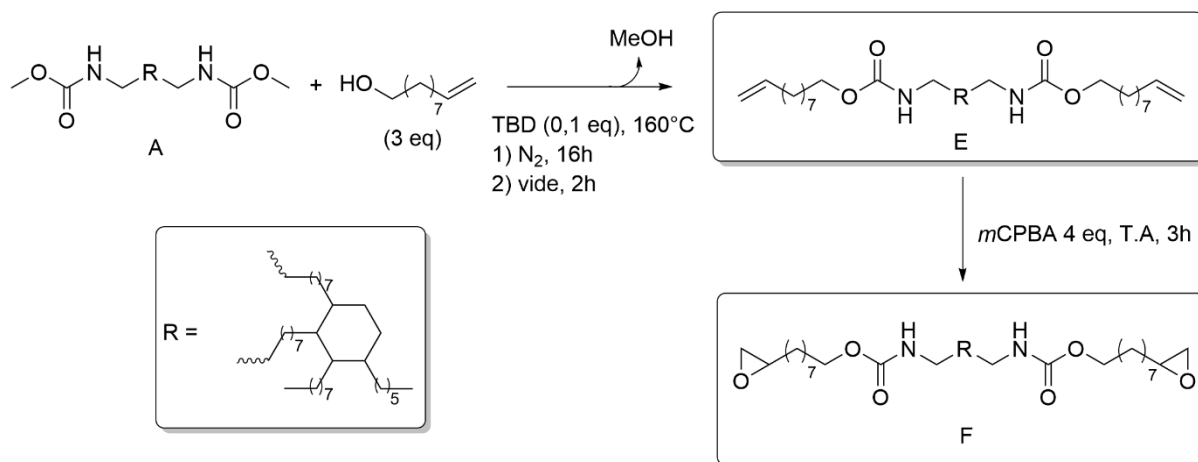


Figure 31. Schéma de synthèse du BMC-e **F**.

Suivant la même méthode de synthèse que pour le composé **C**, la condensation par transuréthanisation du composé **A**, catalysée par 0,1éq de TBD, a été effectuée avec un excès de 9-décèn-1-ol à 160°C pendant 16h sous flux d'azote, suivie de 2h à 160°C sous vide (0,3 mbar). Le composé **E** a alors été obtenu (Figure AII 14), sans étape de purification, sous forme d'un liquide orange visqueux. Finalement, la molécule **E** a réagi avec 4 éq de mCPBA à température ambiante pendant 3h dans du dichlorométhane. Le milieu a été lavé 3 fois avec une solution saturée en Na₂SO₄, puis lavé à nouveau avec une solution à 0,1 M en Na₂CO₃ et finalement séché sur MgSO₄. Après évaporation du dichlorométhane, le produit **F** (Figure AII 15) a été obtenu sous forme d'un liquide visqueux jaune. A noter que les pertes de masse ont diminué de 72% (pour le produit **D**) à 36% (pour le produit **F**) avec le même procédé de purification, l'extraction du produit **F** étant plus facile que pour le produit **D**.

L'analyse par SEC de ce produit a permis de déterminer une masse molaire moyenne en équivalent PMMA de 1080 g/mol pour la molécule **F** avec une dispersité de 1,09. Sa masse

équivalente en époxy (EEW) est de 538 g/éq contre 1340 g/éq pour la molécule **D**. Le produit **F** a donc ensuite été formulé avec 2% wt d'I-Sb et sa photopolymérisation réalisée dans les mêmes conditions que précédemment (30°C, $I_0 = 100\text{mW/cm}^2$ à 254 nm, distance rayonnement-échantillon = 3 cm) a été suivie par photo-DSC (Figure 32).

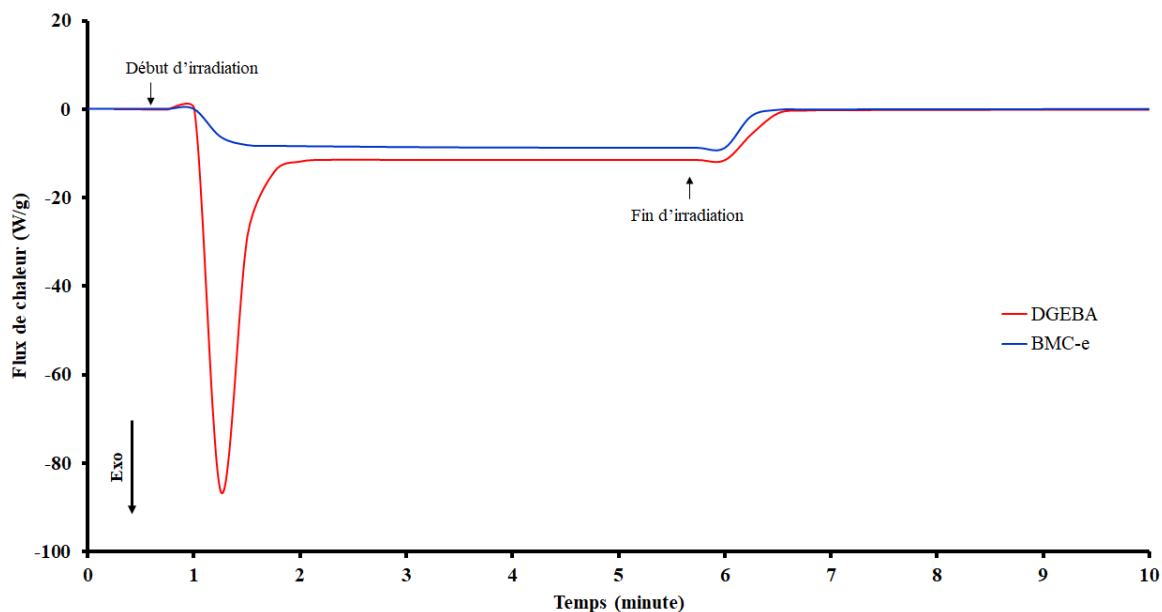


Figure 32. Suivi obtenu par photo-DSC de la photopolymérisation du produit **F** et du DGEBA avec 2% wt d'I-Sb.

Aucun pic exothermique n'a été observé dans le cas du produit **F** alors que le DGEBA se révèle très réactif dans les mêmes conditions d'analyse. Afin d'augmenter la réactivité du milieu, le produit **F** a été mélangé en différentes proportions avec une résine époxy commerciale connue pour être très réactive en polymérisation cationique. L'EX512 n'étant malheureusement pas miscible avec le NIPU-e, nous avons utilisé le triglycidyl éther de triméthylolpropane (TMPGE). Même avec un ratio massique BMC-e/TMPGE de 1/1 et 2% wt de photoamorceur, le système n'est pas réactif. Cette expérience nous indique que la faible réactivité des composés **D** et **F** n'est pas la seule cause de l'absence de photopolymérisation.

Nous avons alors émis l'hypothèse d'une possible compétition d'absorption du rayonnement UV entre les NIPU-e et le photoamorceur, compétition qui inhiberait la coupure homo/hétérolytique de l'I-Sb et par conséquent, empêcherait la libération de l'acide de Brønsted

responsable de l'amorçage de la polymérisation cationique. L'analyse en spectroscopie UV-visible du produit **F** et du photoamorceur (Figure 33) montre que ces deux composés absorbent dans le même domaine de longueur d'onde (maximum à 256 nm). Compte tenu du fait que l'I-Sb n'est présent qu'à hauteur de 2% massique dans la formulation par rapport au BMC-e, nous pouvons en déduire que le BMC-e absorbe majoritairement le rayonnement UV, empêchant la photolyse de l'I-Sb.

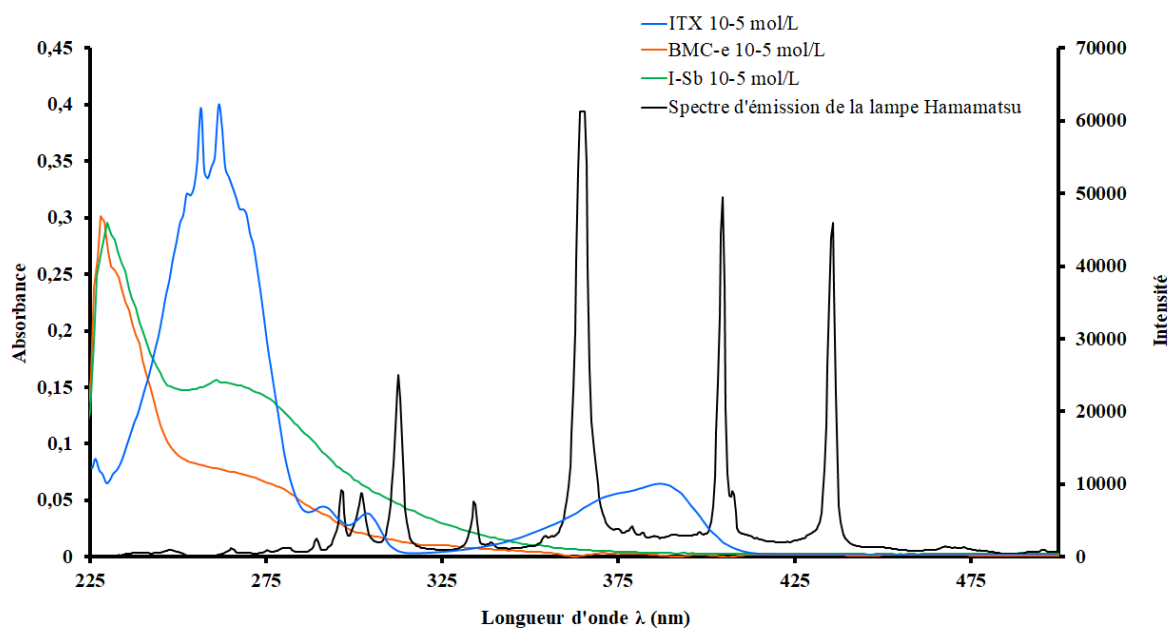


Figure 33. Spectres d'absorption de l'ITX, du NIPU-e et de l'I-Sb dans CH_2Cl_2 et spectre d'émission de la lampe Hamamatsu obtenus par UV-visible.

Par conséquent, afin de permettre la photolyse de l'I-Sb, l'utilisation de photosensibilisateur a été envisagée. Cette classe de molécule absorbe à des longueurs d'onde différentes des photoamorceurs. Une fois excité, le photosensibilisateur transfère son énergie au photoamorceur, permettant sa coupure homolytique sans intervention du rayonnement à 254 nm. Le 2-isopropylthioxanthone (ITX), ayant son maximum d'absorption à 380 nm,^[53] s'est avéré être le plus efficace des photosensibilisateurs testés (Figure AII 16). Il a donc été ajouté à 1% wt dans une formulation avec 5% wt en I-Sb, afin de maximiser la quantité d'amorceur susceptible de réagir avec les époxy.

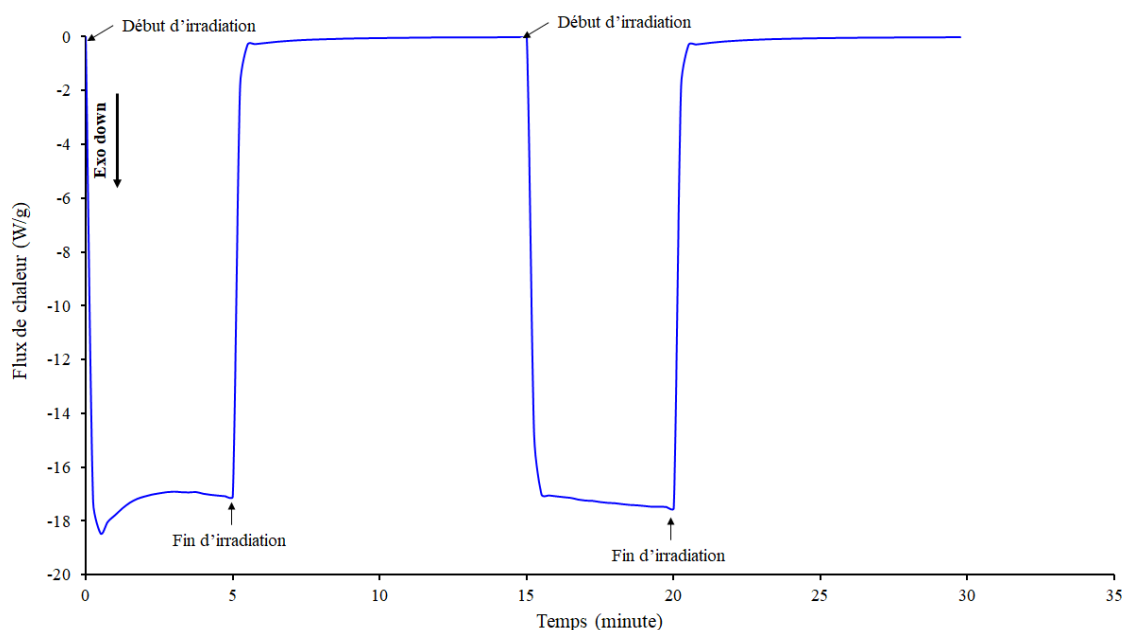


Figure 34. Suivi obtenu par photo-DSC de la photopolymérisation de la formulation TMPGE/NIPU-e 1 :1, I-Sb 5% wt, ITX 1% wt.

Après irradiation, l'échantillon présente un film polymérisé en surface et un pic exothermique de faible amplitude a été observé par photo-DSC (Figure 34). Par conséquent, l'utilisation d'un photosensibilisateur semble nécessaire mais ne permet pas de résoudre l'entièreté du problème de polymérisation cationique des époxy en présence du monomère BMC-e.

Une autre hypothèse à ce manque de réactivité pourrait être la présence d'un inhibiteur de polymérisation cationique dans les produits **D** et **F**. En effet, une faible quantité de TBD, catalyseur basique utilisé lors de la synthèse du monomère et peu ou pas détectable par RMN ^1H à 300MHz peut éventuellement être encore présent dans le système. Cette espèce pourrait capter le proton formé par photolyse et empêcher l'amorçage. Pour vérifier cela, une formulation contenant du TMPGE, 2% massique d'I-Sb et 1% massique de TBD a été irradiée. Aucune polymérisation n'a été observée, confortant cette hypothèse. Afin de vérifier si ce phénomène est le seul responsable de la limitation de la polymérisation cationique des NIPU-e, une molécule modèle **G** a été synthétisée sans catalyseur. Cette molécule, contenant une fonction carbamate, a été obtenue par la réaction entre le 1-aminopentane (29,5 mmol) et le carbonate de glycérol (25,4 mmol) dans de l'éthanol (2 volumes) (Figure 35).

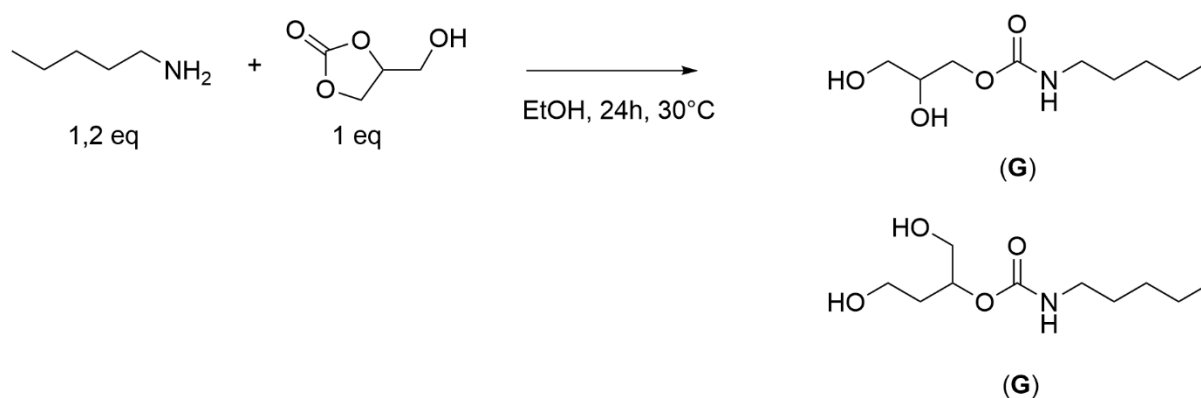


Figure 35. Schéma réactionnel de la synthèse de la molécule **G**.

Après 24h de réaction à 30°C puis distillation de l'éthanol et du 1-aminopentane résiduel, le produit **G** a été obtenu. L'analyse RMN ^1H de ce produit (Figure AII 17) indique la présence de deux isomères de position. L'analyse par spectroscopie UV-VIS du produit **G** (Figure AII 18) confirme qu'il n'y a aucune compétition d'absorption entre les molécules **G** et le photoamorceur I-Sb.

Le produit **G** a ensuite été formulé avec du TMPGE en proportions massiques 1 pour 5 (**G**/TMPGE) avec 2% wt d'I-Sb. Après 5 min d'irradiation à 3 cm de distance avec un rayonnement d'intensité $I_0 = 100\text{mW/cm}^2$ à 254 nm, aucune polymérisation n'a été observée. Par conséquent, les fonctions hydroxycarbamate, et par extension carbamate, semblent être parties prenantes dans l'inhibition de la photopolymérisation cationique. Afin de confirmer cette hypothèse, l'I-Sb a été remplacé par un acide de Brønsted organique, l'acide formique. Cet acide a été choisi car il permet une polymérisation cationique des époxy sans dégradation de la résine (contrairement à un acide fort) et sans utilisation d'eau, potentiellement inhibitrice de la polymérisation. Alors que le TMPGE réticule parfaitement en 24h à température ambiante en présence de 0,1éq d'acide formique, l'ajout de BMC Priamine (**A**) (1/10 ; BMC/TMPGE) inhibe fortement la polymérisation (Figure AII 19).

Il semblerait donc que le phénomène d'inhibition de la polymérisation cationique ait également pour origine une complexation des fonctions carbamate ou une réaction chimique secondaire. Afin de s'en assurer, le BMC Priamine (**A**) a été alkylé dans le but de diminuer le pKa des fonctions carbamate. Pour ce faire, 77 mmol de la molécule **A** ont été ajoutés dans un tricol sous azote, puis 7 volumes de DMF anhydre ont été ajoutés au milieu. Une fois le milieu refroidi

à 0°C par un bain de glace, 231mmol de NaH ont été ajoutés lentement sous agitation. Lorsque le milieu ne produit plus de gaz (H₂), 246 mmol de MeI ont été ajoutés goutte à goutte. Après 16h de réaction à T.A, 50 ml d'H₂O ont été ajoutés au milieu afin de le quencher. Puis le milieu réactionnel a été extrait par 3 fois 25 ml d'acétate d'éthyle, puis lavé par 3 fois 25 ml d'une solution aqueuse saturée en NaCl. Finalement la phase organique a été récupérée et séchée sur Na₂SO₄ puis filtrée et évaporée. La molécule **H** (Figure AII 20) a été obtenue sous forme d'un liquide visqueux orange avec 68% de rendement.

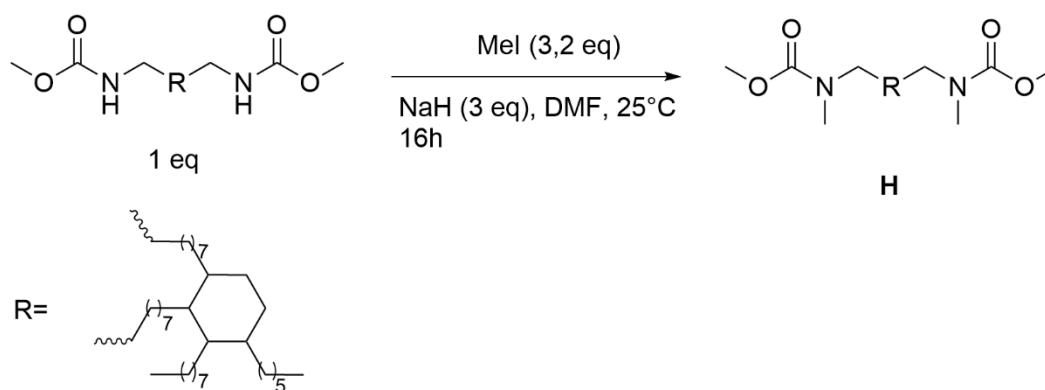


Figure 36. Schéma réactionnel de la molécule **H**.

Le BMC alkylé (**H**) a alors été formulé avec du TMPGE et de l'acide formique dans les mêmes conditions que précédemment (Figure AII 21). Un milieu liquide, légèrement visqueux est obtenu après 24h d'agitation. L'analyse IRTF du TMPGE et de la molécule **H** avec de l'acide formique révèle une diminution des bandes époxy similaire à l'expérience réalisée avec le BMC non alkylé. Par conséquent, alkyler le biscarbamate n'a pas suffi à endiguer la captation des protons. En revanche, la Figure AII 22 révèle l'apparition d'un pic à 3,73ppm avec l'ajout d'acide formique dans le BMC Priamine (A). Ce pic peut s'expliquer par une potentielle complexation de l'acide par le biscarbamates.

Enfin, la polymérisation cationique amorcée par BF₃OEt₂ ou HCl/ZnCl₂ de carbamates à extrémités éther vinylique a été étudiée par l'équipe de T. Namikoshi en 2004.^[54] En dépit d'une conversion de 100% des monomères vinyloxybutyl n-butylcarbamate, les polymères obtenus ne dépassent pas 2300 g/mol. L'équipe de T. Namikoshi a alors mis en évidence l'attaque nucléophile de l'azote du carbamate sur la double liaison de l'éther vinylique, réaction qui agit comme une terminaison et limite la polymérisation cationique des uréthanes à extrémités

vinyléther. Cette étude confirme la participation potentielle du doublet non liant de l'azote dans des réactions secondaires, ce qui constitue probablement également un des freins à la RICFP sur des composés uréthanes à extrémité époxyde.

II.6) Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que les cinétiques de polymérisation des époxy en RICFP sont fortement influencées par l'intensité du rayonnement UV incident, la température initiale du milieu et les concentrations globales et relatives en photoamorceur et amorceur thermique. Ces différents paramètres constituent donc des leviers pour moduler les cinétiques de polymérisation. La mise en œuvre du procédé RICFP sur des résines époxydes commerciales a permis d'obtenir des mousses souples, de faible densité avec une expansion de 5 fois la taille initiale de la matière, à partir d'une formulation EX512/UVR6110 (9/1) renfermant 3,5% wt d'I-Sb, 5% wt de TPED et 1% wt de xylène. Le concept d'utilisation de ce procédé photochimique pour élaborer des mousses est donc validé. En revanche, un important dégagement gazeux de produits toxiques a été observé au cours de la polymérisation, limitant l'application potentielle de ce procédé à des systèmes fermés.

Un oligomère NIPU à extrémités époxyde a ensuite été synthétisé avec succès par polycondensation par transuréthanisation entre un diméthyl carbamate et un diol. Ce NIPU-e a été produit en 4 étapes à partir de matières premières biosourcées et non toxiques avec un rendement final de 28%. Comme attendu, le NIPU-e se présente sous forme d'un liquide visqueux. Puis, cette molécule a été formulée avec 2% wt d'I-Sb et 2% wt de TPED afin d'étudier sa réactivité dans des conditions classiques de RICFP. Aucune polymérisation du NIPU-e n'a été observée en raison de facteurs multiples : une compétition d'absorption entre l'I-Sb et le NIPU-e qui ne peut être palliée par l'ajout d'un photosensibilisateur, la présence de catalyseur basique résiduel dans le produit de synthèse, et la forte nucléophilie de l'azote des fonctions carbamate vis-à-vis des protons devant amorcer la photopolymérisation.

En conclusion, bien que prometteuse pour l'élaboration de mousses, la RICFP ne peut pas être envisagée pour la production de mousses NIPU. Nous nous sommes donc tournés vers un autre procédé plus classique afin d'obtenir des mousses NIPU : la réticulation époxy-amine.

II.7) Bibliographie

- (1) Pojman, J. A. Frontal Polymerization. *Polym. Sci. A Compr. Ref.* **2012**, *4*, 957–980.
- (2) Pojman, J. A.; Ilyashenko, V. M.; Khan, A. M. Free-Radical Frontal Polymerization: Self-Propagating Thermal Reaction Waves. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, *92* (16), 2825–2837.
- (3) Pojman, J. A. Traveling Fronts of Methacrylic Acid Polymerization. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *113* (16), 6284–6286.
- (4) Bowden, G.; Garbey, M.; Ilyashenko, V. M.; Pojman, J. A.; Solovyov, S. E.; Taik, A.; Volpert, V. A. Effect of Convection on a Propagating Front with a Solid Product: Comparison of Theory and Experiments. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101* (4), 678–686.
- (5) Holt, T. Von; Fazende, K.; Jee, E.; Wu, Q.; Pojman, J. A. Cure-on-Demand Wood Adhesive Based on the Frontal Polymerization of Acrylates. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133* (40), 44064.
- (6) Roberts, D. E. Heats of Polymerization. A Summary of Published Values and Their Relation to Structure. **1950**, *44*, 221–232.
- (7) Lovering, E. G.; Laidler, K. J. Thermochemical Studies of Some Alcohol-Isocyanate Reactions. *Can. J. Chem.* **2011**, *40* (1), 26–30.
- (8) Chen, S.; Sui, J.; Chen, L. Segmented Polyurethane Synthesized by Frontal Polymerization. *Colloid Polym. Sci.* **2005**, *283* (8), 932–936.
- (9) Fiori, S.; Mariani, A.; Ricco, L.; Russo, S. First Synthesis of a Polyurethane by Frontal Polymerization. *Macromolecules* **2003**, *36* (8), 2674–2679.
- (10) Chen, S.; Tian, Y.; Chen, L.; Hu, T. Epoxy Resin/Polyurethane Hybrid Networks Synthesized by Frontal Polymerization. *Chem. Mater.* **2006**, *18* (8), 2159–2163.
- (11) Koike, Y.; Ohtsuka, Y. Studies on the Light-Focusing Plastic Rod. 16: Mechanism of Gradient-Index Formation in Photocopolymerization of Multiple Monomer Systems. *Appl. Opt.* **1984**, *23* (11), 1774–1778.
- (12) Hatanaka, H.; Koike, Y.; Ohtsuka, Y. Studies on the Light-Focusing Plastic Rod. 17: Plastic GRIN Rod Lens Prepared by Photocopolymerization of a Ternary Monomer System. *Appl. Opt.* **1984**, *23* (11), 1779–1783.
- (13) Cui, Y.; Yang, J.; Zeng, Z.; Zeng, Z.; Chen, Y. Unique Morphology and Properties Study of Polyacrylate Obtained via Frontal Photopolymerization. *Polymer (Guildf)*. **2007**, *48* (20), 5994–6001.

- (14) Mariani, A.; Nuvoli, D.; Alzari, V.; Pini, M. Phosphonium-Based Ionic Liquids as a New Class of Radical Initiators and Their Use in Gas-Free Frontal Polymerization. *Macromolecules* **2008**, *41* (14), 5191–5196.
- (15) Chen, S.; Hu, T.; Tian, Y.; Chen, L.; Pojman, J. A. Facile Synthesis of Poly(Hydroxyethyl Acrylate) by Frontal Free-Radical Polymerization. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2007**, *45* (5), 873–881.
- (16) O'Brien, A. K.; Bowman, C. N. Impact of Oxygen on Photopolymerization Kinetics and Polyme Structure. *Macromolecules* **2006**, *39* (7), 2501–2506.
- (17) Cramer, N. B.; Bowman, C. N. Thiol-ene and Thiol-yne Chemistry in Ideal Network Synthesis. *Polym. Chem. Ser.* **2013**, *1*, 1–27.
- (18) Pojman, J. A.; Varisli, B.; Perryman, A.; Edwards, C.; Hoyle, C. Frontal Polymerization with Thiol-Ene Systems. *Macromolecules* **2004**, *37*, 691–693.
- (19) Lewis, L. L.; DeBisschop, C. S.; Pojman, J. A.; Volpert, V. A. Isothermal Frontal Polymerization: Confirmation of the Mechanism and Determination of Factors Affecting the Front Velocity, Front Shape, and Propagation Distance with Comparison to Mathematical Modeling. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2005**, *43* (23), 5774–5786.
- (20) Norrish, R. G. W.; Smith, R. R. Catalysed Polymeriration of Methyl Methacrylate in the Liquid Phase. *Nature* **1942**, *150* (3803), 336–337.
- (21) Trommsdorff, V. E.; Köhle, H.; Lagally, P. Zur Polymerisation Des Methacrylsäuremethylesters1. *Die Makromol. Chemie* **1948**, *1* (3), 169–198.
- (22) Crivello, J. V.; Lam, J. H. W. Diaryliodonium Salts 1307 Diaryliodonium Salts. A New Class of Photoinitiators for Cationic Polymerization. **1977**, *10* (6), 1307–1315.
- (23) Petko, F.; Świeży, A.; Ortyl, J. Photoinitiating Systems and Kinetics of Frontal Photopolymerization Processes – the Prospects for Efficient Preparation of Composites and Thick 3D Structures. *Polym. Chem.* **2021**, *12* (32), 4593–4612.
- (24) Crivello, J. V. Cationic Polymerization — Iodonium and Sulfonium Salt Photoinitiators. *Adv. Polym. Sci.* **1984**, *62*, 1–48.
- (25) Crivello, J. V.; Bratslavsky, S. A. Synthesis and Photoinitiated Cationic Polymerization of 1,2,3-tris(1-propenoxy) Propane. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1994**, *32* (14), 2755–2763.
- (26) Dektar, J. L.; Hacker, N. P. Photochemistry of Diaryliodonium Salts. *J. Org. Chem.* **1990**, *55* (2), 639–647.
- (27) Crivello, J. V. Design of Photoacid Generating Systems. *J. Photopolym. Sci. Technol.*

- 2009**, 22 (5), 575–582.
- (28) Crivello, J. V. UV and Electron Beam-Induced Cationic Polymerization. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **1999**, 151 (1–4), 8–21.
- (29) Bulut, U.; Crivello, J. V. Investigation of the Reactivity of Epoxide Monomers in Photoinitiated Cationic Polymerization. *Macromolecules* **2005**, 38 (9), 3584–3595.
- (30) Mariani, A.; Bidali, S.; Fiori, S.; Sangermano, M.; Malucelli, G.; Bongiovanni, R.; Priola, A. UV-Ignited Frontal Polymerization of an Epoxy Resin. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2004**, 42 (9), 2066–2072.
- (31) Bomze, D.; Knaack, P.; Liska, R. Successful Radical Induced Cationic Frontal Polymerization of Epoxy-Based Monomers by C-C Labile Compounds. *Polym. Chem.* **2015**, 6 (47), 8161–8167.
- (32) Petko, F.; Świeży, A.; Ortyl, J. Photoinitiating Systems and Kinetics of Frontal Photopolymerization Processes – the Prospects for Efficient Preparation of Composites and Thick 3D Structures. *Polym. Chem.* **2021**, 12 (32), 4593–4612.
- (33) Klikovits, N.; Knaack, P.; Bomze, D.; Krossing, I.; Liska, R. Novel Photoacid Generators for Cationic Photopolymerization. *Polym. Chem.* **2017**, 8 (30), 4414–4421.
- (34) Knaack, P.; Klikovits, N.; Tran, A. D.; Bomze, D.; Liska, R. Radical Induced Cationic Frontal Polymerization in Thin Layers. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2019**, 57 (11), 1155–1159.
- (35) Pierau, L.; Elian, C.; Akimoto, J.; Ito, Y.; Caillol, S.; Versace, D.-L. Bio-Sourced Monomers and Cationic Photopolymerization–The Green Combination towards Eco-Friendly and Non-Toxic Materials. *Prog. Polym. Sci.* **2022**, 127, 101517.
- (36) Dektar, J. L.; Hacker, N. P. Comparison of the Photochemistry of Diarylchloronium, Diarylbromonium, and Diaryliodonium Salts. *J. Org. Chem.* **1991**, 56 (5), 1838–1844.
- (37) Sangermano, M.; Razza, N.; Crivello, J. V. Cationic UV-Curing: Technology and Applications. *Macromol. Mater. Eng.* **2014**, 299 (7), 775–793.
- (38) Abadie, M. J. M.; Chia, N. K.; Boey, F. Cure Kinetics for the Ultraviolet Cationic Polymerization of Cycloliphatic and Diglycidyl Ether of Bisphenol-A (DGEBA) Epoxy Systems with Sulfonium Salt Using an Auto Catalytic Model. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 86 (7), 1587–1591.
- (39) Bomze, D.; Knaack, P.; Koch, T.; Jin, H.; Liska, R. Radical Induced Cationic Frontal Polymerization as a Versatile Tool for Epoxy Curing and Composite Production. *J.*

- Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2016**, *54* (23), 3751–3759.
- (40) Sangermano, M.; D’Anna, A.; Marro, C.; Klikovits, N.; Liska, R. UV-Activated Frontal Polymerization of Glass Fibre Reinforced Epoxy Composites. *Compos. Part B Eng.* **2018**, *143* (December 2017), 168–171.
- (41) Tran, A. D.; Koch, T.; Knaack, P.; Liska, R. Radical Induced Cationic Frontal Polymerization for Preparation of Epoxy Composites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2020**, *132*, 105855.
- (42) Noè, C.; Hakkarainen, M.; Malburet, S.; Graillet, A.; Adekunle, K.; Skrifvars, M.; Sangermano, M. Frontal-Photopolymerization of Fully Biobased Epoxy Composites. *Macromol. Mater. Eng.* **2022**, 2100864.
- (43) Zhang, Z.; Gao, C.; Liu, R.; Li, W.; Qiu, J.; Wang, S. Catalyzed Frontal Polymerization-Aided 3D Printing of Epoxy Thermosets. *Addit. Manuf. Lett.* **2022**, *2*, 100030.
- (44) DENACOL Aliphatic Epoxy Supplier - Nagase America Corporation <https://nagaseamerica.com/product/denacol-aliphatic-epoxies-5/> (accessed 2022 -05 -12).
- (45) Tran, A. D.; Koch, T.; Knaack, P.; Liska, R. Radical Induced Cationic Frontal Polymerization for Preparation of Epoxy Composites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2020**, *132*, 105855.
- (46) Taschner, R.; Knaack, P.; Liska, R. Bismuthonium- and Pirylium-Based Radical Induced Cationic Frontal Polymerization of Epoxides. *J. Polym. Sci.* **2021**, *59* (16), 1841–1854.
- (47) Crivello, J. V.; Lee, J. L. Alkoxy-Substituted Diaryliodonium Salt Cationic Photoinitiators. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1989**, *27* (12), 3951–3968.
- (48) Martin, A.; Lecamp, L.; Labib, H.; Aloui, F.; Kébir, N.; Burel, F. Synthesis and Properties of Allyl Terminated Renewable Non-Isocyanate Polyurethanes (NIPUs) and Polyureas (NIPUreas) and Study of Their Photo-Crosslinking. *Eur. Polym. J.* **2016**, *84*, 828–836.
- (49) Duval, C.; Kébir, N.; Charvet, A.; Martin, A.; Burel, F. Synthesis and Properties of Renewable Nonisocyanate Polyurethanes (NIPUs) from Dimethylcarbonate. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2015**, *53* (11), 1351–1359.
- (50) Kébir, N.; Nouigues, S.; Moranne, P.; Burel, F. Nonisocyanate Thermoplastic Polyurethane Elastomers Based on Poly(Ethylene Glycol) Prepared through the Transurethanization Approach. *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, *134* (45), 44991.

- (51) Boisaubert, P.; Kébir, N.; Schuller, A.-S.; Burel, F. Photo-Crosslinked Coatings from an Acrylate Terminated Non-Isocyanate Polyurethane (NIPU) and Reactive Diluent. *Eur. Polym. J.* **2020**, *138*, 109961–109970.
- (52) Boisaubert, P.; Kébir, N.; Schuller, A.-S.; Burel, F. Photo-Crosslinked Non-Isocyanate Polyurethane Acrylate (NIPUA) Coatings through a Transurethane Polycondensation Approach. *Polymer (Guildf)*. **2020**, *206*, 122855–122867.
- (53) Mokbel, H.; Anderson, D.; Plenderleith, R.; Dietlin, C.; Morlet-Savary, F.; Dumur, F.; Gigmes, D.; Fouassier, J. P.; Lalevée, J. Copper Photoredox Catalyst “G1”: A New High Performance Photoinitiator for near-UV and Visible LEDs. *Polym. Chem.* **2017**, *8* (36), 5580–5592.
- (54) Namikoshi, T.; Hashimoto, T.; Kodaira, T. Living Cationic Polymerization of Vinyl Ethers with a Urethane Group. **2004**.
- (55) 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.* **2015**, *71*, 1–11.

Chapitre III. Élaboration de mousses NIPU
par réaction époxy-amine et moussage
chimique

III.1) Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons démontré l'impossibilité de réaliser des mousses NIPU par RICFP. Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à la seconde voie envisagée pour l'obtention de mousses NIPU, à savoir la réticulation d'oligomères NIPU amino-téléchéliques (NIPU-a) par voie époxy-amine.

La première partie de ce chapitre décrit la synthèse de différents oligomères NIPU-a. Dans une deuxième partie, ces précurseurs ont été formulés avec la résine époxy biosourcée précédemment étudiée, l'EX512 et la réactivité de ces formulations a été explorée au travers de différentes techniques d'analyse (rhéologie, DSC, IRTF). Deux agents gonflants chimiques, choisis pour l'étape de moussage, ont ensuite été caractérisés et ajoutés aux formulations à base de NIPU-a en vue de définir les conditions de réaction et les concentrations en agent gonflant les plus optimales à la formation d'une mousse par notre système. Enfin, dans une dernière partie, les mousses NIPU partiellement biosourcées, produites à partir de NIPU-a, ont pu être obtenues et caractérisées.

III.2) Synthèse et caractérisation d'oligomères NIPU à extrémités amine (NIPU-a)

Une série d'oligomères NIPU-a à extrémités amine a été synthétisée en trois étapes (Figure 1). Une diamine ramifiée (Priamine 1074) et deux dialcools (Pripol 2033, décanediol) ont été utilisés pour obtenir des oligomères liquides, avec des viscosités adaptées à la préparation des premières formulations de mousse. Pour atteindre cet objectif, un excès supérieur à 2 en dicarbamate de diméthyle à base de Priamine 1074 (BMC-Pri (**A**)) (pour la préparation de **B**) et de Priamine 1074 (pour la préparation de **I** et **J**) a été utilisé pour limiter significativement l'extension de chaîne des polymères (Figure 1). L'excès de Priamine 1074 se retrouvera sous forme libre dans les produits finaux et jouera le rôle de diluant réactif. Toutes les réactions ont été réalisées en masse, et les produits obtenus ont été utilisés comme matières premières sans aucune purification supplémentaire.

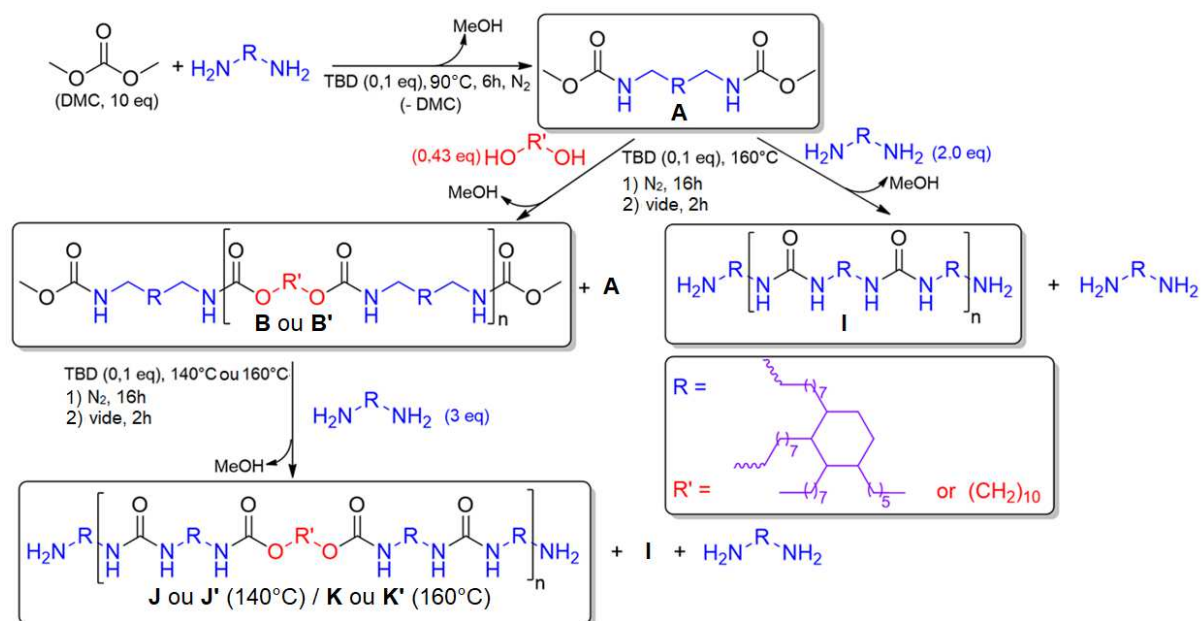


Figure 1. Voie de synthèse des oligomères NIPU à extrémités amine (NIPU-a).

De la même façon que dans le chapitre précédent, la première étape a été la préparation de molécules de biscarbamate (A) par la réaction de condensation du DMC avec une diamine primaire (Priamine 1074), en présence du 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ène (TBD) comme organo-catalyseur. La réaction a été conduite à 90°C pendant 6h avec un large excès de DMC (10 eq) pour éviter la cyclisation et l'extension de la chaîne, comme décrit précédemment. L'analyse par IRTF (Figure 2) a révélé une bande à 1715 cm⁻¹ correspondant à la vibration d'élongation de la liaison C=O des groupes carbamate de méthyle liés par des liaisons hydrogène, et des bandes à environ 1526 et 3300 cm⁻¹ provenant des vibrations de déformation et d'élongation des liaisons N-H, respectivement.

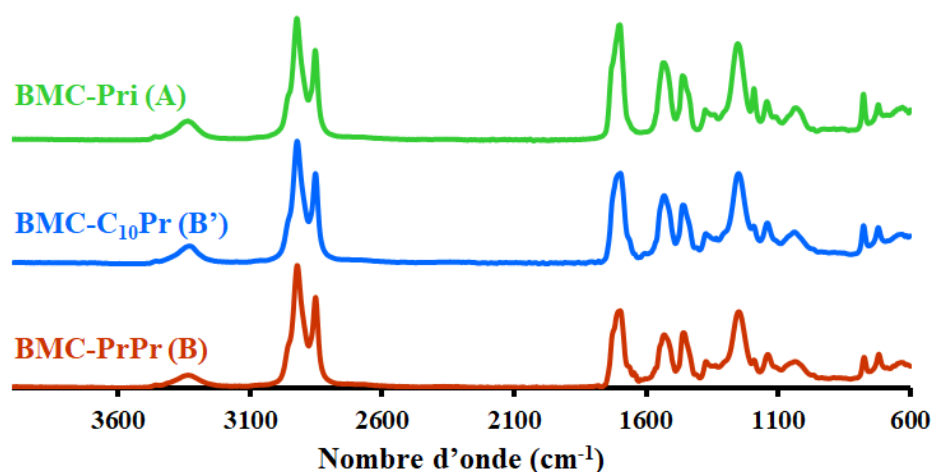


Figure 2. Spectres obtenus par IRTF des molécules A et B.

Lors de la seconde étape, des oligomères NIPU avec des extrémités de chaîne de type méthylcarbamate (BMC-PrPr (**B**) et BMC-C₁₀Pr (**B'**)) ont été préparés en faisant réagir **A** en excès (2,3 eq) avec un diol (pripol ou décanediol) à 160°C sous un flux d'azote pendant 16h, puis sous vide pendant 2h, en présence du TBD comme catalyseur. L'analyse par IRTF (Figure 2) montre la persistance des bandes de la fonction uréthane. Les spectres RMN ¹H (Figure 3), quant à eux, montrent l'absence du triplet à 3,62 ppm correspondant aux protons en α des fonctions alcool primaire, et l'apparition d'un pic à 4,03 ppm provenant des protons en α de l'oxygène de la fonction uréthane, suggérant que la réaction d'oligomérisation a été totale. Enfin, l'analyse SEC montre la présence d'un mélange d'oligomères et de **A**. Les valeurs de Mn obtenues pour **B** (à base de Pripol) et pour **B'** (à base de décanediol) sont de 2520 et 2090 g/mol (en équivalent PMMA), avec des valeurs de dispersité de 2,8 et 2,2, respectivement (Figure AIII 1. Chromatogramme obtenu par SEC dans CH₂Cl₂ de l'oligomère méthylcarbamate-téléchélique NIPU (**B**) (BMC-PrPr) (masses molaires en équivalent PMMA). Figure AIII 1 et Figure AIII 2).

Enfin, les composés **B** ont été mis en réaction avec un excès de 3 eq de Priamine 1074 à 140°C menant aux oligomères PrPr140 (**J**) et C₁₀Pr140 (**J'**). L'analyse par RMN ¹H de ces composés (Figure 4) montre la présence d'un singulet résiduel à 3,65 ppm, traduisant une conversion non quantitative des fonctions méthylcarbamate. De plus, un triplet à 3,62 ppm apparaît. Ce signal correspondant aux protons en α des fonctions alcool primaire peut s'expliquer par une réaction de transuréthanisation entre les amines en excès et les carbamates en milieu des chaînes des

molécules **B** ou **B'**, générant des fonctions urée et libérant des oligomères à une (ou deux) extrémité alcool ou un diol de type Pripol ou C10.

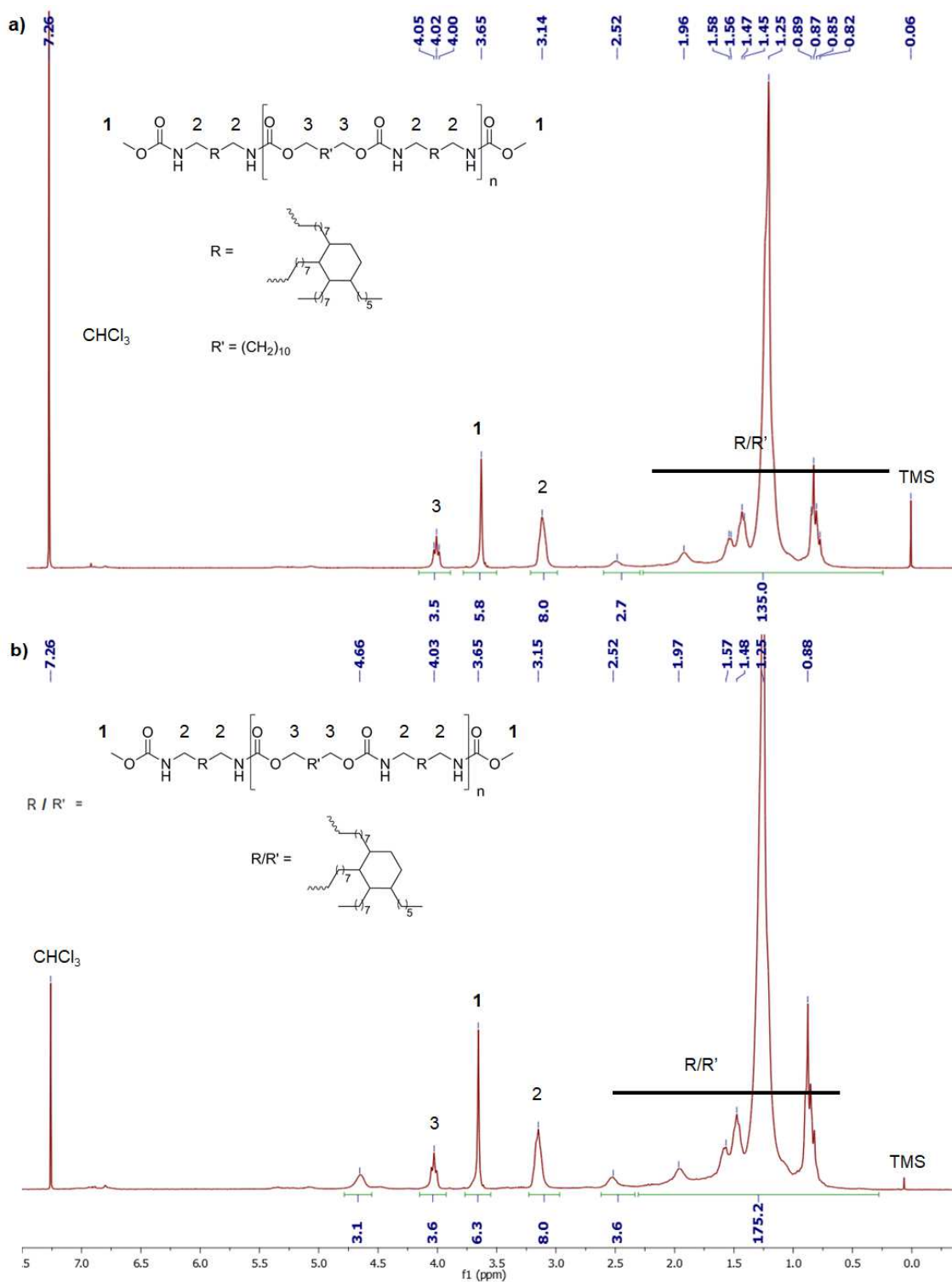


Figure 3. Spectres obtenus par RMN ^1H des molécules a) BMC-C10Pr (**B'**) et b) BMC-PrPr (**B**).

Afin d'obtenir une conversion totale des fonctions méthylcarbamate, cette même réaction a été conduite à 160°C, conduisant aux composés **K** et **K'**. L'analyse par RMN ¹H (Figure 4) confirme la disparition totale du pic des méthylcarbamates à 3,65 ppm. En revanche, celui correspondant aux alcools primaires à 3,62 ppm est plus important que précédemment, indiquant une réaction secondaire de transuréthanisation plus importante qu'à 140°C. Afin de comparer les différents oligomères, le rapport urée/uréthane (x/y) a été calculé à partir des spectres de RMN ¹H comme suit :

Équation 1 :

$$\frac{x}{y} = \frac{\%Urée}{\%Uréthane}$$

où :

Équation 2 :

$$\%Uréthane = \frac{y}{(x + y)}$$

et

Équation 3 :

$$\%Urée = \frac{x}{(x + y)}$$

avec

Équation 4 :

$$y = \frac{I_{4,03 \text{ ppm}}}{2}$$

et

Équation 5 :

$$x = \frac{(I_{3,13 \text{ ppm}} - I_{4,03 \text{ ppm}})}{4}$$

avec I l'intégration des pics concernés.

On peut alors observer que le rapport urée/uréthane est d'environ 0,86/0,14 à 160°C et d'environ 0,6/0,4 à 140°C. A noter qu'à 140°C, la contribution des groupes méthylcarbamate résiduels dans x a été négligée ; par conséquent, le rapport x/y a été légèrement surestimé.

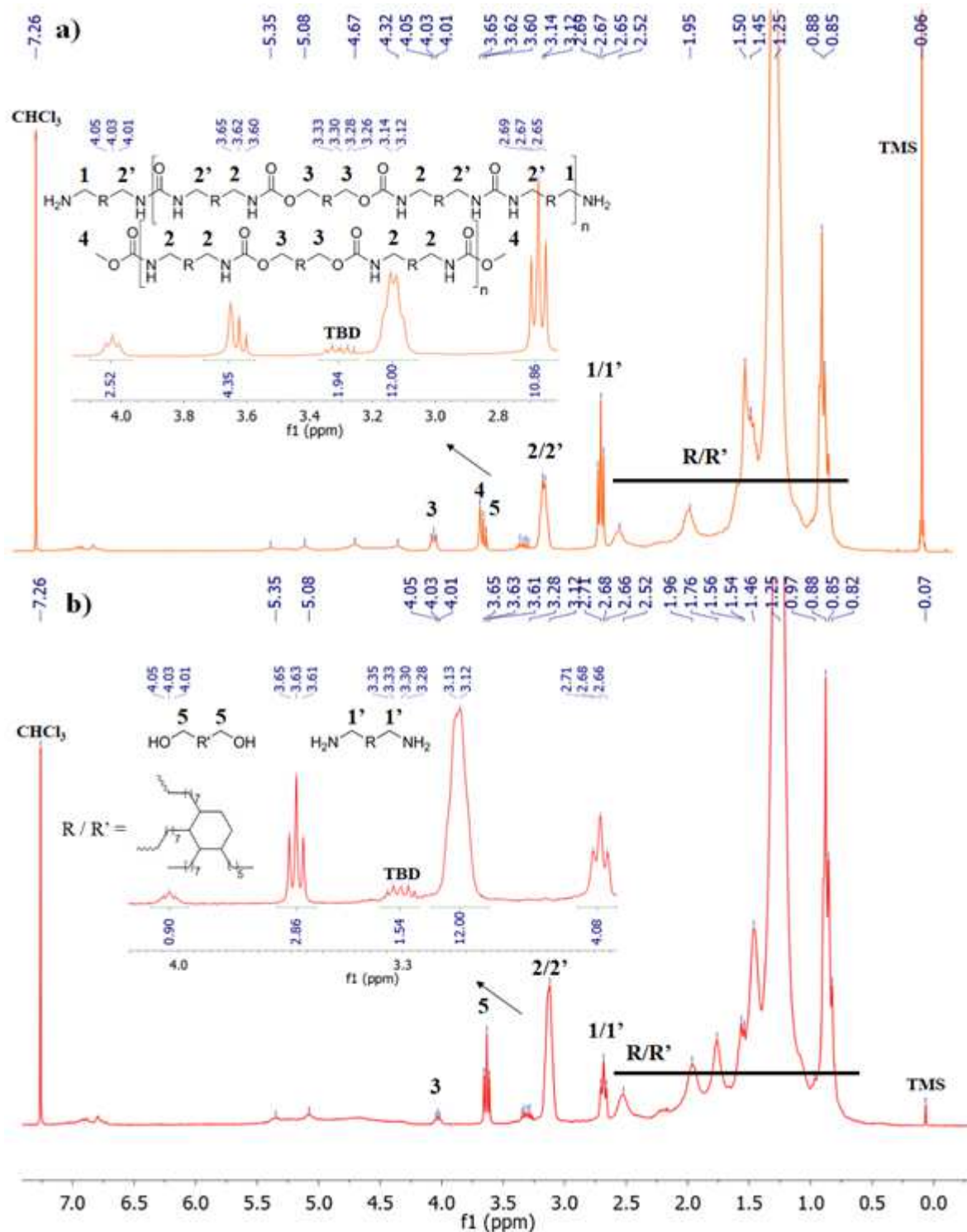


Figure 4. Spectres obtenus par RMN ^1H des molécules a) PrPr140 (J) et b) PrPr160 (K).

L'analyse par IRTF des composés **J** et **K** montre une bande correspondant aux urées à 1630 cm^{-1} , beaucoup plus intense à 160°C qu'à 140°C , et une bande correspondant aux fonctions uréthane à 1700 cm^{-1} beaucoup plus faible à 160°C qu'à 140°C . Ceci confirme la tendance observée en RMN concernant l'effet de la température de réaction sur le ratio urée/uréthane. Cette coexistence de fonctions urée et uréthane au sein des oligomères synthétisés nous rapproche par ailleurs de la structure des PU classiquement utilisés dans les mousses. En effet, pour rappel, nous avons vu dans le chapitre I que l'expansion des mousses PU se fait souvent par hydrolyse des fonctions isocyanate, menant in fine à des fonctions urée présentes dans la matrice du polymère.

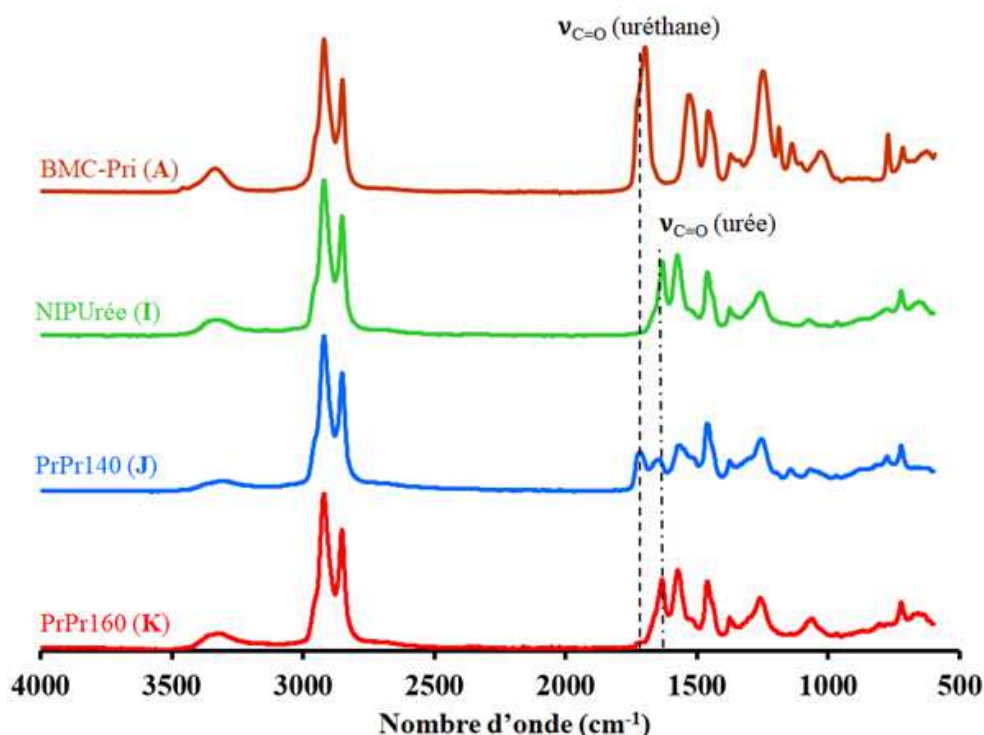


Figure 5. Spectres obtenus par IRTF des oligomères **J** (140°C) et **K** (160°C) comparés aux molécules **A** et **I**.

La part des fonctions urée étant majoritaire dans les oligomères NIPU-a, il a été décidé de synthétiser une molécule de référence, renfermant uniquement des fonctions urée, afin de pouvoir comparer ultérieurement les différentes propriétés des oligomères ainsi que des mousses produites. La synthèse du composé NIPUrée amino-téléchélique (**I**) a donc été réalisée à partir du dicarbamate **A** et d'un excès de Priamine 1074 (2 eq). L'analyse par IRTF de ce composé (Figure 5) a révélé la disparition des bandes de l'uréthane à 1715 cm^{-1} (élongation

C=O) et 1530 cm^{-1} (déformation N-H) et l'apparition des bandes de la fonction urée à environ 1630 cm^{-1} (élongation C=O) et à environ 1575 cm^{-1} (élongation N-H).^[1,2] Le spectre RMN ^1H (Figure 6) montre la conversion totale des groupes méthylcarbamate en fonctions urée, via la disparition du pic à 3,65 ppm.

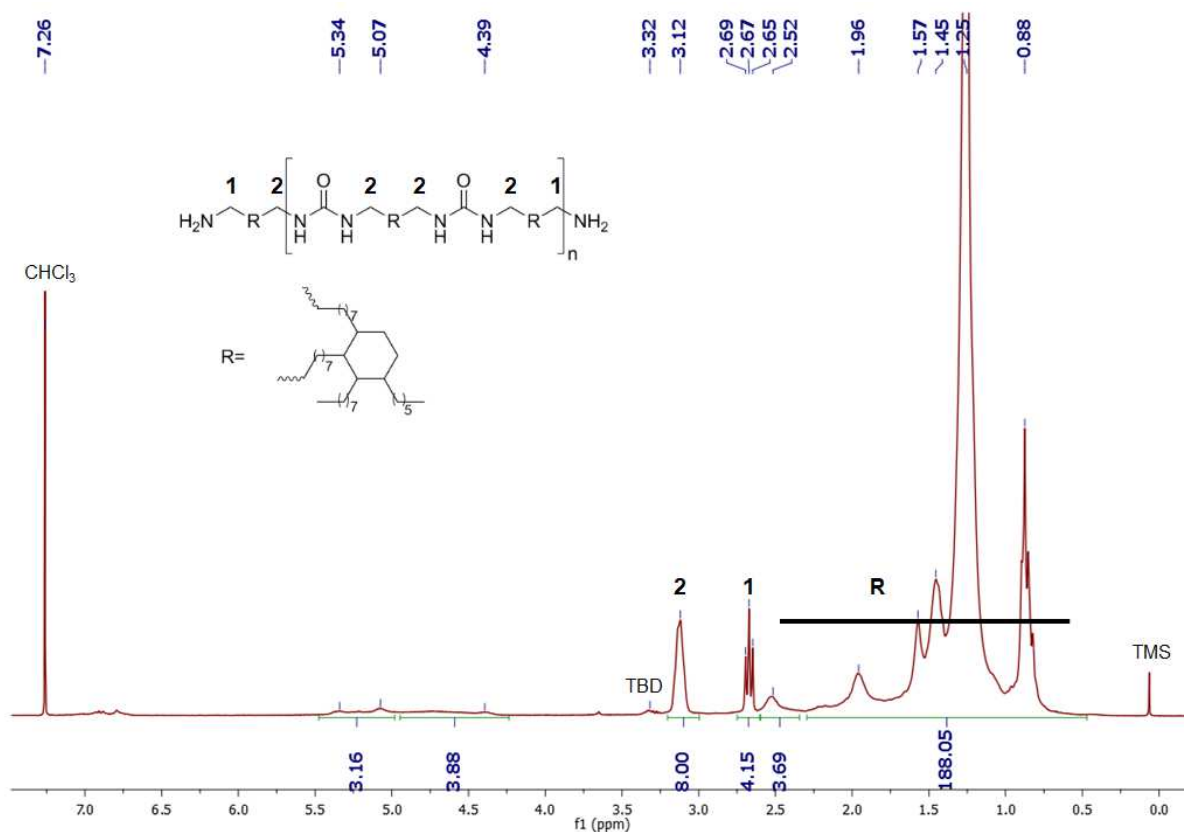


Figure 6. Spectre obtenu par RMN ^1H de la NIPUrée (I).

Par la suite, les composés **I**, **J**, **J'**, **K** et **K'** ont été analysés par SEC dans du dichlorométhane (CH_2Cl_2). Les chromatogrammes montrent que les composés **J**, **J'**, **K** et **K'** sont des mélanges d'oligomères, de diols et de Priamine 1074, et que le composé **I** est un mélange d'oligomères et de Priamine 1074, avec des valeurs de M_n allant de 1240 à 1580 g/mol (en équivalent PMMA), et des valeurs de dispersité allant de 1,5 à 2,2 (Figure AIII 3 à Figure AIII 7).

Les fonctions amine des oligomères NIPU-a ont également été titrées afin de déterminer les masses molaires absolues de ces composés, données nécessaires pour pouvoir réaliser, par la suite, des formulations en quantités stoechiométriques. Pour ce faire, 1,5 g d'oligomère amino-téléchélique ont été solubilisés dans 25 mL d'un mélange isopropanol/toluène (rapport

volumique 1/1) à 50°C. Le titrage a ensuite été effectué par une solution de HCl dans l'isopropanol à 0,1 mol/L, en utilisant le vert de bromocrésol comme indicateur colorimétrique. La masse molaire moyenne obtenue a été calculée comme suit :

Équation 6 :

$$Mn = \frac{2 \times m_{\text{oligomère}}}{[\text{HCl}] \times \text{Veq}}$$

Les valeurs absolues de Mn des composés **J**, **J'**, **K** et **K'** sont comprises entre 1285 et 2160 g/mol (Tableau 1). A noter que le titrage n'a pas pu être réalisé pour **I** en raison de sa faible solubilité dans le milieu.

Tableau 1. Propriétés physico-chimiques des oligomères NIPU-a et NIPUrée.

Oligomère ^a	NIPUrée (I)	PrPr160 (K)	C10Pr160 (K')	PrPr140 (J)	C10Pr140 (J')
R'	/	Pripol 2033	C ₁₀	Pripol 2033	C ₁₀
T _{synthèse} (°C)	160	160	160	140	140
Mn ^b (g/mol)	1315	1580	1400	1240	1420
Đ	2,2	1,9	1,5	1,8	1,6
Mn ^c (g/mol)	n.d.	1420 ± 20	2160 ± 230	1385 ± 10	1285 ± 10
T _{10%} (°C)	326	322	316	311	301
η _{30°C/100°C} (Pa.s)	460/2,75	39/0,40	238/1,50	11/0,16	122/0,25
Ratio Urée/Uréthane ^d	1/0	0,86/0,14	0,85/0,15	0,64/0,36	0,56/0,44

PrPr140 et PrPr160 signifient que les oligomères ont été synthétisés à partir de Pripol et de BMC-Priamine (A) à 140°C et 160°C respectivement ; C10Pr140 et C10Pr160 signifient que les oligomères ont été synthétisés à partir de décanediol et de BMC-Priamine (A) à 140°C et 160°C respectivement ; ^bValeur en équivalent PMMA déterminée par SEC ; ^cValeur déterminée par titrage ; ^dValeur déterminée par RMN ¹H.

Les viscosités des oligomères synthétisés ont été mesurées à l'aide d'un rhéomètre DHR-2 (TA Instrument) utilisant une géométrie à plaques parallèles avec des plaques jetables ($\phi = 25$ mm). Les oligomères NIPU-a et NIPUrée ayant une viscosité apparente élevée, un entrefer de 500 μm a été utilisé lors des acquisitions. Dans un premier temps, le domaine d'évolution linéaire de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement a été déterminé pour chaque oligomère sur une plage de cisaillement comprise entre 0,1 et 1000 s^{-1} (Figure AIII 8 à Figure AIII 12). Par la suite, une vitesse de cisaillement de 10 s^{-1} a été choisie pour tous les oligomères analysés en écoulement. L'analyse a été réalisée avec une vitesse de chauffe de 3°C/min sur une plage de température allant de 30 à 150°C (Figure AIII 13 à Figure AIII 17). Les valeurs obtenues à 30°C et 100°C sont réunies dans le Tableau 1.

Les valeurs de viscosité s'avèrent dépendre de la teneur en urée, en particulier à 30°C. En effet, la NIPUrée (**I**) a la viscosité la plus élevée (460 Pa.s) à cette température, tandis que les composés **K** et **K'** préparés à 160°C ont des valeurs de viscosité plus élevées que leurs analogues préparés à 140°C (**J** et **J'**) (238 contre 122 Pa.s pour les oligomères à base de décanediol, et 39 contre 11 Pa.s pour les oligomères à base de Pripol 2033). Cela s'explique probablement par une plus grande quantité de liaisons hydrogène promues par les groupes urée par rapport aux groupes uréthane. De plus, les oligomères à base de décanediol sont plus visqueux que leurs analogues à base de Pripol 2033. Ceci est probablement dû à la présence de longues chaînes latérales dans le Pripol 2033 jouant un rôle analogue à celui des plastifiants.

Enfin, des analyses ATG des NIPU-a ont été effectuées dans le but de connaître leur plage de température de mise en œuvre. Ces oligomères présentent tous une $T_{10\%}$ supérieure à 300°C (de 301 à 326°C). Ils peuvent donc être mis en œuvre sur une large plage de température. L'objectif visé étant de réaliser des mousses NIPU entre TA et 100°C, aucune dégradation thermique des matières premières ne devrait être observée lors du moussage.

III.3) Préparation de mousses NIPU et optimisation du procédé

Pour rappel, la production d'une mousse se fait via deux étapes clés. La première étape est l'expansion de la mousse, produite par la libération de molécules de gaz au sein du milieu. Dans

ce chapitre, nous allons nous focaliser sur l'utilisation d'agents gonflants chimiques, le poly(méthylhydrosiloxane) et le poly(méthylhydrosiloxane)-co-poly(diméthylsiloxane). Comme vu lors du chapitre bibliographique, ces agents gonflants libèrent, *in situ*, du dihydrogène par réaction des groupes amine avec les parties méthylhydrosiloxane (Figure 7). La seconde étape, qui doit avoir lieu proche de la fin du dégazage, est la réticulation. Ce phénomène permet de fixer la structure alvéolaire obtenue via la première étape, générant ainsi le matériau désiré. La réticulation se fera par la réaction époxy-amine entre les NIPU-a synthétisés et l'EX512, qui est un composé époxy trifonctionnel biosourcé (Figure 7).

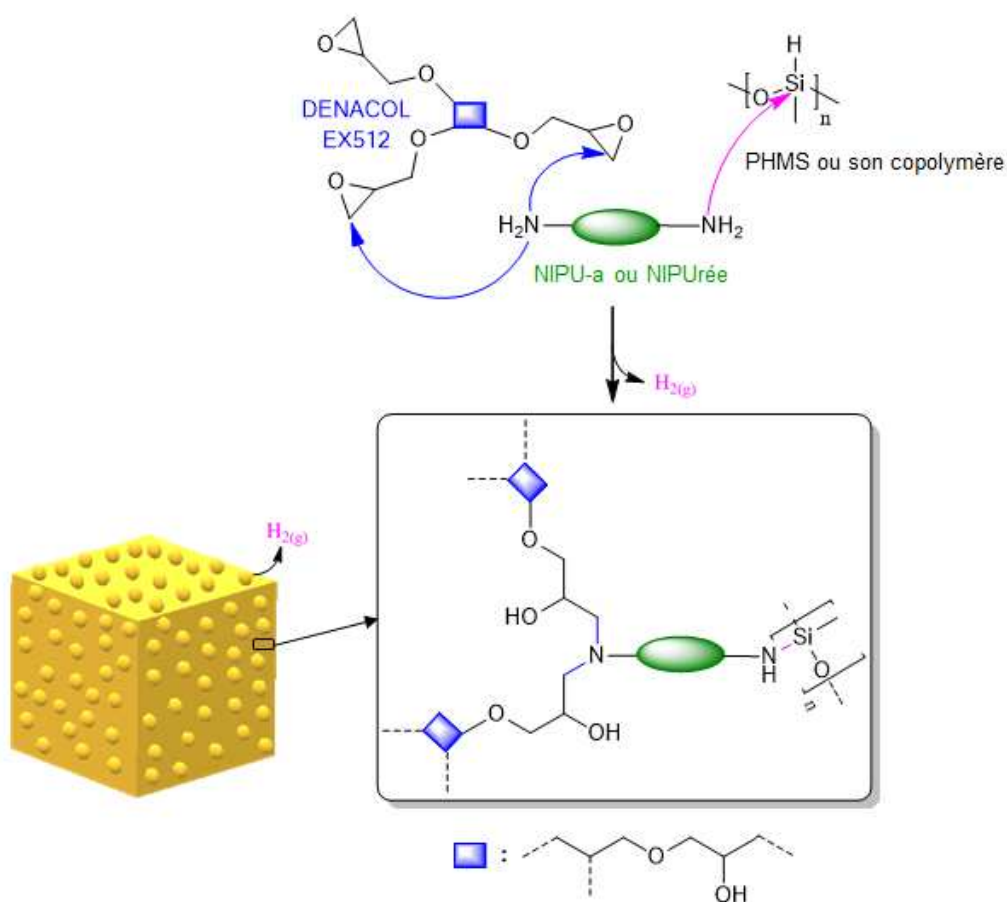


Figure 7. Schéma général de la stratégie de production de mousses NIPU à partir des oligomères NIPU-a.

Afin de déterminer les conditions optimales d'élaboration des mousses NIPU, l'étude a été réalisée en deux temps. Dans un premier temps, nous avons déterminé les conditions de réticulation des oligomères NIPU-a en présence d'époxy et en l'absence d'agent gonflant. Dans un second temps, nous avons étudié la réactivité de l'agent gonflant lors de la réticulation de la matrice NIPU.

III.3.a) Étude de la réticulation des oligomères NIPU-a par réaction époxy-amine en l'absence d'agent gonflant

III.3.a.i) Préparation des formulations

Les formulations préparées doivent contenir l'oligomère NIPU-a et la résine EX512 dans des proportions telles que l'on se situe à la stœchiométrie en fonctions réactives. Nous avons donc déterminé, dans un premier temps, le nombre d'équivalent en masse de fonctions réactives de chacun des composés.

Sachant qu'une fonction amine primaire peut réagir deux fois avec une fonction époxy, le nombre d'équivalent en masse des hydrogènes actifs par amine (AHEW) dans le NIPU-a est calculé selon l'équation suivante :

Équation 7

$$AHEW = \frac{M(\text{oligomère NIPU} - a)}{\text{nombre d'hydrogènes réagissant par molécule d'oligomère}}$$

Excepté pour la NIPUrée, la masse molaire déterminée par titrage a été utilisée pour calculer la valeur d'AHEW de chaque oligomère.

Le nombre d'équivalent en masse des fonctions époxy (EEW) de l'EX512 est donné par le fournisseur et vaut 168 g/eq. Il correspond à la formule ci-dessous :

Équation 8

$$EEW = \frac{M(\text{molécule époxy})}{\text{nombre de fonctions époxyde par molécule}}$$

La quantité d'amine nécessaire pour réagir avec 100 g d'époxy (phr) a alors été déterminée de la façon suivante :

Équation 9

$$phr = \frac{AHEW}{EEW} \times 100$$

Tableau 2. Valeurs de AHEW et phr pour une valeur fixe de $EEW_{EX512} = 168$ g/eq.

Oligomère	NIPUrée	C10Pr160	PrPr160	C10Pr140	PrPr140
AHEW (g/eq)	328*	538	355	320	345
phr	196	320	211	190	205

*Calculé à partir de la valeur de Mn obtenue par SEC.

De par leurs hautes masses molaires et leurs faibles fonctionnalités, les NIPU-a ont un AHEW élevé. Par conséquent, pour respecter la stœchiométrie en fonctions réactives, les formulations contiendront entre 1,9 et 3,2 g de NIPU-a pour 1 g d'EX512. L'oligomère NIPU-a sera donc le constituant majoritaire.

III.3.a.ii) Détermination du point de gel et du temps optimal de réaction

Le point de gel (GP) est caractérisé par la température et/ou le temps nécessaire à un système afin d'être considéré comme réticulé. Il peut être déterminé par rhéologie soit en mode dynamique afin de déterminer la température du point de gel (GP), soit en mode isotherme afin de déterminer le temps de gel à une température donnée. Quel que soit le mode d'analyse utilisé, le GP est déterminé au point de concours des courbes de variation de G' (module de conservation) et G'' (module de perte).

La Figure 8 montre que les formulations à base d'oligomères NIPU-a ont une température de GP proche de 100°C alors que la NIPUrée a une température de GP d'environ 125°C. La Figure 9 présente l'étude rhéologique en isotherme (à 25, 40, 60, 80 et 100°C) réalisée sur le PrPr140. Elle montre que le temps de point de gel varie de 1,5 min à 100°C à 14,5 heures à 25°C. Il est

donc possible d'obtenir une mousse NIPU à température ambiante, au même titre que les PU classiques. En revanche, le temps de réticulation élevé implique de trouver un agent gonflant relarguant un gaz dans la durée ou à retardement, ou encore d'expanser la matrice puis de garder sa structure intacte au moins 14,5h.

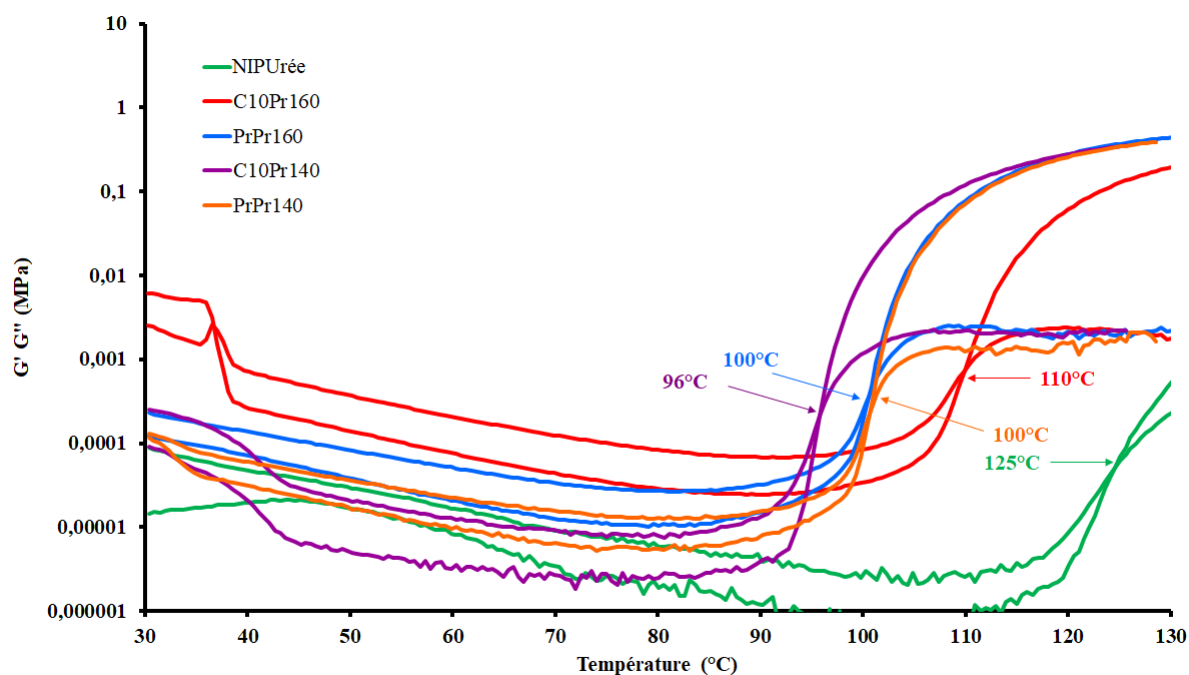


Figure 8. Courbes rhéologiques des différents NIPU-a et NIPUrée mélangés avec l'EX512 en fonction de la température. Vitesse de chauffage de 3°C/min.

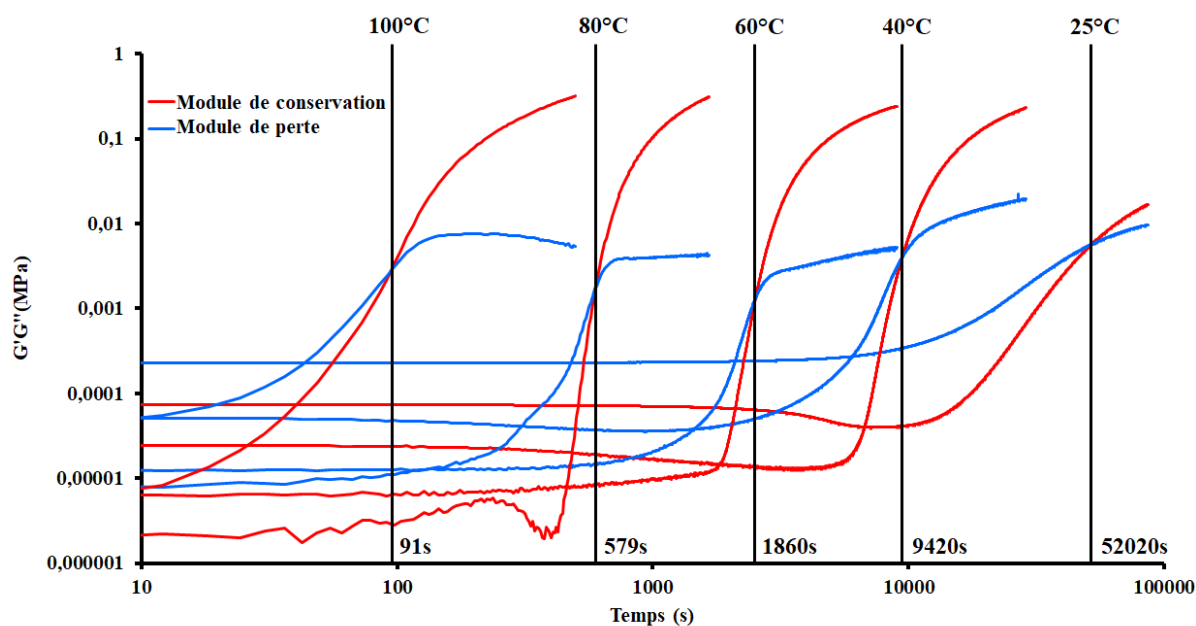


Figure 9. Courbe rhéologique du mélange PrPr140/EX512 en fonction de la température de réaction.

La réticulation (en l'absence d'agent moussant) a ensuite été étudiée à 100°C afin de limiter ultérieurement le temps entre la fin du dégazage et la gélification. Un suivi par DSC (Figure AIII 18) et par spectroscopie IRTF (Figure 10) de la réaction époxy-amine à 100°C a ainsi été réalisé afin de déterminer le temps optimal pour atteindre la conversion maximale du système époxy-amine. On peut observer qu'après environ 23 min, la réaction époxy-amine a cessé de libérer de l'énergie, suggérant sa fin. En parallèle, la courbe cinétique obtenue par IRTF a montré 95% de conversion des groupes époxy en 30 min.

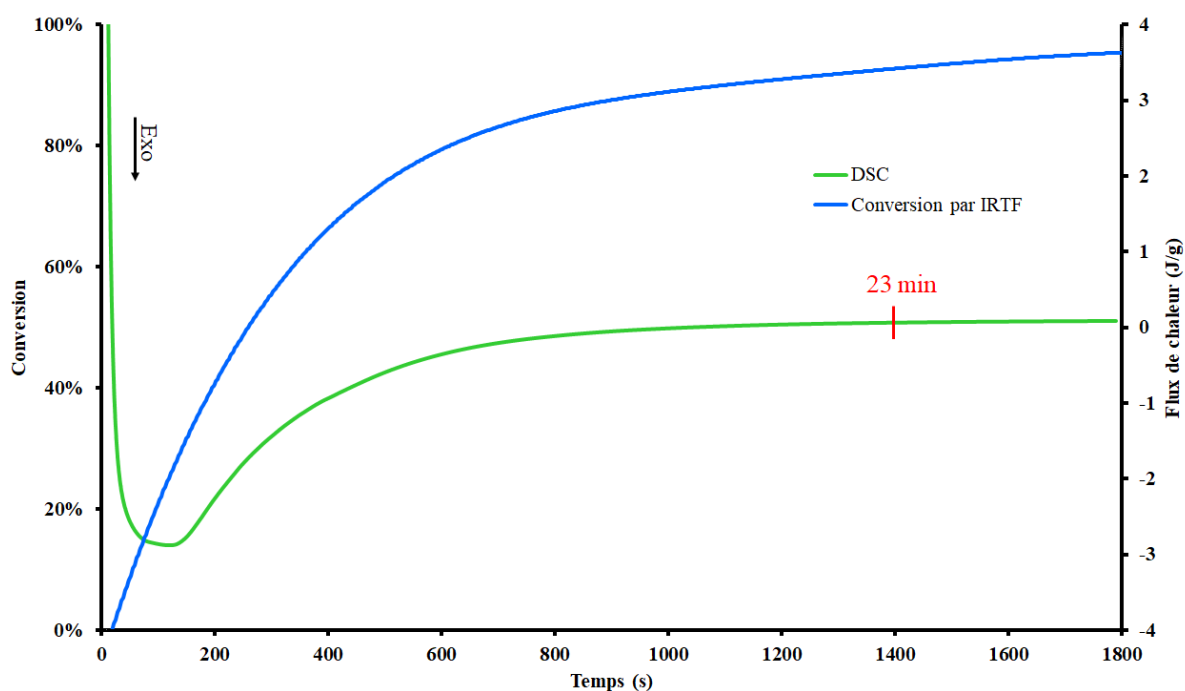


Figure 10. Suivis par DSC et IRTF de la réaction époxy-amine en fonction du temps à 100°C.

Un temps de réticulation minimum de 30 min à 100°C semble donc nécessaire pour atteindre une conversion maximale du système NIPU-a/EX512.

III.3.b) Étude de la réactivité de l'agent gonflant lors de la réticulation de la matrice NIPU

Grâce à leur structure siloxane, les agents gonflants choisis dans cette étude, à savoir un poly(méthylhydrosiloxane) (PHMS) et son copolymère le poly(méthylhydrosiloxane)-co-(diméthylsiloxane) (PHMScoPDMS), peuvent jouer également le rôle de tensioactif et ainsi minimiser l'hétérogénéité en taille des cellules formées dans la mousse.

Par ailleurs, ces agents gonflants sont connus pour réagir avec les amines via leurs groupements Si-H, générant une liaison Si-N et $H_2(g)$. Par conséquent, les PHMS peuvent s'intégrer au réseau et possiblement modifier le GP. Afin de savoir dans quelle proportion introduire ces agents gonflants dans la formulation, nous devons les caractériser finement.

III.3.b.i) Caractérisation des agents gonflants

Tout d'abord, le nombre de groupes Si-H présents dans chaque molécule d'agent gonflant a été déterminé par RMN ^1H (46 pour le PHMS contre 12 pour le copolymère) (Figure AIII 19 à Figure AIII 22). De plus, les analyses par RMN ^1H et SEC ont montré des valeurs de M_n autour de 2900 g/mol pour ces deux composés (Tableau 3). Enfin, le volume théorique de gaz (V_t) libéré par 1 g d'agent gonflant a été déterminé à l'aide de l'équation suivante :

Équation 10 :

$$V_t = \frac{R \times T \times N_{\text{SiH}}}{P \times M_{\text{BA}}} \times 1000$$

avec : R la constante des gaz parfait en $\text{m}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$;

T la température en K ;

N_{SiH} le nombre de fonctions Si-H présentes par chaîne polymère d'agent gonflant ;

M_{BA} la masse molaire de l'agent gonflant en g/mol ;

P la pression en Pa.

Tableau 3. Caractéristiques des agents gonflants chimiques utilisés.

Agent gonflant	M_n (g/mol) RMN ^1H	M_n^* (g/mol) SEC	\bar{D}	$N_{\text{Si-H/chaîne}}$	V_t (L/g)
PHMS	2920	2860	2,5	46	0,385
PHMScoPDMS	2920	2860	2,3	12	0,085

*En équivalent PMMA dans CH_2Cl_2

Considérant qu'une fonction amine primaire réagit une fois avec une fonction Si-H, afin d'être à la stœchiométrie en fonctions réactives, les formulations devront renfermer 1 équivalent de PHMScoPDMS pour 6 équivalents de NIPU-a, ou 1 équivalent de PHMS pour 23 équivalents de NIPU-a.

III.3.b.ii) Détermination de la quantité optimale d'agent gonflant

Afin de déterminer la quantité d'agent gonflant à introduire dans une formulation pour obtenir une mousse fortement expansée et présentant une masse volumique apparente la plus faible possible, nous avons travaillé sur une formulation à base de C10Pr140 et EX512 en quantité stœchiométrique en fonctions réactives.

Les paramètres morphologiques étudiés sont la masse volumique apparente (ρ_a) et la taille moyenne des cellules ($\bar{\phi}$) des mousses. Pour ces mesures, seul le cœur de la mousse a été utilisé. Chaque mousse produite a donc été découpée en forme de cylindre et la masse volumique apparente a été déterminée par l'équation suivante :

Équation 11 :

$$\rho_a = \frac{m_i}{\pi \times r^2 \times h}$$

avec m_i la masse du cylindre en mousse ;

r le rayon du cylindre en mousse ;

h la hauteur du cylindre en mousse.

La taille moyenne des cellules des mousses a été mesurée sur les images réalisées par microscopie électronique à balayage (MEB) à l'aide du logiciel JCM-7000 Jeol.

Dans un premier temps, nous avons fait varier le pourcentage molaire du PHMScoPDMS de 0,4% à 6,3%. Au final, chaque formulation est à la stœchiométrie en fonctions amine par rapport aux fonctions époxy et Si-H (Figure AIII 19 à Figure AIII 22). Les mousses obtenues par étuvage à 100°C pendant 30 min sont présentées Figure 11a, et l'impact du pourcentage molaire du PHMScoPDMS sur les paramètres morphologiques de la mousse est rapporté dans le Tableau 4.

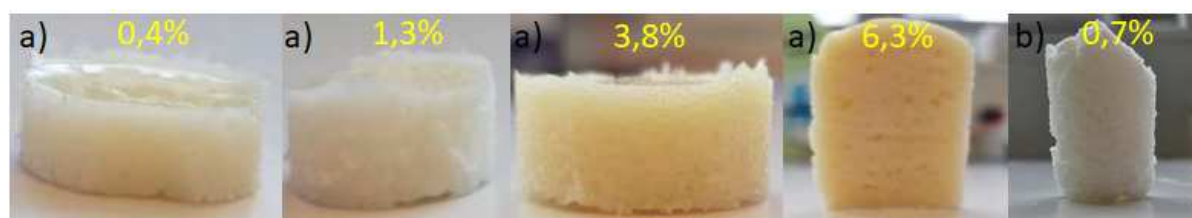


Figure 11. Aspect visuel des mousses NIPU obtenues à partir du C10Pr140 en fonction des agents gonflants et de leur concentration. a) PHMScoPDMS ; b) PHMS.

Tableau 4. Paramètres morphologiques des mousses à base de C10Pr140 et de EX512 en fonction de l'agent gonflant et de sa concentration.

Agent gonflant	PHMScoPDMS				PHMS
Concentration (% mol)	0,4	1,3	3,8	6,3	0,7
Volume de gaz théorique* (mL)	10	30	90	150	96
Coefficient d'expansion**	1,5	2,9	4,1	4,6	7,6
ρ_a (kg/m ³)	830 ± 30	690 ± 20	350 ± 30	330 ± 20	130 ± 10
Taille des cellules (µm)	70 ± 15	80 ± 15	170 ± 20	230 ± 60	360 ± 125

* Pour 10 g de formulation ; ** Coefficient d'expansion = hauteur finale/hauteur initiale

Les résultats montrent que l'augmentation de la concentration de PHMScoPDMS de 0,4% mol à 6,3% mol engendre une augmentation du coefficient d'expansion de 1,5 à 4,6, et une diminution de la masse volumique apparente (ρ_a) de 830 kg/m³ à 330 kg/m³. Ces valeurs semblent tendre vers un plateau à partir de 3,8% mol de PHMScoPDMS. De plus, la taille des cellules et sa distribution augmentent de 70 ± 15 µm à 230 ± 60 µm avec la concentration en agent gonflant (c'est-à-dire avec la quantité de gaz libéré).

Une mousse a ensuite été réalisée avec le PHMS à 0,7% mol (Figure 11b), concentration pour laquelle le volume théorique de gaz libéré est équivalent à celui libéré par 3,8% mol de PHMScoPDMS (~90 mL). La mousse à base de PHMS montre un coefficient d'expansion plus élevé (7,6) et une masse volumique apparente plus faible (130 kg/m^3) par rapport à la mousse à base de PHMScoPDMS ($4,1$ et 350 kg/m^3 , respectivement). Par ailleurs, le PHMS conduit à une distribution cellulaire plus hétérogène que son copolymère. Enfin, un dégagement gazeux a été observé à température ambiante dans le cas du PHMS. Tous ces résultats suggèrent une plus grande réactivité du PHMS par rapport à son copolymère, ce que nous avons voulu vérifier par la suite.

III.3.b.iii) Étude de la cinétique de libération des gaz

Afin de vérifier cette hypothèse, le volume total de gaz dégagé par les deux agents gonflants présents dans la formulation à 0,7% mol pour le PHMS et à 3,8% mol pour le PHMScoPDMS (pour un volume total théorique de H_2 (g) dégagé similaire) a été mesuré par déplacement d'eau (Figure AIII 23) à température ambiante puis à 100°C (Figure 12). Le taux de conversion des fonctions Si-H a été estimé par le calcul suivant :

Équation 12 :

$$\text{Taux de conversion} = \frac{V_p - V_0}{V_{th}}$$

avec : V_p le volume total de gaz mesuré ;

V_0 la variation du volume d'air emprisonné dans le montage en fonction de la température ;

V_{th} le volume théorique total de gaz dégagé lorsque 100% des fonctions Si-H ont réagi.

A température ambiante, aucun dégagement gazeux n'a été observé avec le PHMScoPDMS contrairement au système renfermant le PHMS pour lequel 55% du volume théorique de gaz a été libéré en 10 min. L'augmentation de la température du milieu à 100°C favorise la libération de gaz qui atteint 96% du volume dégagé par rapport au volume total théorique dans le cas du

PHMS contre seulement 28% dans le cas du PHMScoPDMS (Figure 12). Ceci confirme que le PHMS est plus réactif que le PHMScoPDMS.

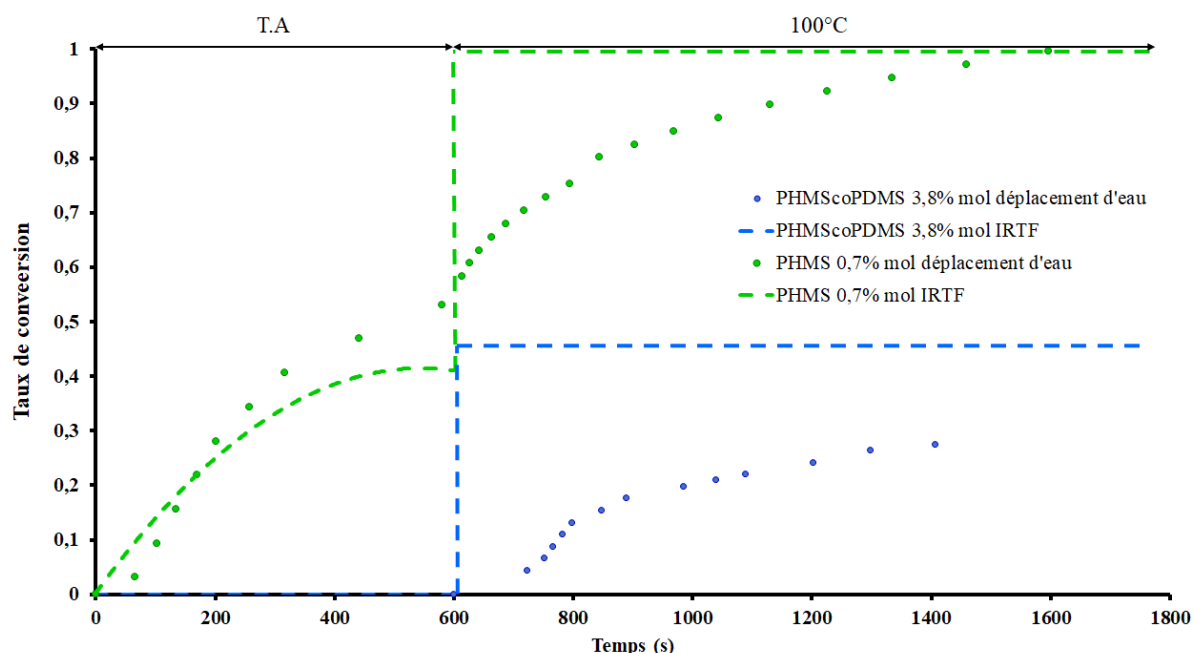


Figure 12. Evolution de la conversion des fonctions Si-H en fonction du temps et de la température déterminée par mesure du volume de gaz généré par les agents gonflants par la méthode du déplacement d'eau et par spectroscopie IRTF. Études réalisées sur des formulations à base de PrPr140 et EX512.

Afin d'avoir une estimation plus précise du temps nécessaire à la libération totale du gaz par l'agent gonflant, la cinétique de disparition de la bande Si-H a été suivie par spectroscopie IRTF en temps réel (Figure 12 et Figure AIII 24). Le taux de conversion des Si-H au cours du temps a été calculé en utilisant l'Équation 13.

Équation 13 :

$$\text{Taux de conversion} = \frac{A_0^{2164} - A_t^{2164}}{A_0^{2164}}$$

où A_0^{2164} est l'aire de la bande à 2164 cm^{-1} à $t = 0 \text{ s}$;

A_t^{2164} est l'aire de la bande à 2164 cm^{-1} à l'instant t .

A température ambiante, les courbes obtenues par IRTF se superposent avec un léger décalage par rapport à celles acquises par la méthode de déplacement d'eau (Figure 12). Ceci peut s'expliquer par la plus grande précision de la mesure en temps réel par IRTF comparée à la méthode de déplacement d'eau.

En revanche, à 100°C, l'analyse par IRTF montre que la bande Si-H disparaît instantanément et complètement dans le cas du PHMS (Figure 12, lignes pointillées horizontales à 100% de conversion) alors que, pour le PHMScoPDMS, la conversion des fonctions Si-H ne dépasse pas 45% contre 28% avec la méthode de déplacement d'eau. Ces valeurs sont toutefois à prendre avec précaution en raison de la faible absorbance des groupes Si-H en IRTF ne permettant pas de suivre avec une grande précision la conversion rapide de ces groupes à 100°C. Quoiqu'il en soit, l'analyse par spectroscopie IRTF en temps réel montre que le temps de dégazage est inférieur au temps de gel, condition requise pour obtenir des mousses.

En conclusion, le PHMS sera principalement utilisé comme agent gonflant dans les formulations finales. Afin de maximiser l'expansion de la mousse, la formulation sera mise à réagir 10 min à température ambiante avant de chauffer à 100°C pendant 20 min.

III.3.b.iv) Validation des conditions expérimentales d'obtention d'une mousse NIPU

Les mousses ont été réalisées dans des pots en polypropylène (conductivité thermique de 0,27 W/mK^[3]) et à l'étuve. Du fait de la plus faible diffusivité de la température dans le milieu par rapport aux dispositifs d'analyse (DSC, IRTF), nous avons supposé que le temps nécessaire pour atteindre la température de 100°C serait plus long que prévu. Par précaution, une durée de 30 minutes à 100°C, après une expansion libre de la mousse pendant 10 minutes à température ambiante, a donc été utilisée comme conditions universelles d'élaboration des mousses. Ces conditions ont donc été appliquées à une formulation à base de l'oligomère PrPr140, d'EX512 et de 0,7% mol de PHMS. La mousse obtenue (Figure 13) est de couleur blanche/jaune, non collante, un coefficient d'expansion de 9,4 fois la hauteur initiale de formulation h_0 et une bonne capacité à reprendre sa forme initiale après compression. Cette expérience valide le procédé précédemment établi.

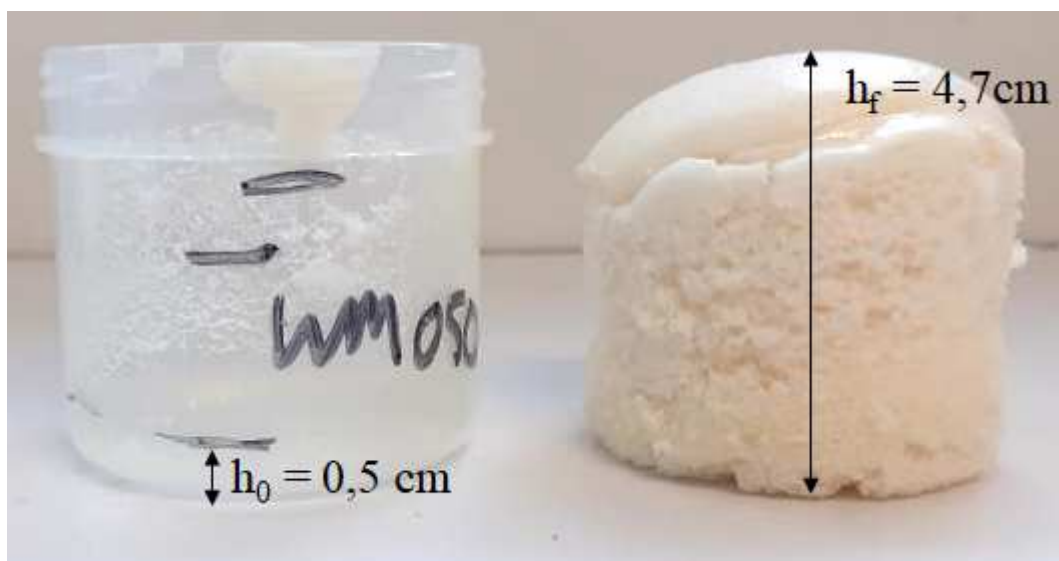


Figure 13. Mousse PrPr140/EX512/PHMS 0,7%mol réalisée dans les conditions optimales sur 10 g de formulation.

III.4) Caractérisations des mousses NIPU

Dans la suite de ce chapitre, les propriétés morphologiques, thermiques et mécaniques des mousses ont été caractérisées. Dans le cas des mousses, beaucoup de paramètres morphologiques (tels que la porosité, le nombre de cellules ouvertes, la taille des cellules, l'épaisseur des parois, la densité apparente et le degré de réticulation) peuvent avoir un impact concomitant sur les propriétés mécaniques. Il est donc souvent difficile de trouver facilement des relations structure/propriétés, sauf dans le cas où un ou deux paramètres seulement sont prépondérants. Dans ce cas, nous le relèverons dans l'étude.

Néanmoins, afin de faciliter l'exploitation des résultats, ceux-ci seront présentés de façon à montrer l'influence de différents paramètres sur l'ensemble de ces propriétés. Ces paramètres sont :

- Le ratio urée/uréthane (1/0 à 0,56/0,44)
- Le diol utilisé lors la synthèse des NIPU-a (C10 ou Pr)
- La concentration en agent gonflant (0,3% mol à 1,1% mol)
- Les conditions opératoires d'obtention de la mousse (100°C pendant 30 min et température ambiante pendant 48h).

Par conséquent, quatre mousses à base d'oligomères NIPU-a (**J**, **J'**, **K** et **K'**) ont été préparées comme établi précédemment avec 0,7% mol de PHMS. La variation de la nature de l'oligomère NIPU-a (diol utilisé et température de synthèse) permettra de caractériser l'influence du ratio urée/uréthane et de la viscosité de l'oligomère sur la mousse obtenue. Une mousse à base de NIPUrée (oligomère **I**) et de 0,7% de PHMS a été utilisée comme référence (ratio urée/uréthane : 1/0). La formulation à base de PrPr140 (oligomère **J**) a également été utilisée avec des concentrations en PHMS allant de 0,3 à 1,1% mol afin de voir l'influence de la quantité d'agent gonflant. Enfin, une mousse à base de PrPr160 (oligomère **K**) et de 0,7% de PHMS a été élaborée en 48h à température ambiante.

Pour finir, afin de voir l'impact du manque de réactivité du copolymère PHMS-co-PDMS par rapport au PHMS, une mousse à base de PrPr140 (oligomère **J**) et de 3,8% de PHMS-co-PDMS a été élaborée.

III.4.a) Propriétés mesurées et méthodes de caractérisation

III.4.a.i) Pourcentages d'extractibles et de gonflement

Trois échantillons découpés au cœur de chaque mousse (environ 4 mm de hauteur pour un diamètre de 10 mm) ont été pesés puis immergés dans des piluliers par ajout de 3 mL de CH₂Cl₂. L'ensemble a été mis sous agitation pendant 24h à température ambiante. Chaque échantillon a alors été prélevé puis pesé à nouveau. Le pourcentage de gonflement (Q) est calculé de la façon suivante :

Équation 14 :

$$Q = \frac{m_{\text{finale}}}{m_{\text{initiale}}} \times 100$$

avec : m_{finale} la masse de la mousse ayant absorbé du solvant ;

m_{initiale} la masse de la mousse avant immersion dans le solvant.

Le dichlorométhane présent dans les mousses gonflées a ensuite été évaporé à 50°C sous vide pendant 24h. Les mousses sèches ont par la suite été pesées afin de déterminer le pourcentage d'extractibles (Ext). Ce dernier a été calculé de la façon suivante :

Équation 15 :

$$Ext = \frac{m_{\text{initiale}} - m_{\text{finale sec}}}{m_{\text{initiale}}} \times 100$$

avec : $m_{\text{finale sec}}$ la masse de la mousse après évaporation du solvant ;

m_{initiale} la masse de la mousse avant immersion dans le solvant.

III.4.a.ii) Masse volumique apparente et taille moyenne des cellules

La masse volumique apparente (ρ_a) et la taille moyenne des cellules ($\bar{\varnothing}$) des mousses ont été déterminée comme décrit dans le paragraphe III.3.b.ii).

III.4.a.iii) Températures de transition vitreuse et de dégradation thermique

Les échantillons prélevés dans le cœur des mousses ont été analysés par DSC afin de déterminer la Tg, et par ATG afin de déterminer la température correspondant à 10% de perte de masse (Td_{10%}).

III.4.a.iv) Performances mécaniques

De nombreuses performances mécaniques peuvent être caractérisées sur les mousses souples, car elles sont utilisées dans un large éventail d'applications. De l'emballage au mobilier, en passant par l'automobile, les spécifications de la mousse PU peuvent être très différentes. Ici, nous choisissons de nous concentrer sur les caractérisations de la mousse spécifiques au domaine de la literie et des sièges.

Les propriétés mécaniques des mousses ont été déterminées par analyse mécanique dynamique (DMA). Des cylindres de mousse (8 mm de haut x 12 mm de diamètre) ont été analysés en compression :

- soit en mode « vitesse de déformation » (mesure sur 3 cycles de la contrainte en fonction de la déformation avec une vitesse de déformation de 3% de la hauteur maximale de la mousse par minute) pour mesurer le module d'Young (E), la déviation de la charge d'indentation (ILD) et la perte par hystérésis (HL) ;

- soit en mode « relaxation » (application d'une déformation fixe de 50% pendant 10 min à 35°C pour mesurer le temps de récupération ($R_{95\%}$) de la mousse.

Le module d'Young (E) caractérise l'élasticité de la mousse et correspond à la pente du domaine élastique du matériau étudié (Figure AIII 25).

La déviation de la charge d'indentation (ILD) est un indicateur de la fermeté de la mousse. Largement utilisé dans l'industrie de la mousse de matelas, ce paramètre correspond à la force nécessaire pour comprimer une mousse à 25% de sa hauteur initiale. Plus la force appliquée est faible, plus la mousse est souple.^[4,5] Cette donnée permet de donner une indication quant au confort apporté par la mousse.

La perte par hystérésis (HL) donne une indication de la capacité du matériau à absorber l'énergie quand il se déforme sous l'effet d'un choc. Ce paramètre est calculé en divisant la différence entre l'énergie totale à 25% de compression (surface sous la courbe de charge) et l'énergie de retour à 25% de compression (surface sous la courbe de récupération) par l'énergie totale.^[6] Typiquement, une déformation totale de 75% est utilisée pour mesurer la perte par hystérésis. Plus la HL est faible, plus la mousse a tendance à redonner l'énergie fournie, par conséquent, moins l'utilisateur devrait s'enfoncer en s'appuyant sur la mousse.

Le temps de récupération ($R_{95\%}$) de la mousse correspond au temps nécessaire pour que la mousse récupère 95% de sa hauteur initiale après une compression de 50%.

III.4.b) Influence du ratio urée/uréthane des NIPU-a

Nous avons vu que, en fonction de la température utilisée lors de la synthèse des NIPU-a, différents ratio urée/uréthane peuvent être obtenus (de 0,56/0,44 et 0,64/0,36 pour 140°C à

0,85/0,15 et 0,86/0,14 pour 160°C). Ce ratio modifie le nombre de liaisons hydrogène présentes dans la matrice NIPU, ce qui impacte la viscosité des NIPU mais peut également potentiellement modifier les propriétés des mousses NIPU.

Le Tableau 5 présente les valeurs de l'ensemble des propriétés mesurées sur les deux mousses à base d'oligomères NIPU-a PrPr (**J** et **K**) ainsi que la mousse à base de NIPUrée (oligomère **I**) utilisée comme référence. La Figure 14 présente les images MEB réalisées sur les mousses.

Tableau 5. Récapitulatif des propriétés des mousses préparées à 100°C en 30 min en fonction du taux urée/uréthane.

Code des mousses ^a	M-NIPUrée_0,7%	M-PrPr160_0,7%	M-PrPr140_0,7%
Ratio urée / uréthane	1/0	0,86/0,14	0,64/0,36
η (Pa.s)	460	238	39
Ext (% wt)	18 ± 2	18 ± 2	18 ± 6
Q (% wt)	1350 ± 220	840 ± 110	790 ± 160
ρ_a (kg/m ³)	210 ± 10	170 ± 40	160 ± 10
$\bar{\phi}$ (µm)	310 ± 150	360 ± 220	430 ± 210
Td _{10%} (°C)	322	323	311
Tg (°C)	-18	-16	-15
E (10 ⁴ Pa)	1,7 ± 0,2	2,0 ± 0,2	1,5 ± 0,1
ILD (kPa)	4,8 ± 0,5	4,8 ± 0,4	2,3 ± 0,2
HL (%)	35 ± 2	21 ± 1	19 ± 1
R _{95%} (s)	23 ± 1	13 ± 1	11 ± 1

^a M renvoie à la mousse ; NIPUrée, PrPr140 et PrPr160 désignent les oligomères NIPU amino-téléchéliques utilisés pour former la mousse et 0,7% est le % molaire de PHMS utilisé lors de la formulation.

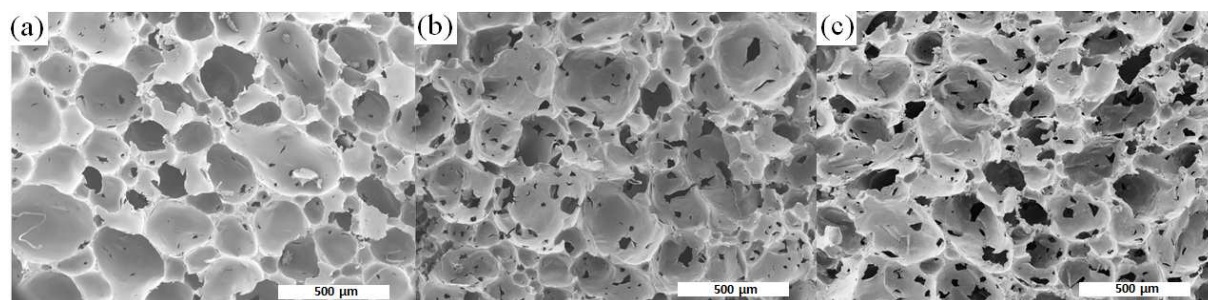


Figure 14. Images obtenues par MEB des mousses préparées. (a) M-NIPUrée_0,7% ; (b) M-PrPr160_0,7% ; (c) M-PrPr140_0,7%.

Le Tableau 5 montre tout d'abord un pourcentage assez important d'extractibles. Des analyses complémentaires par spectroscopie IRTF (Figure AIII 26), RMN ^1H (Figure 15) et SEC (Figure AIII 1 à Figure AIII 2) ont été réalisées afin d'identifier la nature de ces extractibles.

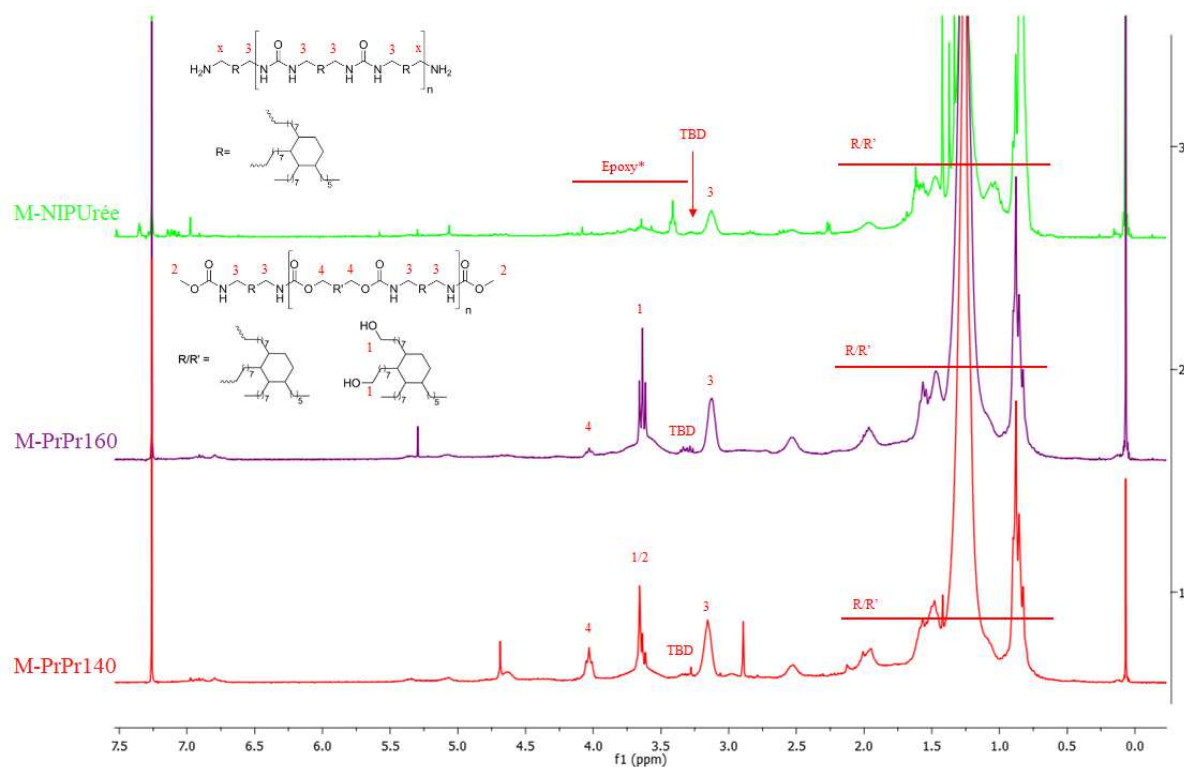


Figure 15. Spectres obtenus par RMN ^1H des extractibles des mousses M-NIPUrée, M-PrPr160 et M-PrPr140 expansées avec 0,7% de PHMS. *EX512 résiduel

On retrouve tout d'abord la présence de réactifs ou intermédiaires de synthèse déjà identifiés comme impuretés lors de la caractérisation des oligomères NIPU. Ainsi, la présence du TBD

est systématiquement détectée en RMN ^1H , et le BMC Priamine (**A**) résiduel est détecté dans les extractibles de la mousse M-PrPr140 (Figure 15) (singulet à 3,66 ppm attribué aux CH_3 des fonctions terminales O-méthyle de **A**). Par ailleurs, les spectres RMN ^1H des extractibles issus des 2 mousses M-PrPr160 et M-PrPr140 montrent un triplet à 3,63 ppm, traduisant la présence de groupements $\text{CH}_2\text{-OH}$. Comme évoqué lors de la synthèse des NIPU-a, la réaction secondaire de transuréthanisation des amines au sein des chaînes NIPU régénère des fonctions alcool. Ces fonctions hydroxyles étant peu réactives dans nos conditions de moussage, le diol relargué (Pripol) n'est pas raccordé à la structure moléculaire de la mousse, comme le confirment les analyses SEC, et se retrouve donc dans les extractibles.

En revanche, la RMN ^1H montre une quasi-disparition du triplet à 2,67 ppm, signal caractéristique des carbones en α des fonctions amine primaire, indiquant une réactivité quasi-totale des fonctions amine des oligomères NIPU-a, à la précision de la RMN près. L'absence de signal à 4,72 ppm, caractéristique des Si-H de l'agent gonflant, indique que le PHMS est parfaitement bien intégré au réseau et ne se retrouve donc pas dans les extractibles. De plus, hormis possiblement dans le cas de la M-NIPUrée, aucune trace d'EX512 n'a été révélée lors de ces analyses. Tout ceci tend à montrer qu'aucun oligomère de départ ne se retrouve sous forme d'extractibles dans la mousse. Nous pouvons également observer par RMN ^1H et spectroscopie IRTF la présence de signaux caractéristiques des fonctions urée et/ou uréthane. Les chromatogrammes SEC des extractibles sont quant à eux très similaires à ceux des oligomères aminés. Enfin, la spectroscopie IRTF révèle la présence d'une bande de faible intensité à 914 cm^{-1} indiquant la présence de fonctions époxy résiduelles dans les mousses. Toutes ces observations tendent à montrer la présence de dérivés des oligomères NIPU-a ayant réagi avec une ou deux fonctions époxy d'une molécule d'EX512 mais non rattachés au réseau.

Les taux d'extractibles relativement élevés des mousses préparées peuvent s'expliquer par la haute fonctionnalité en Si-H du PHMS qui doit augmenter la fonctionnalité moyenne du mélange de monomères de départ (\bar{f} , Tableau 6) et diminuer la conversion critique au point de gel (P_c , Tableau 6).

Équation 16 :

$$\bar{f} = \frac{\sum n_i f_i}{\sum n_i}$$

Équation 17 :

$$P_c = \frac{2}{\bar{f}}$$

où n_i est la quantité molaire du monomère i

f_i est la fonctionnalité du monomère i ($f_i = 4$ pour les NIPU-a et NIPUrée (car un groupe amine peut réagir deux fois), $f_i = 3$ pour EX512, $f_i = 46$ pour le PHMS).

Tableau 6. Fonctionnalité moyenne et avancement critique des mousses NIPU-a.

Code des mousses ^a	M-NIPUrée_0,7%	M-PrPr160_0,7%	M-PrPr140_0,7%
\bar{f}	3,66	3,51	3,49
P_c	0,55	0,57	0,57

Du point de vue propriétés thermiques, le Tableau 5 montre par ailleurs que la diminution du taux d'urée s'accompagne d'une augmentation de la Tg (de -18°C à -15°C), sans impacter notablement la Td_{10%} qui est supérieure à 300°C.

Les images MEB des mousses révèlent des cellules ouvertes avec un degré d'hétérogénéité (Figure 14). En effet, les tailles des cellules varient de 310 à 430 µm avec une déviation standard allant de 150 à 220 µm. De plus, la masse volumique apparente semble également diminuer avec la diminution du taux d'urée.

Enfin, la diminution du taux d'urée se traduit par une diminution de la rigidité des mousses avec un ILD et un R_{95%} qui diminuent (Figure AIII 25 et Figure AIII 28).

III.4.c) Influence du diol utilisé présent dans les NIPU-a

Le Tableau 7 permet de comparer les propriétés des mousses à base du diol en C10 ou de Pripol 2033 à ratio urée/uréthane sensiblement voisin. La discussion faite sur les extractibles dans la partie précédente reste valable avec les mousses obtenues à partir des oligomères C10Pr140 et C10Pr160 (Figure AIII 27).

Par ailleurs, la nature du diol impacte faiblement la Tg des mousses. En effet, les mousses à base du diol en C10 ont des Tg légèrement supérieures aux mousses à base de Pripol 2033 (-14°C contre -16°C pour les oligomères synthétisés à 160°C, et -10°C contre -15°C pour les oligomères synthétisés à 140°C). En revanche, l'impact sur le module d'Young et le HL est plus important, le diol en C10 conduisant à des valeurs plus élevées comparé au Pripol 2033 (Figure AIII 25 et Figure AIII 29). L'utilisation du diol linéaire semble donc conférer aux mousses une rigidité légèrement accrue. Enfin, la présence du C10 donne des mousses avec des tailles de cellules plus faibles qu'avec le Pripol (Figure 16).

Tableau 7. Récapitulatif des propriétés des mousses préparées à 100°C en 30 min en fonction du diol utilisé lors de la synthèse du NIPU-a.

Code des mousses ^a	M-C10Pr160 _0,7%	M-PrPr160 _0,7%	M-C10Pr140 _0,7%	M-PrPr140 _0,7%
Diol utilisé	C10	Pripol 2033	C10	Pripol 2033
Ratio urée/uréthane	0,85/0,15	0,86/0,14	0,56/0,44	0,64/0,36
Ext (% wt)	19 ± 2	18 ± 2	23 ± 1	18 ± 6
Q (% wt)	610 ± 50	840 ± 110	1210 ± 90	790 ± 160
ρ_a (kg/m ³)	300 ± 80	170 ± 40	130 ± 10	160 ± 10
$\bar{\phi}$ (µm)	210 ± 80	360 ± 220	360 ± 120	430 ± 210
Td _{10%} (°C)	308	323	312	311
Tg (°C)	-14	-16	-10	-15
E (10 ⁴ Pa)	3,0 ± 0,3	2,0 ± 0,2	6,3 ± 0,4	1,5 ± 0,1
ILD (kPa)	5,1 ± 0,5	4,8 ± 0,4	2,2 ± 0,4	2,3 ± 0,2
HL (%)	38 ± 0	21 ± 1	22 ± 1	19 ± 1
R _{95%} (s)	99 ± 5	13 ± 1	7 ± 1	11 ± 1

^a M renvoie à la mousse ; PrPr140, PrPr160, C10Pr140 et C10Pr160 désignent les oligomères NIPU amino-téléchéliques utilisés pour former la mousse et 0,7% est le % molaire de PHMS utilisé lors de la formulation.

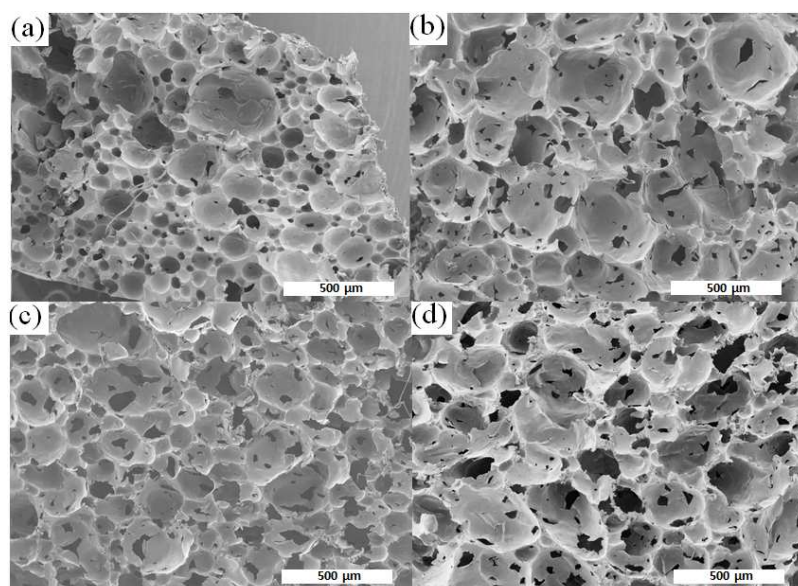


Figure 16. Images obtenues par MEB des mousses préparées. (a) M-C10Pr160_0,7% ; (b) M-PrPr160_0,7% ; (c) M-C10Pr140_0,7% ; (d) M-PrPr140_0,7%.

III.4.f) Influence de la concentration en agent gonflant (PHMS)

On observe dans le Tableau 8 et sur la Figure 17 qu'un certain nombre de propriétés semblent atteindre un optimum avec 0,7% mol de PHMS. En effet, la masse volumique apparente la plus faible (160 kg/m^3), la taille moyenne des cellules la plus haute ($430 \text{ }\mu\text{m}$), le pourcentage d'extractibles le plus faible (18% wt) ainsi que le gonflement le plus important (790% wt) sont obtenus avec 0,7% mol de PHMS. La Tg diminue (de -12°C à -22°C) lorsque la concentration en PHMS augmente. Il en est de même pour le module d'Young (diminution de $1,8 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ à $1,2 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ lorsque la concentration en PHMS augmente) (Figure AIII 25 et Figure AIII 30), indiquant une augmentation de la souplesse des mousses. Finalement, au-delà de 0,7% mol de PHMS, la mousse est caractérisée par une forte augmentation de HL et de $R_{95\%}$. Une étude complémentaire avec 0,5 et 0,9% mol de PHMS permettrait d'affiner ces observations ainsi que, peut-être, d'optimiser encore les propriétés de ces mousses.

Tableau 8. Récapitulatif des propriétés des mousses préparées à 100°C en 30 min en fonction de la concentration en PHMS.

Code des mousses ^a	M-PrPr140_0,3%	M-PrPr140_0,7%	M-PrPr140_1,1%
[PHMS] (% mol)	0,3	0,7	1,1
Ext (% wt)	24 ± 4	18 ± 6	36 ± 1
Q (% wt)	730 ± 240	790 ± 160	670 ± 20
ρ_a (kg/m ³)	190 ± 10	160 ± 10	345 ± 20
$\bar{\phi}$ (μm)	300 ± 140	430 ± 210	185 ± 70
Td _{10%} (°C)	326	311	327
Tg (°C)	-12	-15	-22
E (10 ⁴ Pa)	1,8 ± 0,2	1,5 ± 0,1	1,2 ± 0,1
ILD (kPa)	6,1 ± 1,0	2,3 ± 0,2	2,7 ± 0,3
HL (%)	19 ± 1	19 ± 1	37 ± 1
R _{95%} (s)	5 ± 1	11 ± 1	250 ± 10

^a M renvoie à la mousse PrPr140 et désigne l'oligomère NIPU amino-téléchélique utilisé pour former la mousse ; 0,3%, 0,7% et 1,1% sont les % molaires de PHMS utilisés lors de la formulation.

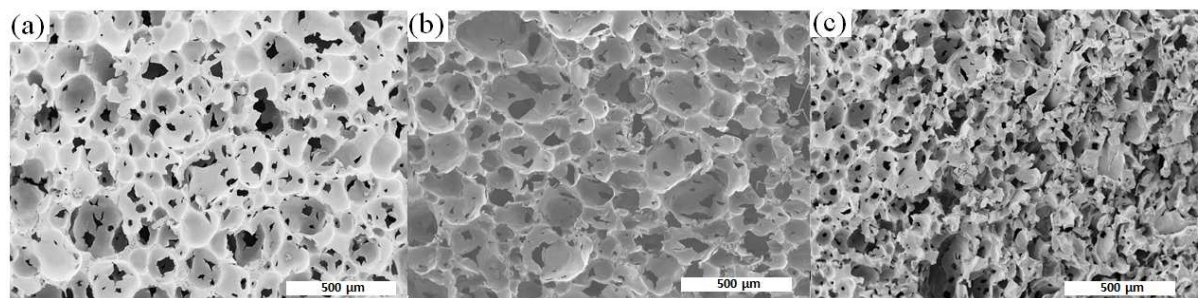


Figure 17. Images obtenues par MEB des mousses préparées. (a) M-PrPr140_0,3% ; (b) M-PrPr140_0,7% ; (c) M-PrPr140_1,1%.

III.4.g) Influence des conditions opératoires de moussage

Pour finir, une mousse a été réalisée à température ambiante pendant 48h avec le NIPU-a PrPr160, l'EX512 et 0,7% mol de PHMS, et comparée à la M-PrPr160_0,7%, réalisée à 100°C en 30 min (Tableau 9 et Figure 18).

Tableau 9. Récapitulatif des propriétés des mousses en fonction des conditions opératoires.

Code des mousses ^a	M-PrPr160_0,7%	M-PrPr160_0,7% TA
Conditions opératoires d'élaboration des mousses	10 min à TA + 30 min à 100°C	48h à TA
Ext (% wt)	18 ± 2	13 ± 3
Q (% wt)	840 ± 110	950 ± 15
ρ_a (kg/m ³)	170 ± 40	180 ± 10
$\bar{\phi}$ (µm)	360 ± 220	150 ± 70
Td _{10%} (°C)	323	321
Tg (°C)	-16	-10
E (10 ⁴ Pa)	2,0 ± 0,2	1,0 ± 0,1
ILD (kPa)	4,8 ± 0,4	4,4 ± 0,2
HL (%)	21 ± 1	29 ± 0
R _{95%} (s)	13 ± 1	9 ± 1

^a M renvoie à la mousse PrPr160 et désigne l'oligomère NIPU amino-téléchélique utilisé pour former la mousse ; 0,7% est le % molaire de PHMS utilisé lors de la formulation ; TA signifie que la mousse a été réalisée à température ambiante.

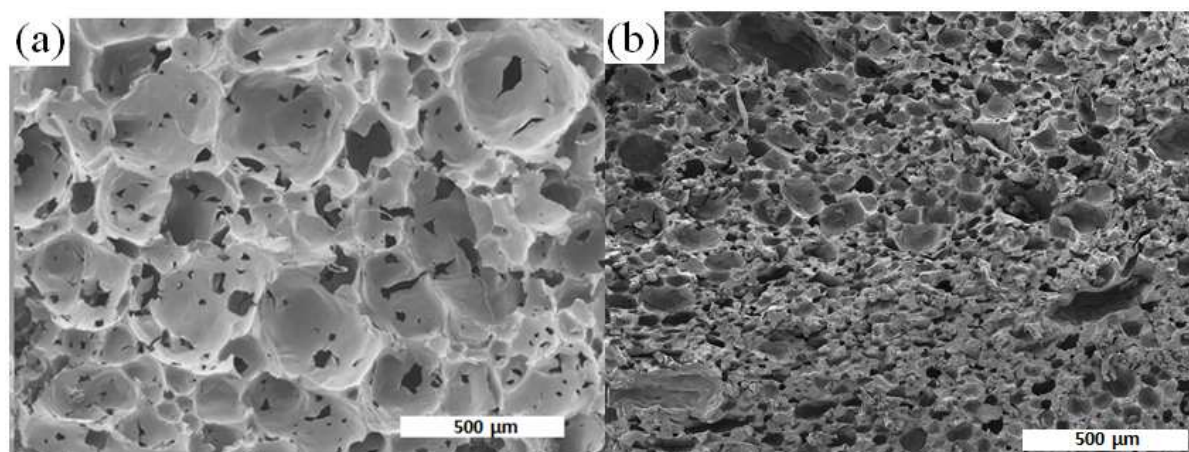


Figure 18. Images obtenues par MEB des mousses préparées. (a) M-PrPr160_0,7% ; (b) M-PrPr160_0,7% T.A.

Le Tableau 9 montre que la mousse réalisée à température ambiante présente un pourcentage d'extractibles plus faible (13% wt contre 18% wt) et une Tg supérieure (-10°C contre -16°C) à

celle réalisée en 30 min à 100°C. Cela va dans le sens d'une meilleure réticulation à température ambiante. On observe également une taille moyenne des cellules plus faible (150 μm à température ambiante contre 360 μm pour la mousse à 100°C) (Figure 18), ce qui semble montrer que réaliser la mousse à température ambiante est plus propice à une meilleure distribution et homogénéité en taille des cellules. En revanche, les autres propriétés sont sensiblement voisines.

III.4.e) Influence de la réactivité de l'agent gonflant

Afin d'étudier ce paramètre, les mousses élaborées à l'aide des deux agents gonflants chimiques (PHMS ($N_{\text{Si-H}} = 46/\text{molécule}$) et PHMScoPDMS ($N_{\text{Si-H}} = 12/\text{molécule} + \text{encombrement stérique}$), dans des conditions de volume de gaz théorique dégagé similaire, ont été comparées. On peut observer, dans le Tableau 10, que l'utilisation du copolymère du PHMS se traduit par un pourcentage d'extractibles plus élevé (35% wt contre 18% wt pour le PHMS), et une diminution de la T_g (de -15°C à -28°C), ce qui va dans le sens d'une réticulation moins importante des mousses et donc une réactivité plus faible, et confirme les observations faites dans le paragraphe III.3.b.iii).

Les images MEB (Figure 19) montrent que le copolymère du PHMS conduit à des mousses avec des cellules plus homogènes, mais n'impacte pas la taille moyenne des cellules. La masse volumique apparente est également fortement augmentée (de 160 kg/m^3 à 400 kg/m^3) avec le copolymère. Les propriétés mécaniques, quant à elles, semblent peu différentes (Figure AIII 25 et Figure AIII 31).

Tableau 10. Récapitulatif des propriétés des mousses préparées à 100°C en 30 min en fonction de la viscosité des NIPU-a.

Code des mousses ^a	M-PrPr140_0,7%	M-PrPr140_3,8% co
N_{Si-H} réactive	46	12
Ext (% wt)	18 ± 6	35 ± 1
Q (% wt)	790 ± 160	700 ± 100
ρ _a (kg/m ³)	160 ± 10	400 ± 20
ϕ̄ (μm)	430 ± 210	430 ± 90
Td _{10%} (°C)	311	315
Tg (°C)	-15	-28
E (10 ⁴ Pa)	1,5 ± 0,1	2,3 ± 0,9
ILD (kPa)	2,3 ± 0,2	4,70 ± 0,2
HL (%)	19 ± 1	23 ± 1
R _{95%} (s)	11 ± 1	15 ± 1

^a M renvoie à la mousse PrPr140 et désigne l'oligomère NIPU amino-téléchélique utilisé pour former la mousse ; 0,7% est le % molaire de PHMS utilisé lors de la formulation et 3,8% co est le % molaire de PHMScoPDMS utilisé lors de la formulation .

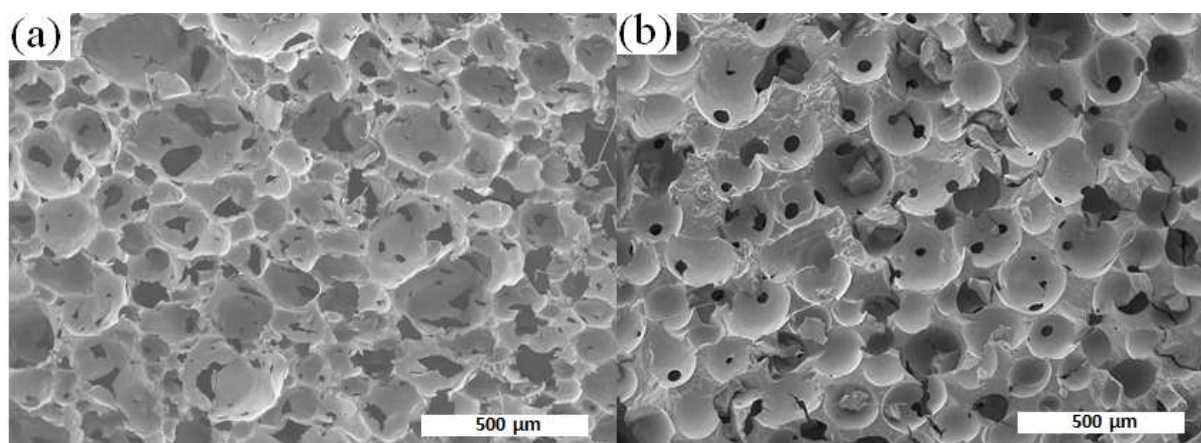


Figure 19. Images obtenues par MEB des mousses préparées. (a) M-PrPr140_0,7% ; (b) M-PrPr140_3,8% co.

III.4.h) Comparaison avec une mousse PU commerciale

Le Tableau 11 récapitule les plages de valeurs des propriétés obtenues sur les mousses produites à partir des NIPU-a et indique, pour comparaison, celles d'une mousse PU commerciale (données de la littérature). On remarque que les propriétés morphologiques et la $Td_{10\%}$ de nos mousses sont proches de celle de la mousse commerciale. En revanche, de par la T_g et les propriétés mécaniques, nos mousses NIPU sont plus souples que la mousse commerciale.

Tableau 11. Récapitulatif des gammes de propriétés des mousses obtenues dans ce chapitre et d'une mousse PU commerciale.

Code des mousses ^a	M-NIPUs	M-PU commerciale ^[7]
Ext (% wt)	13 à 36	8
Q (% wt)	610 à 1350	980
ρ_a (kg/m ³)	130 à 400	100
$\bar{\phi}$ (μm)	150 à 430	600 \pm 250
$Td_{10\%}$ ($^{\circ}\text{C}$)	308 à 327	328
T_g ($^{\circ}\text{C}$)	-28 à -10	0
E (10^4 Pa)	1,0 à 6,3	23
ILD (kPa)	2,2 à 6,1	/
HL (%)	19 à 38	/
$R_{95\%}$ (s)	5 à 250	35

^a M-NIPU renvoie à l'ensemble des mousses NIPU produites dans ce chapitre.

III.5) Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons utilisé avec succès la polycondensation par transuréthanisation entre des monomères biosourcés de type diamine, diol et biscarbamate, dans des rapports équivalents appropriés et en présence d'un organocatalyseur, pour préparer des oligomères amino-télchéliques portant des fonctions uréthane et/ou urée et présentant des valeurs de M_n allant de 1240 à 1580 g/mol avec des dispersités de l'ordre de 1,8.

La réactivité de ces oligomères avec une résine époxy, l'EX512, a été étudiée par DSC, IRTF et rhéologie. Une réaction totale des fonctions époxy a été obtenue en 30 min à 100°C avec temps de gel relativement court de 1 min 30 s à 100°C. Cette étude a également démontré la possibilité d'obtenir une mousse NIPU à température ambiante en 48h avec un temps de gel estimé à 14,5h.

Des suivis cinétiques de dégazage par IRTF et déplacement d'eau ont été réalisés sur deux agents gonflants chimiques (PHMS et PHMScoPDMS) afin de déterminer le temps de dégazage ainsi que la quantité maximale de gaz produite par ces agents. Ces expériences ont permis de définir une quantité optimale de PHMS à utiliser dans les formulations, ainsi que des conditions universelles de moussage, soit 10 min à température ambiante puis 30 min à 100°C.

Des mousses ont ensuite été préparées à partir des oligomères amino-téléchéliques par réaction de leurs groupes amine avec les groupes Si-H du PHMS, libérant de l'hydrogène gazeux comme agent gonflant, et par une réaction concomitante avec une molécule multi-époxyde, utilisée comme agent de réticulation. Une variété de mousses NIPU a été produite en fonction de la structure de l'oligomère ou de l'agent gonflant mais également en fonction de la concentration en agent gonflant et de la température de réticulation.

Chacune de ces mousses a ensuite été caractérisée du point de vue de ses propriétés morphologiques, thermiques et mécaniques. Nous avons ainsi pu identifier différents paramètres capables de moduler ces propriétés, même si dans la majorité des cas, ces paramètres vont modifier plusieurs propriétés simultanément. Ainsi, la masse volumique apparente peut être modifiée par le ratio urée/uréthane et la concentration en agent gonflant. La taille moyenne des cellules est impactée de manière significative par la viscosité des oligomères de départ, le diol utilisé dans ces oligomères, la concentration en agent gonflant, mais également les conditions opératoires du procédé. Afin d'obtenir un pourcentage d'extractibles plus faible, la température du procédé peut être abaissée. De même une concentration optimale de 0,7% mol en PHMS permet de diminuer les extractibles. Le gonflement est impacté de façon significative par le ratio urée/uréthane. La Tg peut être modulée en fonction du ratio urée/uréthane, de la concentration en PHMS, de la nature du diol et également par les conditions opératoires. Le module d'Young peut être adapté en variant le diol utilisé et la concentration en PHMS. L'ILD n'est influencé que par le ratio urée/uréthane. En revanche, la HL peut être modifiée par une

variation du ratio urée/uréthane, du diol employé et de la concentration en PHMS. Enfin, le $R_{95\%}$ est impacté par le ratio urée/uréthane et la concentration en PHMS.

Au final, nous avons produit des mousses ayant une masse volumique apparente comprise entre 129 et 400 kg/m³, valeur se rapprochant des mousses PU commerciales, généralement comprises entre 25 et 100 kg/m³ et correspondant à la classe des mousses de polyuréthane flexibles de haute densité. De plus, les mousses obtenues présentent des tailles de cellules entre 150 et 420 µm, ainsi qu'un taux de gonflement entre 610 et 1350%. Ceci démontre la capacité du système à fournir des mousses de différentes morphologies en modifiant facilement les formulations et/ou conditions opératoires. Cependant, ces mousses présentent un pourcentage d'extractibles relativement élevé, compris entre 13 et 36%, lié notamment à une fonctionnalité moyenne élevée du mélange initial de monomères et à une conversion critique relativement faible (55 à 59%). Les mousses présentent également une bonne résistance thermique avec une $T_{d10\%}$ entre 308 et 327°C, et des T_g comprises entre -28 et -10°C, en cohérence avec leur flexibilité à température ambiante. Du point de vue mécanique, les mousses NIPU présentent des modules d'Young compris entre 1,0.10⁴ et 6,3.10⁴ Pa, ce qui correspond à leur caractère physique très souple, des ILD variant entre 2,2 et 6,1 kPa, des HL entre 19 et 38% et des $R_{95\%}$ entre 5 et 247s.

En résumé, nous avons élaboré un procédé d'obtention de mousses NIPU, partiellement biosourcées et sans molécules CMR ou toxiques. Ces mousses peuvent également être obtenues à température ambiante mais présentent cependant des points à améliorer. L'un d'entre eux concerne l'agent gonflant chimique utilisé qui libère du dihydrogène, un gaz hautement inflammable. Le chapitre suivant propose de réaliser ces mêmes mousses NIPU avec un agent gonflant physique respectueux de l'environnement.

III.6) Bibliographie

- (1) Boisaubert, P.; Kébir, N.; Schuller, A.-S.; Burel, F. Photo-Crosslinked Coatings from an Acrylate Terminated Non-Isocyanate Polyurethane (NIPU) and Reactive Diluent. *Eur. Polym. J.* **2020**, *138*, 109961–109970.
- (2) Boisaubert, P.; Kébir, N.; Schuller, A.-S.; Burel, F. Photo-Crosslinked Non-Isocyanate Polyurethane Acrylate (NIPUA) Coatings through a Transurethane Polycondensation Approach. *Polymer (Guildf)*. **2020**, *206*, 122855–122867.
- (3) Weidenfeller, B.; Höfer, M.; Schilling, F. R. Thermal Conductivity, Thermal Diffusivity, and Specific Heat Capacity of Particle Filled Polypropylene. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2004**, *35* (4), 423–429.
- (4) Foam Performance - Polyurethane Foam Association <https://www.pfa.org/foam-performance/> (accessed 2022 -01 -10).
- (5) The Foam Factory. The Differences and Relationship Between Foam's Density, Weight, and Firmness | The Foam Factory <https://www.thefoamfactory.com/blog/index.php/the-differences-and-relationship-between-foams-density-weight-and-firmness> (accessed 2022 -03 -29).
- (6) Alzoubi, M. F.; Tanbour, E. Y.; Al-Wakedb, R. Compression and Hysteresis Curves of Nonlinear Polyurethane Foams Under Different Densities, Strain Rates and Different Environmental Conditions. *ASME 2011 Int. Mech. Eng. Congr. Expo. IMECE 2011* **2012**, *9*, 101–109.
- (7) Cornille, A.; Guillet, C.; Benyahya, S.; Negrell, C.; Boutevin, B.; Caillol, S. Room Temperature Flexible Isocyanate-Free Polyurethane Foams. *Eur. Polym. J.* **2016**, *84*, 873–888.
- (8) Rebane, I.; Mäeorg, U.; Johanson, U.; Ilisson, M.; Piirimägi, P.; Tamm, T. Kinetics of Catalyzed Dehydrocondensation of Hydrogen Functionalized Siloxane. *J. Appl. Polym. Sci.* **2022**, *139* (23), 52304.

Chapitre IV. Élaboration de mousses NIPU
par réaction époxy-amine et moussage
physique

IV.1) Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons décrit la synthèse de précurseurs NIPU-a partiellement biosourcés et un nouveau procédé d'obtention des mousses NIPU mettant en jeu une réaction de réticulation par voie époxy-amine et un agent gonflant chimique, le PHMS qui libère du dihydrogène, gaz hautement inflammable. Dans ce chapitre, nous proposons une alternative au PHMS en utilisant cette fois un agent gonflant physique plus respectueux de l'environnement.

Afin de simplifier l'étude, nous avons travaillé avec un seul NIPU-a, à savoir le PrPr160. Pour rappel, le procédé établi précédemment montre que le point de gel (GP) du système NIPU-a/EX512 est atteint en 1 min 30 s à 100°C. A cette température, l'eau peut être un agent gonflant physique idéal pour l'élaboration de ces mousses NIPU en raison de :

- Sa totale innocuité du point de vue santé et environnement ;
- Sa température d'ébullition correspondant à la température de réticulation de la matrice NIPU ;
- Son volume de gaz libéré théorique (V_t) plus élevé (1,34 g/L contre 0,39 g/L pour le PHMS) qui permet d'envisager une quantité d'agent gonflant nécessaire à l'expansion de la mousse plus faible.

Dans ce chapitre, nous allons donc présenter la préparation des mousses avec ce nouveau type d'agent gonflant et leur caractérisation physicochimique.

IV.2) Préparation de mousses NIPU en présence d'eau

IV.2.a) Optimisation de la quantité d'eau et du temps de réaction

Une première formulation renfermant 1,01 g de PrPr160, 0,5 g d'EX512 (quantités définies par le phr du système) et 0,015 g d'H₂O, soit 1,4% wt, a été réalisée. Cette quantité d'eau a été choisie de telle sorte que le volume de gaz libéré soit similaire à celui libéré par le PHMS (environ 20 mL). Cette formulation a ensuite été mélangée au SpeedMixer à 2400 tours par minute pendant 2 minutes. Un liquide visqueux homogène a été obtenu et placé dans une étuve à 100°C pendant 30 minutes. Après cette étape, un matériau rigide, dense, faiblement alvéolé et collant a été obtenu (Figure 1 A).



Figure 1. Mousses NIPU obtenues par évaporation d'eau à 100°C pendant 30 min en fonction de la quantité d'agent gonflant : A) 0,015 g d'H₂O (1,4% wt) et B) 0,06 g d'H₂O (5,4% wt).

Nous avons interprété le manque d'expansion de la mousse par un point de gel qui a été atteint avant le dégazage complet de l'agent gonflant. Nous avons donc augmenté la quantité d'eau à 0,06 g (environ 80 mL de gaz), soit 5,4% wt, afin de diluer légèrement le milieu et retarder ainsi le point de gel, laissant alors le temps à l'eau de s'évaporer avant la réticulation du polymère. La mousse obtenue (Figure 1 B) présente une expansion deux fois plus importante que celle avec 0,015 g d'H₂O, ce qui valide notre interprétation. Cette mousse reste toutefois également collante.

Une analyse par spectroscopie IRTF des deux mousses obtenues montrent la présence d'eau et de bandes relativement intenses à 830 cm⁻¹ et 905 cm⁻¹ indiquant la présence non négligeable de fonctions époxy résiduelles (Figure AIV 1).

De ce fait, le temps de cuisson de la mousse a été augmenté à 2 heures. Une mousse non collante mais peu flexible et présentant une masse volumique proche de 300 kg/m³ a été obtenue. Afin d'apporter de la flexibilité à la mousse précédemment obtenue, il a été décidé d'ajouter un segment souple capable d'intégrer le réseau polymère afin d'obtenir des propriétés mécaniques proches de celles obtenues au chapitre III. Le poly(diméthylsiloxane) bis(3-aminopropyl) (PDMS-a) (Figure 2) a été choisi.

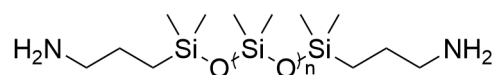


Figure 2. Schéma du poly(diméthylsiloxane) bis(3-aminopropyl) (PDMS-a).

IV.2.b) Détermination des conditions opératoires d'obtention des mousses

La détermination des conditions opératoires idéales et universelles d'obtention des mousses avec le PDMS-a a été réalisée en suivant le même cheminement que dans le chapitre III.

Dans un premier temps, le PDMS-a a été caractérisé par SEC (dans CH₂Cl₂) et dosage des fonctions amine afin d'adapter la quantité d'époxy à ajouter dans le milieu et conserver la stœchiométrie en fonctions réactives dans la formulation. Une Mn de 1040 g/mol (en équivalent PMMA) a été déterminée par SEC (Figure AIV 3) ainsi qu'une masse molaire moyenne de 1020 g/mol par titrage des amines. La masse molaire moyenne déterminée par dosage a été retenue pour les calculs de stœchiométrie.

Les fonctionnalités moyennes (\bar{f}) et les conversions critiques (Pc) ont été calculées en fonction de la quantité de PDMS-a (de $\bar{f}_i = 4$ car un groupe amine peut réagir deux fois) présente dans les formulations (Tableau 1).

Tableau 1. Fonctionnalités moyennes et conversions critiques des mélanges de monomères.

Formulations	\bar{f}	Pc
PrPr160_0% PDMS-a	3,44	0,58
PrPr160_2% PDMS-a	3,46	0,58
PrPr160_5% PDMS-a	3,48	0,58
PrPr160_10% PDMS-a	3,43	0,58

Les valeurs de Pc sont relativement faibles et du même ordre de grandeur que celles déterminées sur les formulations avec agent moussant chimique. On peut donc s'attendre, de la même façon, à un impact sur la conversion finale de la matrice, et donc sur la densité de réticulation et le taux d'extractibles.

La température de point de gel a ensuite été déterminé par rhéologie (Figure 3). Elle est d'environ 116°C, quelle que soit la concentration en PDMS-a. Il semble donc que le PDMS-a n'ait pas d'influence notable sur la température de gélification. Cependant, 116°C est une

température très élevée et peut entraîner l'évaporation de tout l'agent moussant (température d'ébullition de 100°C) avant le début de la gélification.

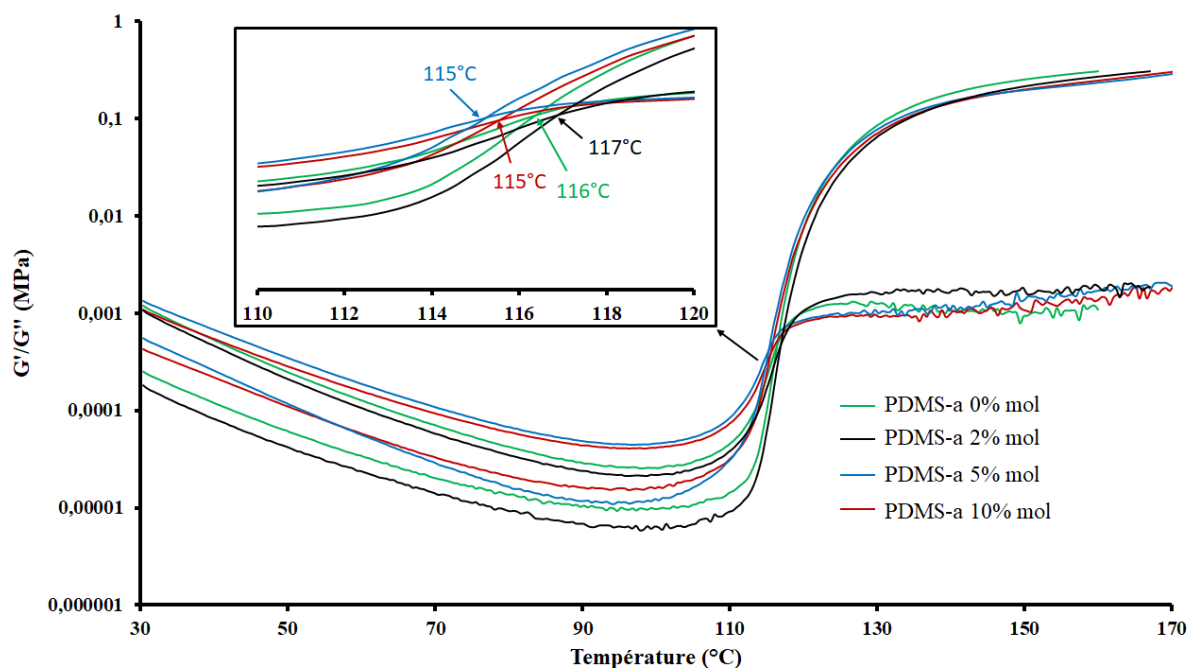


Figure 3. Étude rhéologique des formulations NIPU-a/PDMS-a/EX512 en fonction de la température, à une vitesse de chauffage de 3°C/min.

La réalisation de mousses à différentes températures (Figure 4) ayant montré une meilleure expansion à 95 et 100°C, une étude rhéologique en mode isotherme à ces deux températures a été réalisée afin d'avoir une idée du temps minimal nécessaire pour atteindre le point de gel.

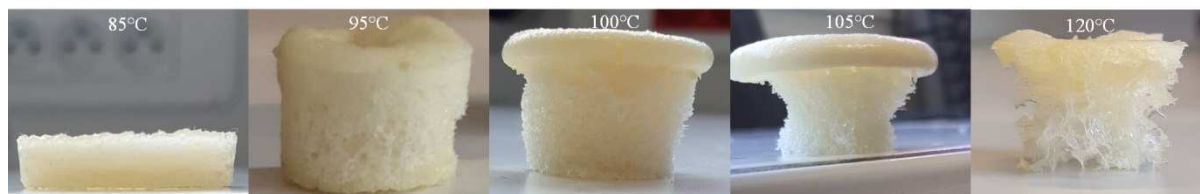


Figure 4. Aspect visuel des mousses NIPU PrPr160/EX512/PDMS-a2%/ H₂O5,4% wt obtenues après 2h à différentes températures.

La Figure 5 montre que le GP est atteint après 194 à 358 s à 95°C pour des formulations renfermant entre 0 à 10% mol de PDMS-a, et que le temps de gel le plus élevé (358 s) est obtenu pour une concentration de 2% mol PDMS-a. Des valeurs similaires ont été mesurées à 100°C.

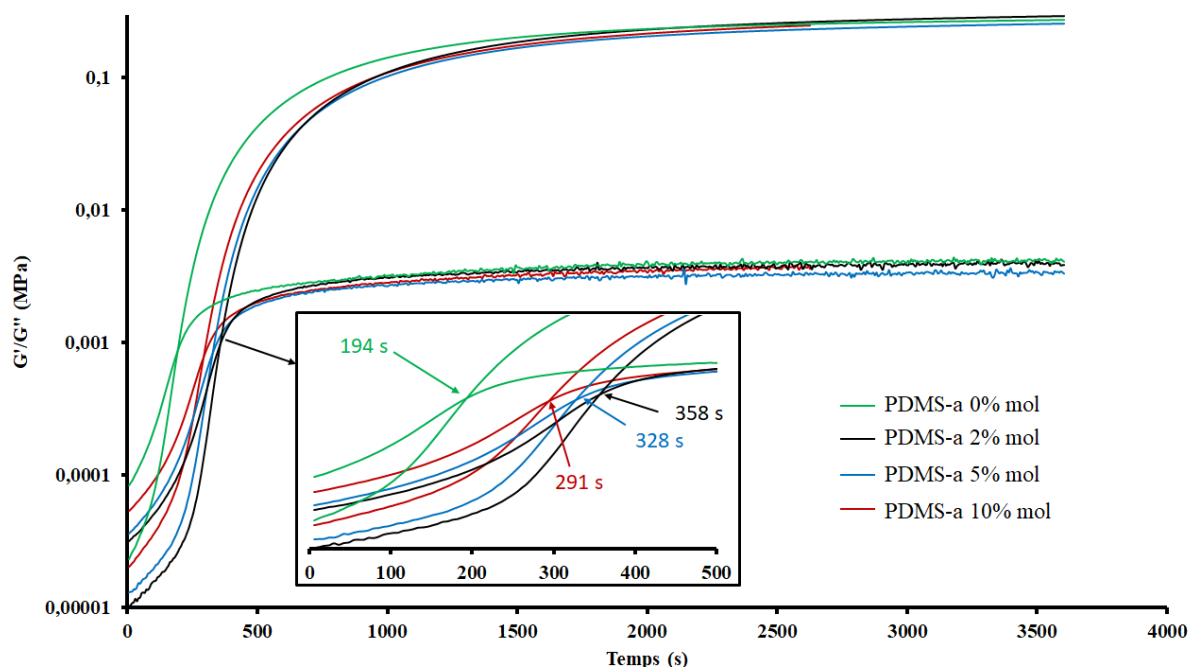


Figure 5. Étude rhéologique en isotherme à 95°C des formulations PrPr160/PDMS-a/EX512 en fonction du % molaire en PDMS-a.

Enfin, un suivi par DSC de la réaction époxy-amine à 95°C (Figure AIV 4) et 100°C a été réalisé afin de déterminer le temps optimal pour atteindre la conversion maximale du système époxy-amine. La fin de la réaction époxy-amine, attestée par la fin de la libération d'énergie, a été observée après environ 30 min pour 100°C et 45 min pour 95°C. Ces analyses confirment les observations précédentes quant à la diminution de la réactivité du système en présence de l'utilisation d'un agent gonflant physique.

Comme évoqué dans le chapitre précédent, en raison de l'inertie thermique du moule et de l'étuve, nous avons prolongé, par précaution, le temps de réticulation et de moussage à 2h.

Ainsi, huit mousses ont été synthétisées dans ces conditions optimales de temps en faisant varier la température d'élaboration des mousses et la concentration en PDMS-a. L'impact de ces

paramètres sur les propriétés physicochimiques des mousses obtenues a été étudié dans la partie suivante.

IV.3) Caractérisations des mousses NIPU

IV.3.a) Propriétés morphologiques et thermiques des mousses

IV.3.a.i) Influence de la température de réticulation/moussage

L'influence de la température a été étudiée sur une formulation PrPr160/EX512 renfermant 2% mol de PDMS-a et 5,4% wt d'eau. Le Tableau 2 présente les propriétés des mousses tandis que les images des mousses obtenues ainsi que leurs clichés MEB sont présentés en Figure 6.

Tableau 2. Propriétés morphologiques des mousses obtenues à différentes températures avec la formulation PrPr160/EX512/PDMS-a2% /H₂O5,4% wt.

Codes des mousses [Mx-y-z] ^a	T _{moussage} (°C)	ρ_a (kg/m ³) ^b	$\bar{\phi}$ (μm) ^c	Ext (% wt) ^d	Q (% wt) ^e
[M1-2%-85]	85	950 ± 60	140 ± 130	9 ± 1	290 ± 10
[M2-2%-95]	95	190 ± 40	590 ± 270	15 ± 2	1180 ± 410
[M3-2%-100]	100	140 ± 10	580 ± 250	23 ± 3	1153 ± 71
[M4-2%-105]	105	60 ± 10	3090 ± 880	25 ± 4	1820 ± 160
[M5-2%-120]	120	80 ± 20	1240 ± 430	25 ± 2	1400 ± 410

^a x est le numéro de la mousse, y la concentration de PDMS-a dans la formulation et z la température de moussage ; ^b Masse volumique apparente ; ^c Taille moyenne des cellules ; ^d Extractibles ; ^e Gonflement.

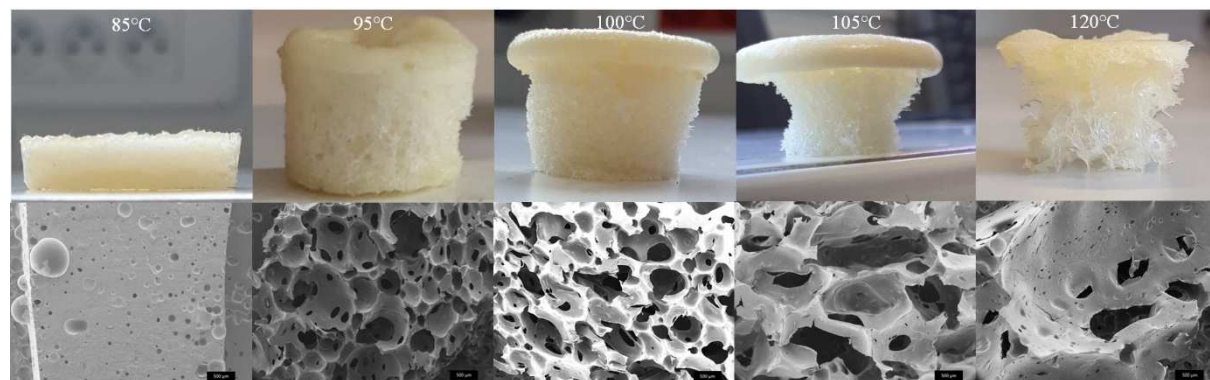


Figure 6. Aspect visuel et images MEB des mousses NIPU PrPr160/EX512/PDMS-a2% /H₂O5,4% wt en fonction de la température d'élaboration.

Les mousses préparées à des températures supérieures à 100°C présentent des valeurs de masse volumique faibles (60 à 90 kg/m³), ce qui est en accord avec leurs morphologies macro-cellulaires, attestées par des tailles de cellules comprises entre 1240 et 3090 µm (Tableau 2). Selon la littérature, ces mousses peuvent être considérées comme des mousses flexibles de faible densité.^[1] Comme prévu, le matériau non expansé préparé à 85°C a la masse volumique apparente la plus élevée (950 kg/m³). Toutes les autres mousses ont des valeurs de masse volumique apparente comprises entre 120 et 320 kg/m³, en accord avec leurs valeurs moyennes correspondantes de tailles de cellules (580-590 µm). Ces mousses peuvent être considérées comme des mousses flexibles à haute densité.^[1] Ces valeurs sont proches de celles de certaines mousses PHU (190 à 300 kg/m³) et d'une mousse PU commerciale conventionnelle (100 kg/m³), décrites récemment dans la littérature.^[1-3]

Les densités de réticulation des mousses préparées ont été estimées par leurs pourcentages de gonflement et d'extractibles dans le dichlorométhane (Tableau 2) et comparées entre mousses de morphologies similaires. En raison de leur affinité avec le dichlorométhane et de leur structure poreuse, les mousses préparées à une température supérieure ou égale à 95°C affichent des pourcentages de gonflement élevés, allant de 1150% à 1820% wt (Tableau 2). La mousse préparée à 105°C présente les valeurs les plus élevées de pourcentages de gonflement (1820% wt) et d'extractibles (25% wt), suggérant un plus faible degré de réticulation par rapport à la mousse préparée à 120°C qui présente également un pourcentage d'extractibles de 25% wt mais un pourcentage de gonflement de 1400% wt. La mousse préparée à 100°C a une densité de réticulation plus faible que son analogue préparé à 95°C, avec des valeurs d'extractibles de 23 vs 15% wt, respectivement, et des pourcentages de gonflement proches (1150 vs 1180% wt, respectivement). Enfin, le matériau non expansé préparé à 85°C présente les plus faibles pourcentages de gonflement (290% wt) et d'extractibles (9% wt) en raison de sa structure non alvéolaire.

Ces résultats montrent que 95°C est la température la plus adéquate en vue de l'obtention d'une mousse NIPU flexible avec de bonnes propriétés morphologiques, en utilisant l'eau comme agent gonflant.

IV.3.a.ii) Influence de la quantité de PDMS-a

La concentration en PDMS-a a été variée de 0 à 10% mol dans les formulations PrPr160/EX512/PDMS-a/H₂O5,4% wt et les mousses correspondantes ont été réalisées en 2h à 95°C. Les propriétés des mousses obtenues sont présentées dans le Tableau 3 et les images MEB sur la Figure 7.

On peut constater que la mousse sans PDMS-a présente la masse volumique la plus élevée avec 320 kg/m³ et l'indice de gonflement le plus faible de 650% wt. La diminution de la masse volumique apparente après l'introduction des chaînes souples du PDMS dans la matrice pourrait s'expliquer par une augmentation du volume libre inter-chaînes. La grande affinité du PDMS-a avec le dichlorométhane, par rapport au NIPU-a, pourrait par ailleurs aussi expliquer les différences en termes de pourcentage de gonflement. L'augmentation de la concentration en PDMS-a de 2% à 10% mol ne présente pas de tendance remarquable. En effet, les masses volumiques oscillent entre 190 et 120 kg/m³. Les tailles moyennes de cellules sont comprises entre 830 et 400 μm (Figure 7). Ces mousses présentent également des extractibles entre 13 et 19% wt ainsi qu'un gonflement compris entre 1180 et 1510% wt. Les valeurs de Tg sont assez proches (entre -20°C et -17°C) et celle de Td_{10%} varient entre 308 et 325°C.

Tableau 3. Propriétés des mousses obtenues à 95°C avec différentes concentrations en PDMS-a avec la formulation PrPr160/EX512/PDMS-a X% /H₂O5,4% wt.

Codes des mousses [Mx-y] ^a	ρ_a (kg/m ³) ^b	$\bar{\phi}$ (μm) ^c	Ext (% wt) ^d	Q (% wt) ^e	Tg (°C) ^f	Td _{10%} (°C) ^g
[M6-0%]	320 ± 60	600 ± 500	13 ± 1	650 ± 130	-20	325
[M2-2%]	190 ± 40	590 ± 270	15 ± 2	1180 ± 410	-19	315
[M7-5%]	120 ± 10	400 ± 250	19 ± 5	1510 ± 170	-17	308
[M8-10%]	160 ± 60	830 ± 300	13 ± 3	1200 ± 130	-18	320

^a x est le numéro de la mousse et y la concentration de PDMS-a dans la formulation ; ^b Masse volumique apparente ; ^c Taille moyenne des cellules ; ^d Extractibles ; ^e Gonflement ; ^f Température de transition vitreuse ; ^g Température de perte de masse à 10%.

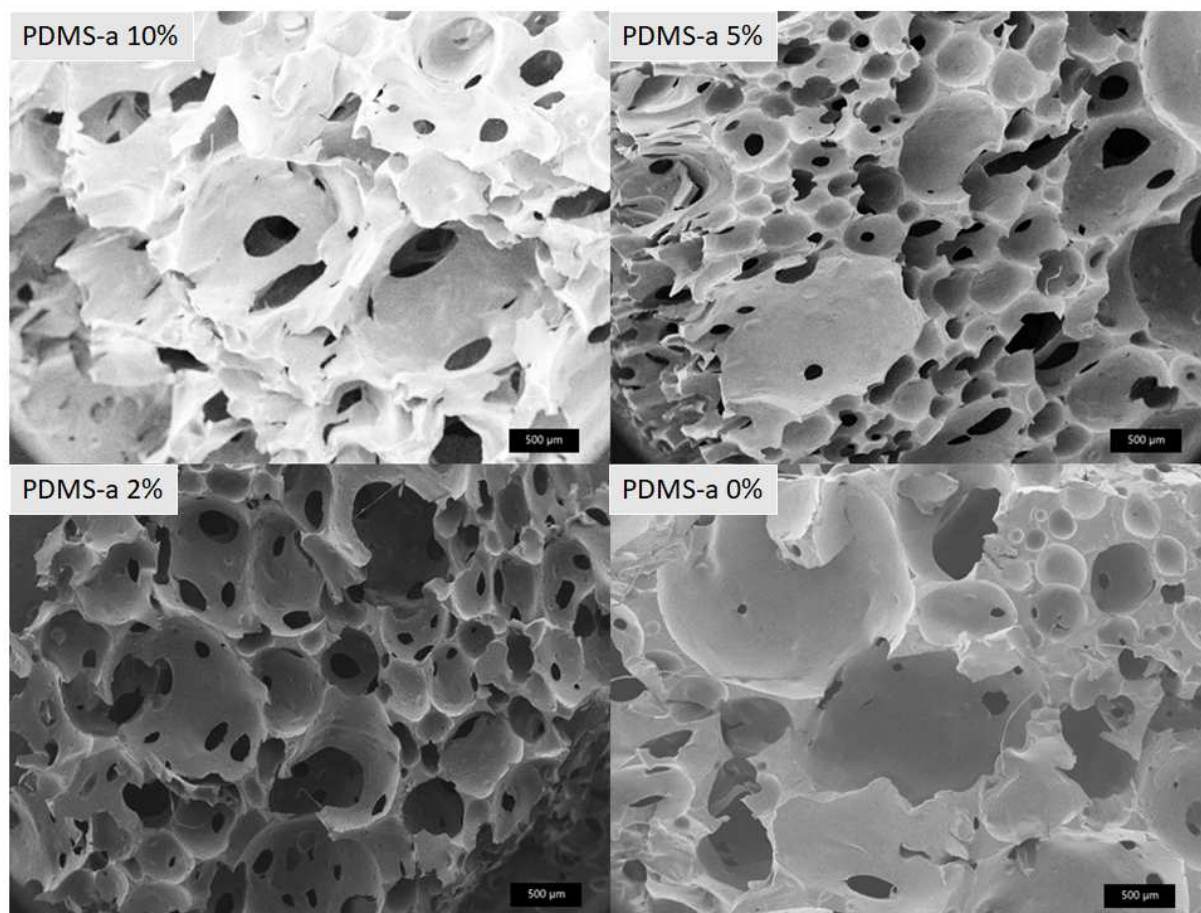


Figure 7. Images MEB des mousses PrPr160/EX512/H₂O5,4% wt préparées à 95°C avec différentes quantités de PDMS-a.

La quantité de PDMS-a n'ayant pas d'impact notable sur les propriétés morphologiques, les prochaines expériences ont été réalisées avec seulement 2% mol de PDMS-a.

IV.3.a.iii) Modification de l'agent gonflant

Afin d'améliorer l'homogénéité des formulations et donc la morphologie des mousses obtenues, nous avons choisi de travailler avec des mélanges eau/éthanol dans des pourcentages molaires différents comme agent gonflant, l'éthanol étant plus miscible avec la matrice polymère que l'eau. Cette incorporation d'éthanol modifie la température d'ébullition de l'agent gonflant comme indiqué dans le Tableau 4.

Tableau 4. Température d'ébullition de l'agent gonflant physique en fonction du ratio molaire H₂O/EtOH.^[4]

H ₂ O (% mol)	100	90	75	50	0
EtOH (% mol)	0	10	25	50	100
T _{éb} théorique (°C)	100	84	81	79	78

Cinq mousses ont donc été produites avec la formulation PrPr160/EX512/PDMS-a 2% mol à 95°C et avec les différents ratios molaires eau/éthanol. La quantité totale d'agent gonflant a été adaptée de façon à conserver un volume de gaz libéré théorique de 80 mL. Le Tableau 5 et la Figure 8 présentent les résultats des caractérisations effectuées sur ces mousses.

Tableau 5. Propriétés morphologiques des mousses obtenues à 95°C avec la formulation PrPr160/EX512/PDMS-a 2% mol à différents ratios Eau/Ethanol.

Code des mousses [F _x -y-z] ^a	ρ_a (kg/m ³)	$\bar{\phi}$ (μ m) ^c	Ext (% wt) ^d	Q (% wt) ^e	T _g (°C) ^f	T _{10%} (°C) ^g
[M2-2%-100/0]	190 ± 40	590 ± 270	15 ± 2	1180 ± 410	-19	314
[M9-2%-90/10]	90 ± 5	1540 ± 410	21 ± 2	1350 ± 90	-20	311
[M10-2%-50/50]	110 ± 40	430 ± 150	20 ± 1	1480 ± 210	-19	305
[M11-2%-25/75]	120 ± 20	460 ± 210	19 ± 3	730 ± 130	-18	316
[M12-2%-0/100]	280 ± 30	280 ± 120	13 ± 2	1100 ± 150	-19	322

^a *x* est le numéro de la mousse, *y* la concentration de PDMS-a dans la formulation et *z* le ratio molaire H₂O/EtOH ; ^b Masse volumique apparente ; ^c Taille moyenne des cellules ; ^d Extractibles ; ^e Gonflement ; ^f Température de transition vitreuse ; ^g Température de perte de masse à 10%.

Une nette diminution de la masse volumique a été observée pour chaque mousse expansée par un mélange H₂O/EtOH (valeurs inférieures à celle de la mousse expansée avec l'eau seule, à savoir 190 kg/m³). Par ailleurs, la masse volumique semble augmenter avec la concentration en éthanol. En effet, des valeurs de 90, 110 et 120 kg/m³ ont été obtenues avec des ratios H₂O/EtOH de 90/10, 50/50 et 25/75, respectivement. La mousse préparée avec 100% d'éthanol

présente la masse volumique la plus élevée (280 kg/m^3) (Tableau 5). Hormis la mousse M9 (ratio 90/10) présentant des macrocellules de taille moyenne de $1540 \mu\text{m}$, l'ajout d'éthanol a permis de diminuer la taille moyenne des cellules de $590 \mu\text{m}$ (100% d'eau) à $280 \mu\text{m}$ (100% d'éthanol) (Tableau 5). De plus, on peut observer sur la mousse expansée par 100% d'éthanol des cellules quasi-fermées contrairement aux mousses expansées par un agent gonflant contenant de l'eau (Figure 8). En revanche, les extractibles semblent augmenter lors de l'utilisation d'un mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ en tant qu'agent gonflant. En effet, les agents gonflants purs (ratios 100/0 et 0/100) génèrent 15% et 13% wt d'extractibles contre 19% à 21% wt pour les mousses utilisant un ratio entre 90/10 et 50/50 en $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$, respectivement (Tableau 5). Le gonflement varie de 730% wt à 1480% wt, sans tendance particulière. Comme prévu, la T_g , qui varie entre -18°C et -20°C , n'est pas impactée par l'agent gonflant physique puisqu'il n'intervient pas dans la structure moléculaire de la mousse. La $T_{10\%}$ varie également peu, entre 305°C à 322°C , restant alors dans les gammes classiques, précédemment décrites des températures de dégradation des mousses NIPU et PU.

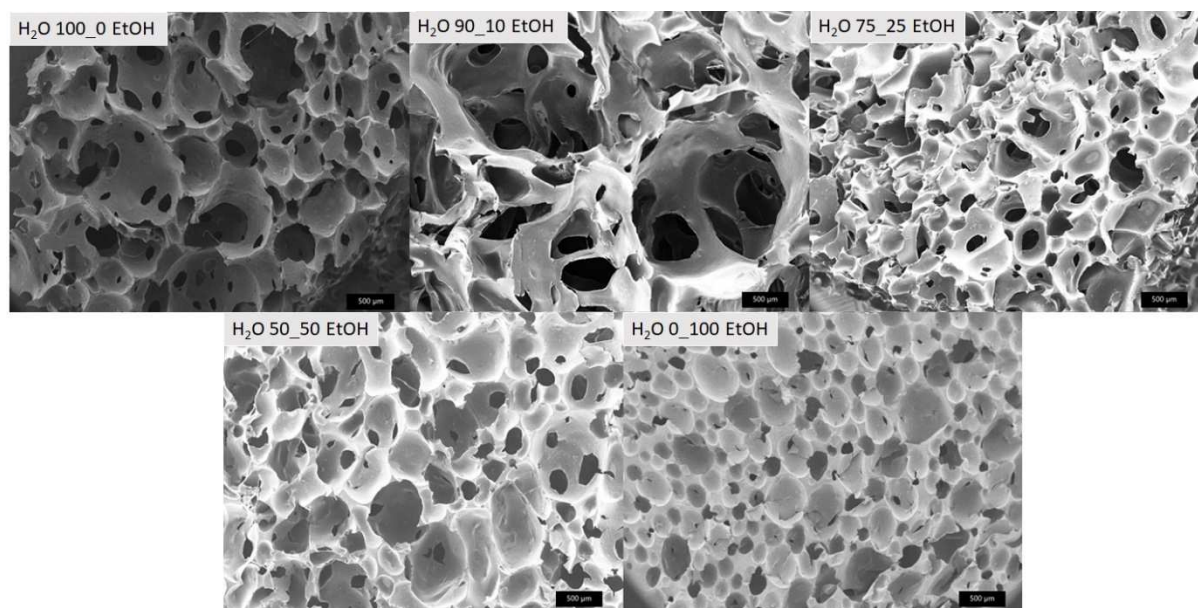


Figure 8. Images MEB des mousses PrPr160/EX512/PHMS-a 2% mol réalisées à 95°C avec différents ratios Eau/Ethanol.

IV.3.b) Propriétés mécaniques des mousses NIPU

L'influence de la concentration en PDMS-a, ainsi que de la composition molaire H₂O/EtOH de l'agent gonflant sur les propriétés mécaniques des mousses obtenues à 95°C est présentée sur la Figure 9 et le Tableau 6.

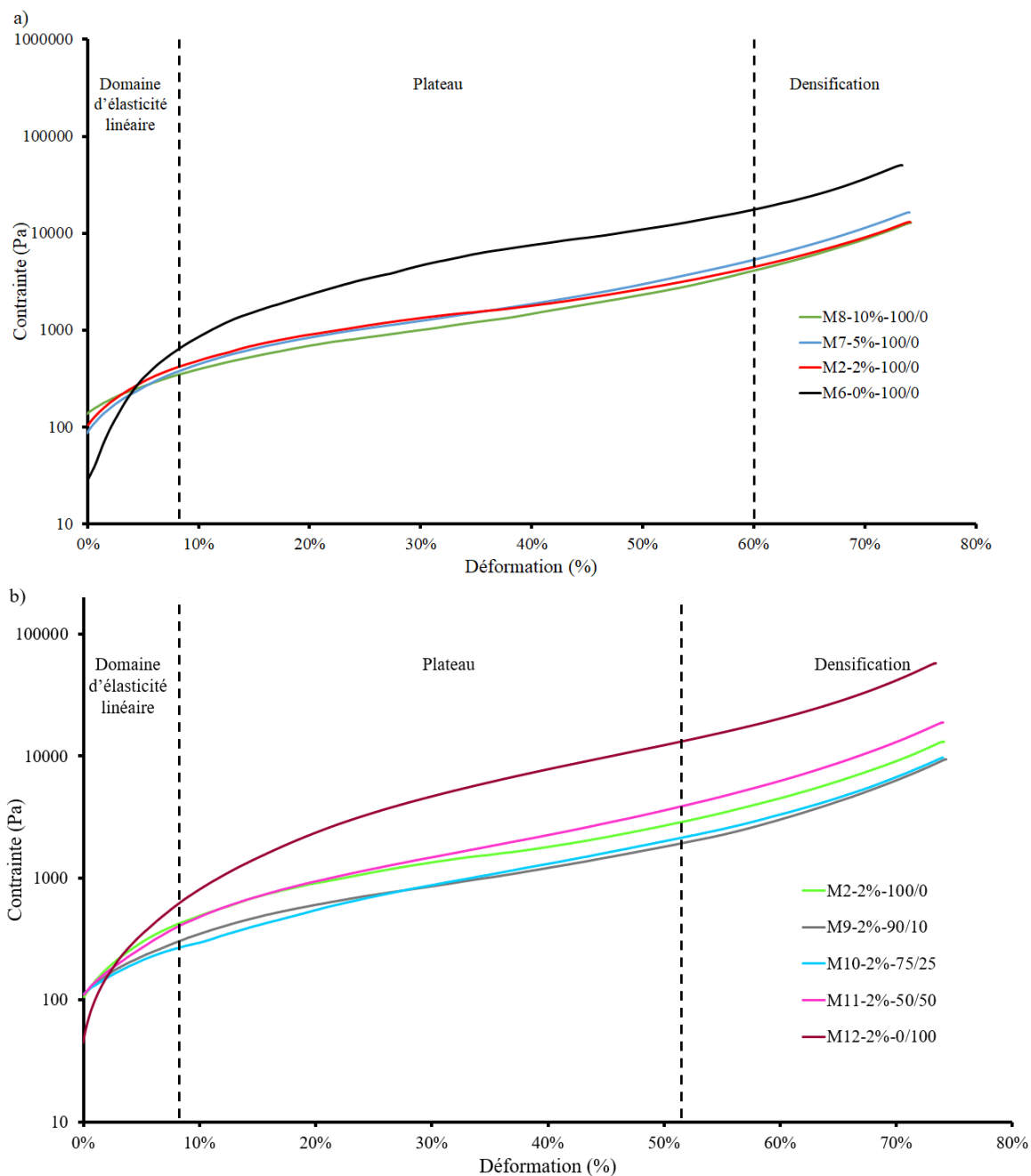


Figure 9. Courbes de contrainte en fonction de la déformation des mousses NIPU/EX512/PDMS-a/H₂O_EtOH obtenues à 95°C a) en fonction de la concentration en PDMS-a ; b) en fonction du ratio Eau/Ethanol.

Tableau 6. Récapitulatif des propriétés mécaniques des mousses NIPU préparées à 95°C. Influence de la concentration du PDMS-a et du ratio Eau/Ethanol.

Mousses [Mx-y-z] ^a	<i>E</i> (10 ³ Pa) ^a	ILD (kPa) ^b	HL (%) ^c	R _{95%} (s) ^d
[M6-0%-100/0]	4,0 ± 0,2	3,79 ± 0,50	48 ± 2	7
[M2-2%-100/0]	3,7 ± 0,2	1,12 ± 0,05	27 ± 4	7
[M7-5%-100/0]	3,3 ± 0,1	1,09 ± 0,06	32 ± 5	23
[M8-10%-100/0]	2,1 ± 0,1	0,93 ± 0,08	25 ± 4	7
[M2-2%-100/0]	3,8 ± 0,2	1,12 ± 0,05	27 ± 4	7
[M9-2%-90/10]	2,4 ± 0,1	0,77 ± 0,05	24 ± 5	9
[M10-2%-75/25]	2,0 ± 0,1	0,74 ± 0,05	24 ± 4	19
[M11-2%-50/50]	3,0 ± 0,1	1,21 ± 0,10	22 ± 4	9
[M12-2%-0/100]	5,7 ± 0,3	3,58 ± 0,18	32 ± 3	9

^a Module d'Young ; ^b Charge d'indentation à 25% ; ^c Perte par hystérésis ; ^d Temps de récupération.

L'augmentation de la concentration en PDMS-a, qui est un segment souple, se traduit par une légère diminution du module d'Young qui est compris entre $4,0 \cdot 10^3$ et $2,1 \cdot 10^3$ Pa pour les mousses contenant de 0% à 10% mol de PDMS-a, respectivement. L'agent gonflant physique utilisé ainsi que sa composition semblent également impacter le module d'Young. En effet, une mousse formulée uniquement avec de l'éthanol est plus rigide qu'une mousse formulée uniquement avec de l'eau (Figure 9 b + Figure AIV 5 b). En revanche, les mousses produites avec une faible quantité en éthanol (90/10 et 75/25) présentent des modules légèrement plus faibles ($2,4 \cdot 10^3$ et $2,0 \cdot 10^3$ Pa, respectivement) que celles produites avec de l'eau (ratio 100/0) ou de l'éthanol (0/100), qui elles présentent des valeurs de $3,8 \cdot 10^3$ et $5,7 \cdot 10^3$ Pa, respectivement (Tableau 6).

En ce qui concerne l'ILD donc la fermeté des mousses (Figure 9 a + Figure AIV 5 a), on peut constater que la mousse sans PDMS-a est plus ferme (ILD de 3,79 kPa) que les mousses formulées avec du PDMS-a (0,93 kPa à 1,12 kPa), ce qui est logique vu le caractère souple du PDMS. Le ratio H₂O/EtOH a également un impact sur l'ILD. En effet, lorsque le ratio passe de 100/0 à 75/25, l'ILD diminue de 1,1 à 0,7 kPa, puis augmente de 1,2 kPa pour le ratio 50/50 à

3,6 kPa pour le ratio 0/100. La fermeté de la mousse semble donc plus élevée à partir d'un ratio 50/50 (Figure 9 b + Figure AIV 5 b).

Quant au HL, la mousse formulée sans PDMS-a présente un HL de 48%, contre 25% à 32% pour les mousses formulées avec 2% à 10% de PDMS-a, qui absorbent donc moins l'énergie fournie lors d'une sollicitation mécanique ou un choc. D'autre part, les mousses obtenues avec un ratio H₂O/EtOH de 100/0 à 50/50 présentent des HL similaires, compris entre 22 et 27%. L'utilisation d'éthanol seul en tant qu'agent gonflant conduit cependant à un HL de 32%.

Enfin, les mousses préparées présentent de faibles valeurs de R_{95%} allant de 7 à 23 s (Tableau 6). Les mousses M7-5%-100/0 et M10-2%-75/25 sont caractérisées par les valeurs les plus élevées de R_{95%} (19 et 23 s, respectivement) (Figure AIV 8 et Figure AIV 9). Ceci peut être corrélé à leur plus faible densité de réticulation attestée par leurs pourcentages de gonflement et d'extractibles plus élevés.

IV.4) Conclusion

Dans ce travail, nous avons préparé avec succès des mousses NIPU flexibles partiellement biosourcées à partir d'un NIPU amino-téléchélique biosourcé (NIPU-a), d'une molécule triépoxyde biosourcée (EX512) et d'un PDMS amino-téléchélique. Des mélanges eau/éthanol ont été utilisés comme agents gonflants et ont permis de s'affranchir de la problématique du dihydrogène libéré par le PHMS lors du chapitre précédent. Avec ce type d'agent gonflant, un chauffage de 2 heures à 95°C est nécessaire à l'obtention de mousses NIPU expansées et non collantes. Les meilleures mousses obtenues (M2 puis M6 à M12) ont des diamètres de cellules hétérogènes allant de 400 à 1540 µm et des masses volumiques apparentes élevées variant de 90 à 320 kg/m³. Elles présentent également des stabilités thermiques supérieures à 300°C et des valeurs de T_g négatives (de -18 à -20°C), ainsi que des valeurs de module d'Young faibles (de 2,0 à 5,7.10³ Pa), ce qui est en accord avec leur caractère physique flexible. Le temps de récupération après compression (R_{95%}) est court et semble être principalement influencé par la densité de réticulation de ces mousses. La déviation de la charge d'indentation à 25% ainsi que le module d'Young sont principalement influencés par la teneur en PDMS-a dans les mousses.

IV.5) Bibliographie

- (1) Cornille, A.; Dworakowska, S.; Bogdal, D.; Boutevin, B.; Caillol, S. A New Way of Creating Cellular Polyurethane Materials: NIPU Foams. *Eur. Polym. J.* **2015**, *66*, 129–138.
- (2) Cornille, A.; Guillet, C.; Benyahya, S.; Negrell, C.; Boutevin, B.; Caillol, S. Room Temperature Flexible Isocyanate-Free Polyurethane Foams. *Eur. Polym. J.* **2016**, *84*, 873–888.
- (3) Grignard, B.; Thomassin, J.-M.; Gennen, S.; Poussard, L.; Bonnaud, L.; Raquez, J.-M.; Dubois, P.; Tran, M.-P.; Park, C. B.; Jerome, C.; Detrembleur, C. CO₂-Blown Microcellular Non-Isocyanate Polyurethane (NIPU) Foams: From Bio- and CO₂-Sourced Monomers to Potentially Thermal Insulating Materials †. *Green Chem.* **2016**, *18*, 2206–2215.
- (4) CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition - Google Books [https://books.google.fr/books?hl=en&lr=&id=WDI18hA006AC&oi=fnd&pg=PA1&dq=David+R.Lide.+CRC+Handbook+of+chemistry+and+physics%3B+\(72th+edition\)+p+5-10+n.d&ots=U0II3NP0Qm&sig=fchpCNOUzPLvEKmN_D0bLmHs8Js#v=onepage&q=David+R.Lide.+CRC+Handbook+of+chemistry+and+physics%3B+\(72th+edition\)+p+5-10+n.d&f=false](https://books.google.fr/books?hl=en&lr=&id=WDI18hA006AC&oi=fnd&pg=PA1&dq=David+R.Lide.+CRC+Handbook+of+chemistry+and+physics%3B+(72th+edition)+p+5-10+n.d&ots=U0II3NP0Qm&sig=fchpCNOUzPLvEKmN_D0bLmHs8Js#v=onepage&q=David+R.Lide.+CRC+Handbook+of+chemistry+and+physics%3B+(72th+edition)+p+5-10+n.d&f=false) (accessed 2022 -03 -21).

Conclusion générale et perspectives

Cette thèse avait pour objectif de développer de nouvelles voies d'accès à des mousses NIPU biosourcées, non toxiques et/ou CMR, en vue de remplacer le procédé industriel de production des mousses polyuréthane qui utilise des produits néfastes pour la santé et l'environnement. Deux nouvelles voies ont ainsi été proposées :

- une première voie photochimique, peu consommatrice en énergie, inspirée de la RICFP, mettant en jeu une réaction de réticulation d'oligomères à extrémités époxy ;
- une seconde voie thermique, mettant en jeu une réaction de réticulation par voie époxy-amine.

Dans les deux cas, la synthèse d'oligomères NIPU biosourcés à extrémités réactives, par polycondensation par transuréthanisation, a été réalisée afin de mettre en œuvre différents procédés de réticulation.

La RICFP s'est révélée être un procédé intéressant pour obtenir une mousse époxy. En effet, une mousse a bien été obtenue par irradiation, durant un temps très court (10 s) et à température ambiante, d'une résine époxy trifonctionnelle biosourcée (EX512). Celle-ci présente une expansion de 5 fois sa taille initiale, ainsi qu'une masse volumique de 220 kg/m³ et des cellules hétérogènes en taille. La température initiale du milieu réactionnel, la concentration en amorceurs thermique (TPED) et photochimique (I-Sb) ou encore la composition de la matrice époxy sont des paramètres pouvant permettre de contrôler la cinétique de polymérisation et les propriétés finales de la mousse. La mise en œuvre de ce procédé a toutefois révélé un inconvénient majeur : un dégagement important de gaz toxiques (provenant de la décomposition thermique des amorceurs et de la résine sous l'effet de la forte élévation de température induite par l'exothermie de la réaction) qui limite, de ce fait, l'utilisation de ce procédé à des systèmes fermés. Par ailleurs, la transposition de ce procédé à un oligomère NIPU à extrémités époxy (NIPU-e) n'a en revanche pas été concluante. En effet, plusieurs facteurs semblent inhiber la photopolymérisation du NIPU-e. Les plus contraignants d'entre eux sont la compétition d'absorption dans l'UV entre le NIPU-e et l'I-Sb, ainsi que potentiellement la nucléophilie de la fonction carbamate. L'utilisation de la RICFP sur des composés possédant des fonctions carbamate et/ou hydroxycarbamate n'est donc pas, jusqu'à présent, envisageable pour produire des mousses NIPU.

La seconde voie d'obtention de mousses NIPU a donc été privilégiée. Dans cet objectif, quatre oligomères NIPU à extrémités amine (NIPU-a), de structures moléculaires et de ratio

uréthane/urée différents, ainsi qu'un oligomère de référence, le NIPU_{urée}, ont été synthétisés. Les conditions de réticulation, par réaction époxy-amine, des NIPU-a avec la résine époxy EX512 ont été définies par des études thermiques et physiques. Une température de réticulation de 100°C pendant 30 min a été définie comme optimale afin de faire réagir le système NIPU-a/EX512 dans sa quasi-totalité. Puis, deux agents gonflants chimiques à base de polyhydroxysiloxane ont été utilisés pour l'étape de moussage, le PHMS et le PHMScoPDMS. Le PHMS s'est révélé être réactif à température ambiante et conduire à une expansion plus importante et une masse volumique de la mousse plus faible par rapport au PHMScoPDMS, à même volume de gaz dégagé. Son utilisation à 0,7% mol dans la formulation s'est révélée optimale lors de la réalisation des mousses NIPU. Au final, le procédé optimisé consiste à partir de formulations à base de NIPU-a et EX512 en proportions stœchiométriques en fonctions, et de PHMS à 0,7% mol, à laisser une première expansion lente et contrôlée commencer à température ambiante pendant 10 min, puis à effectuer une étape de cuisson à 100°C pendant 30 min dans une étuve. La gamme de mousses NIPU ainsi générées a finalement été analysée thermiquement, morphologiquement et mécaniquement. Ces mousses partiellement biosourcées (91% à 97,5% en masse) présentent une $T_{d10\%}$ supérieure à 300°C, des masses volumiques comprises entre 130 kg/m³ et 400 kg/m³ ainsi que des propriétés de mousses flexibles ($T_g < -10^\circ\text{C}$ et $1,0 \cdot 10^4 \text{ Pa} < E < 6,3 \cdot 10^4 \text{ Pa}$). La limitation principale de cette méthode est la génération de dihydrogène lors de l'expansion des mousses, ce gaz hautement inflammable pouvant être un frein à l'échelle industrielle.

Un agent gonflant physique ne présentant aucun danger pour l'homme et son environnement a été ensuite proposé : un mélange eau/éthanol. L'ajout de 2% mol de PDMS-a s'est révélé nécessaire pour homogénéiser la taille des cellules et diminuer la masse volumique des mousses à 190 kg/m³. Un chauffage des formulations à 95°C pendant 2 heures a ainsi permis l'obtention de mousses partiellement biosourcées (97,5% en masse) présentant une $T_{d10\%}$ supérieure à 300°C, des masses volumiques comprises entre 90 kg/m³ et 320 kg/m³ ainsi que des propriétés de mousses flexibles ($T_g < -17^\circ\text{C}$ et $0,2 \cdot 10^4 \text{ Pa} < E < 0,6 \cdot 10^4 \text{ Pa}$).

Les perspectives à ces travaux sont nombreuses. Tout d'abord, si l'élaboration de mousses époxy par RIFCP s'est avérée possible (en l'absence de groupements carbamate), un important travail d'optimisation reste à réaliser dans le but d'obtenir des propriétés mécaniques acceptables ainsi que pour maîtriser la dangerosité des gaz émis lors de la mise en œuvre du

procédé. Un système de moussage en moule fermé semble être le plus adapté à la RICFP et permettrait potentiellement de récupérer les gaz indésirables produits.









La polycondensation par transuréthanisation, sans solvant, s'est avérée être une stratégie efficace pour l'obtention d'oligomères NIPU à extrémités amine. Cependant, un travail sur l'optimisation des conditions de synthèse ainsi que sur la purification des oligomères reste indispensable afin de limiter leur coût énergétique de production et les sous-produits présents dans les matériaux finaux. Les oligomères ainsi obtenus peuvent être appliqués aisément dans la majorité des technologies impliquant la réticulation par époxy-amine. A plus long terme, on peut très bien imaginer augmenter la réactivité des NIPU-a en diminuant la taille des chaînes amino-téléchéliques, ou bien encore appliquer ces NIPU-a dans des réactions telles que l'aza-Michael ou la réaction d'imination via un aldéhyde. Ces pistes pourraient permettre à terme, l'obtention des mousses NIPU à température ambiante avec un faible temps de réticulation. Qui plus est, cette diversité réactionnelle offre la possibilité d'égaliser la large panoplie de propriétés mécaniques des mousses NIPU, tout en gardant un aspect biosourcé et inoffensif pour l'Homme et son environnement. Des études de vieillissement et de recyclage seraient également à envisager afin de définir le cycle de vie de ces mousses NIPU dans sa globalité. De plus, des mesures quant au coefficient d'isolation thermique des mousses permettraient de compléter la gamme de caractérisations de celles-ci.












Des travaux restent également à effectuer par rapport aux agents gonflants utilisés. On pourrait en effet utiliser l'exothermie des réactions citées précédemment afin d'évaporer des agents gonflants physiques ayant de faibles températures d'ébullition (hydrofluoroléfines (HFO), Solkane 365/227...). De ce fait, la dilution des NIPU-a de plus faible viscosité (11 Pa.s) par des HFO et/ou des réactifs (époxy, acrylates, aldéhydes) liquides permettrait l'obtention des mousses NIPU par pulvérisation, remplaçant alors les bombonnes PU cancérigènes aujourd'hui largement utilisées dans l'isolation des bâtiments.

Annexe I. Matériels et méthodes

Al.1) Réactifs et solvants

Tableau A 1. Description des produits utilisés et risques associés.

Produit	CAS	Fournisseur	Risques chimiques
<i>Acides</i>			
Hydrochlorique acide 37% v/v	7647-01-0	Fischer Scientific	
Acide formique (>95%)	64-18-6	Sigma Aldrich	
<i>Agents gonflants</i>			
Bicarbonate de sodium (99,7%)	144-55-8	Sigma Aldrich	Pas de danger
Carbonate de propylène	108-32-7	Sigma Aldrich	
Ethanol (99%)	64-17-5	Fischer Scientific	
Pentane (>98%)	109-66-0	Fischer Scientific	
Poly(méthylhydrosiloxane)	63148-57-2	Sigma Aldrich	Pas de danger
Poly(méthylhydrosiloxane)-diméthylsiloxane copolymère	69013-23-6	ABCR	Pas de danger
Toluène (99%)	108-88-3	Fischer Scientific	
Xylène (>99%)	108-38-3	Fischer Scientific	
<i>Alcools</i>			
1,10-Decanediol (99%)	112-47-0	Fischer Scientific	Pas de danger
9-décen-1-ol (97%)	13019-22-2	Sigma Aldrich	
Carbonate de glycérol	931-40-8	Sigma Aldrich	Pas de danger
Pripol 2033	147853-32-5	CRODA	Pas de danger

Produit	CAS	Fournisseur	Risques chimiques
<i>Amines</i>			
1-aminopentane (99%)	110-58-7	Sigma Aldrich	
Poly(diméthylsiloxane) bis(3-aminopropyl)	106214-84-0	Sigma Aldrich	Pas de danger
Priamine 1074	68955-56-6	CRODA	
<i>Amorceurs</i>			
1,1,2,2-tétraphényl-1,2-éthanediol	464-72-2	Sigma Aldrich	Pas de danger
Bis-4-(méthoxybenzoyl)diéthylgermanium, de 2-isopropylthioxanthone	5495-84-1	IGM resin BV	
Hexafluoroantimonate de p(octyloxyphényl)phényliodonium	121239-75-6	Sigma Aldrich	
<i>Catalyseurs</i>			
1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ène (98%)	5807-14-7	Sigma Aldrich	
Potassium méthoxide (95%)	865-33-8	Sigma Aldrich	
Titanium(IV) n-butoxide	5593-70-4	Fischer Scientific	
<i>Réactifs</i>			
Acide métachloroperbenzoïque (<77%)	937-14-4	Sigma Aldrich	
Carbonate de diméthyl (99%)	616-38-6	Fischer Scientific	
Hydruure de sodium (90%)	7646-69-7	Sigma Aldrich	
Iodométhane (99%)	74-88-4	Sigma Aldrich	

Produit	CAS	Fournisseur	Risques chimiques
<i>Résines époxy</i>			
3,4-époxy cyclohexylméthyl 3',4'- époxy cyclohexanecarboxylate	2386-87-0	UCB Chemicals	
Diglycidyl éther bisphénol A	13657-54-3	Sigma Aldrich	
Diglycidyl éther de triméthylpropane	30499-70-8	Sigma Aldrich	
Polyglycidyl éther de polyglycérol EX512	/	Nagase ChemteX	
<i>Sels</i>			
Carbonate de sodium	497-19-8	Fischer Scientific	
Chlorure de Sodium (>99%)	7647-14-5	Fischer Scientific	Pas de danger
Sulfate de sodium	7757-82-6	Fischer Scientific	
<i>Solvants</i>			
Acétate d'éthyle	141-78-6	Fischer Scientific	
Chloroform-D1 (99,8%)	67-66-3	Merck	
Dichlorométhane (99%)	75-09-2	Fischer Scientific	
Méthanol (HPLC, grade)	67-56-1	Fischer Scientific	
N,N-Diméthylformamide, 99,8%	68-12-2	Fischer Scientific	

Al.2) Analyses chimiques

Al.2.a) Chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (GC-MS)

Les molécules dégagées lors de la RICFP ont été analysées par un appareil GC-MS Shimadzu (GCMS-Qp2020NX) avec une colonne ZB-5MS PLUS (Phenomenex) (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm). La méthode chromatographique d'injection de phase gazeuse : « identification 40 degrés 5 min » a été utilisée. L'injection de 200 μL de phase gazeuse a été réalisée avec une seringue à gaz.

Al.2.b) Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres IRTF ont été acquis avec un appareil PerkinElmer Spectrum 2000 FTIR, équipé d'un dispositif ATR (Attenuated Total Reflection) en diamant. Les spectres ont été enregistrés par 10 scans avec une résolution de 8 cm^{-1} dans la gamme de longueur d'onde de 600 à 4000 cm^{-1} , et sont non corrigés.

Les cinétiques des réactions sous UV ont été réalisées avec un spectromètre Brüker Vertex 70 piloté par le logiciel Opus 6.5 et muni d'un système ART MKII Golden Gate de Specac. Pour les suivis cinétiques, une goutte de la formulation est déposée sur le cristal puis étalée finement à l'aide d'une spatule. L'irradiation par rayonnement polychromatique a ensuite été effectuée au moyen d'une lampe Hg-Xe (Hamamatsu LC8). L'intensité du rayonnement a été mesurée à 3 cm à l'aide d'un radiomètre (Vilber VLX-3W) équipé d'une sonde à 254 nm.

Al.2.c) Karl Fischer coulométrique

La mesure de la teneur en eau a été réalisée par titrage avec un appareillage Karl Fisher Coulométrique Metrohm 899. Les prises d'essais étaient de 0,1 g. Afin de vérifier la répétabilité des résultats, cette analyse a été réalisée trois fois.

Al.2.d) Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les analyses par RMN ^1H et RMN ^{13}C ont été effectuées sur un spectromètre à transformée de Fourier Bruker à 300 MHz et 75 MHz, respectivement, dans des solutions de CDCl_3 contenant du tétraméthylsilane (TMS) comme étalon interne. Les déplacements chimiques (δ) sont

indiqués en partie par million (ppm). Les multiplicités sont désignées par singulet (s), doublet (d), triplet (t), quadruplet (q) et multiplet (m). Les échantillons pour la RMN ^1H ont été préparés dans des piluliers en solubilisant 10 mg à 20 mg de produit dans 0,5 mL de solvant deutéré. Les échantillons pour la RMN ^{13}C ont été préparés dans des piluliers en solubilisant 100 mg de produit dans 0,5 mL de solvant deutéré.

Al.2.e) Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Les masses molaires moyennes en nombre (M_n) et en masse (M_w) et la dispersité ($\text{Đ} = M_w/M_n$) des polymères ont été évaluées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). Les polymères ont été dissous dans du dichlorométhane (2 mg/ml), filtrés (0,45 μm) et analysés à 27,5°C par un appareil Varian PL-GPC50 équipé de deux colonnes à garnissage mixte (PL gel mixte type C), d'une pré-colonne PLgel (50 x 7,5 mm), d'une pompe Spectra Series P100 (débit 1 ml/min), d'un réfractomètre Shimadzu RID-10A et d'un dégazeur DEGAZIS DG 1310. Le dichlorométhane a été utilisé comme phase mobile et l'étalonnage a été établi avec des standards de PMMA (de 875 à 62000 g/mol). Les masses molaires relatives sont indiquées en équivalent PMMA.

Al.2.f) Titrage de la teneur en amine dans les oligomères

La teneur en groupes terminaux amine a été déterminée en solubilisant 1,5 g d'oligomère aminotéléchélique dans 25 ml de mélange isopropanol/toluène (de rapport volumique 1/1) à 50°C. Le titrage a ensuite été effectué avec une solution de HCl à 0,1 mol/L dans l'isopropanol en utilisant une solution de vert de bromocrésol comme indicateur colorimétrique. La masse molaire moyenne obtenue a été calculée comme suit :

Équation A 1 :

$$M_n = \frac{2 \times m_{\text{oligomère}}}{[\text{HCl}] \times V_{\text{eq}}}$$

Al.2.g) Spectroscopie UV-Visible

Les spectres UV-visible ont été recueillis à l'aide d'un spectromètre Varian Cary 50. Des solutions à 10^{-4} mol/L et 10^{-5} mol/L dans le dichlorométhane ont été analysées entre 200 et 500 nm.

Al.3) Analyses thermiques

Al.3.a) Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées avec un appareil TGA Q500 (TA Instruments), sous un flux d'azote, avec une vitesse de chauffage de 10°C/min. Toutes les analyses ont été réalisées entre 30°C et 700°C sous azote (10 mL/min). Les températures à 5% et 10% de perte de masse ($T_{d5\%}$, $T_{d10\%}$) ont été déterminées pour estimer la dégradation des polymères. Les prises d'essais sont comprises entre 10 et 20 mg.

Al.3.b) Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Toutes les analyses par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont été réalisées avec un appareil DSC Q2000 (TA Instruments), sous un flux d'azote, avec une vitesse de chauffage de 10°C/min pour des prises d'essai variant de 3 à 20 mg. L'étalonnage en température et en énergie a été effectué avec l'indium ($T_f = 156,6^\circ\text{C}$ et $\Delta H_f = 28,45 \text{ J/g}$) comme standard. La méthode dite « règle du point d'inflexion » a été utilisée pour évaluer la température de transition vitreuse (T_g). L'enthalpie de réaction a été évaluée par l'aire du pic exothermique. Les courbes DSC ont été enregistrées sur une plage de température allant de -50 à 200 °C.

Al.3.c) Étude rhéologique

Les données rhéologiques ont été acquises sur un rhéomètre DHR-2 (TA Instrument) en utilisant une géométrie à plaques parallèles avec des plaques jetables (diamètre = 25 mm). Un entrefer de 500 μm et un taux de cisaillement de 10 s^{-1} ont été utilisés pour chaque mesure rhéologique. La rampe de température a été réalisée avec une vitesse de chauffage de 3°C/min sur une plage de température de 30 à 200°C. Les mesures de viscosité ont été réalisées en mode écoulement avec une rampe de température. Les points de gélification ont été déterminés par des essais isothermes et en rampe de température en mode oscillatoire avec une fréquence de 1 Hz.

Al.4) Analyses des matériaux

Al.4.a) Masse volumique apparente

La masse volumique apparente (ρ_a) a été calculée à partir de l'Équation A 2, où m_i est la masse initiale de la mousse, r est le rayon de la mousse cylindrique utilisée et h est la hauteur de la mousse. Les dimensions des mousses ont été mesurées à l'aide d'un pied à coulisse numérique.

Équation A 2

$$\rho_a = \frac{m_i}{\pi * r^2 * h}$$

Al.4.b) Analyse mécanique dynamique (DMA)

Les analyses mécaniques dynamiques ont été réalisées avec un appareil DMA Q800 (TA Instrument). Chaque échantillon a été découpé en cylindre de 8 x 12 mm². Le comportement mécanique des mousses a été mesuré avec des pinces de compression en mode rampe de déformation à température ambiante. Une force de précharge de 0,02 N et une vitesse de déformation de 3%/min ont été utilisées, jusqu'à 75% de la déformation totale de la mousse pendant 3 cycles. Le temps de récupération à 95% de la hauteur initiale a été mesurée en mode relaxation à température 35°C. Les mousses ont été comprimées à 50 % de leur épaisseur initiale avec un temps de compression de 10 min et un temps de récupération de 20 min.

Al.4.c) Gonflement (Q)

Les échantillons analysés (3 par mousse) ont été prélevés au cœur de chaque mousse. Ces morceaux ont été pesés puis placés dans 5 ml de CH₂Cl₂ et agités pendant 24h. Le gonflement a été calculé à partir de l'Équation A 3, où m_f est la masse de l'échantillon après 24h dans CH₂Cl₂ et m_i est la masse initiale de l'échantillon.

Équation A 3 :

$$Q = \frac{m_{\text{finale}}}{m_{\text{initiale}}} \times 100$$

avec : $m_{\text{finale sec}}$ la masse finale de l'échantillon après évaporation du solvant ;

m_{initiale} la masse initiale de l'échantillon.

Al.4.d) Pourcentage d'extractibles

Le dichlorométhane présent dans les échantillons de mousses gonflés a ensuite été évaporé à 50°C sous vide pendant 24h. Les échantillons secs ont par la suite été pesés afin de déterminer le pourcentage d'extractibles. Ce dernier a été calculé à partir de l'Équation A 4, où m_{initiale} est la masse initiale de l'échantillon et $m_{\text{finale sec}}$ est la masse résiduelle de l'échantillon après évaporation du solvant.

Équation A 4 :

$$Ext = \frac{m_{\text{initiale}} - m_{\text{finale sec}}}{m_{\text{initiale}}} \times 100$$

avec : $m_{\text{finale sec}}$ la masse finale de l'échantillon après évaporation du solvant ;
 m_{initiale} la masse initiale de l'échantillon.

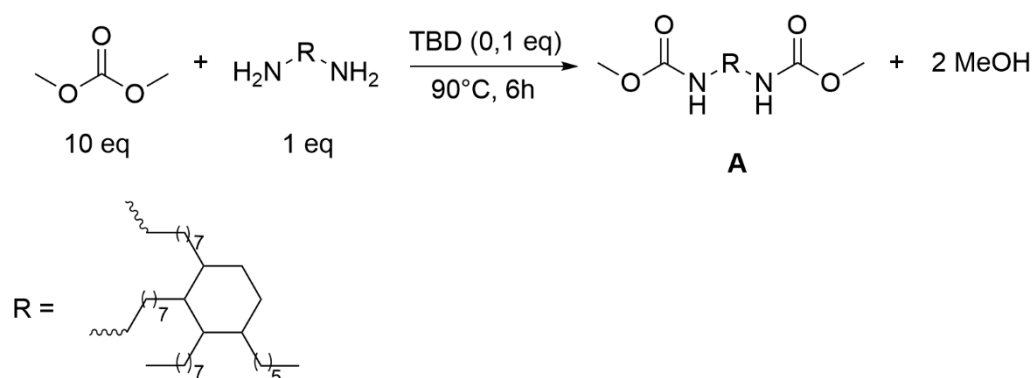
Al.4.e) Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les images macroscopiques des mousses NIPU ont été réalisées par microscopie électronique à balayage (MEB). Les mousses NIPU ont été recouvertes d'or par pulvérisation cathodique (JFC 1300 Autofine coater : JEOL) en amont de l'acquisition des images. Les échantillons ont été imagés avec un microscope électronique à balayage JEOL (JEOL Neoscope JCM-6000). Les morphologies des sections transversales ont été visualisées à une tension d'accélération de 15 kV. Les images ont été enregistrées en mode électron secondaire sous vide poussé.

Al.5) Protocoles expérimentaux

Al.5.a) Synthèse des NIPU-e

Al.5.a.i) Synthèse du BMC-Pri (A)

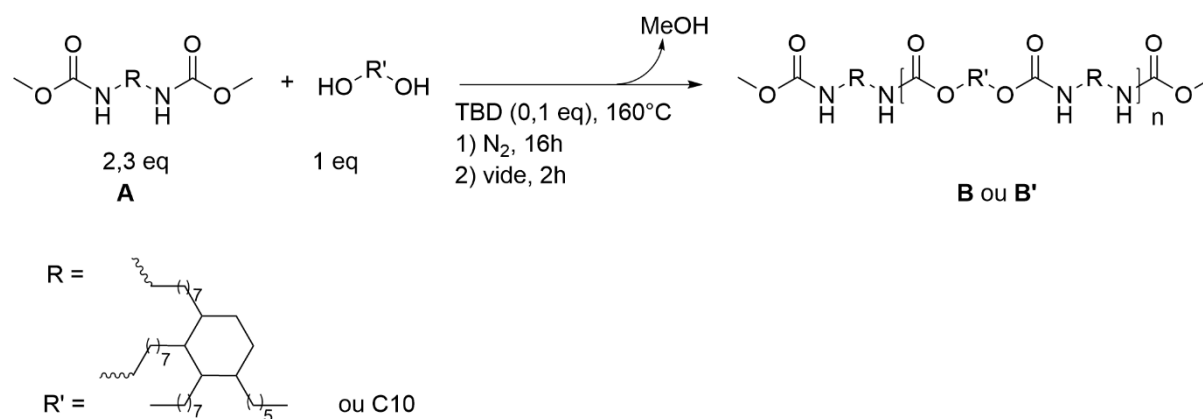


Dans un ballon à fond rond équipé d'un agitateur magnétique, la Priamine 1074 (1 équ), le TBD (0,1 équ) et le DMC (10 équ) ont été ajoutés et agités pendant 6h à 90°C. Le milieu réactionnel a ensuite été refroidi à température ambiante puis mélangé avec de l'éther diéthylique. Le produit liquide a été lavé à l'eau distillée trois fois. La phase organique a ensuite été séchée sur MgSO₄, filtrée et le solvant a été évaporé. Un liquide visqueux orange a été obtenu avec un rendement massique de 80%.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ): 4,68 (m, 2H), 3,65 (s, 6H), 3,15 (m, 4H), 2 à 1 (54H), 0,87 (m, 6H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, δ): 157,2 (C=O), 52,0 (OCH₃), 41,2 (NHCH₂), 37,2 (CH₂), 33,7 (CH₂), 32,0 (CH₂), 30,1 (CH₂), 29,8 (CH₂), 29,6 (CH₂), 29,4 (CH₂), 26,8 (CH₂), 22,8 (CH₂), 19,8 (cycle CH), 14,2 (CH₃).

Al.5.a.ii) Synthèse du BMC-PrPr et du BMC C10Pr (B et B')



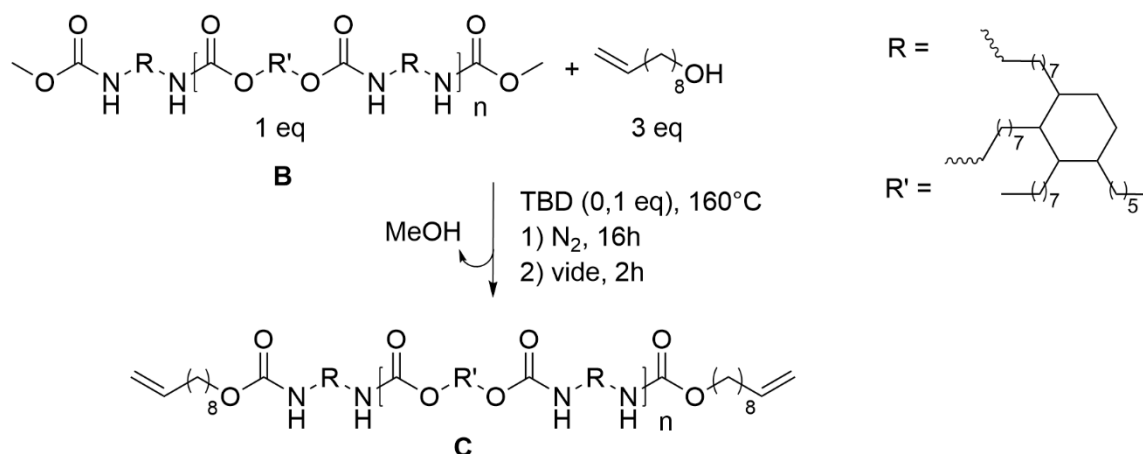
Dans un ballon tricol à fond rond équipé d'un agitateur mécanique, le Pripol 2033 (1 équ) ou le décanediol (1 équ) le BMC-Pri (A) (2,3 équ), et le TBD (0,1 équ) ont été ajoutés sous un flux d'azote et agités pendant 16 h à 160°C. Puis, le milieu réactionnel a été placé sous vide à 0,5 mbar pendant 2h à 160°C. Enfin, le produit souhaité (B ou B') a été obtenu sous forme d'une huile visqueuse orange avec un rendement massique proche de 99%.

BMC-PrPr (B) RMN ¹H (300Hz, CDCl₃) δ = 4,02 (t, 4H), 3,65 (s, 6H), 3,14 (m, 8H), 2,52 (m, 2H), 2 à 0,8 (207H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , δ) : 157,2 (C=O), 157,8 (C=O), 51,9 (OCH_3), 41,0 (NHCH_2), 40,9 (NHCH_2), 37,4 (CH_2), 37,2 (CH_2), 33,7 (CH_2), 32,8(CH_2), 32,4 (CH_2), 32, 0 (CH_2), 30,1 (CH_2), 29,8 (CH_2), 29,6 (CH_2), 29,4 (CH_2), 29,1 (CH_2), 26,8 (CH_2), 25,9 (CH_2), 22,7 (CH_2), 19,8 (cycle CH), 14,2 (CH_3)

BMC C10Pr (**B'**) RMN ^1H (300Hz, CDCl_3) δ = 4,02 (t, 4H), 3,65 (s, 6H), 3,14 (m, 8H), 2,52 (m, 2H), 2 à 0,8 (154H).

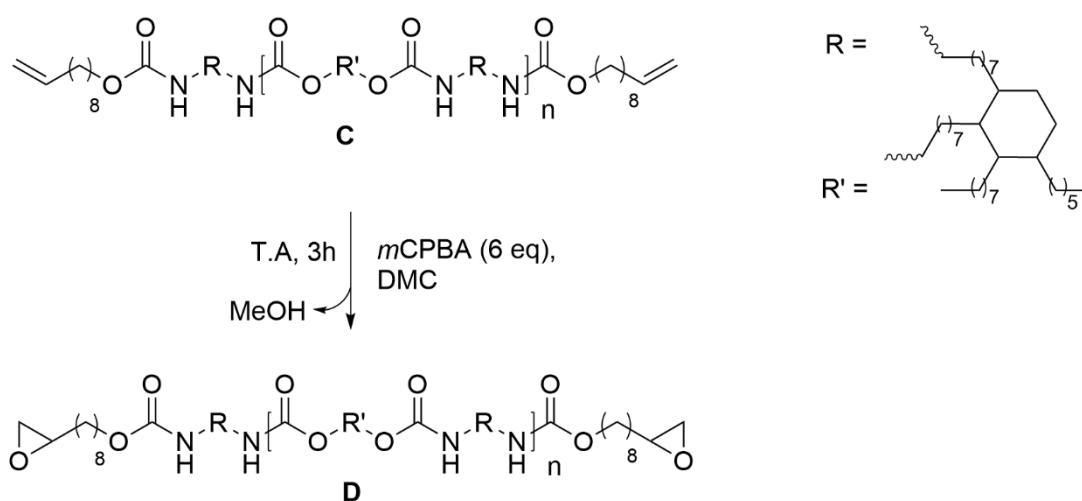
A1.5.a.iii) Synthèse du BMC-PrPr alkylé (C)



Dans un ballon tricol à fond rond équipé d'un agitateur mécanique, le BMC-PrPr (**B**) (1 éq), le 9-décèn-1-ol (3 éq) et le TBD (0,1 éq) ont été ajoutés sous un flux d'azote et agités pendant 16 h à 160°C. Puis, le milieu réactionnel a été placé sous vide à 0,5 mbar pendant 2h à 160°C. Enfin, le produit souhaité (**C**) a été obtenu sous forme d'une huile visqueuse orange avec un rendement massique proche de 99%.

RMN ¹H (300Hz, CDCl₃) δ = 5,74 (m, 3H), 4,89 (m, 6H), 4,02 (t, 8H), 3,51 (t, 2H), 3,05 (m, 10H), 2,52 (m, 2H), 2 à 0,8 (256H).

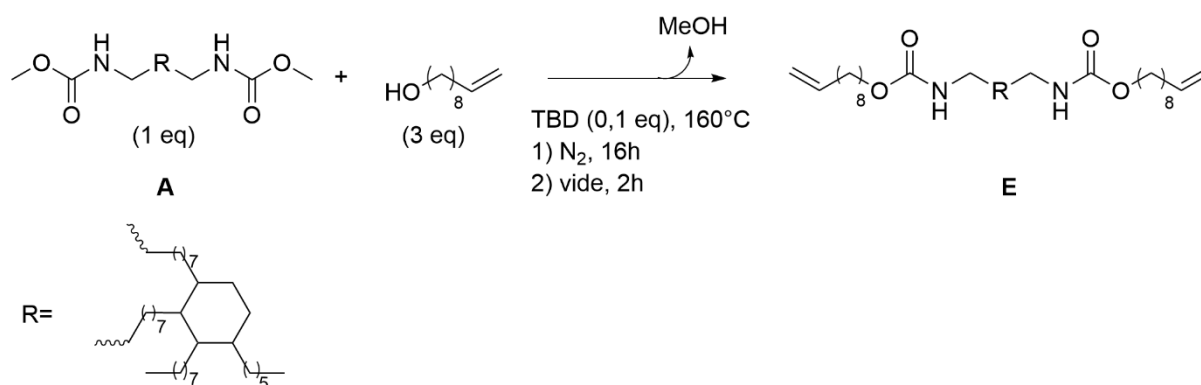
A1.5.a.iv) Synthèse du BMC-PrPr époxydé (D)



Dans un ballon à fond rond équipé d'un agitateur magnétique, le BMC-PrPr alkylé (**C**) (1 éq) est solubilisé dans 1,2 volumes de dichlorométhane puis, le milieu est refroidi à 0°C. Ensuite, le *m*CPBA (6 éq) préalablement solubilisé dans 32 volumes de dichlorométhane, est ajouté goutte à goutte. Une fois la coulée terminée, le milieu est placé à température ambiante et est agité pendant 2h. Puis le milieu est récupéré et lavé 3 fois avec un solution saturé en Na₂SO₄. La phase organique est récupérée puis lavée 3 fois par une solution de 0,1 M de Na₂CO₃. La phase organique est récupérée et séchée par MgSO₄ puis le solvant est évaporé sous vide. Enfin, le produit souhaité (**D**) a été obtenu sous forme d'une huile visqueuse jaune avec un rendement massique de 28%.

RMN ¹H (300Hz, CDCl₃) δ = 4,65 (m, 2H), 4,02 (t, 8H), 3,64 (t, 1,3H), 3,14 (m, 8H), 2,90 (m, 3H), 2,74 (t, 3H), 2,46 (dd, 3H), 2 à 0,8 (224H).

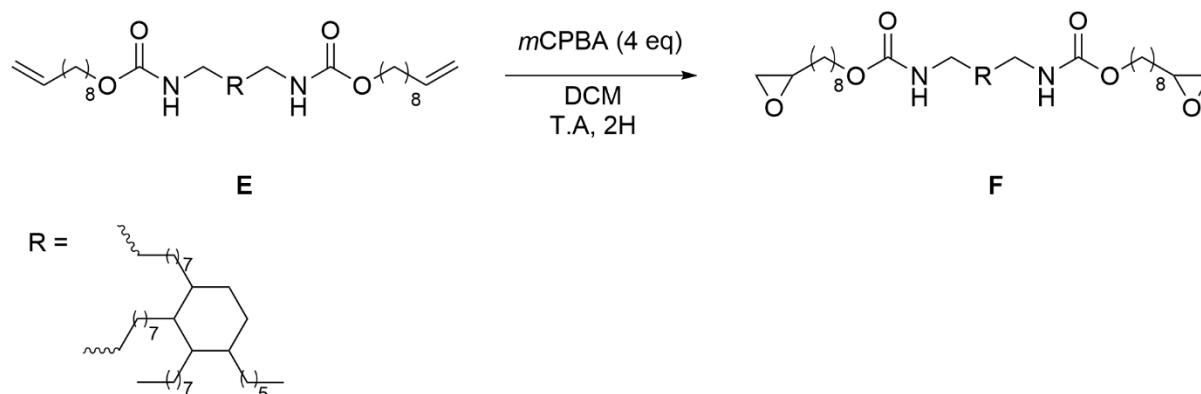
Al.5.a.v) Synthèse du BMC-Pr alkylé (**E**)



Dans un ballon tricol à fond rond équipé d'un agitateur mécanique, le BMC-Pr (**A**) (1 éq), le 9-décèn-1-ol (3 éq) et le TBD (0,1 éq) ont été ajoutés sous un flux d'azote et agités pendant 16 h à 160°C. Puis, le milieu réactionnel a été placé sous vide à 0,5 mbar pendant 2h à 160°C. Enfin, le produit souhaité (**E**) a été obtenu sous forme d'une huile visqueuse orange avec un rendement massique proche de 99%.

RMN ¹H (300Hz, CDCl₃) δ = 5,79 (m, 3H), 4,94 (m, 6H), 4,03 (t, 4H), 3,64 (t, 3H), 3,14 (m, 6H), 2,52 (m, 2H), 2 à 0,8 (131H).

Al.5.a.vi) Synthèse du BMC-Pr époxydé (F)



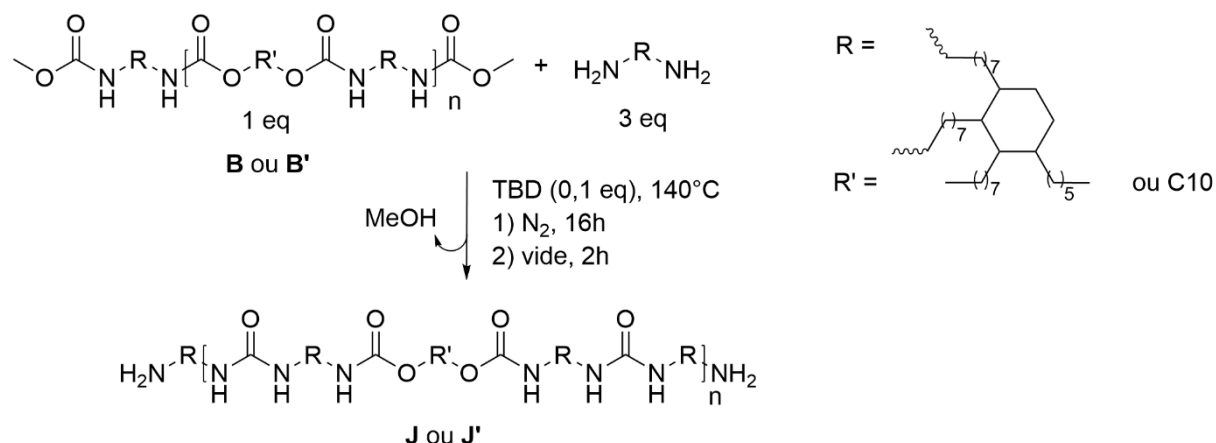
Dans un ballon à fond rond équipé d'un agitateur magnétique, le BMC-Pr alkylé (**E**) (1 éq) est solubilisé dans 1,2 volumes de dichlorométhane puis, le milieu est refroidi à 0°C. Ensuite, le *m*CPBA (4 éq) préalablement solubilisé dans 32 volumes de dichlorométhane, est ajouté goutte à goutte. Une fois la coulée terminée, le milieu est placé à température ambiante et est agité pendant 2h. Puis le milieu est récupéré et lavé 3 fois avec une solution saturé en Na₂SO₄. La phase organique est récupérée puis lavée 3 fois par une solution de 0,1 M de Na₂CO₃. La phase organique est récupérée et séchée par MgSO₄ puis le solvant est évaporé sous vide. Enfin, le produit souhaité (**F**) a été obtenu sous forme d'une huile visqueuse jaune avec un rendement massique de 64%.

RMN ¹H (300Hz, CDCl₃) δ = 4,65 (m, 2H), 4,03 (t, 4H), 3,64 (t, 3H), 3,14 (m, 5H), 2,90 (m, 3H), 2,74 (t, 3H), 2,46 (dd, 3H), 2 à 0,8 (116H).

Al.5.b) Synthèse des NIPU-a et NIPUrée

Al.5.b.i) Synthèse du PrPr140 et du C10Pr140 (J et J')

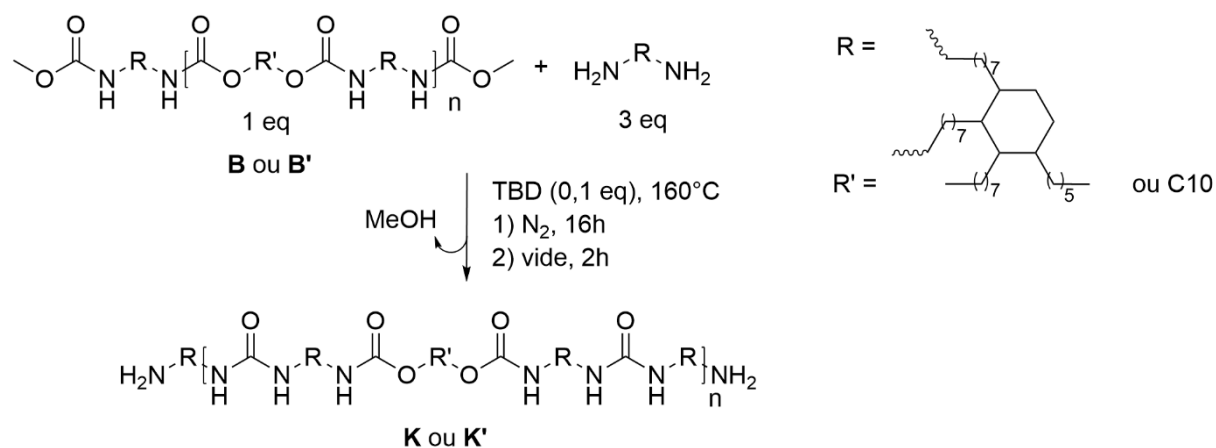
Dans un ballon tricol à fond rond équipé d'un agitateur mécanique, le BMC-PrPr (**B**) (1 éq) ou le BMC-C10Pr (**B'**) (1 éq), la Priamine 1074 (3 éq), et le TBD (0,1 éq) ont été ajoutés sous un flux d'azote et agités pendant 16h à 140°C. Puis, le milieu réactionnel a été placé sous vide 0,5 mbar, 2h à 140°C. Finalement, le produit désiré (**J** ou **J'**) est obtenu sous forme d'une huile visqueuse orange avec un rendement massique proche de 100%.



PrPr140 (**J**) ¹H NMR (300Hz, CDCl₃) δ = 5,1(m, 5H), 4,68 (m, 8H), 4,02 (t, 3H), 3,65 (s, 2H), 3,62 (t, 2H), 3,14 (d, 12H), 2,6 (t, 10H), 2,52 (m, 6H), 2 to 0,8 (382H).

C10Pr140 (**J'**) ¹H NMR (300Hz, CDCl₃) δ = 5,1(m, 4H), 4,68 (m, 6H), 4,02 (t, 3H), 3,65 (s, 3H), 3,62 (t, 1H), 3,14 (d, 12H), 2,6 (t, 10H), 2,52 (m, 7H), 2 to 0,8 (334H).

AI.5.b.ii) Synthèse du PrPr160 et du C10Pr160 (**K** et **K'**)

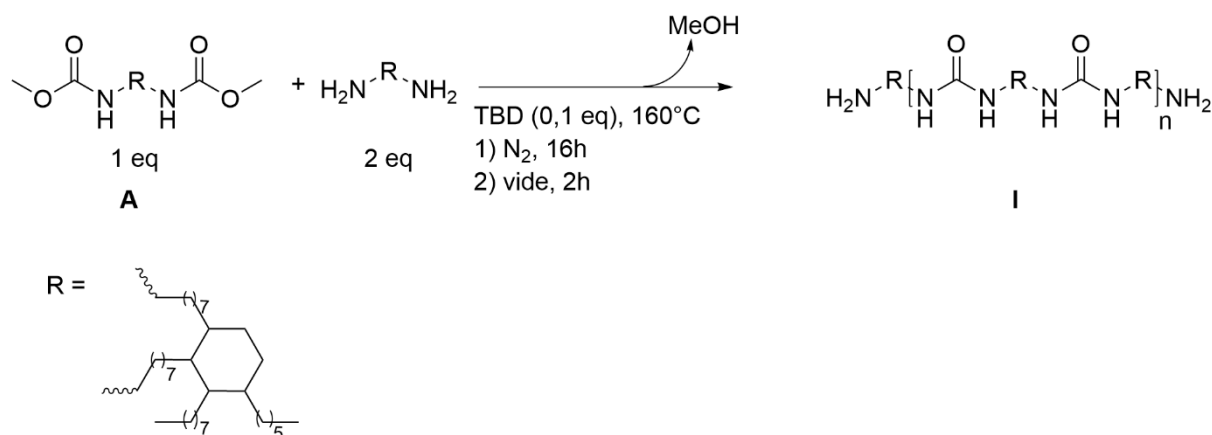


Dans un ballon tricol à fond rond équipé d'un agitateur mécanique, le BMC-PrPr (**B**) (1 éq) ou le BMC-C10Pr (**B'**) (1 éq), la Priamine 1074 (3 éq), et le TBD (0,1 éq) ont été ajoutés sous un flux d'azote et agités pendant 16h à 160°C. Puis, le milieu réactionnel a été placé sous vide 0,5 mbar, 2h à 160°C. Finalement, le produit désiré (**K** ou **K'**) est obtenu sous forme d'une huile visqueuse orange avec un rendement massique proche de 100%.

PrPr160 (**K**) ^1H NMR (300Hz, CDCl_3) $\delta = 5,1(\text{m}, 5\text{H}), 4,68 (\text{m}, 6\text{H}), 4,02 (\text{t}, 1\text{H}), 3,62 (\text{t}, 3\text{H}), 3,14 (\text{d}, 12\text{H}), 2,6 (\text{t}, 4\text{H}), 2,52 (\text{m}, 6\text{H}), 2 \text{ to } 0,8 (282\text{H})$.

C10Pr160 (**K'**) ^1H NMR (300Hz, CDCl_3) $\delta = 5,1(\text{m}, 5\text{H}), 4,68 (\text{m}, 5\text{H}), 4,02 (\text{s}, 1\text{H}), 3,62 (\text{t}, 3\text{H}), 3,14 (\text{d}, 12\text{H}), 2,6 (\text{t}, 5\text{H}), 2,52 (\text{m}, 6\text{H}), 2 \text{ to } 0,8 (260\text{H})$.

Al.5.b.iii) Synthèse du NIPURée (I)



Dans un ballon à fond rond à trois cols équipé d'un agitateur mécanique, le BMC-Pr (**A**) (1 éq), la Priamine 1074 (2 éq), et le TBD (0,1 éq) ont été ajoutés sous un flux d'azote et agités pendant 16h à 160°C . Puis, le milieu réactionnel a été placé sous vide 0,5 mbar, 2h à 160°C . Finalement, le produit désiré (**I**) est obtenu sous forme d'une huile visqueuse orange avec un rendement massique proche de 100%.

NIPURée (**I**) ^1H NMR (300Hz, CDCl_3) $\delta = 5,1 (\text{m}, 1\text{H}), 4,68 (\text{m}, \text{large}, 1\text{H}), 3,14 (\text{d}, 8\text{H}), 2,6 (\text{t}, 4\text{H}), 2,52 (\text{m}, 4\text{H}), 2 \text{ to } 0,8 (195\text{H})$.

Al.5.c) Préparation des formulations utilisées en RICFP

Les amorceurs (I-Sb et TPED) puis les résines époxy sont pesés dans un pot en polypropylène d'une capacité de 75 mL. Les amorceurs étant solides et peu ou pas solubles dans la résine époxy (EX512 ou UVR6110), les formulations sont préparées en dissolvant les amorceurs dans 1 volume de dichlorométhane pour 1 volume de résine époxy. Cette formulation est homogénéisée au Speedmixer DAC 150.FVZ.K. à 2400 rpm pendant 2 minutes puis le solvant est évaporé sous vide à 40°C . Les pots contenant les formulations sont entourés d'aluminium.

Les formulations ont une masse totale d'environ 10 g. Les formulations sont ensuite transférées dans les moules adéquats puis sont irradiées par un rayonnement polychromatique au moyen d'une lampe Hg-Xe (Hamamatsu LC8). La fibre optique est placée à 3 cm de la résine avec une intensité incidente $I_0 = 100 \text{ mW/cm}^2$ à 254 nm. La chaleur dégagée lors de la réaction est mesurée par trois thermocouples de type K ayant un diamètre de 1,5 mm et reliée à une carte d'acquisition Sysam SP5 d'Eurosmart. L'un des thermocouples est placé sur le rayon d'impact de l'irradiation, les deux autres à 2 cm d'intervalle.

Al.5.d) Préparation des formulations de mousses NIPU

Al.5.d.i) Pour le gonflement chimique

Les oligomères NIPU-a ou NIPUrée puis la résine époxy (EX512) sont pesés dans un pot en polypropylène de 5 mL. Chaque formulation est ensuite homogénéisée au Speedmixer DAC 150.FVZ.K à 2400 rpm pendant 2 minutes. Puis, l'agent gonflant chimique (PHMS ou PHMScoPDMS) est ajouté à la formulation et mélangé au moyen d'une spatule pendant 5 à 10 secondes jusqu'à obtention d'un aspect blanc crème et d'une texture homogène. Dans le cas du PHMS, la mousse est ensuite laissée à expander à température ambiante pendant 10 min puis placée dans une étuve à 100°C pendant 30 minutes. Dans le cas du PHMScoPDMS, la formulation est directement placée dans une étuve à 100°C pendant 30 minutes. Le démoulage de la mousse se réalise à la spatule une fois celle-ci revenue à température ambiante. Le chapeau est finalement coupé à la lame de rasoir et la mousse usinée avec un emporte-pièce présentant un diamètre de 12 mm.

Al.5.d.ii) Pour le gonflement physique

L'oligomère NIPU-a PrPr160 puis la résine époxy (EX512) sont pesés dans un pot en polypropylène de 5 mL. L'agent gonflant ou le mélange d'agent gonflant est ensuite ajouté dans le pot. Cette formulation est ensuite homogénéisée au Speedmixer DAC 150.FVZ.K à 2400 rpm pendant 2 minutes. Puis la formulation est placée dans une étuve à la température du procédé (85°C ; 95°C ; 100°C ; 105°C ou 120°C) pendant 2 heures. Le démoulage de la mousse se réalise à la spatule une fois celle-ci revenue à température ambiante. Le chapeau est finalement coupé à la lame de rasoir et la mousse coupée avec un emporte-pièce présentant un diamètre de 12 mm.

Annexe II. Études et caractérisations du
chapitre II

All.1) Étude thermique du procédé RICFP

Tableau All 1. Conversion des pourcentages massiques en pourcentage molaire des ratios d'amorceurs utilisés.

% wt I-Sb	% wt TPED	%mol I-Sb	%mol TPED
100	0	100	0
80	20	69	31
60	40	46	54
50	50	36	64
40	60	27	73
20	80	12	88
5	5	3,7	3,7
4	4	3,0	3,0
3,5	3,5	2,6	2,6
2	2	1,5	1,5
1	1	0,7	0,7
0	100	0	100

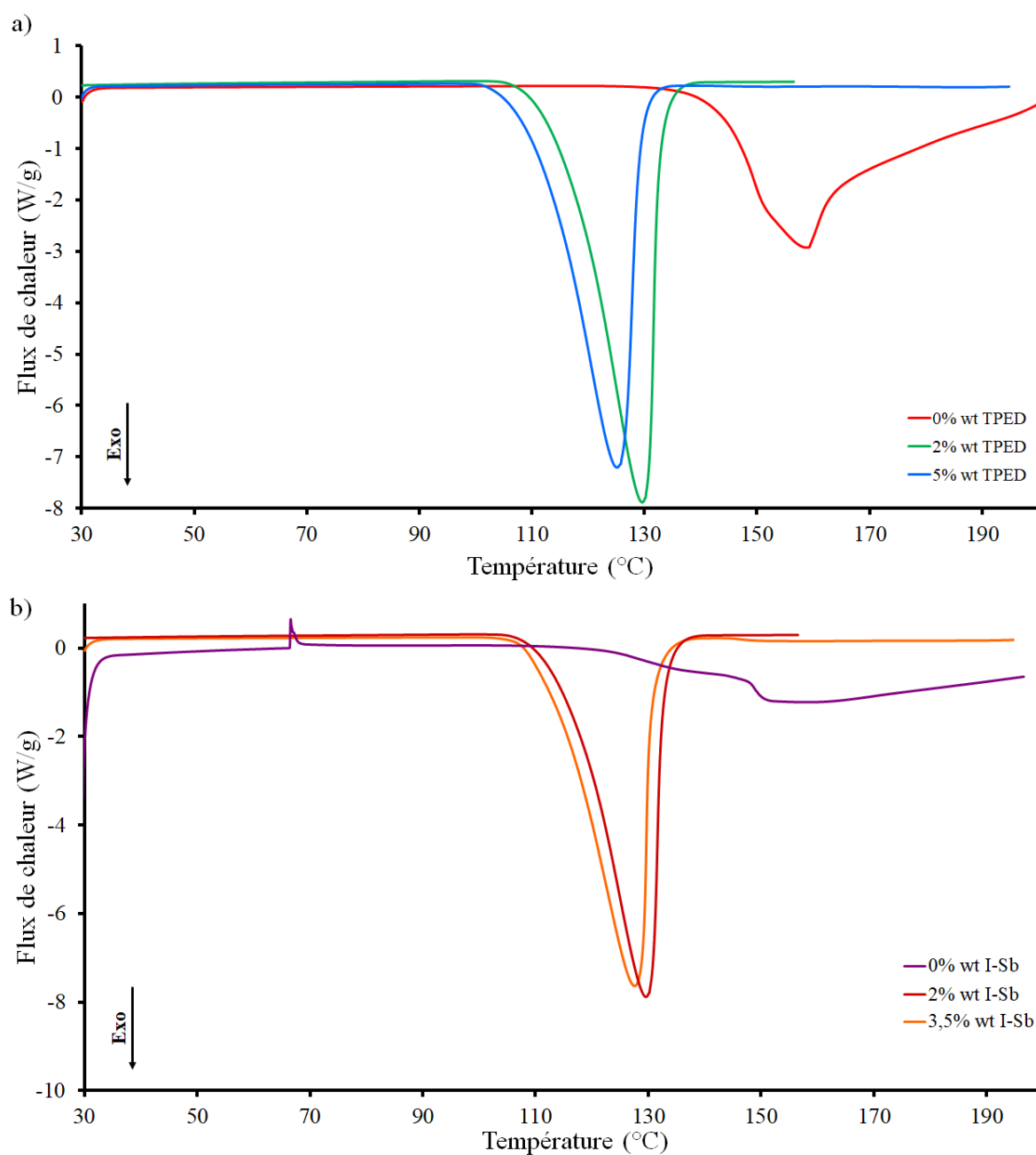


Figure AII 1. Étude par DSC de l'amorçage thermique de la polymérisation cationique de la formulation EX512/UVR6110 (9 :1) en fonction de a) la concentration en amorceur thermique avec 2% wt d'I-Sb constant ; b) la concentration en photoamorceur avec 2% wt de TPED constant. Rampe en température de 10°C/min.

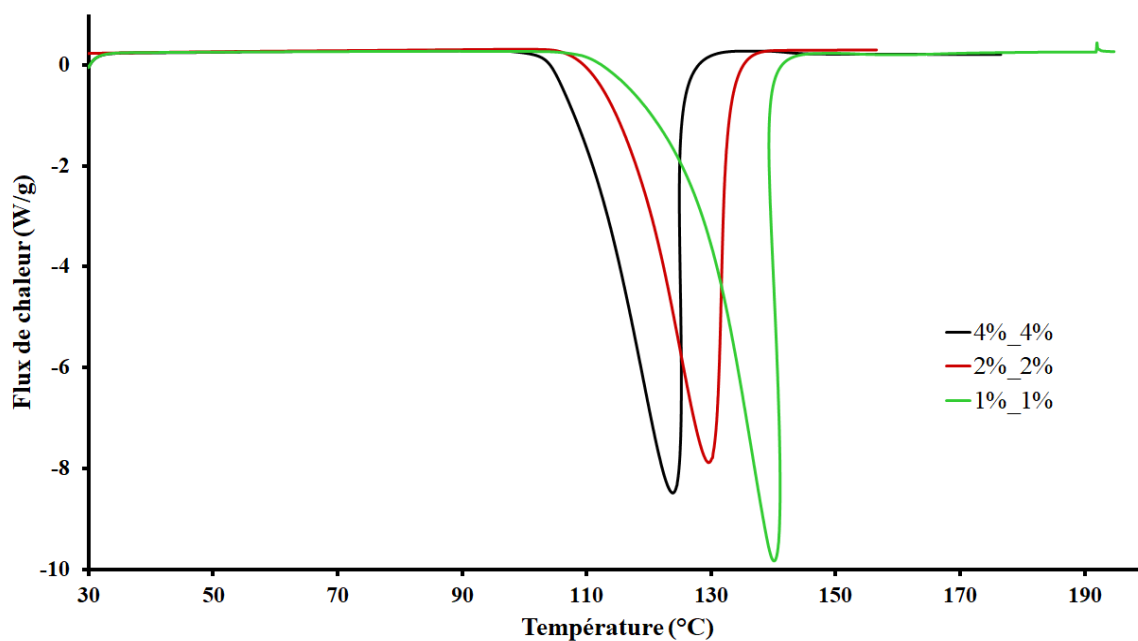


Figure AII 2. Étude par DSC de l'amorçage thermique de la polymérisation cationique de la formulation EX512 /UVR6110 (9:1) en fonction de la concentration en amorceurs à ratio I-Sb_TPED constant. Rampe en température de 10°C/min.

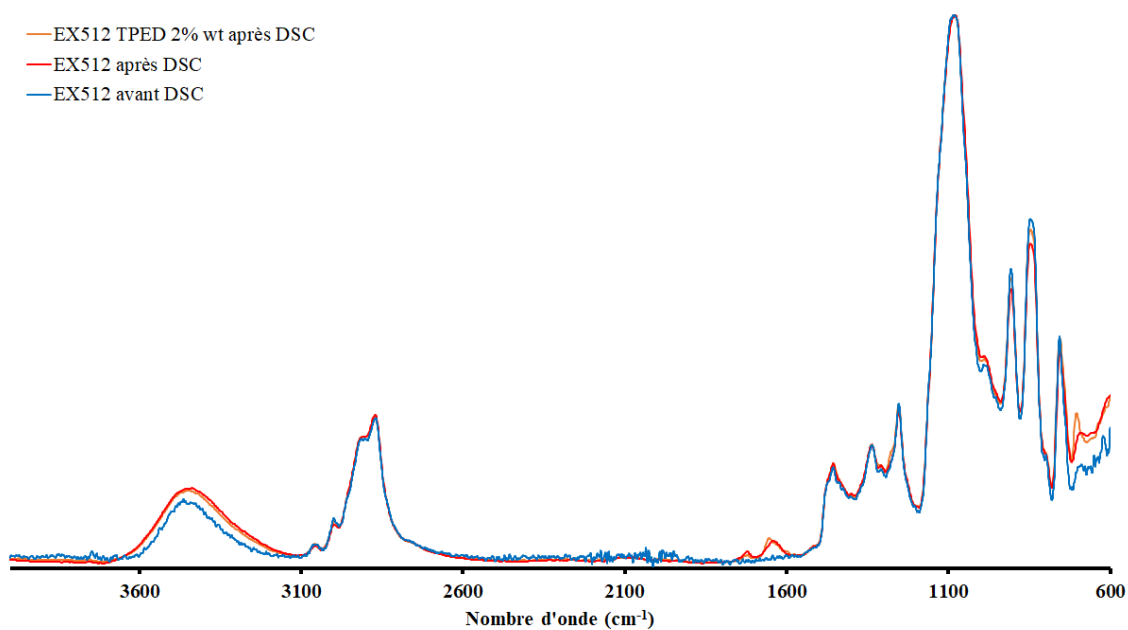
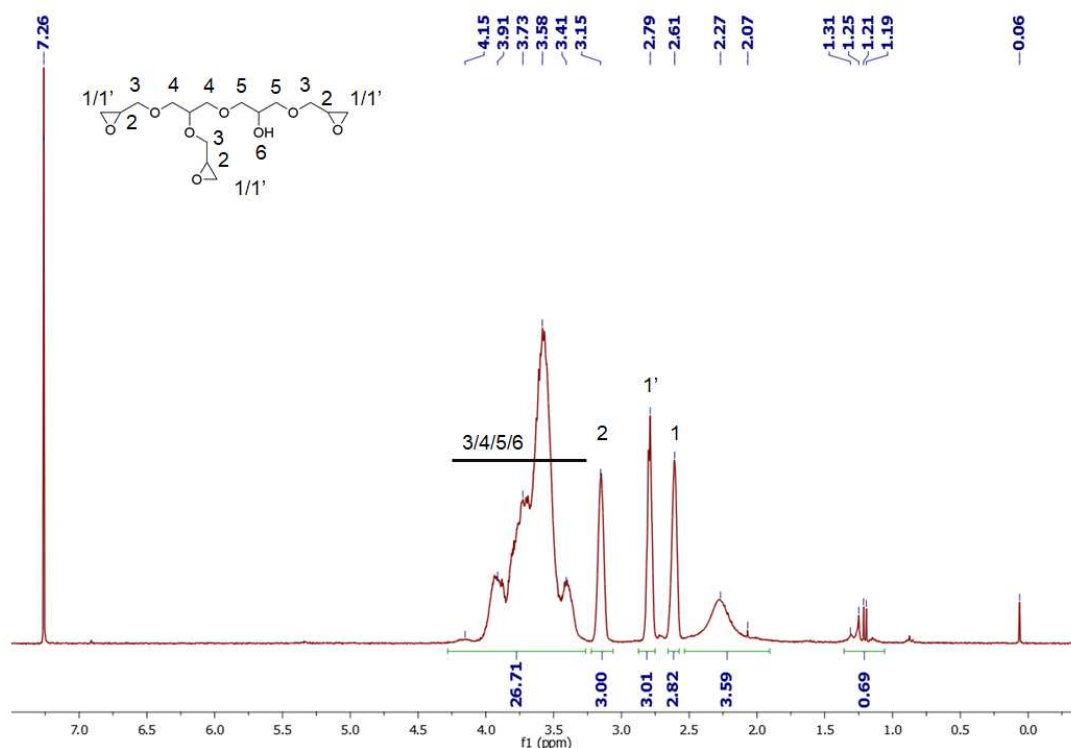
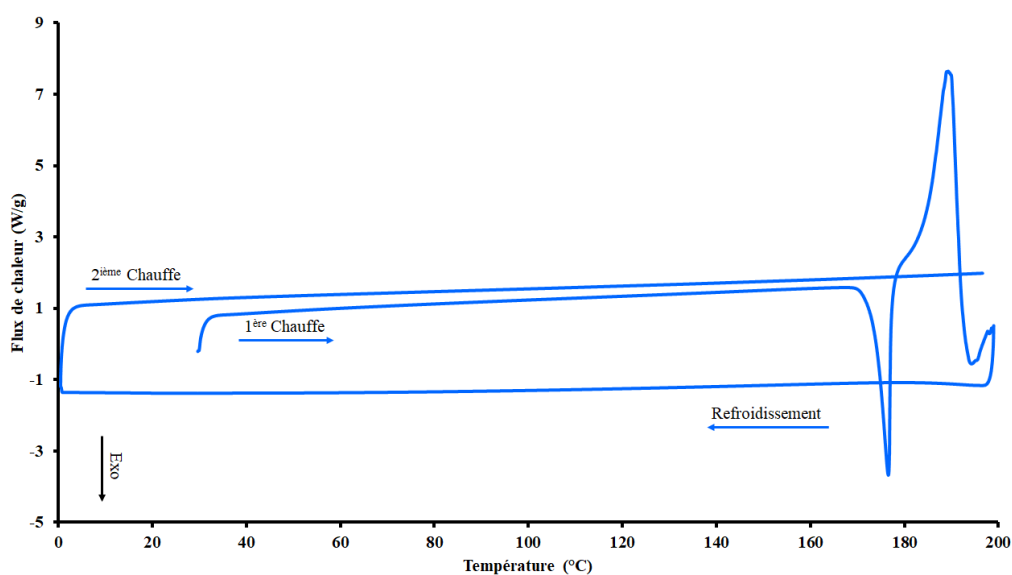


Figure AII 3. Spectres obtenus par IRTF de l'EX512 avant et après un passage en DSC de 30 à 200°C, avec et sans TPED.

AII.2) Étude sur l'origine du dégazage par RICFP

Figure AII 4. Spectre obtenu par RMN ^1H dans CDCl_3 de l'EX512.Figure AII 5. Analyse par DSC du TPED seul avec une rampe de température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ lors des chauffes et $40^\circ\text{C}/\text{min}$ lors du refroidissement.

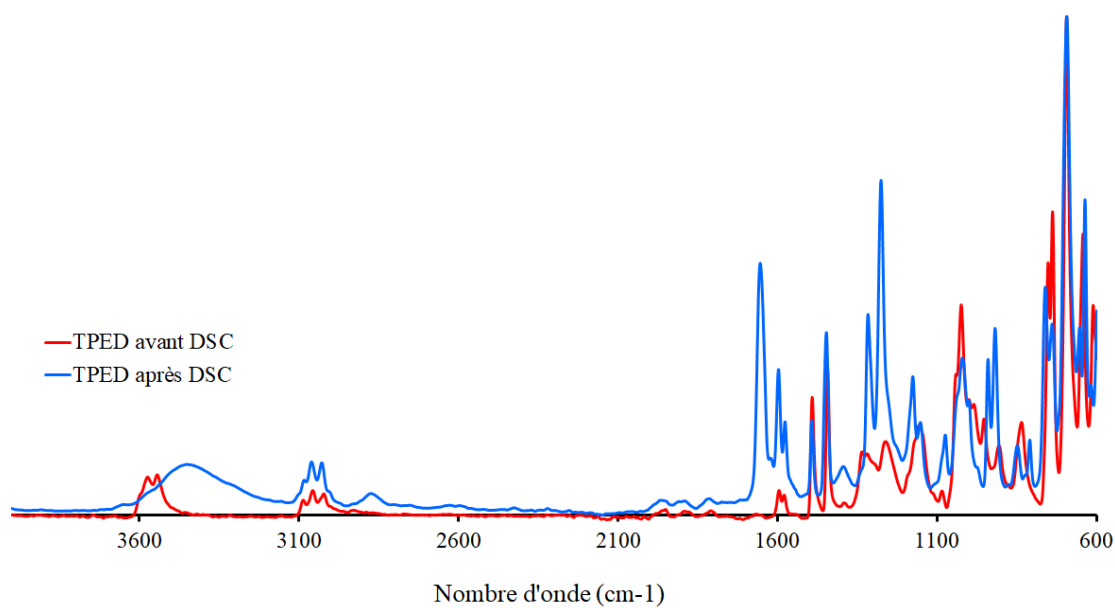


Figure AII 6. Spectres obtenus par IRTF du composé dans la capsule DSC avant et après l'analyse thermique.

AII.3) Caractérisations lors de la synthèse d'un NIPU-e

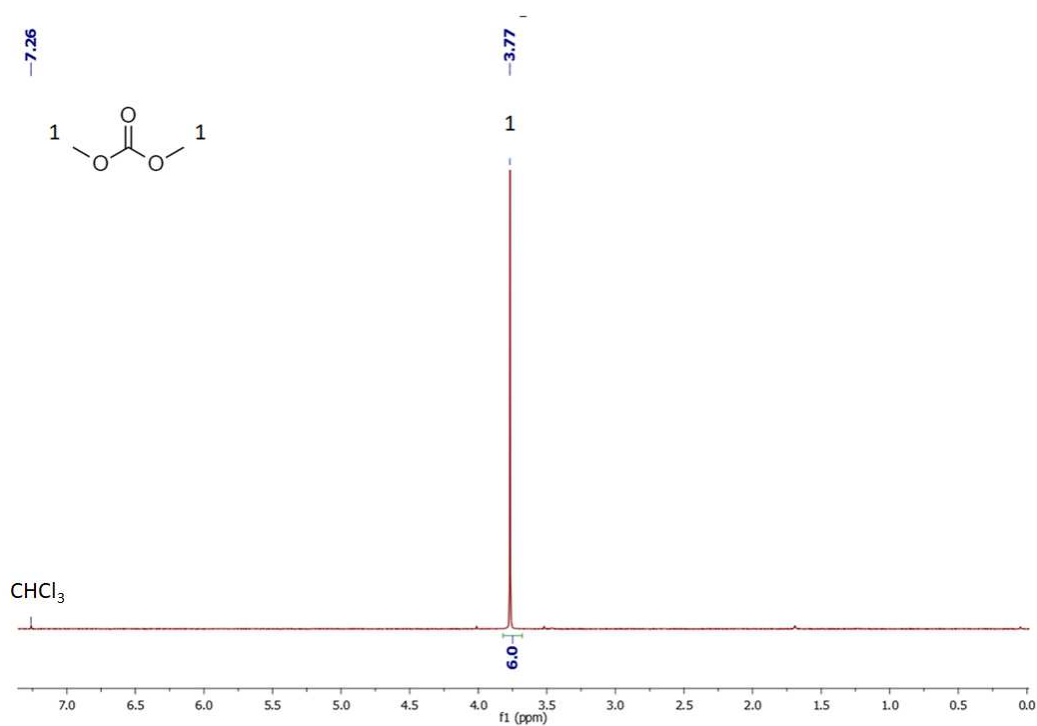


Figure A 7. Spectre obtenu par RMN ¹H dans CDCl₃ du diméthylcarbonate (DMC).

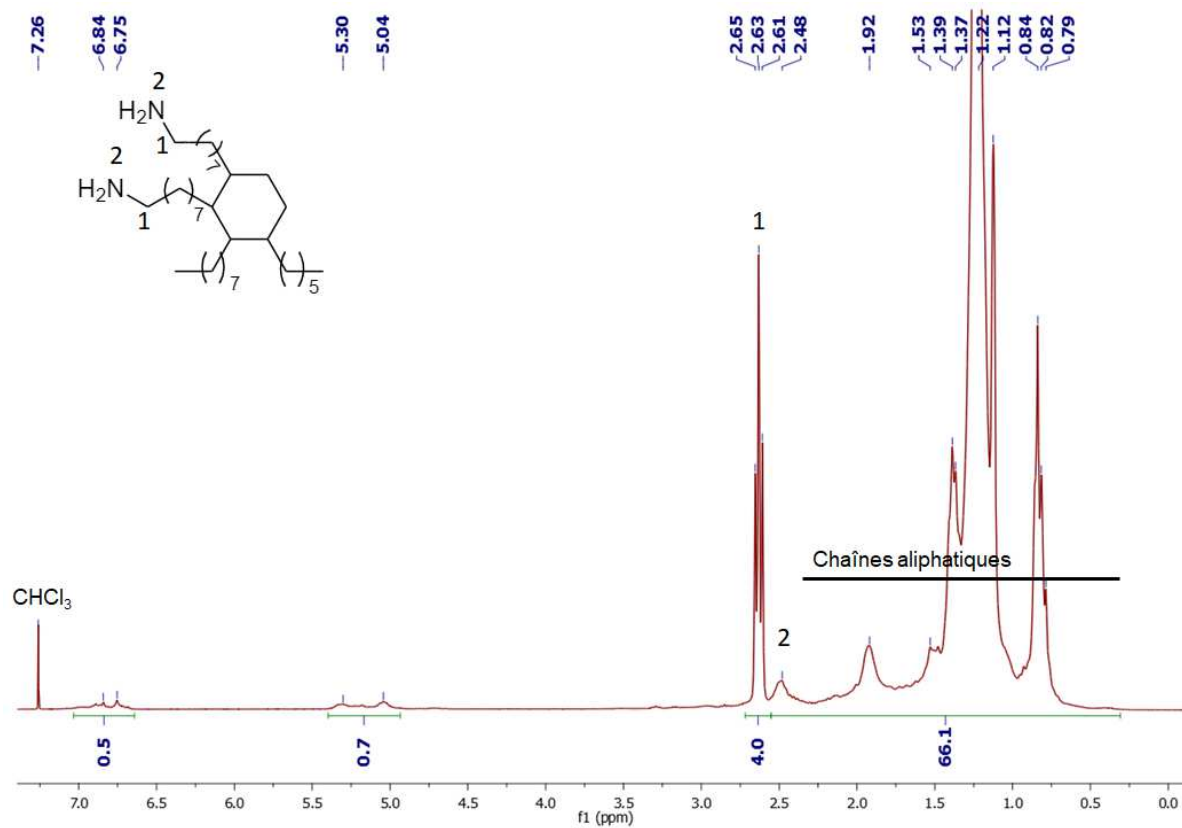


Figure AII 8. Spectre obtenu par RMN ¹H dans CDCl₃ de la Priamine.

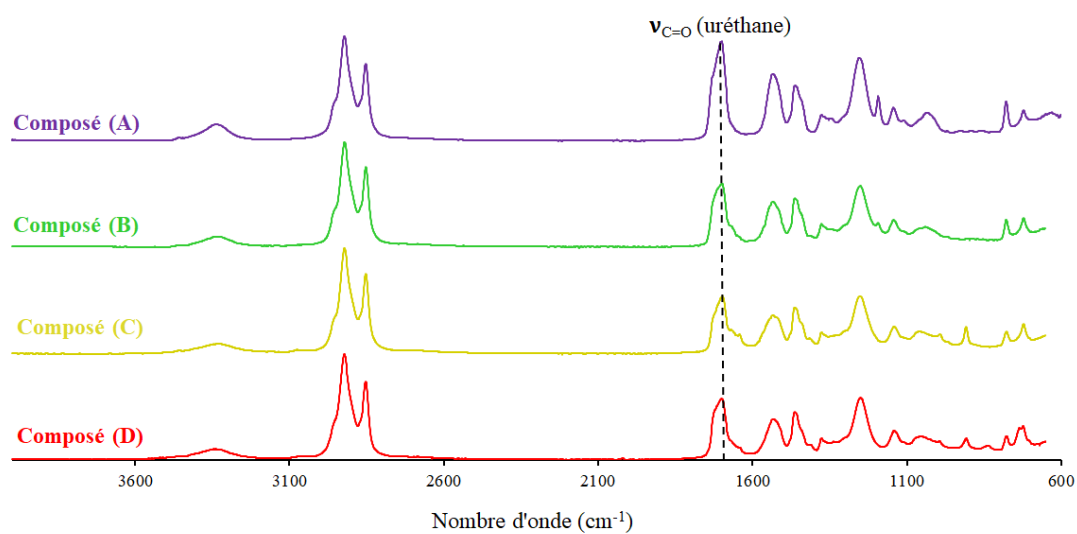


Figure AII 9. Spectres obtenus par IRTF des composés A, B, C et D.

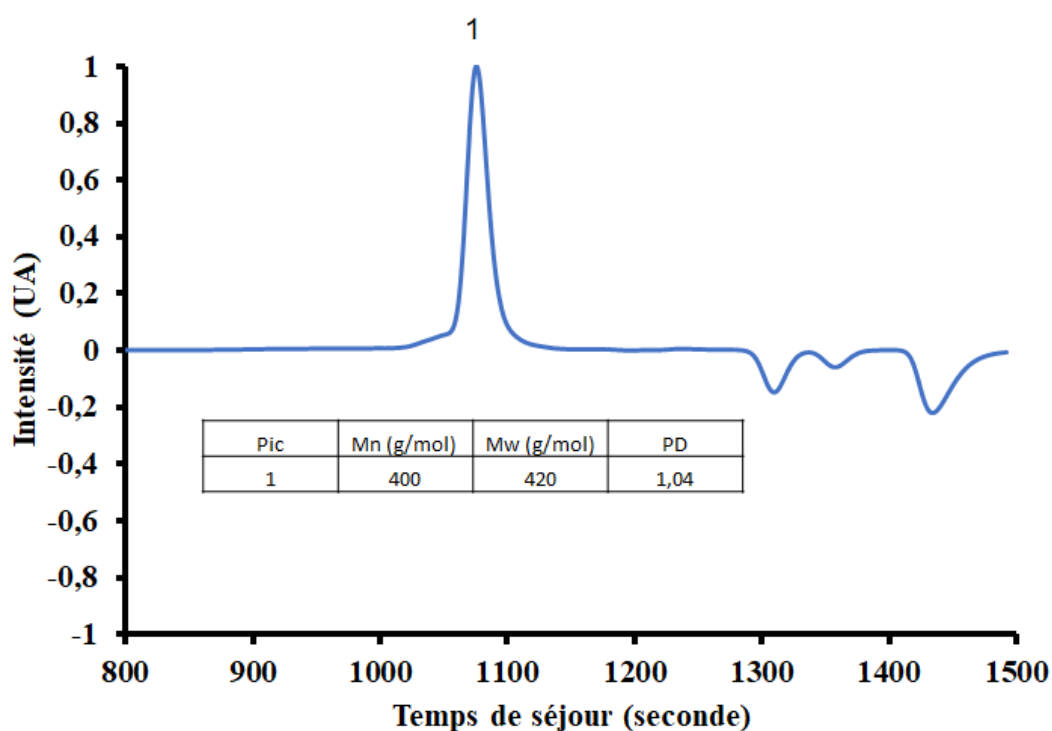


Figure AII 10. Chromatogramme obtenu par SEC du composé A dans CH_2Cl_2 (masses en équivalent PMMA).

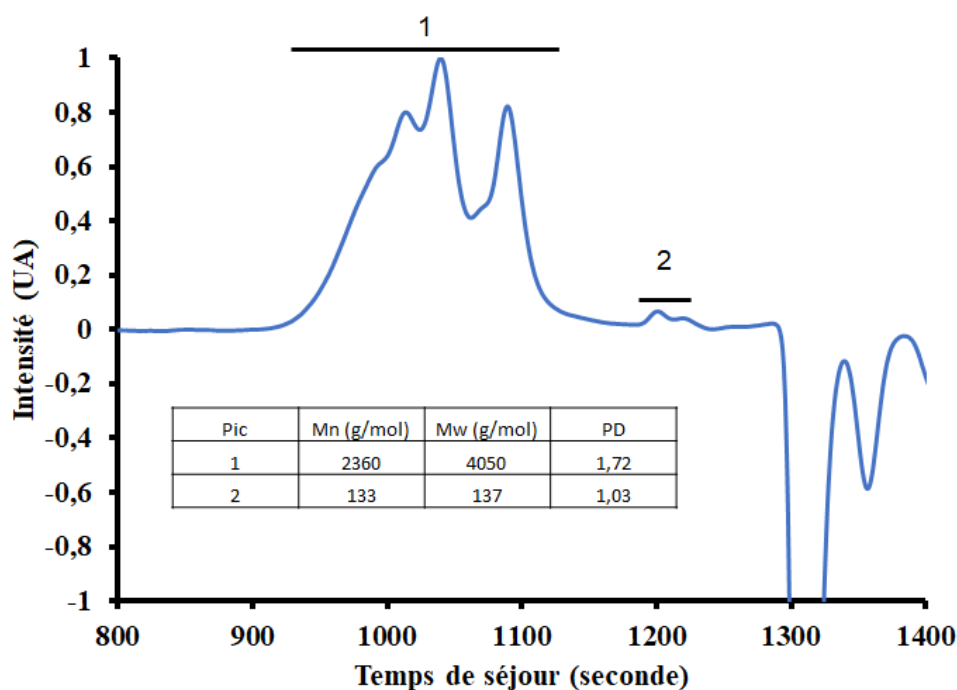


Figure AII 11. Chromatogramme obtenu par SEC du composé D dans CH_2Cl_2 (masses en équivalent PMMA).

All.4) Étude sur l'origine de l'inhibition de la RICFP en présence de composé biscarbamate

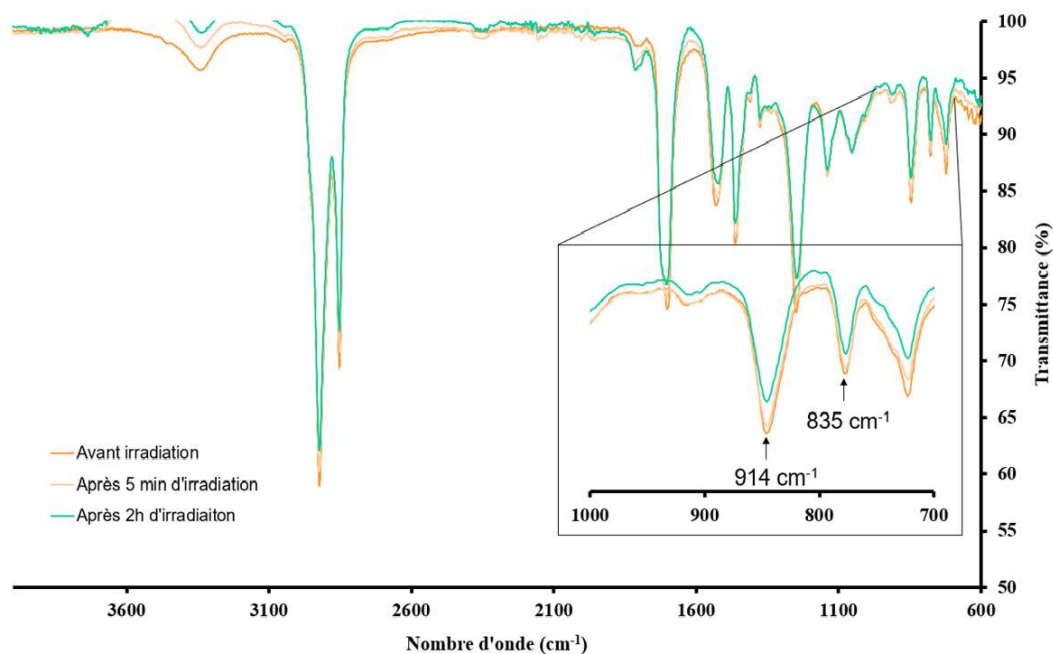


Figure AII 12. Spectres obtenus par IRTF de la formulation NIPU-e (D), I-Sb 2% wt avant et après 5 min puis 2h d'irradiation à 30°C.

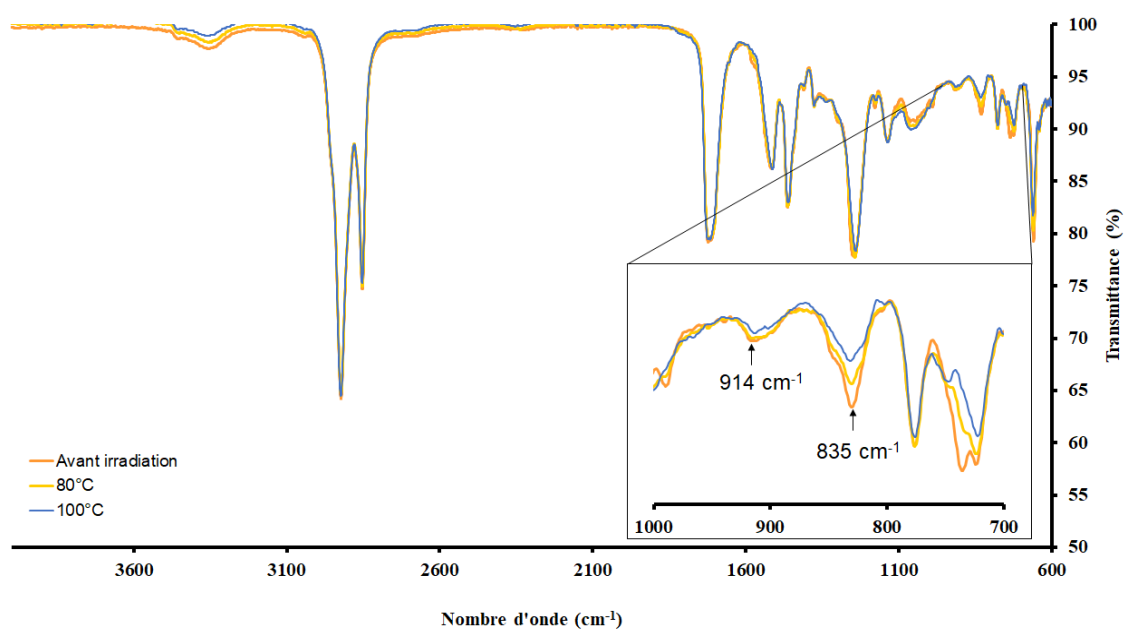


Figure AII 13. Spectres obtenus par IRTF de la formulation NIPU-e (D), I-Sb 2% wt avant et après 5 min d'irradiation à 80°C et 100°C.

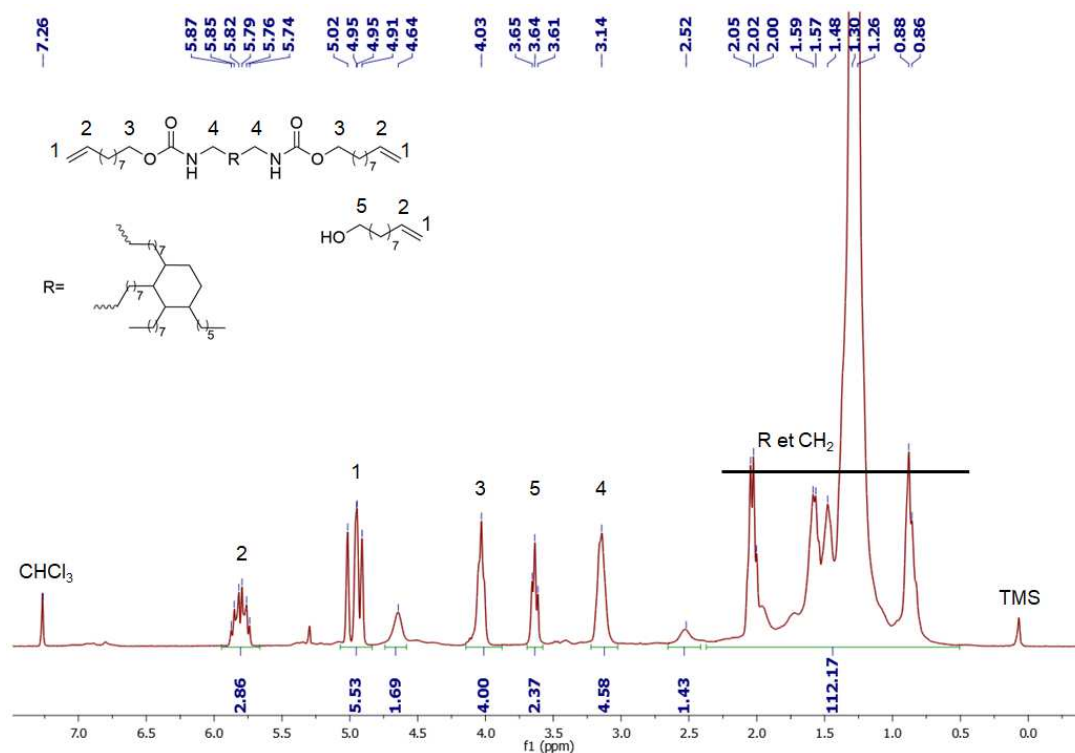


Figure AII 14. Spectre obtenu par RMN ^1H dans CDCl_3 du produit E.

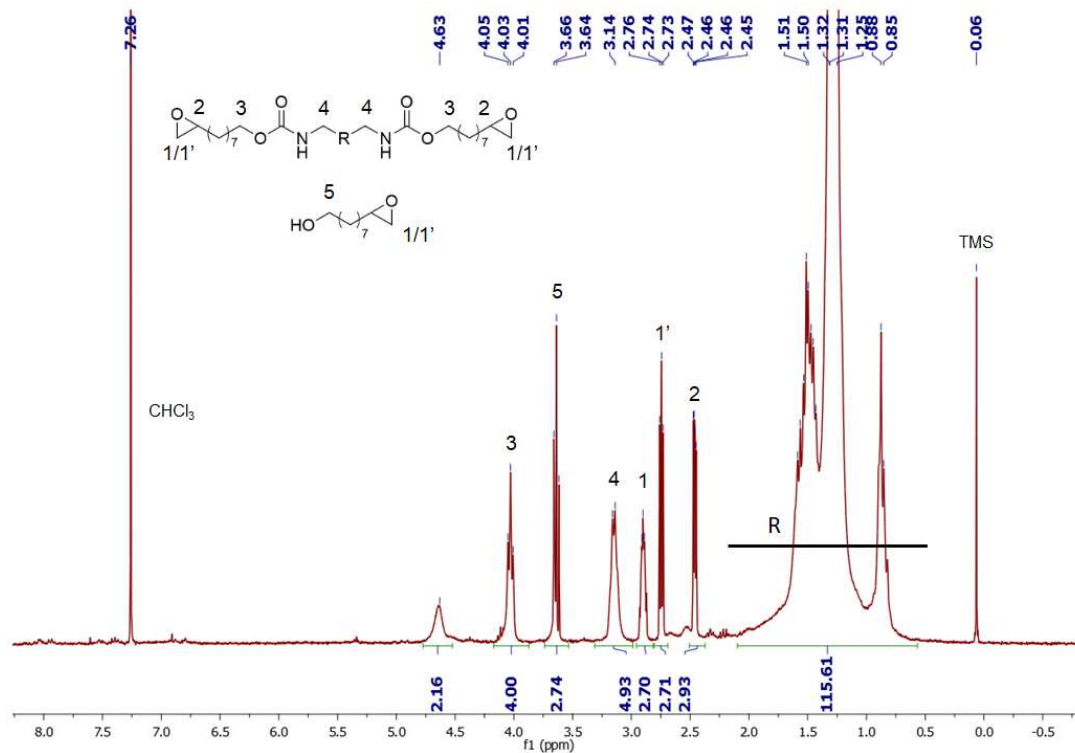


Figure AII 15. Spectre obtenu par RMN ^1H dans CDCl_3 du produit F.

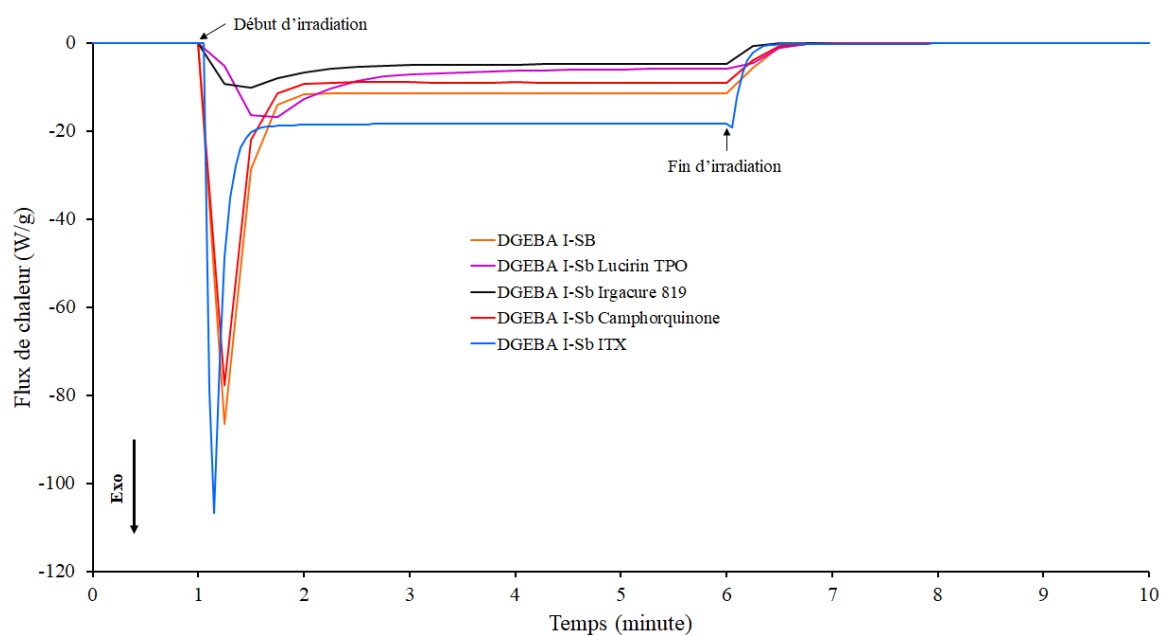


Figure AII 16. Suivi par photo-DSC de la photopolymérisation du DGEBA avec 2% wt d'I-Sb en fonction du photosensibilisateur utilisé à 0,5% wt.

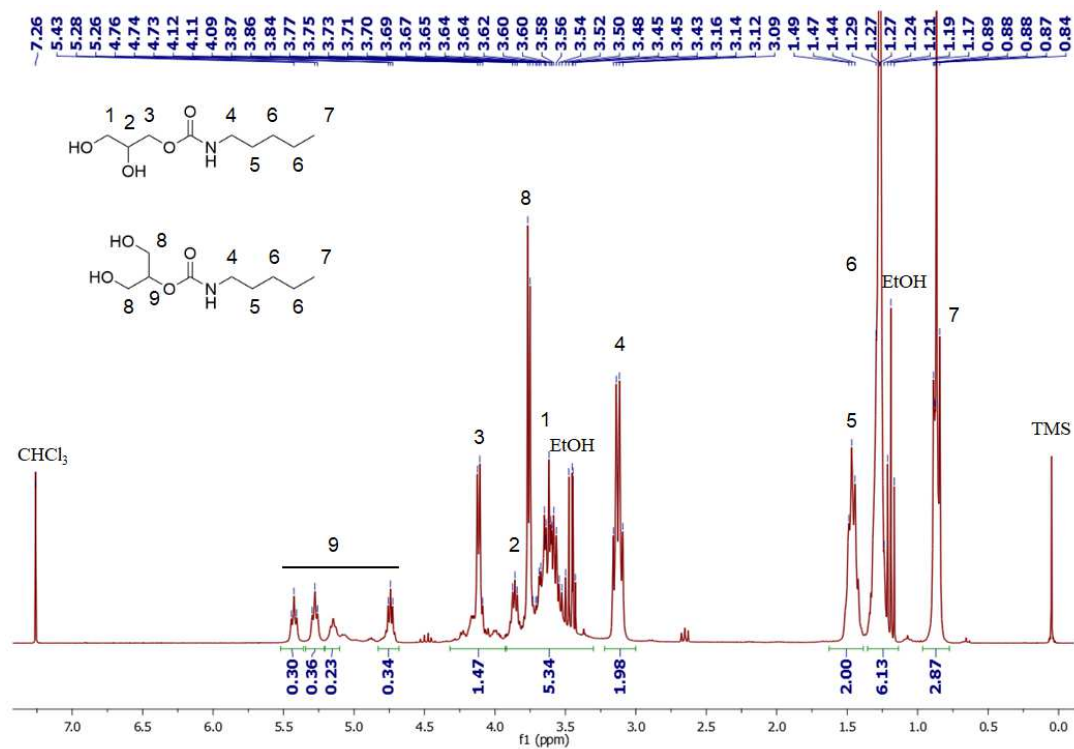


Figure AII 17. Spectre obtenu par RMN ^1H dans CDCl_3 de la molécule G. *La complexité et les résultats surprenant du spectre RMN est dû aux sous-produits provenant des réactions secondaires lors de l'aminolyse du cyclocarbonate.

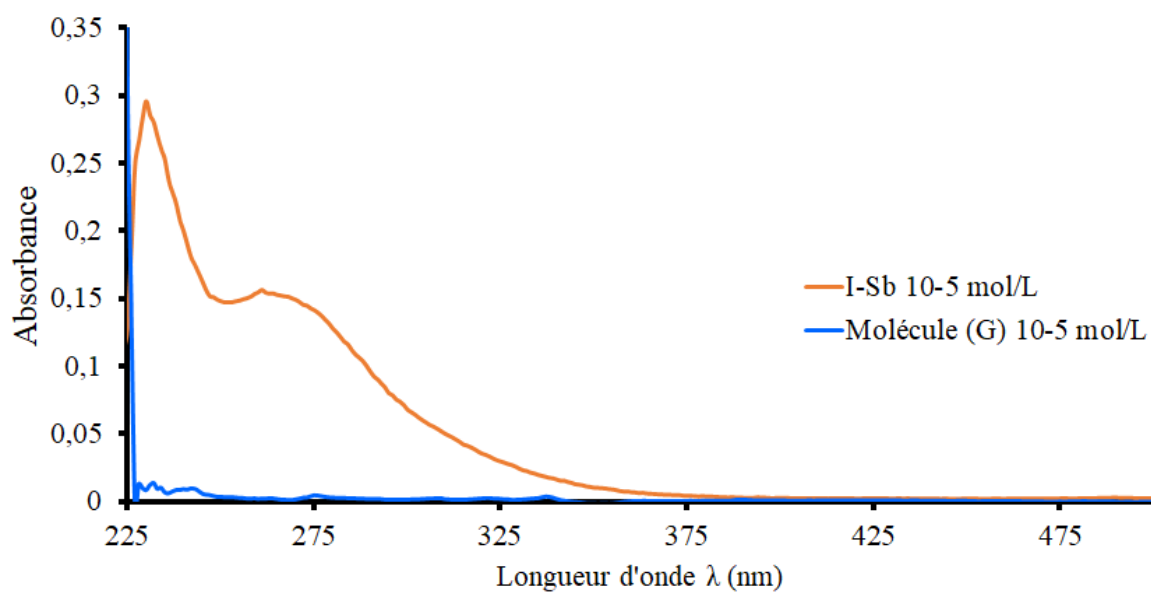


Figure AII 18. Spectres d'absorption obtenus par UV-Vis de la molécule **G** et de l'**I-Sb** à une concentration de 1.10^{-5} mol/L dans CH_2Cl_2 .

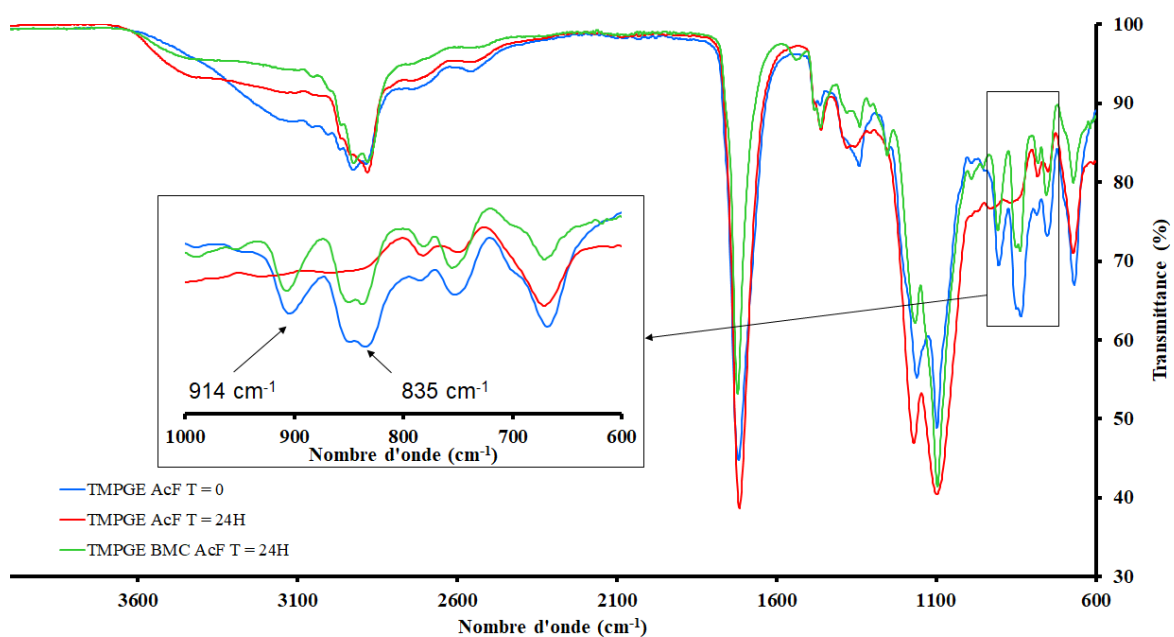


Figure AII 19. Spectre obtenu par IRTF du milieu réactionnel avec et sans BMC Priamine (**A**) à température ambiante pendant 24 h.

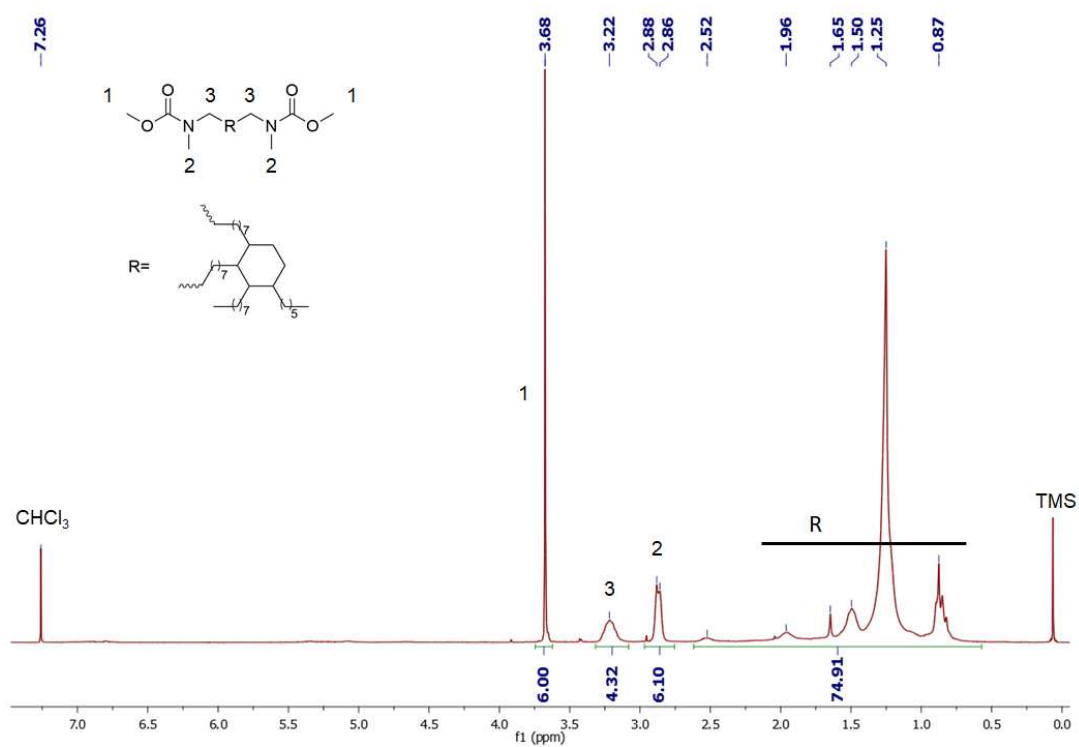


Figure AII 20. Spectre obtenu par RMN ^1H de la molécule **H** dans CDCl_3 .

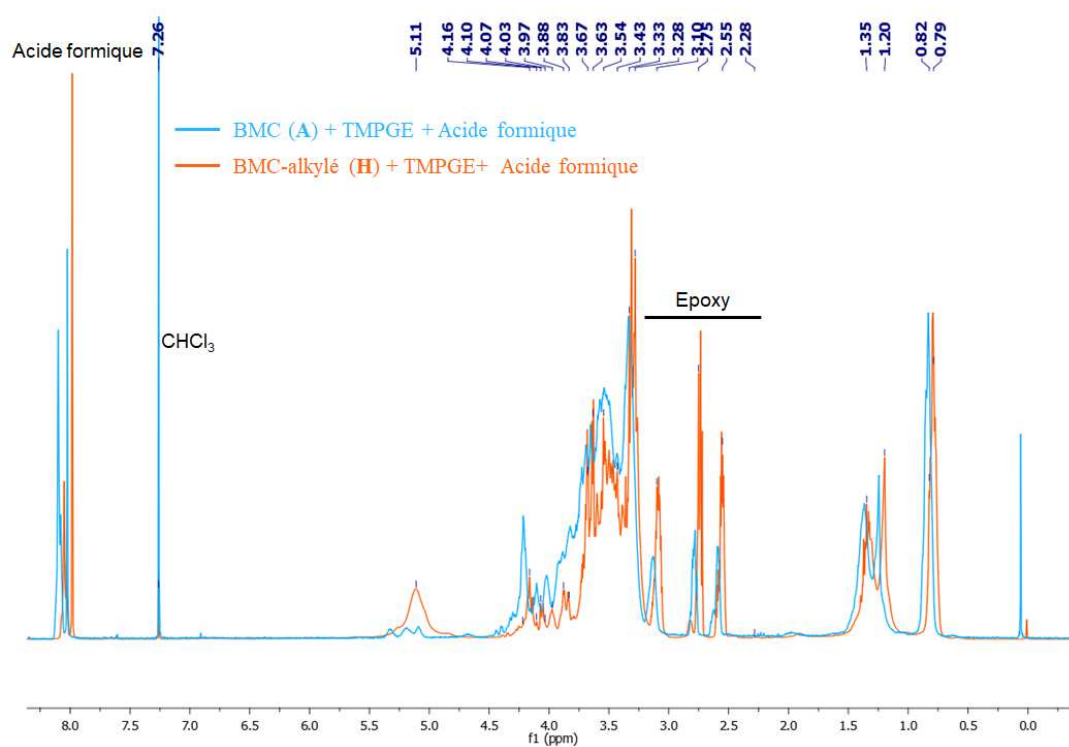


Figure AII 21. Comparaison des spectres obtenus par RMN ^1H des formulations BMC Priamine (A)/TMPGE/Acide formique et de la molécule **H**/TMPGE/Acide dans CDCl_3 .

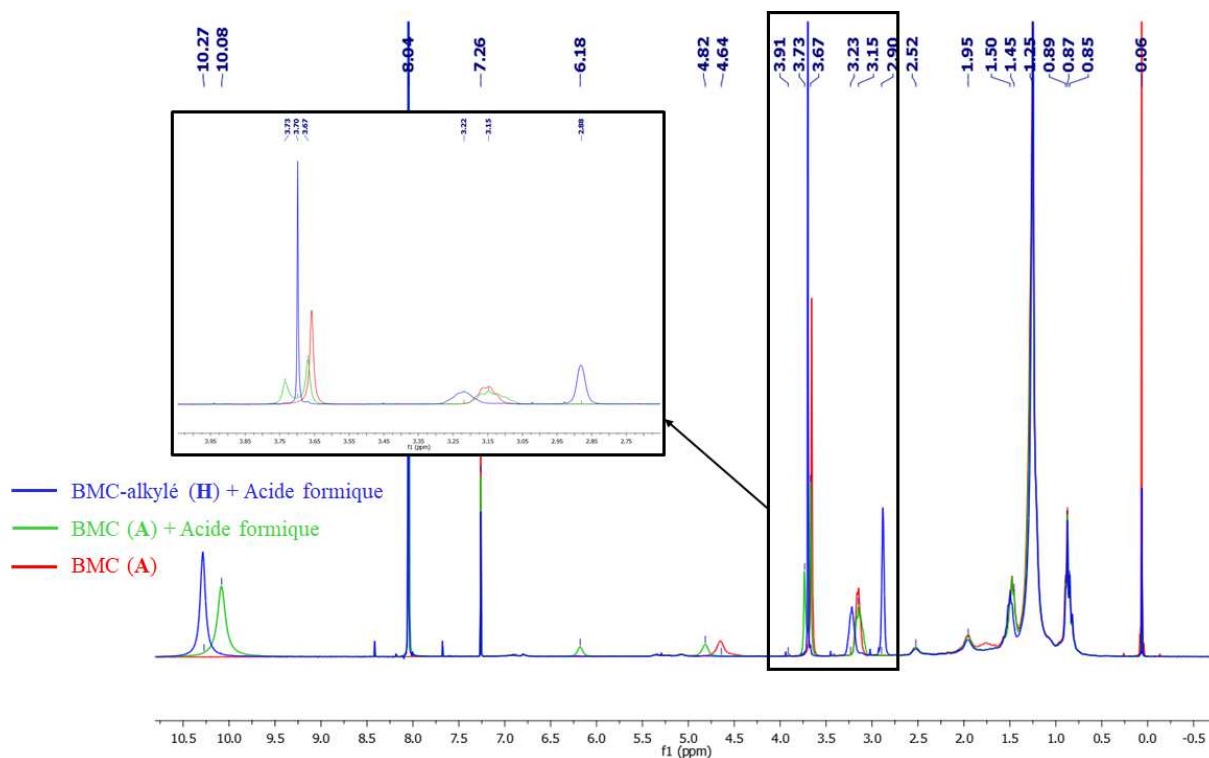


Figure AII 22. Comparaison des obtenus par spectres RMN^1H du BMC Priamine (A), du BMC Priamine (A) avec de l'acide formique et de la molécule H avec de l'acide formique dans CDCl_3 .

Annexe III. Caractérisations du chapitre III

AIII.1) Chromatogrammes obtenus par SEC des oligomères NIPU-a

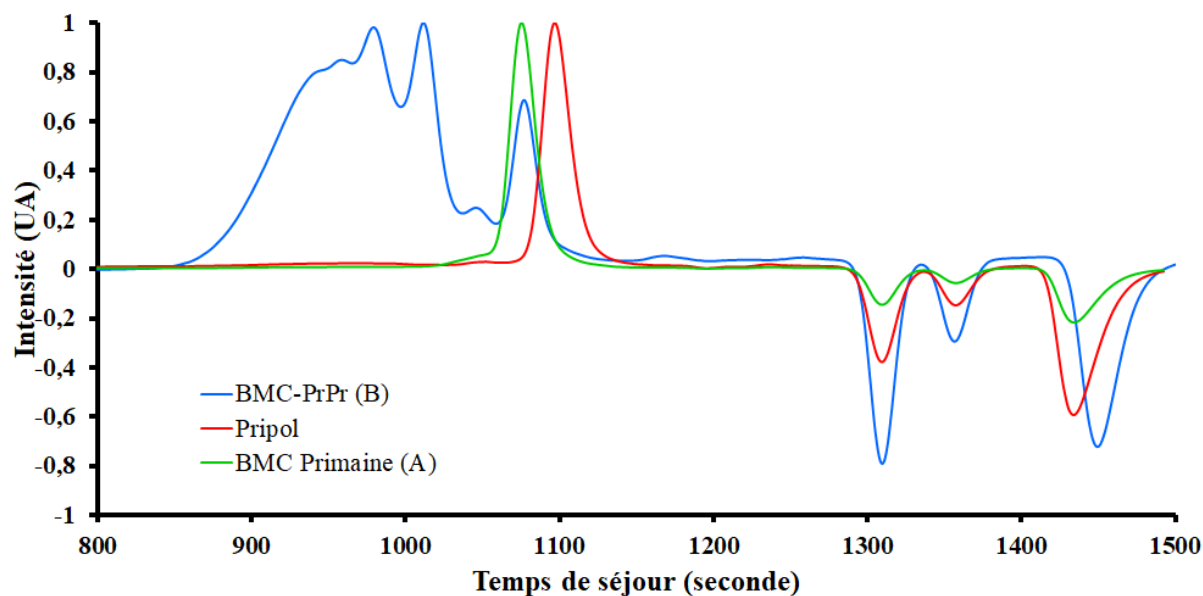


Figure AIII 1. Chromatogramme obtenu par SEC dans CH_2Cl_2 de l'oligomère méthylcarbamate-téléchélique NIPU (**B**) (BMC-PrPr) (masses molaires en équivalent PMMA).

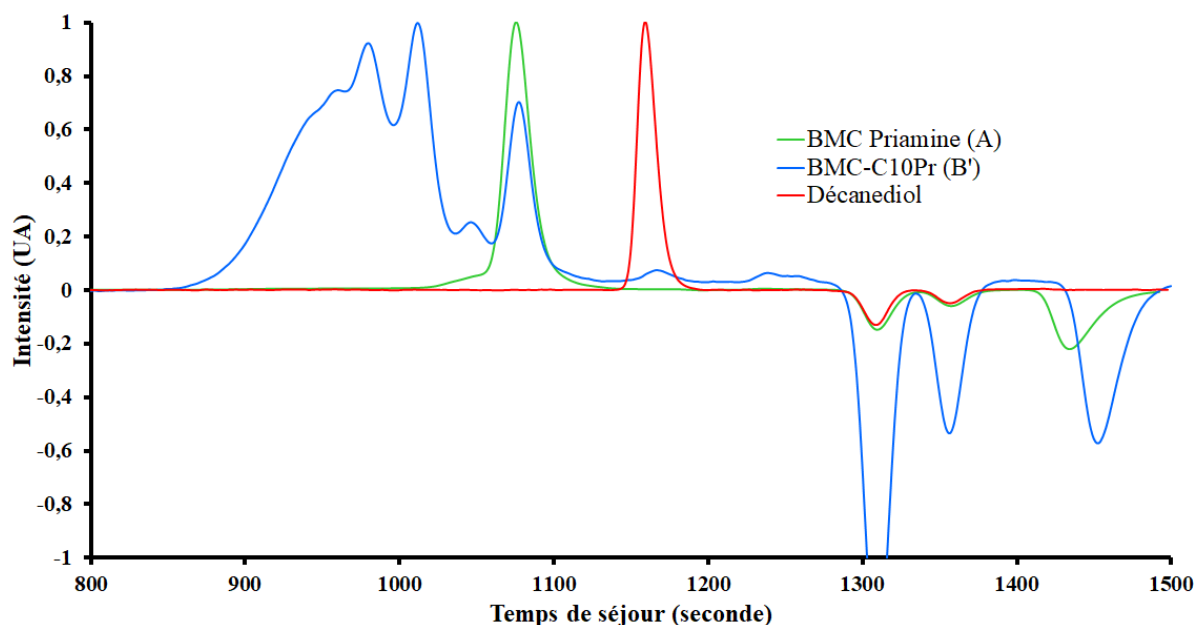


Figure AIII 2. Chromatogramme obtenu par SEC dans CH_2Cl_2 de l'oligomère méthylcarbamate-téléchélique NIPU (**B'**) (BMC-C10) (masses molaires en équivalent PMMA).

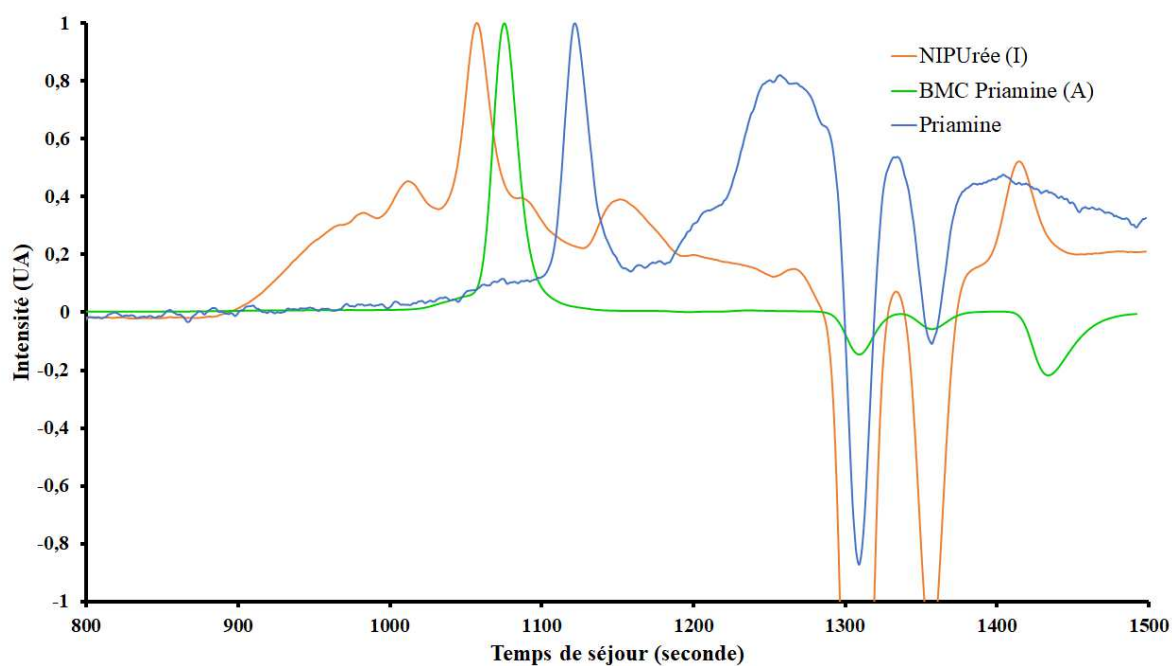


Figure AIII 3. Chromatogramme obtenu par SEC dans CH_2Cl_2 de l'oligomère NIPUrée (I) (masses molaires en équivalent PMMA).

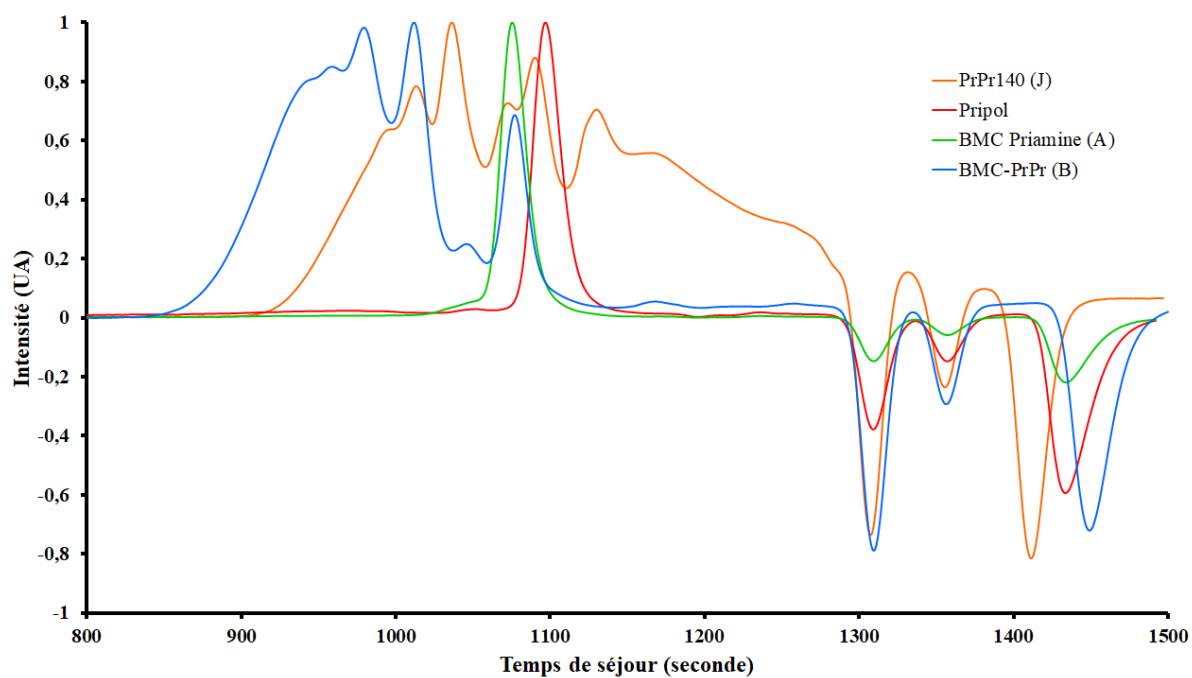


Figure AIII 4. Chromatogramme obtenu par SEC dans CH_2Cl_2 de l'oligomère PrPr140 (J) (masses molaires en équivalent PMMA).

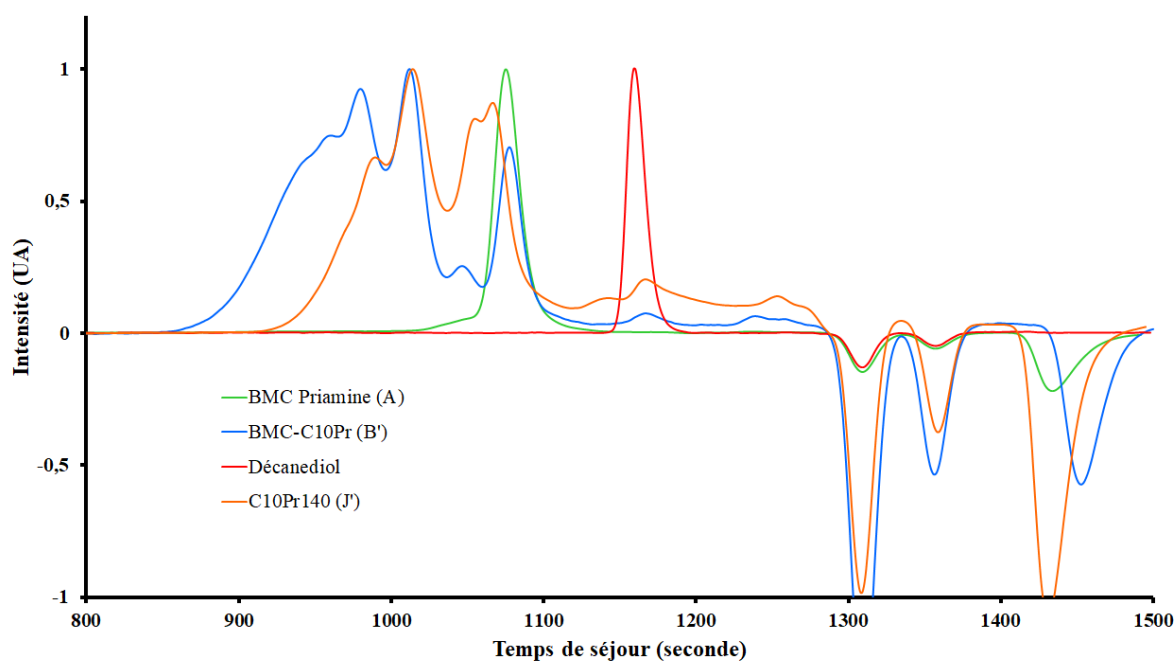


Figure AIII 5. Chromatogramme obtenu par SEC dans CH_2Cl_2 de l'oligomère C10Pr140 (J') (masses molaires en équivalent PMMA).

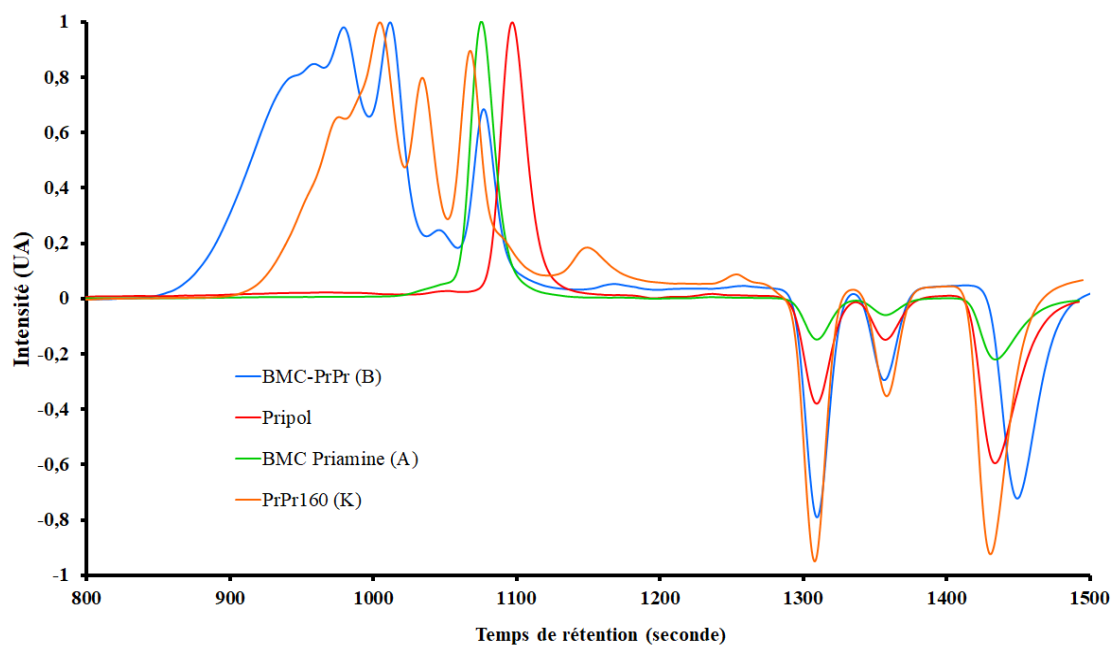


Figure AIII 6. Chromatogramme obtenu par SEC dans CH_2Cl_2 de l'oligomère PrPr160 (K) (masses moléculaires en équivalent PMMA).

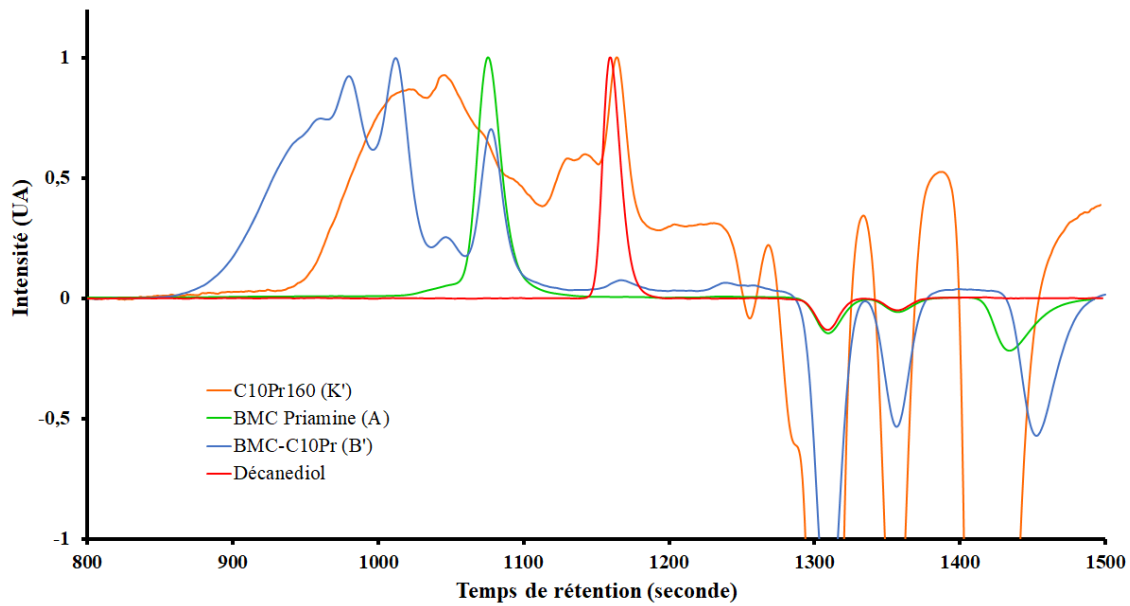


Figure AIII 7. Chromatogramme obtenu par SEC dans CH_2Cl_2 de l'oligomère C10Pr160 (K') (masses molaires en équivalent PMMA).

AIII.2) Études rhéologiques des oligomères NIPU-a

AIII.2.a) Détermination du domaine de linéarité

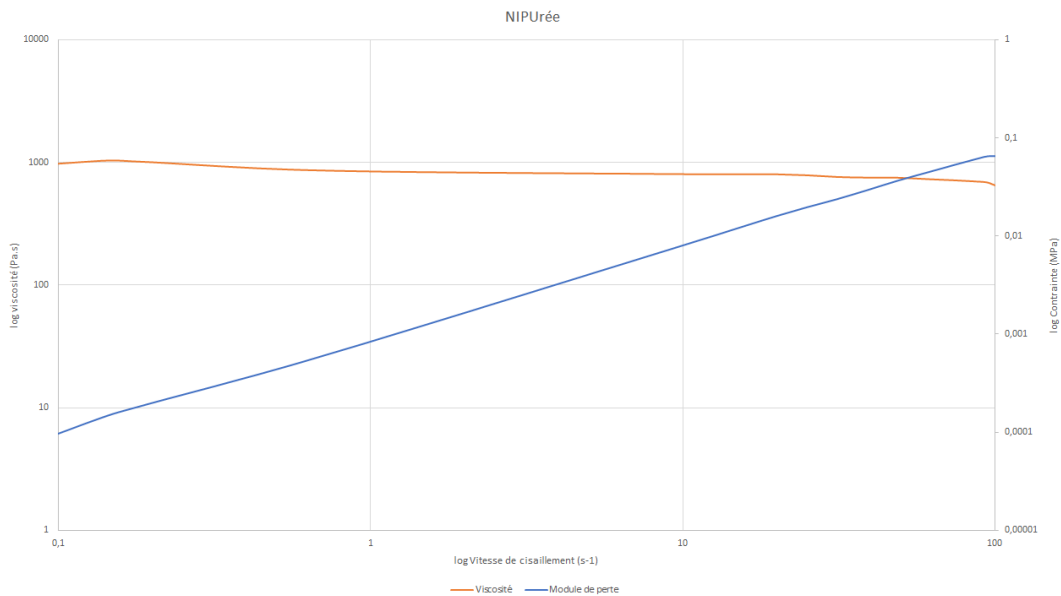


Figure AIII 8. Courbe de rhéologie en écoulement en fonction de la vitesse de cisaillement du NIPUrée (I). Détermination du domaine de linéarité

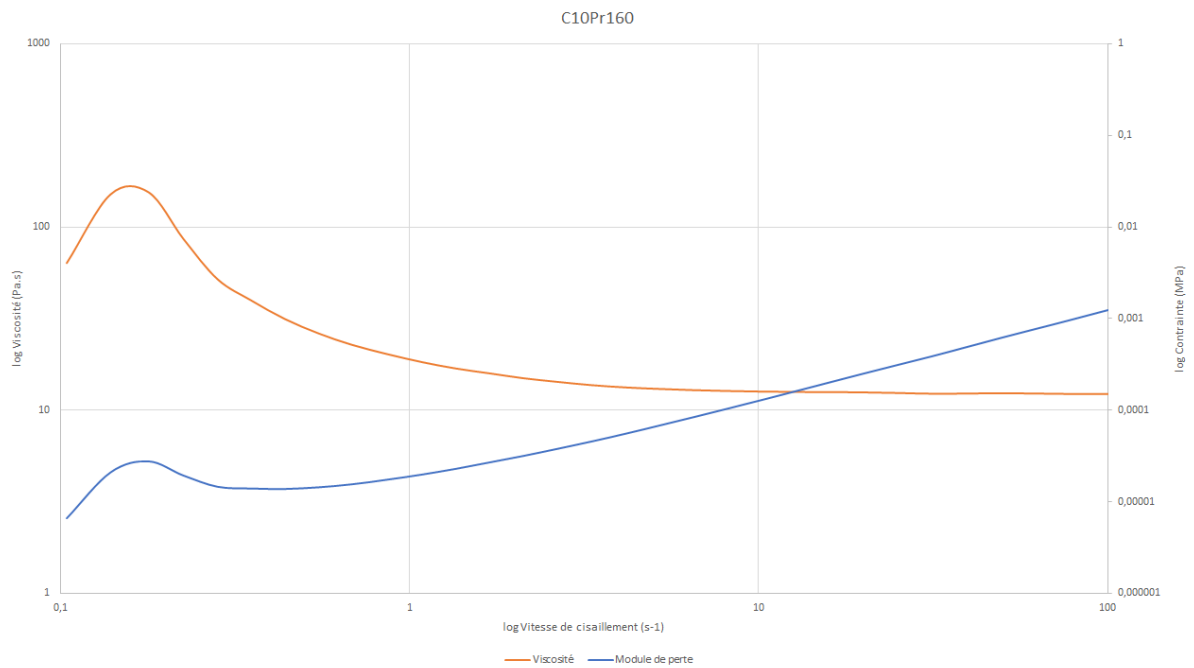


Figure AIII 9. Courbe de rhéologie en écoulement en fonction de la vitesse de cisaillement du C10Pr160 (K').

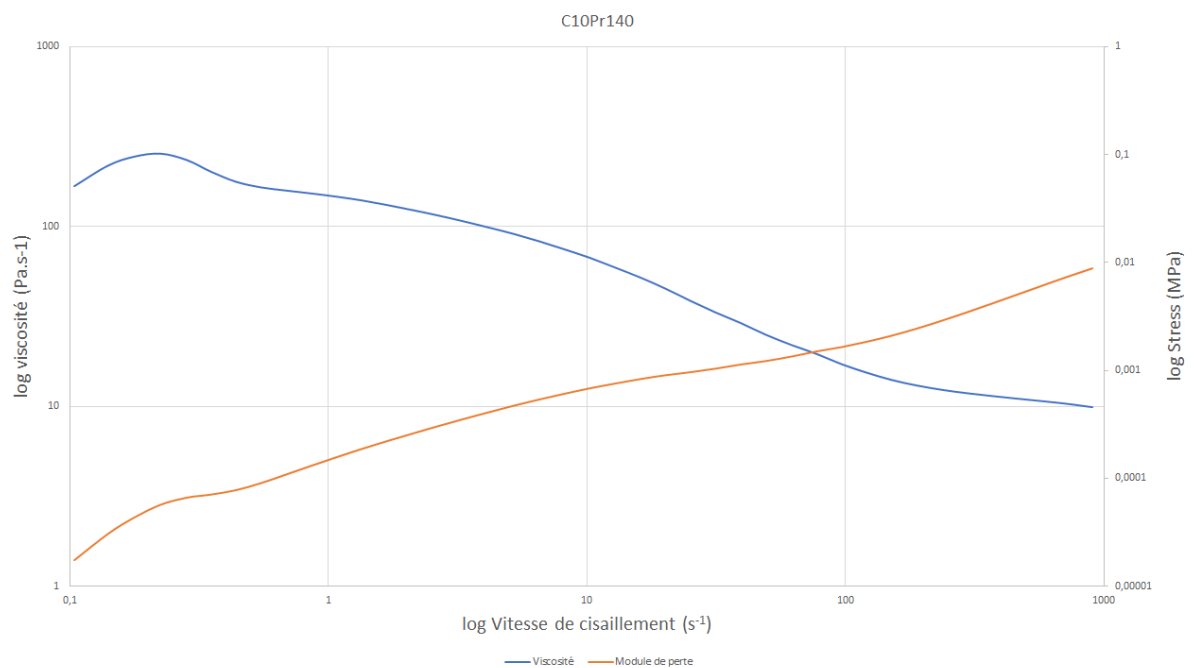


Figure AIII 10. Courbe de rhéologie en écoulement en fonction de la vitesse de cisaillement du C10Pr140(J').

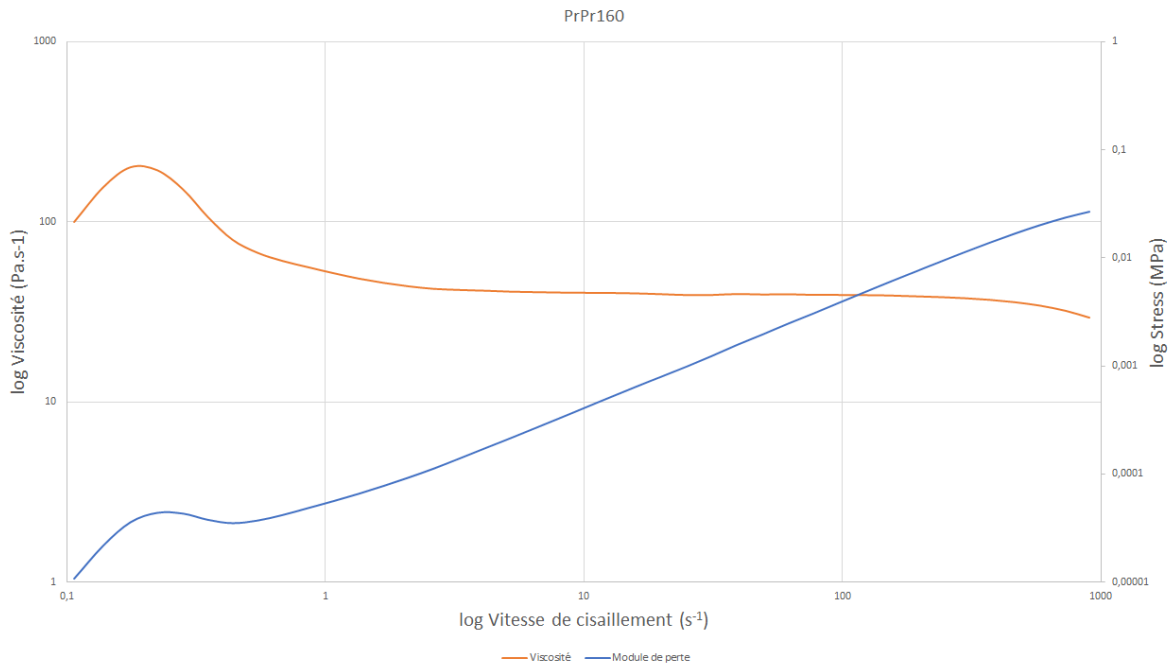


Figure AIII 11. Courbe de rhéologie en écoulement en fonction de la vitesse de cisaillement du PrPr160 (K).

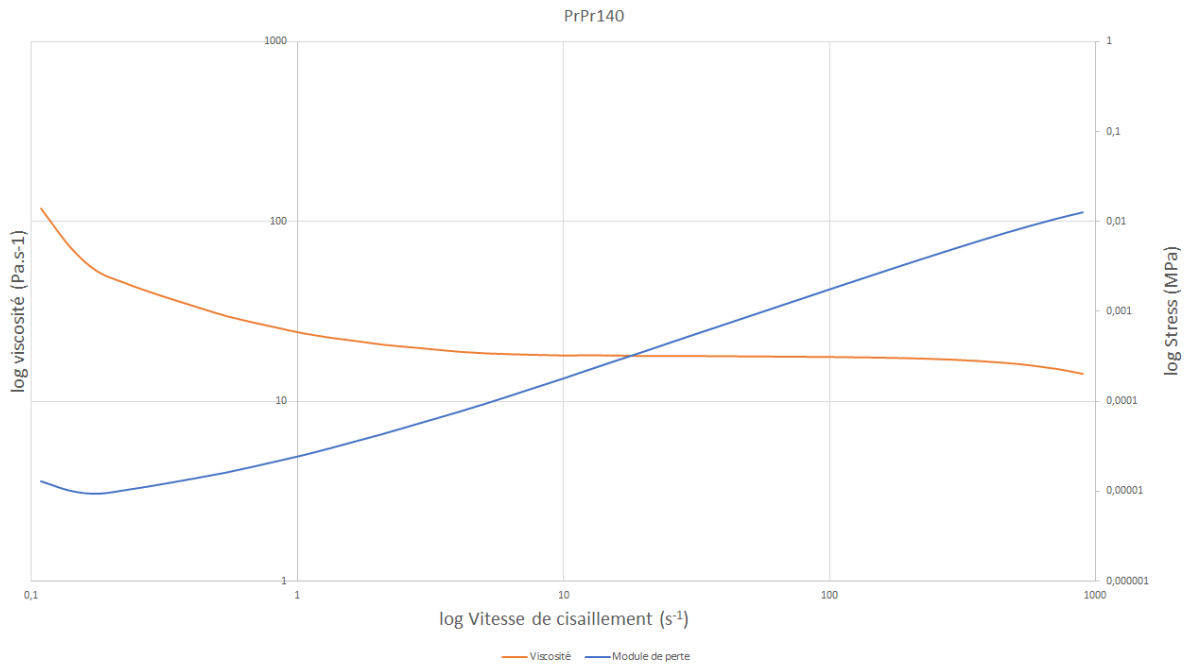


Figure AIII 12. Courbe de rhéologie en écoulement en fonction de la vitesse de cisaillement du PrPr140 (J).

AIII.2.b) Mesures de viscosité

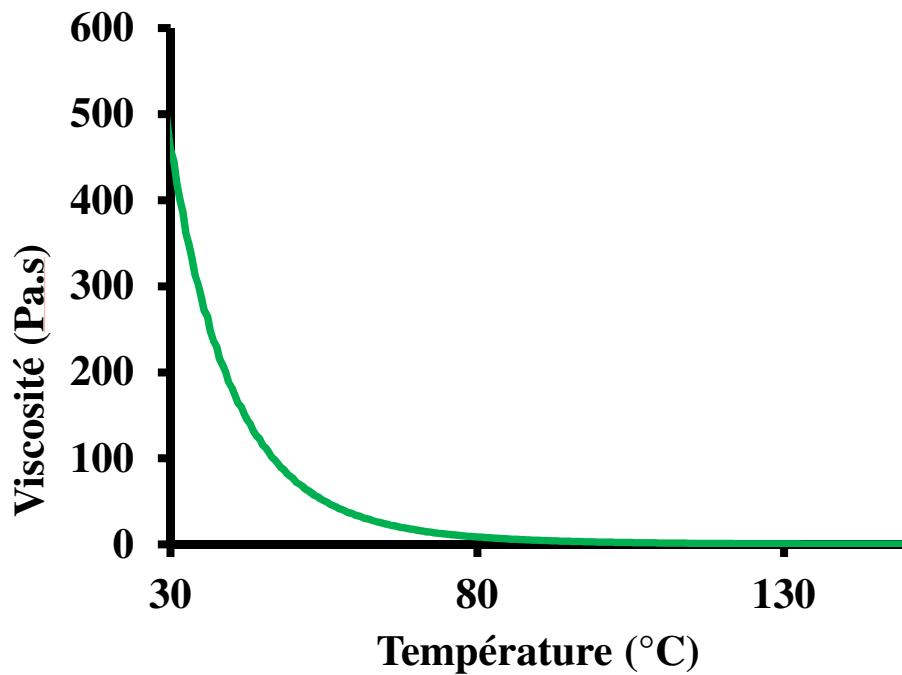


Figure AIII 13. Mesure de la viscosité de l'oligomère NIPUrée (I) en écoulement en fonction de la température.

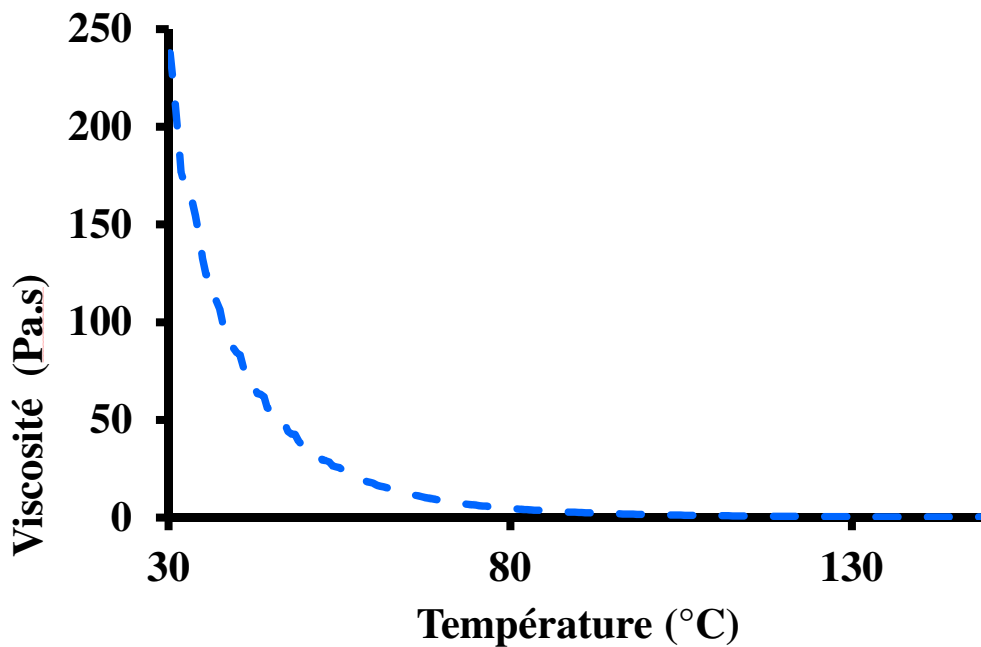


Figure AIII 14. Mesure de la viscosité de l'oligomère C10Pr160 (K') en écoulement en fonction de la température.

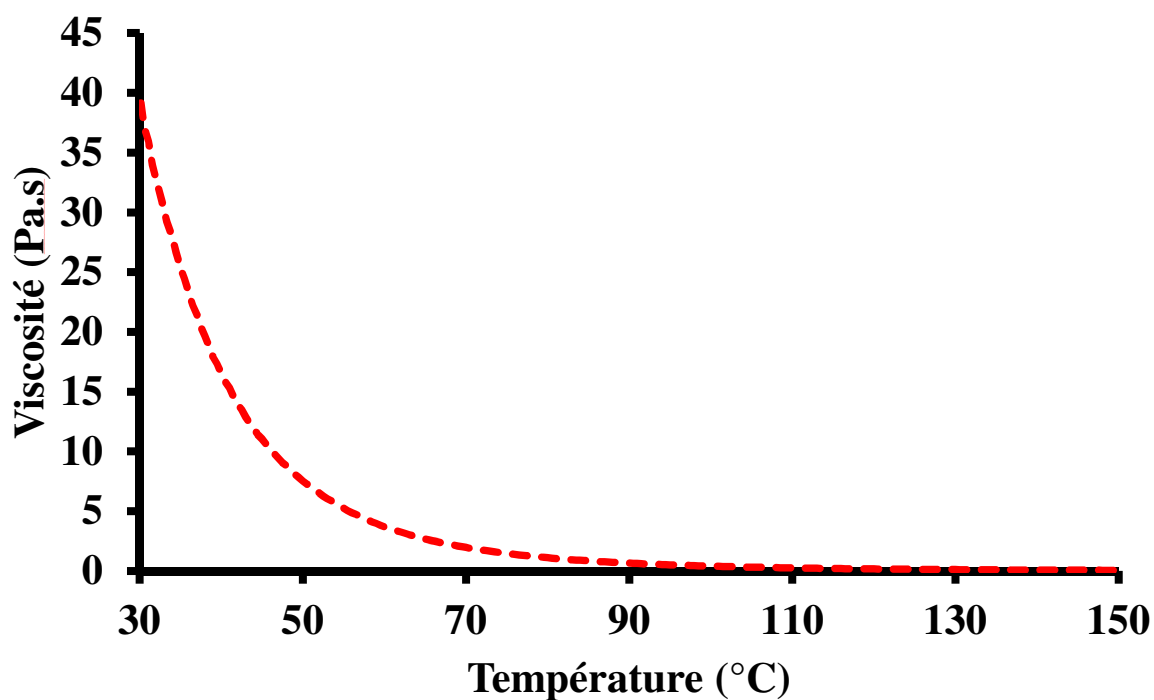


Figure AIII 15. Mesure de la viscosité de l'oligomère PrPr160 (K) en écoulement en fonction de la température.

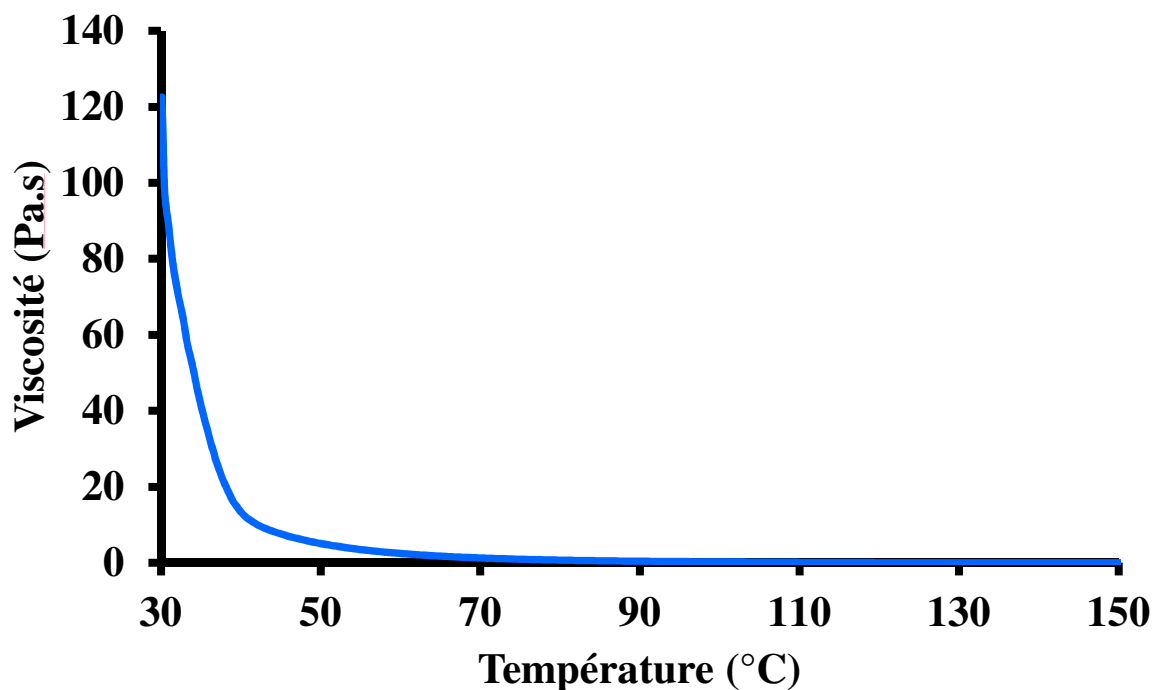


Figure AIII 16. Mesure de la viscosité de l'oligomère C10Pr140 (J') en écoulement en fonction de la température.

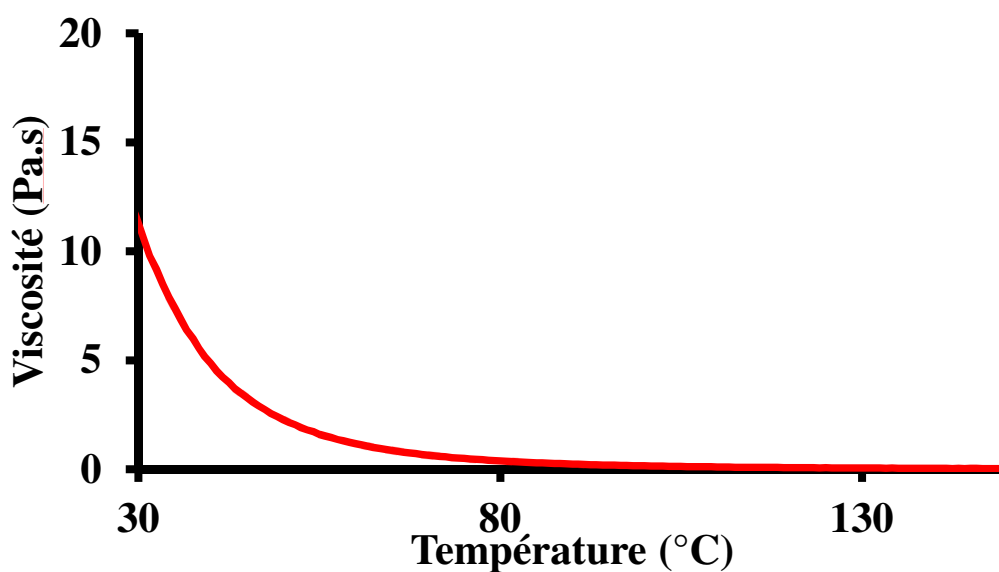


Figure AIII 17. Mesure de la viscosité de l'oligomère PrPr140 (J) en écoulement en fonction de la température.

AIII.3) Étude de la réticulation des oligomères NIPU-a par réaction époxy-amine en l'absence d'agent gonflant

AIII.3.a) Détermination du temps optimal de réticulation

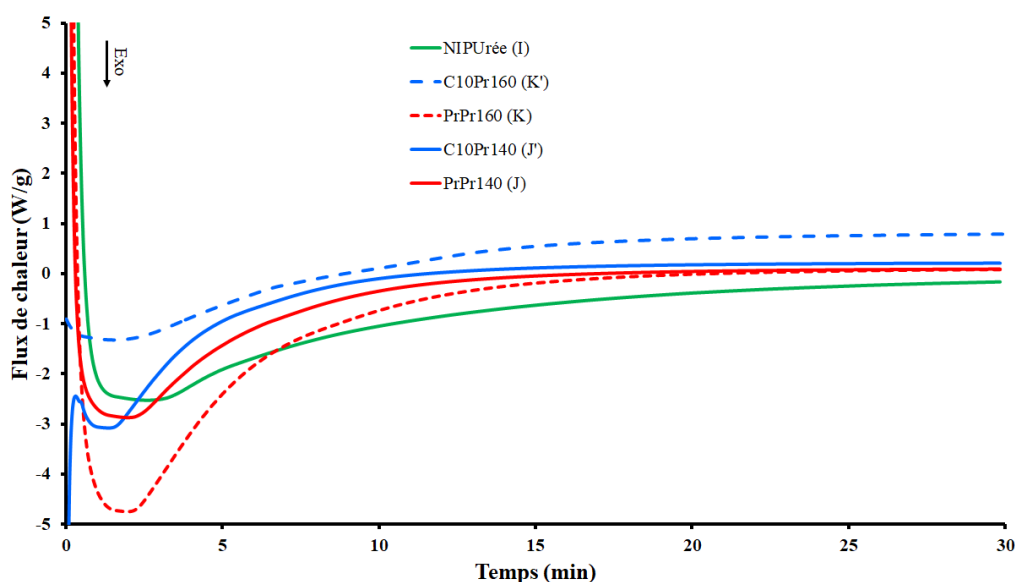


Figure AIII 18. Analyses par DSC en isotherme à 100°C de la réactivité des NIPU-a avec l'EX512.

AIII.3.b) Détermination de la quantité optimale d'agent gonflant

La masse molaire du PHMS et le nombre de fonctions Si-H ont été déterminés par RMN ^1H . Les protons des groupements terminaux ont été définis à 0,12 ppm et correspondent à 18 H. Les intégrations des protons Si-H ($I_{\text{Si-H}}$) révèlent 46 fonctions Si-H par molécule de PHMS ($n=46$). Ainsi, la masse molaire moyenne du PHMS (M_n) a été calculée par l'équation suivante :

Équation AIII 1 :

$$M_n(\text{PHMS}) = M(\text{groupements terminaux}) + n * M(\text{motif de répétition})$$

$$M_n(\text{PHMS}) = 162 + 46 * 60 = 2922\text{g/mol}$$

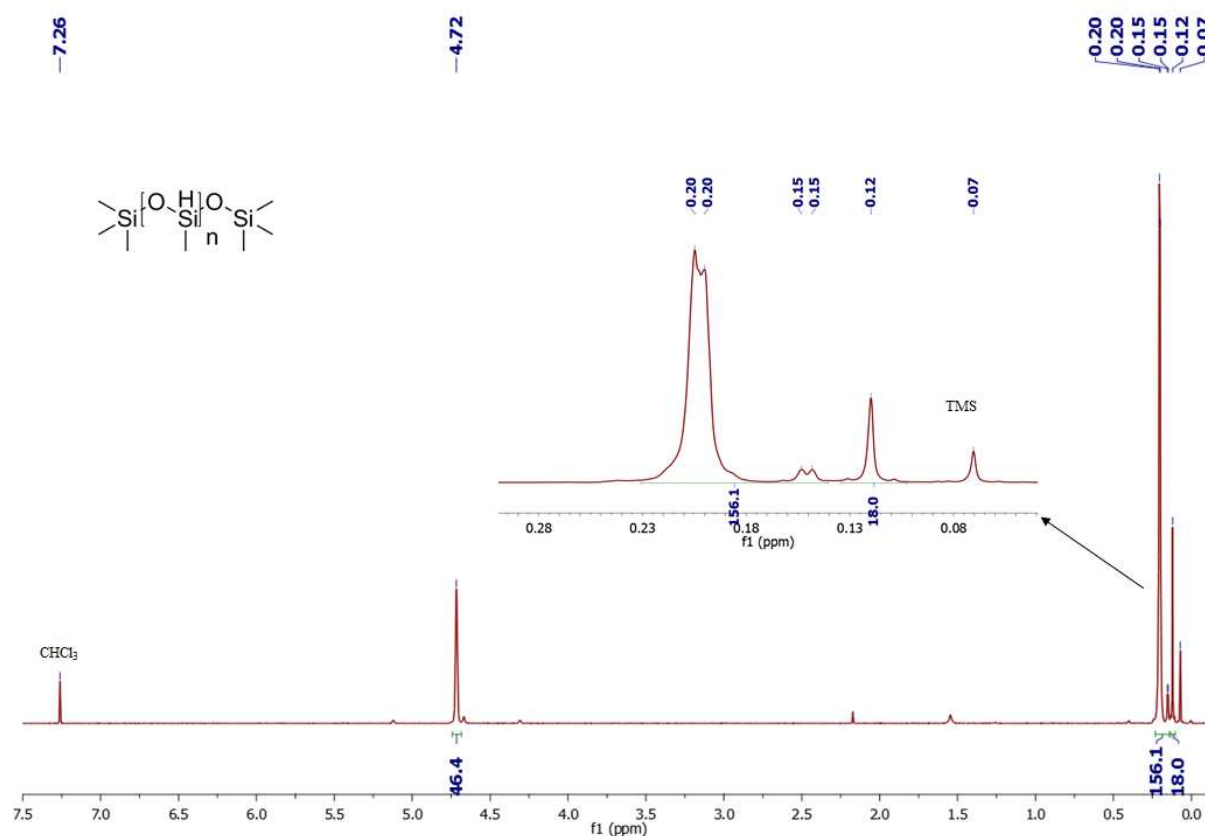


Figure AIII 19. Spectre RMN ^1H du Poly(méthylhydrosiloxane) dans du CDCl_3 . ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3), $\delta = 4,72$ (t, 46H; OSiH), 0,20-0,15 (s, 156H; OSiCH₃), 0,12 (m, 18H; SiCH₃).

De plus, une masse molaire moyenne de 2190 g/mol (en équivalent PMMA) a été déterminée par SEC.

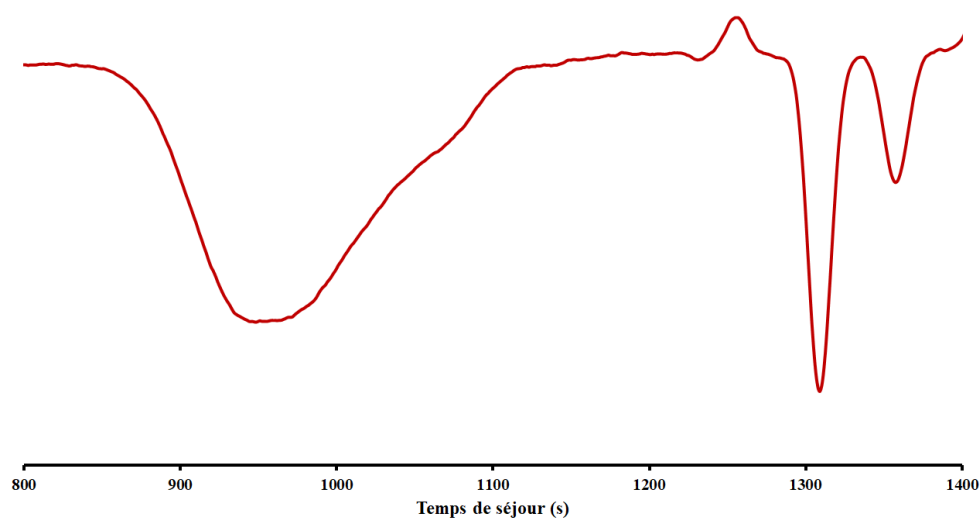


Figure AIII 20. Chromatogramme obtenu par SEC dans CH_2Cl_2 du Poly(méthylhydrosiloxane) (masses molaires en équivalent PMMA).

La masse molaire du PHMScoPDMS et le nombre de fonctions Si-H ont été déterminés par RMN ^1H . Les protons des groupements terminaux ont été définis à 0,08 ppm et correspondent à 18 H. Les intégrations des protons Si-H ($I_{\text{Si-H}}$) révèlent 12 fonctions Si-H / molécule de PHMScoPDMS ($n=12$). Ainsi, la masse molaire moyenne du PHMS (M_n) a été calculée par l'équation suivante :

Équation AIII 2 :

$$M_n(\text{PHMS}) = M(\text{groupements terminaux}) + n * M(\text{motif de répétition du PHMS}) + m * M(\text{motif de répétition du PDMS})$$

n a été défini par l'intégration du signal correspondant aux Si-H ($I_{4,68}$) et m par l'équation suivante :

Équation AIII 3 :

$$m = \frac{(I_{0,19} + I_{0,12-0,15}) - 3 \times I_{4,68}}{6}$$

donc

$$M_n(\text{PHMS}) = 162 + 12 * 60 + 27,5 * 74 = 2917\text{g/mol}$$

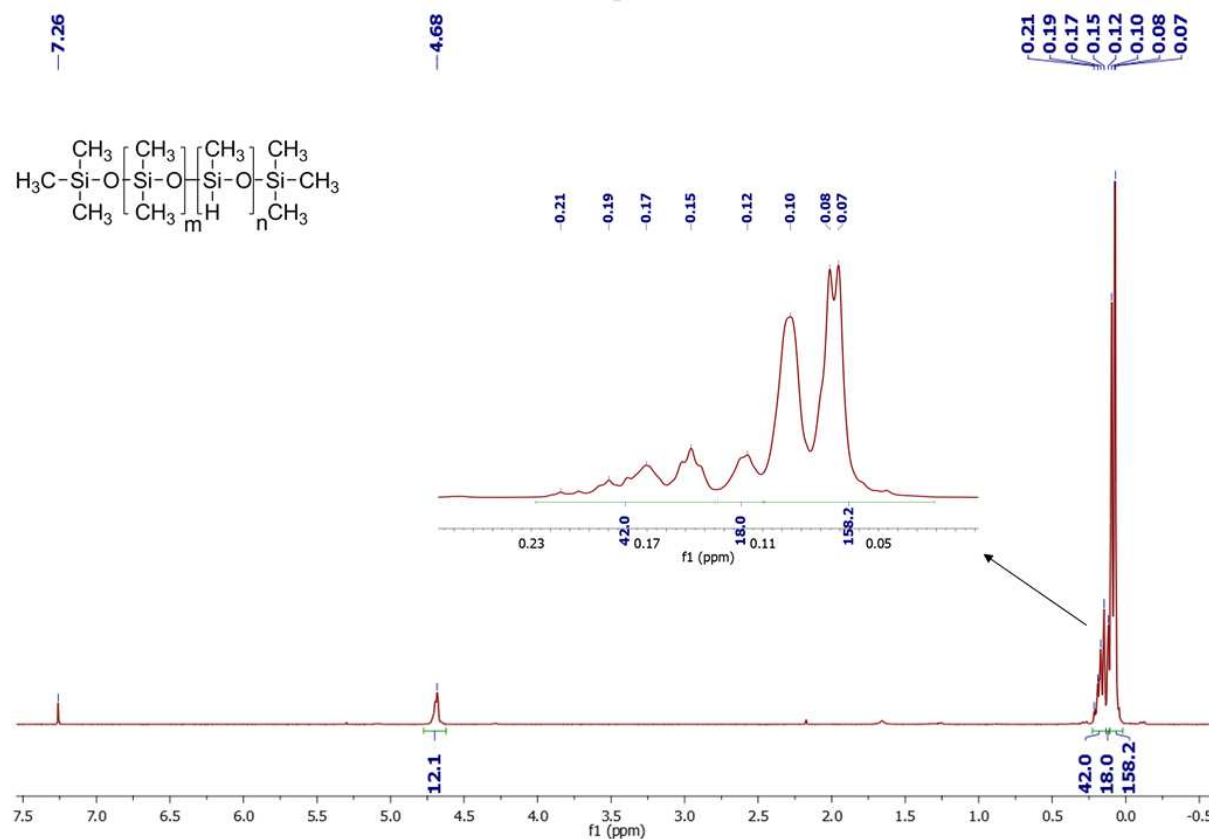


Figure AIII 21. Spectre RMN ^1H dans CDCl_3 du Poly(méthylhydrosiloxane)-co-poly(diméthylsiloxane). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3), $\delta = 4,68$ (t, 12H; OSiCH_3), 0,21-0,15 (m, 42H; CH_3SiCH_3), 0,12 (m, 18H; SiCH_3), 0,10-0,07 (m, 158H; OSiCH_3).

De plus, une masse molaire de 2860 g/mol (en équivalent PMMA) a été déterminée par SEC.

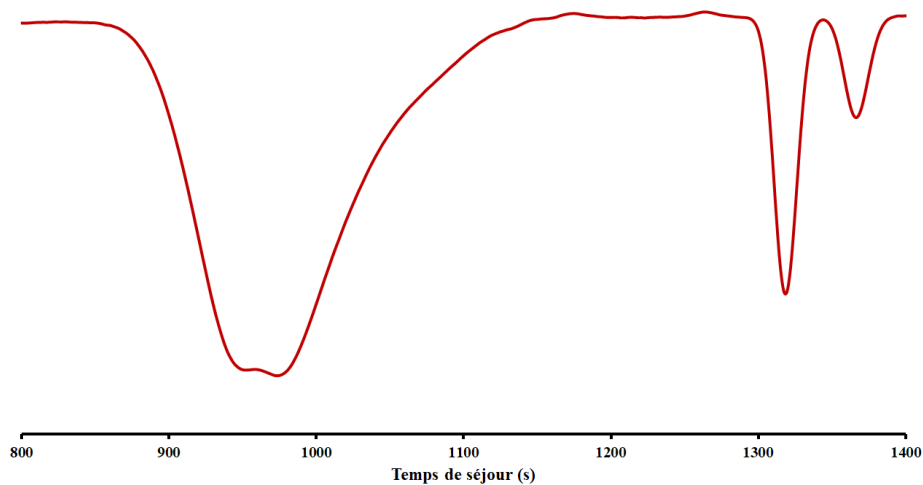


Figure AIII 22. Chromatogramme obtenu par SEC dans CH_2Cl_2 du Poly(méthylhydrosiloxane)-co-poly(diméthylsiloxane) (masses molaires en équivalent PMMA).

AIII.3.c) Étude de la cinétique de libération de gaz

AIII.3.c.i) Suivi cinétique de la réactivité des agents gonflants chimiques par la méthode de déplacement d'eau

Les formulations ont été pesées au préalable dans un flacon. De par leur haute viscosité, les formulations ont été mélangées mécaniquement à la spatule jusqu'à l'obtention d'un milieu homogène (environ 5 secondes d'agitation). Les flacons ont ensuite été scellés puis, reliés à une burette graduée remplie d'eau (Figure AIII 23).

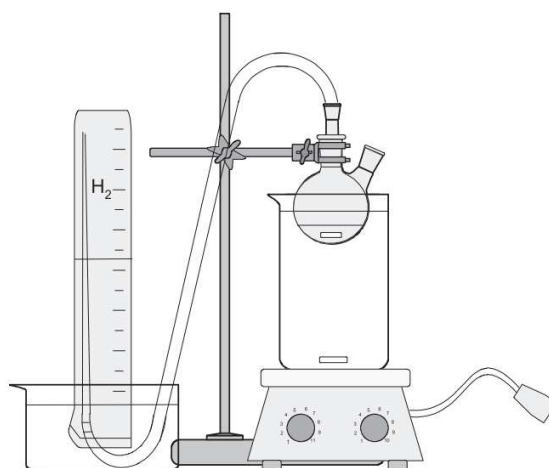


Figure AIII 23. Schéma de l'expérience de mesure par déplacement d'eau du volume de gaz dégagé par les agents gonflants chimiques en fonction du temps.

AIII.3.c.ii) Suivi cinétique de la réactivité des agents gonflants chimiques par IRTF

Le NIPU-a, l'EX512 et l'agent gonflant sont alors pesés dans un pot en polypropylène puis mélangés 2 min à 2400 rpm dans un Speedmixer DAC 150.FVZ.K. Un milieu jaune clair, opaque et homogène est alors obtenu. L'échantillon est prélevé puis déposé à la spatule sur le cristal du spectromètre IRTF Vertex 70. Finalement, l'analyse cinétique est lancée avec une résolution de 16 cm^{-1} et une accumulation de 10 scans. Suite à la diminution de l'intensité de la bande de vibration Si-H à 2164 cm^{-1} (Figure AIII 24).

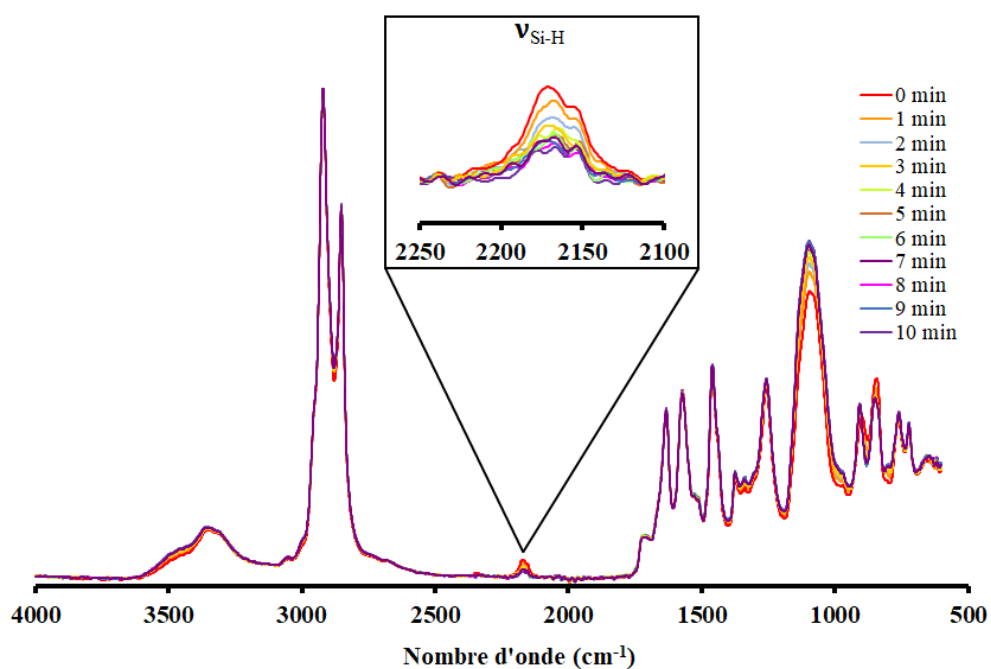


Figure AIII 24. Suivi par IRTF de la conversion de Si-H du PHMS par réaction avec des groupes amine à température ambiante (formulations à base de PrPr140 et EX512).

AIII.4) Caractérisation des mousses NIPU

AIII.4.a) Caractérisation sur l'ensemble des mousses obtenues

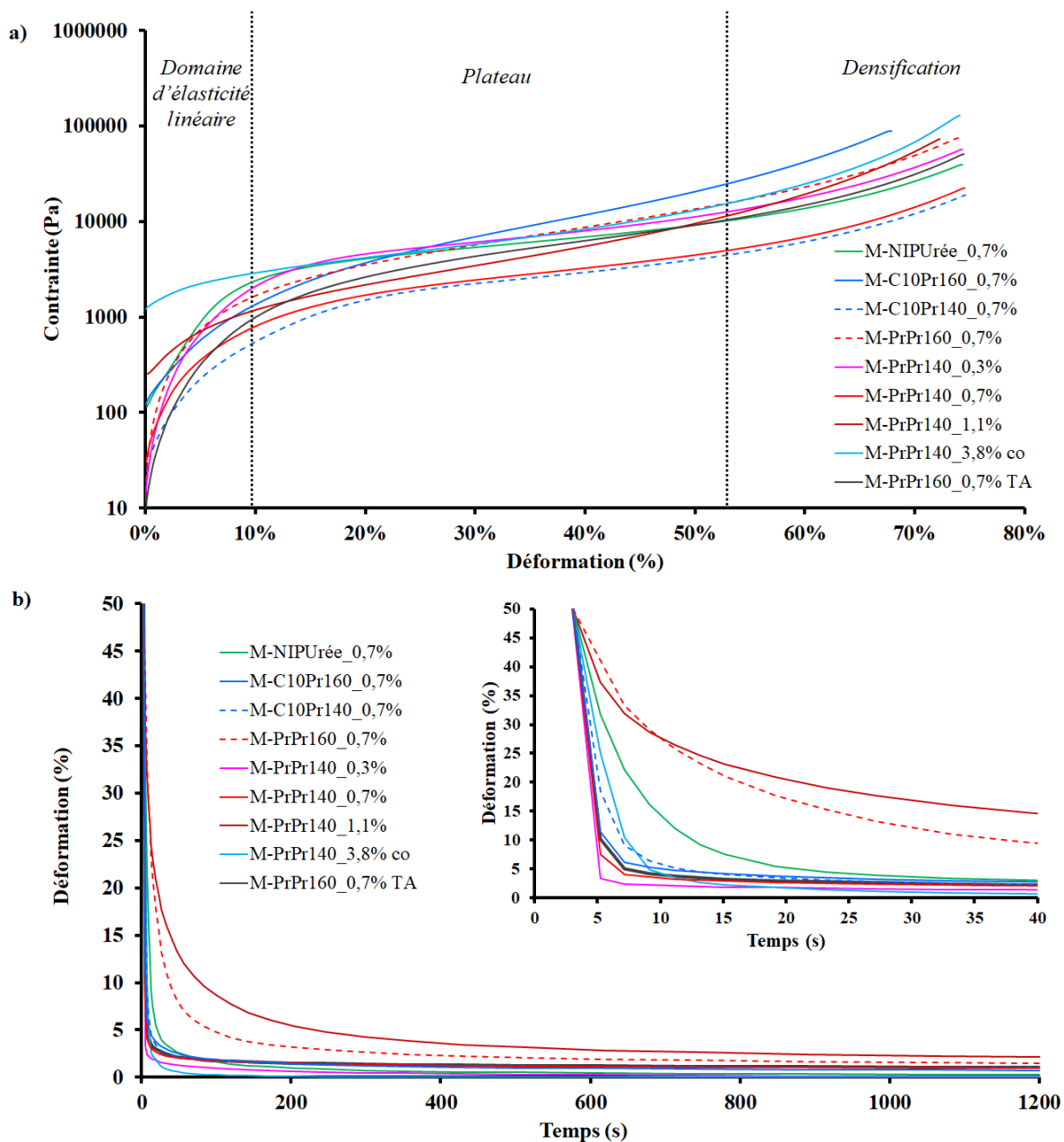


Figure AIII 25. Propriétés mécaniques des mousses NIPU obtenues par DMA. a) Courbes de contrainte en fonction de la déformation, b) Mode de relaxation : 10 min à 50% de déformation à 35°C.

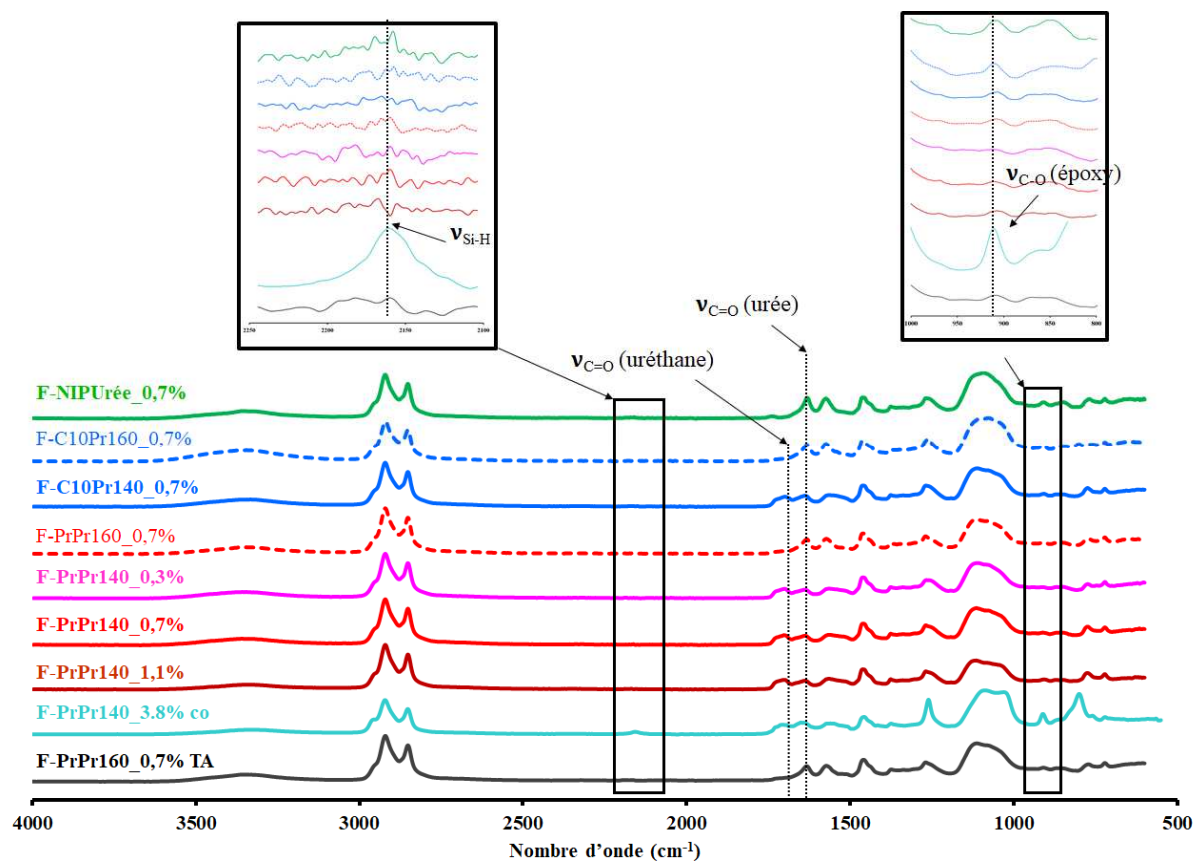


Figure AIII 26. Spectres obtenus par IRTF des mousses NIPU produites.

AIII.4.b) Caractérisation des extractibles des mousses obtenues

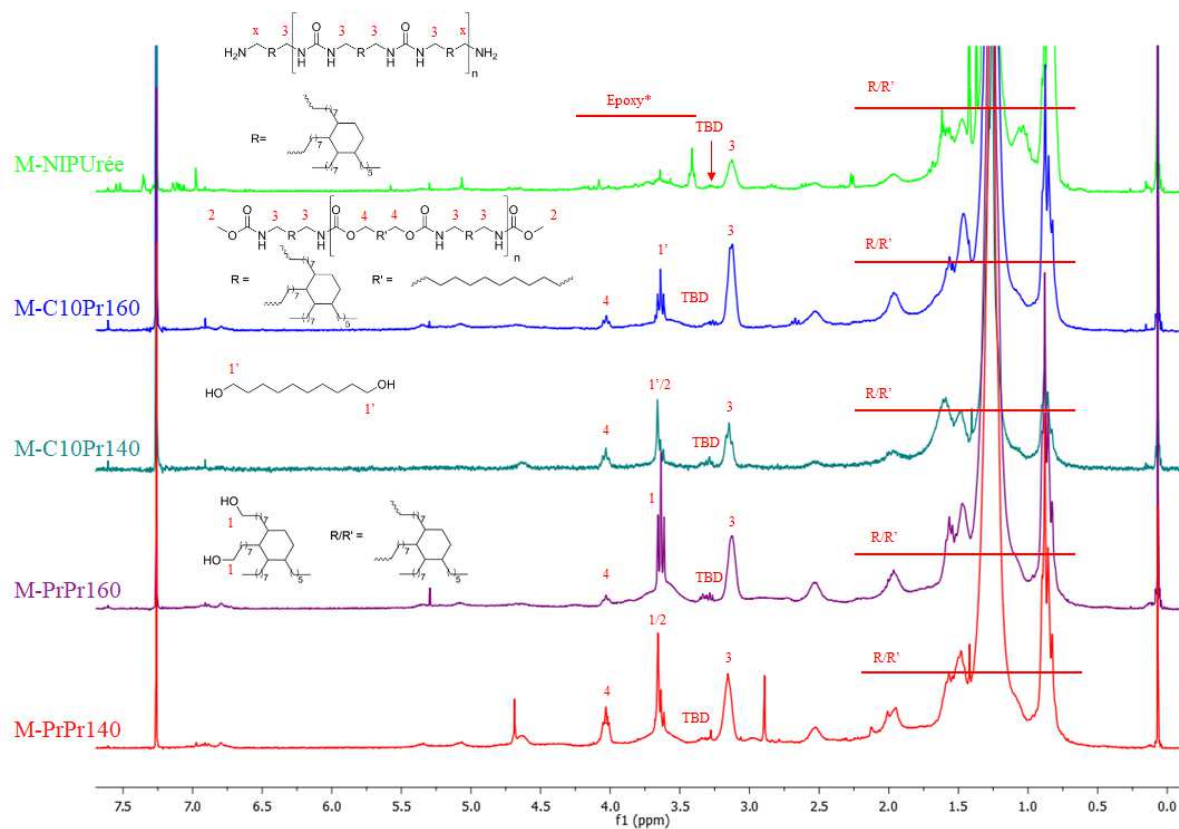
AIII.4.b.i) Par RMN 1H 

Figure AIII 27. Spectres obtenus par RMN 1H des extractibles des mousses M-NIPUrée, M-C10Pr160 ; M-C10Pr140 ; M-PrPr160 et M-PrPr140 expansées avec 0,7% de PHMS. *EX512 résiduel

AIII.4.b.ii) Par SEC

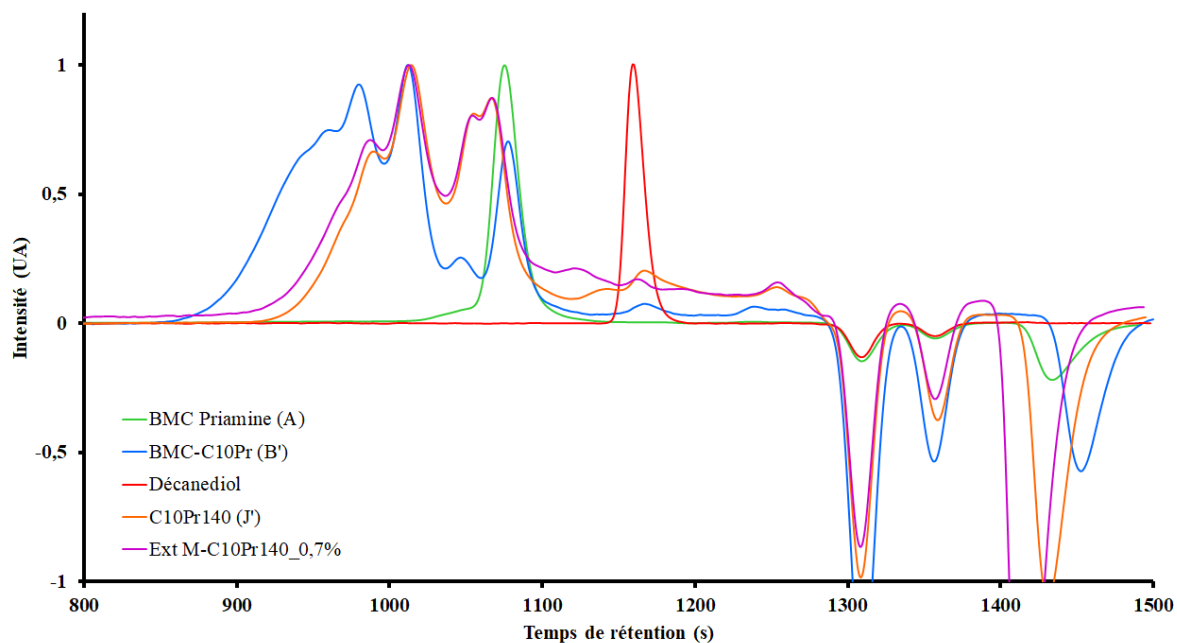


Figure AIII 33. Chromatogramme obtenu par SEC dans CH_2Cl_2 des extractibles de la mousse M-C10Pr140_0,7% (masses molaires en équivalent PMMA).

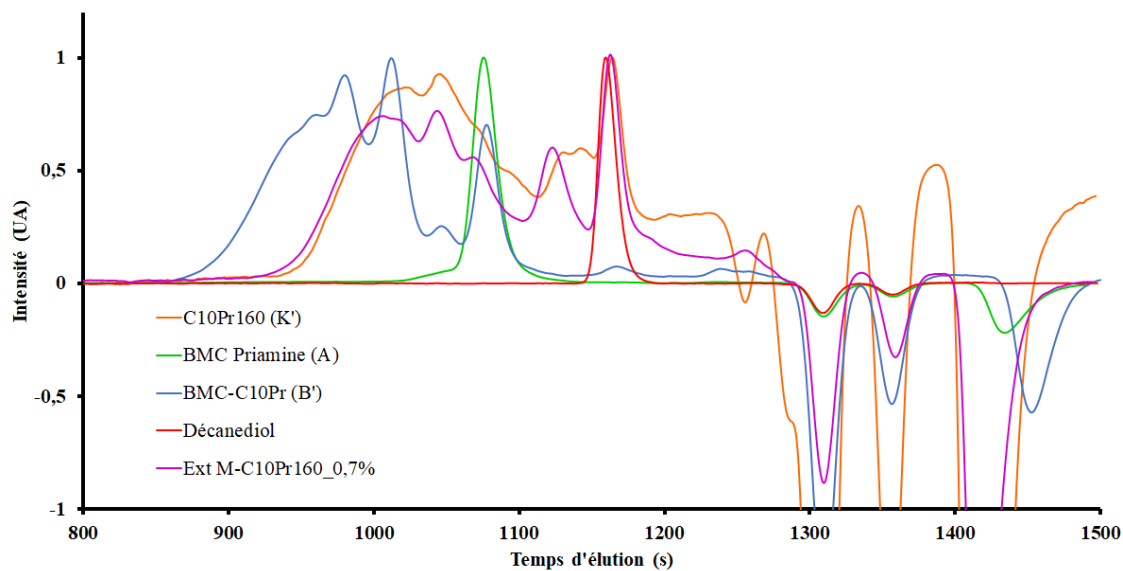


Figure AIII 34. Chromatogramme obtenu par SEC dans CH_2Cl_2 des extractibles de la mousse M-C10Pr160_0,7% (masses molaires en équivalent PMMA).

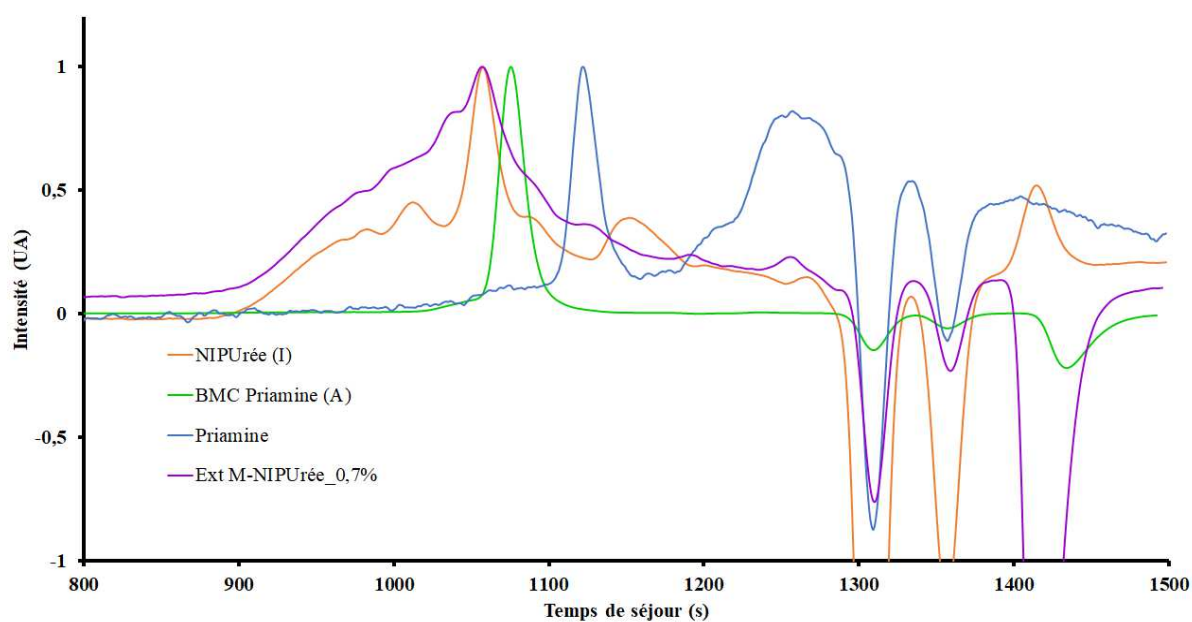


Figure AIII 35. Chromatogramme obtenu par SEC dans CH_2Cl_2 des extractibles de la mousse M-NIPUrée_0,7% (masses molaires en équivalent PMMA).

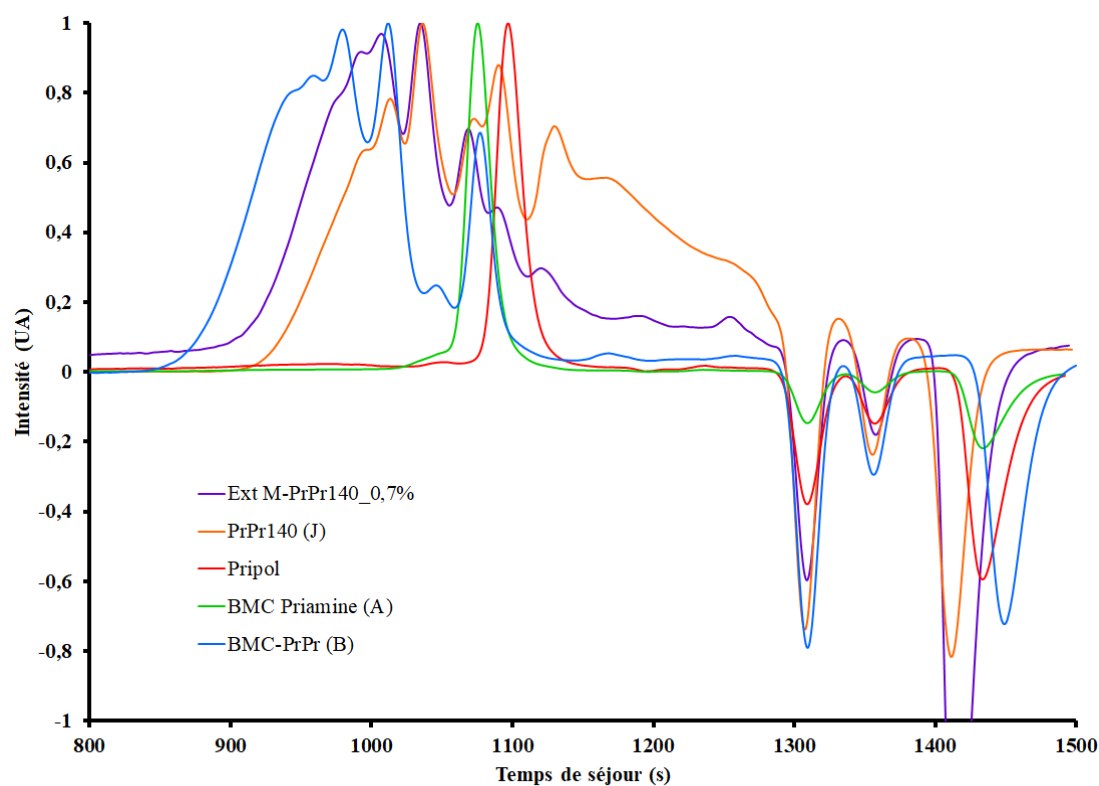


Figure AIII 36. Chromatogramme obtenu par SEC dans CH_2Cl_2 des extractibles de la mousse M-PrPr140_0,7% (masses molaires en équivalent PMMA).

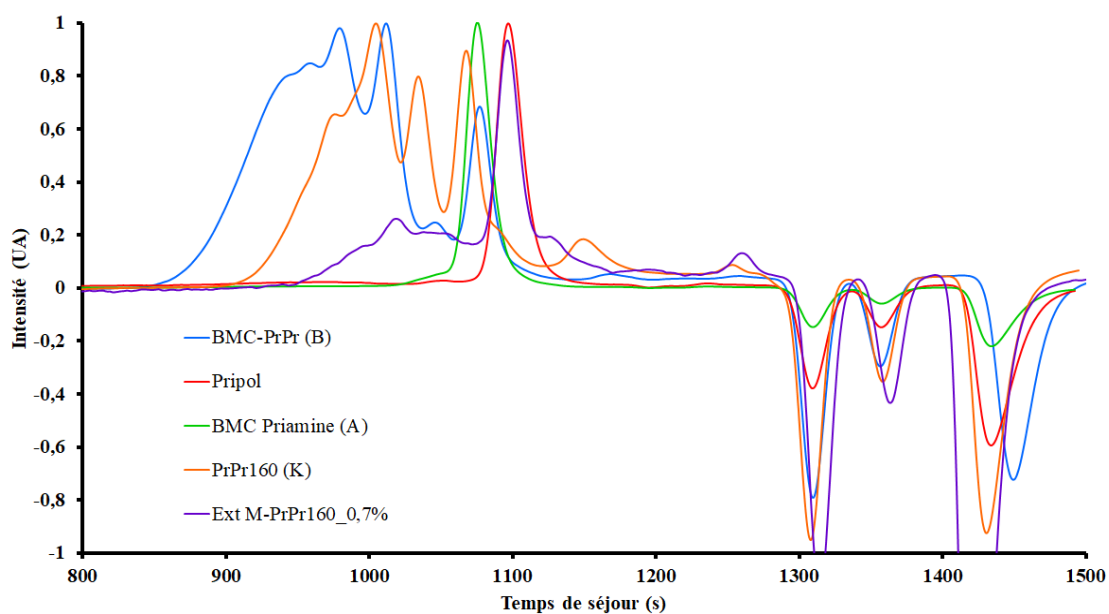


Figure AIII 37. Chromatogramme obtenu par SEC dans CH_2Cl_2 des extractibles de la mousse M-PrPr160_0,7% (masses molaires en équivalent PMMA).

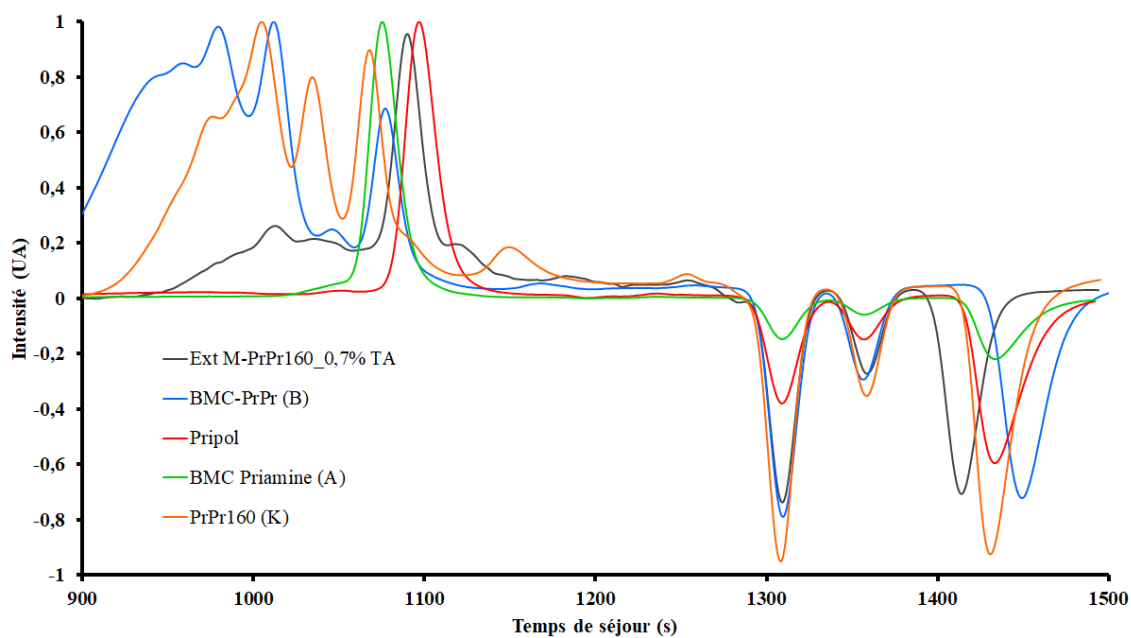


Figure AIII 38. Chromatogramme obtenu par SEC dans CH_2Cl_2 des extractibles de la mousse M-PrPr160_0,7% RT (masses molaires en équivalent PMMA).

AIII.4.c) Caractérisations mécaniques en fonctions des paramètres variés lors de la formulation des mousses NIPU

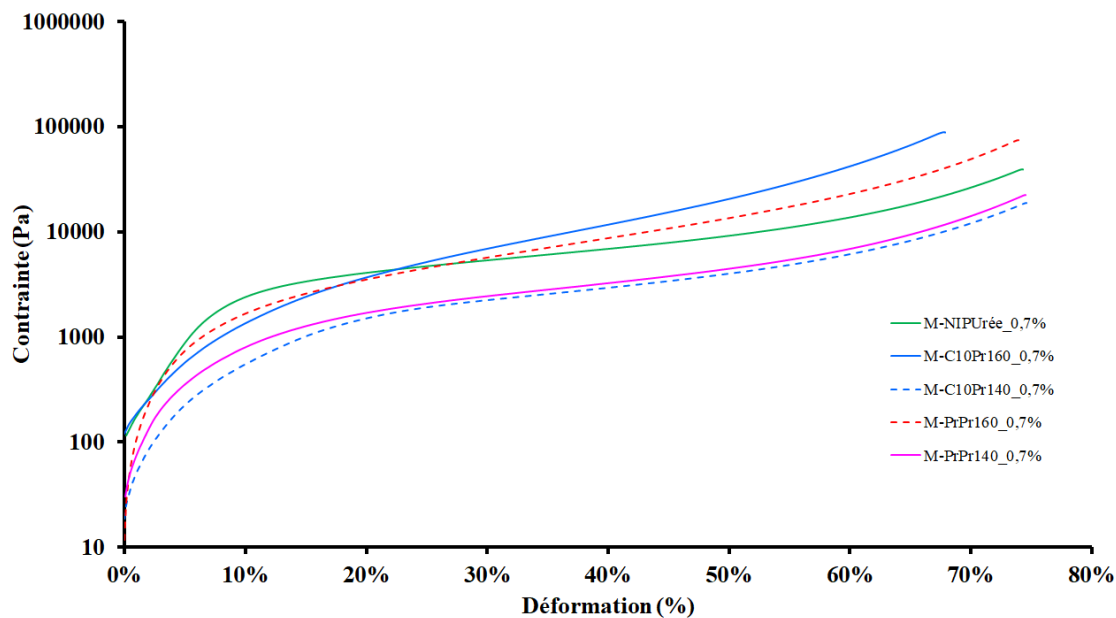


Figure AIII 28. Courbes de contrainte en fonction de la déformation des mousses NIPU en fonction du taux urée/uréthane, obtenues par DMA.

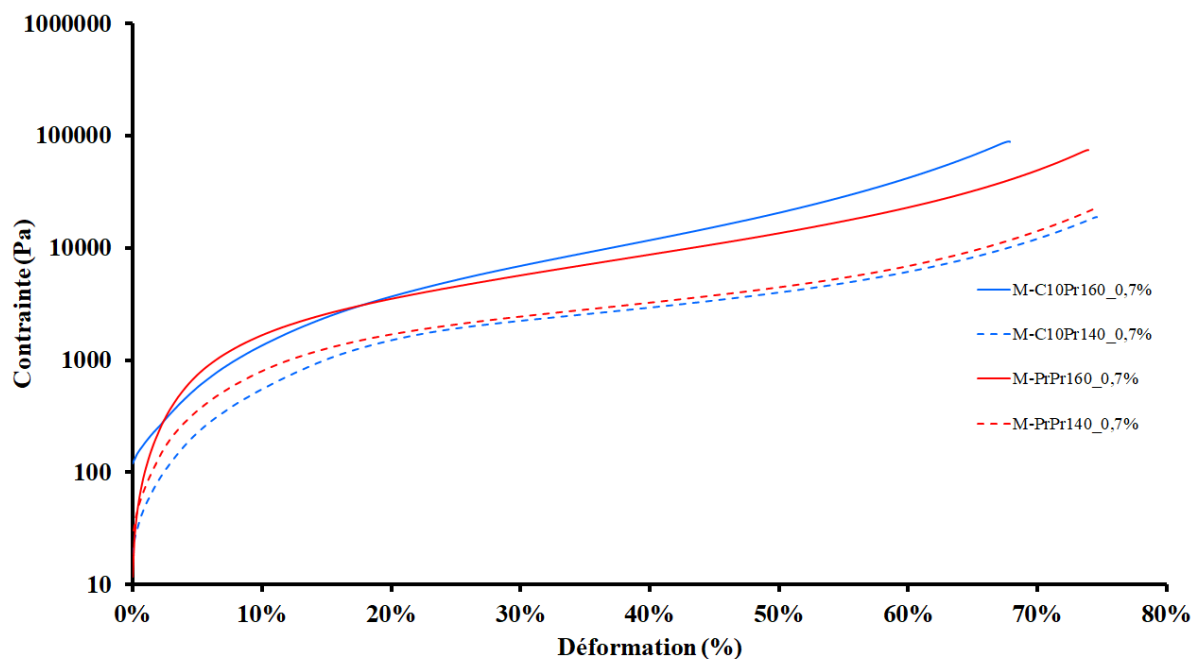


Figure AIII 29. Courbes de contrainte en fonction de la déformation des mousses NIPU en fonction du diol utilisé lors de la synthèse des oligomères, obtenues par DMA.

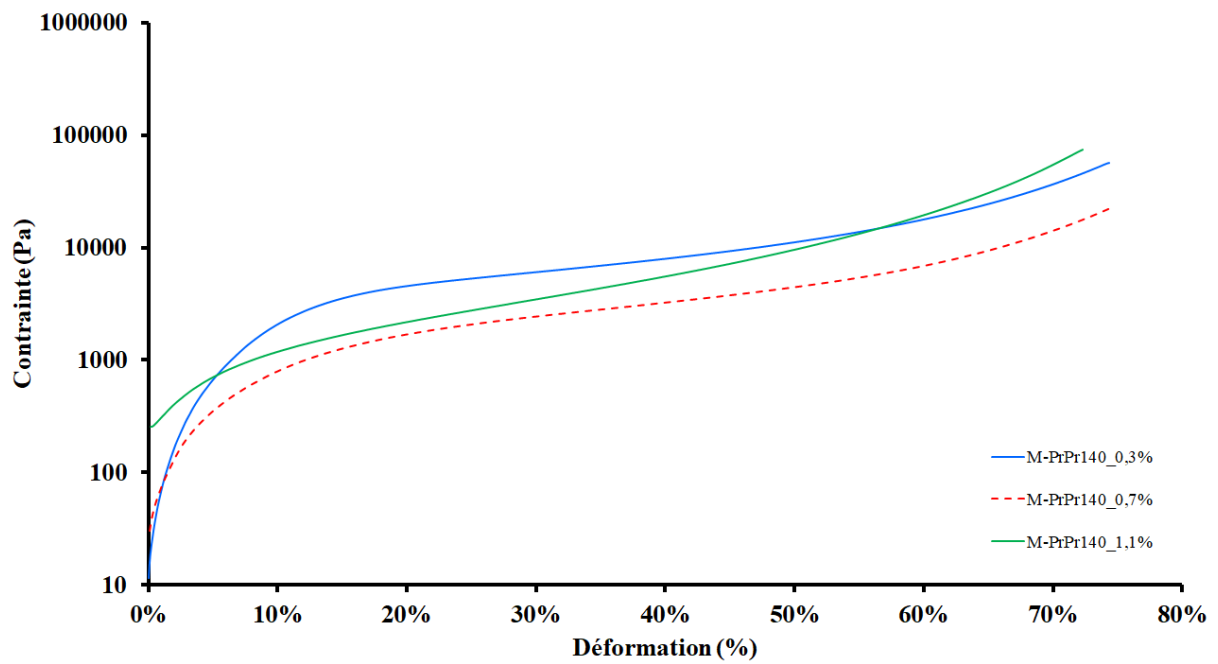


Figure AIII 30. Courbes de contrainte en fonction de la déformation des mousses NIPU en fonction de la concentration en PHMS, obtenues par DMA.

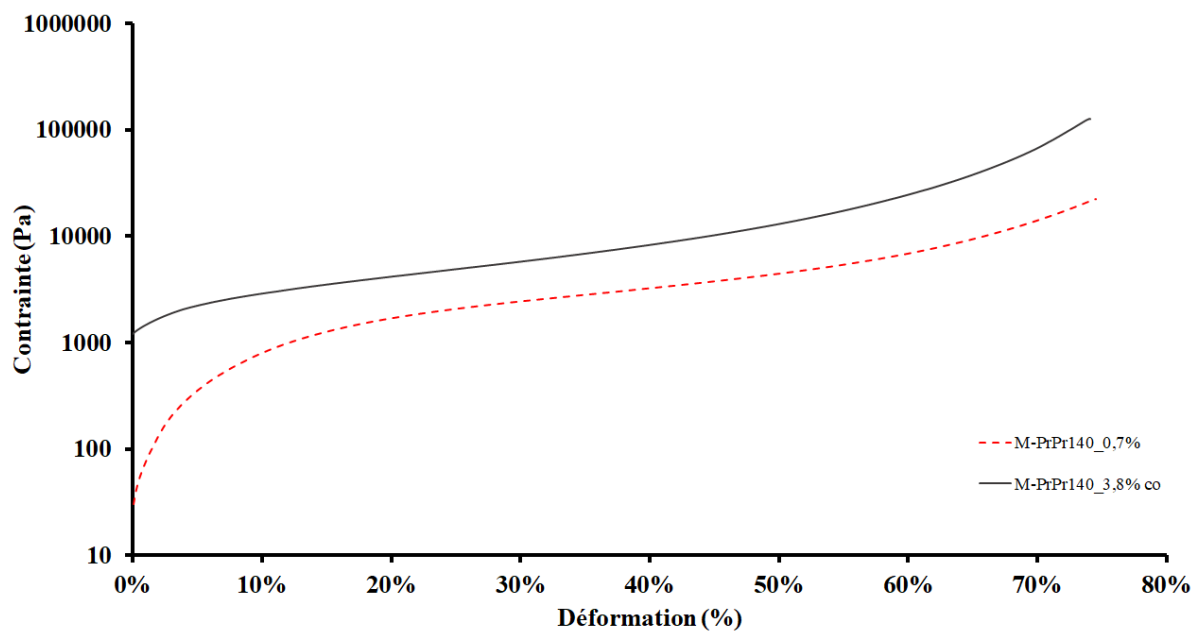


Figure AIII 31. Courbes de contrainte en fonction de la déformation des mousses NIPU en fonction du N_{Si-H} , obtenues par DMA.

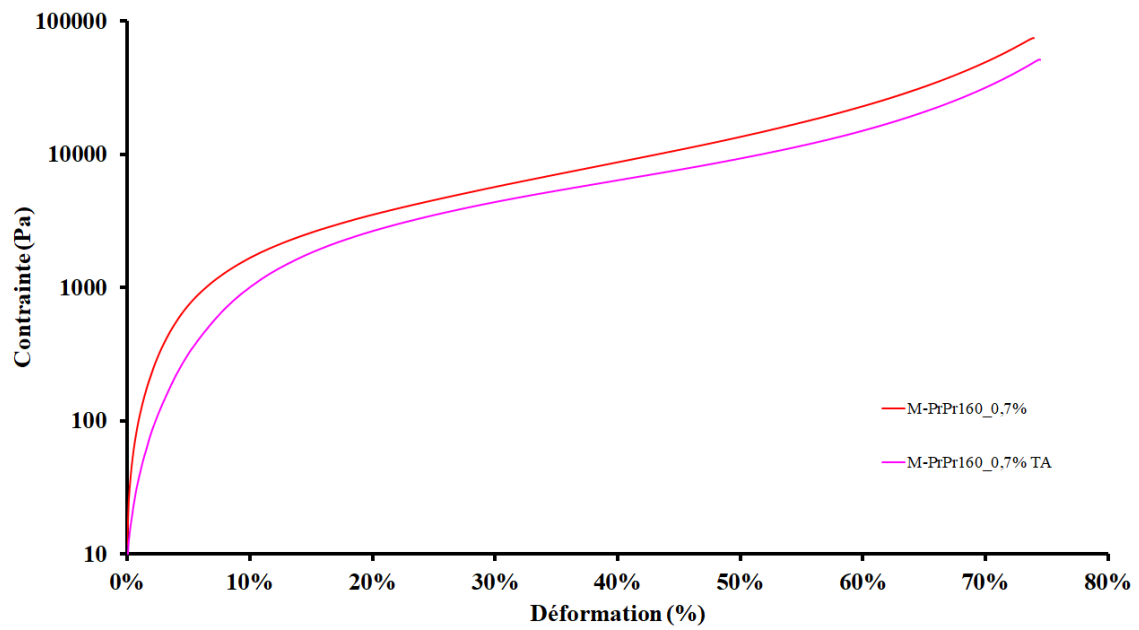


Figure AIII 32. Courbes de contrainte en fonction de la déformation des mousses NIPU en fonction des conditions opératoires de production des mousses, obtenues par DMA.

AIII.5) Caractérisations thermiques des mousses obtenues

AIII.5.a) Par DSC

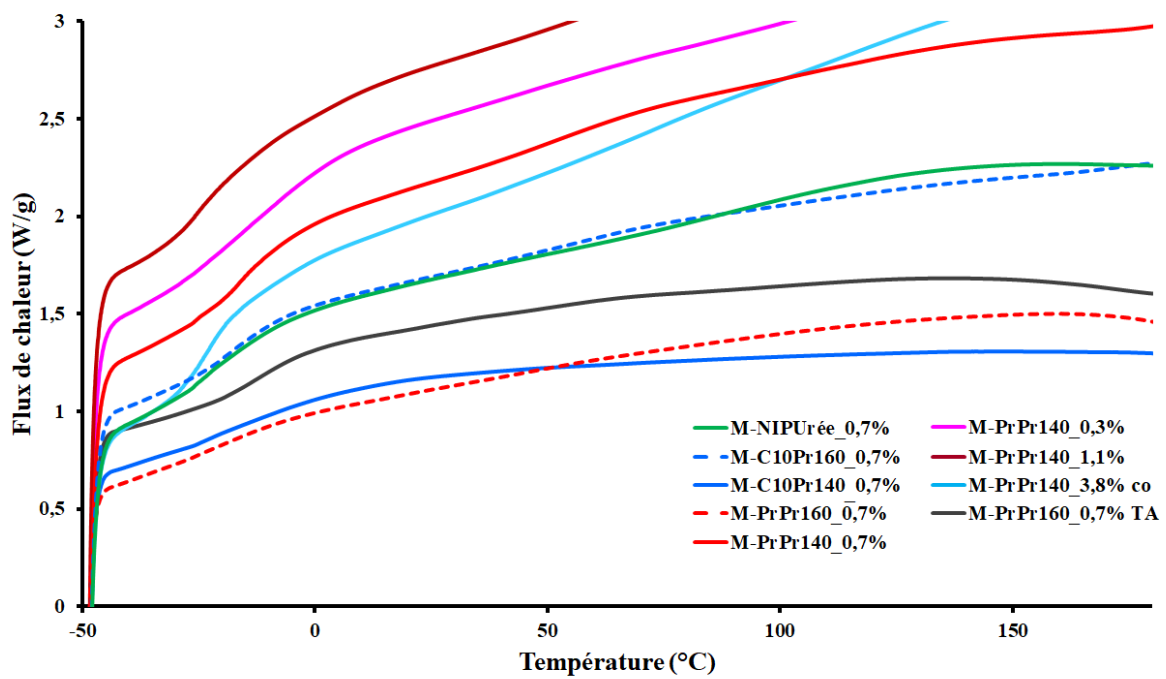


Figure AIII 39. Analyses par DSC avec une rampe de température de 10°C/min des mousses NIPU obtenues.

AIII.5.b) Par ATG

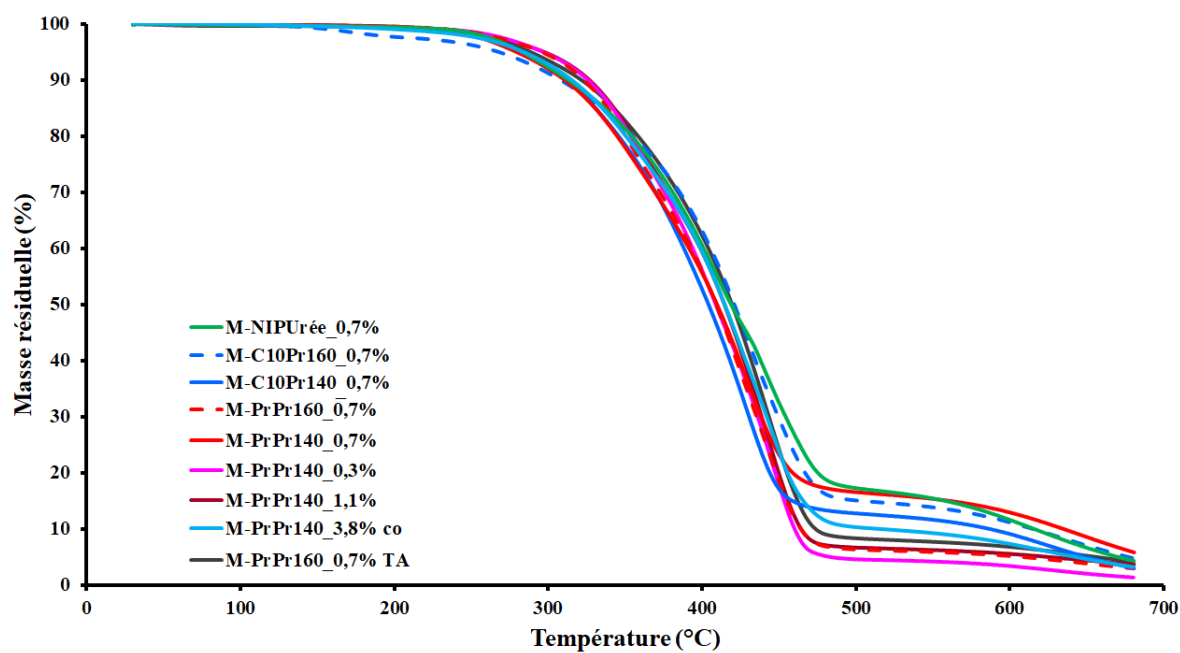


Figure AIII 40. Courbes de dégradation thermique par ATG des mousses NIPU obtenues, avec une rampe en température de 10°C/min.

Annexe IV. Caractérisations du chapitre IV

AIV.1) Préparation de mousses NIPU en présence d'eau

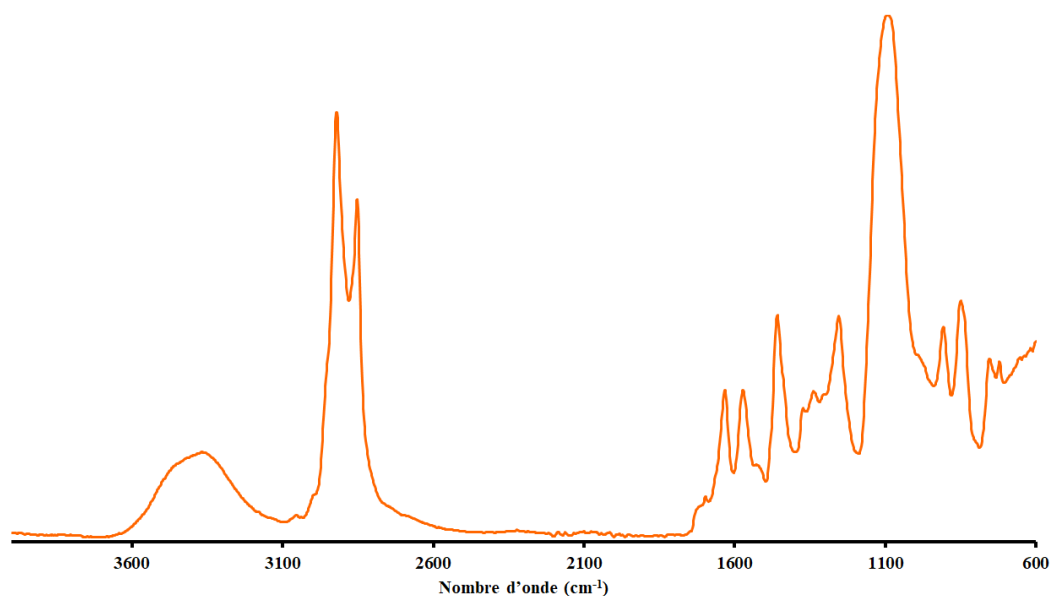


Figure AIV 1. Spectre obtenu par IRTF de la mousse F-PrPr160 avec 0,06g d'H₂O, après 30 min à 100°C.

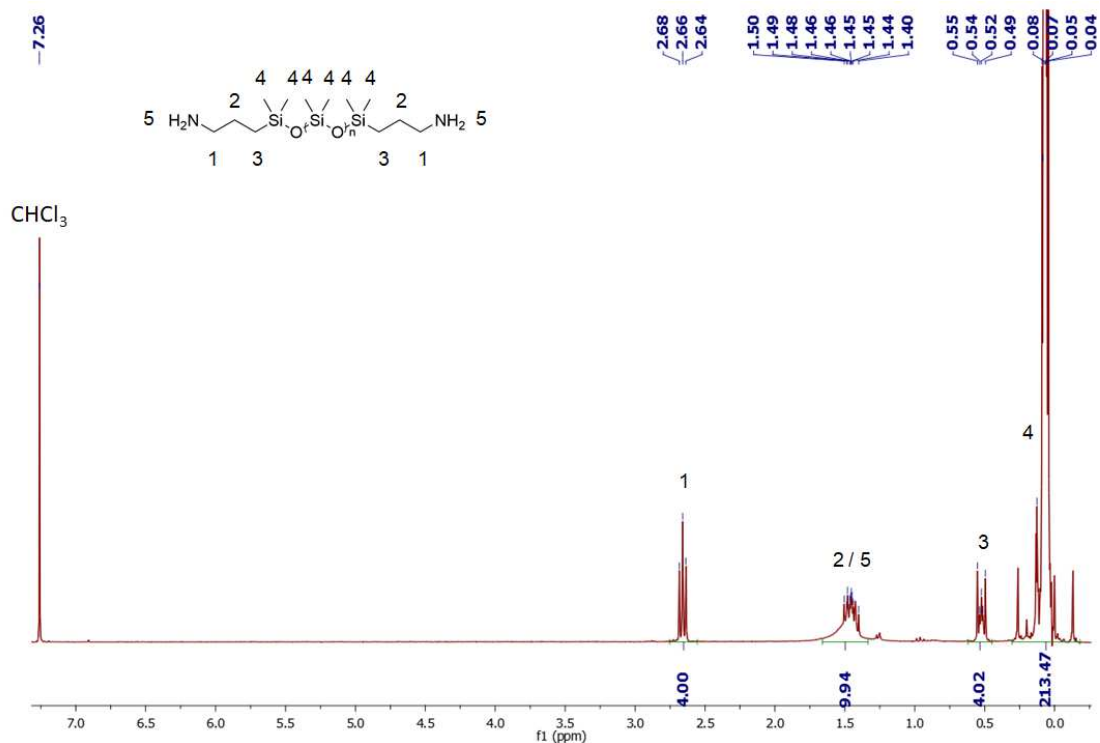


Figure AIV 2. Spectre obtenu par RMN ¹H dans CDCl₃ du PDMS-a. ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃), δ = 2,66 (t, 4H ; NH₂CH₂), 1,44 (m, 8H ; NH₂ et CH₂), 0,51 (m, 4H ; CH₂Si), 0,07 (m, 213H ; OSiCH₃).

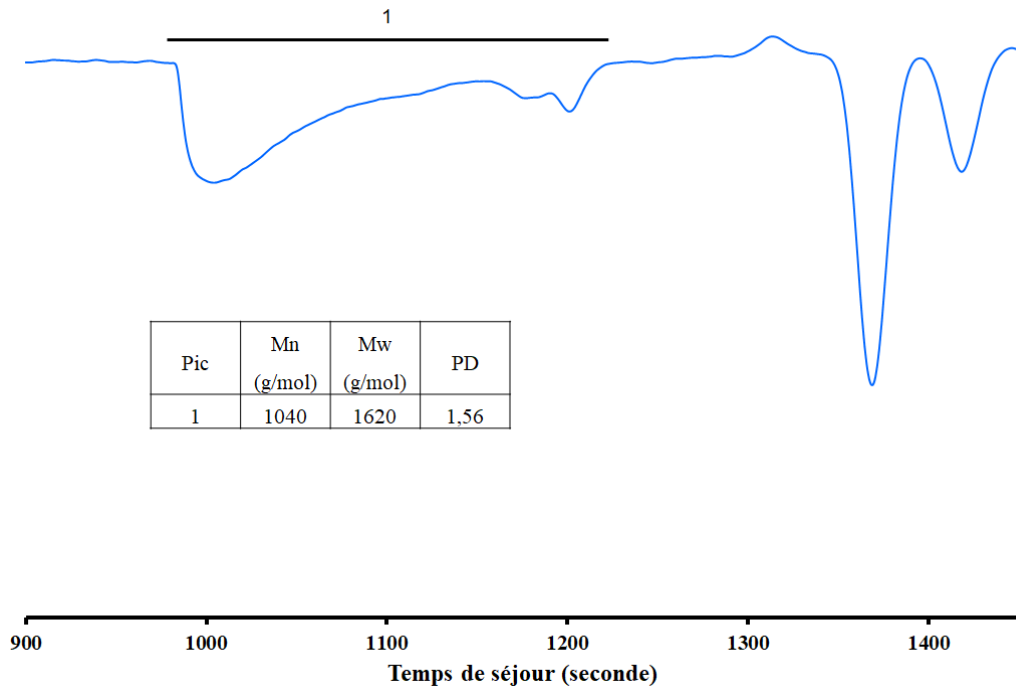


Figure AIV 3. Chromatogramme obtenu par SEC du PDMS-a dans du CH_2Cl_2 (masses en équivalent PMMA).

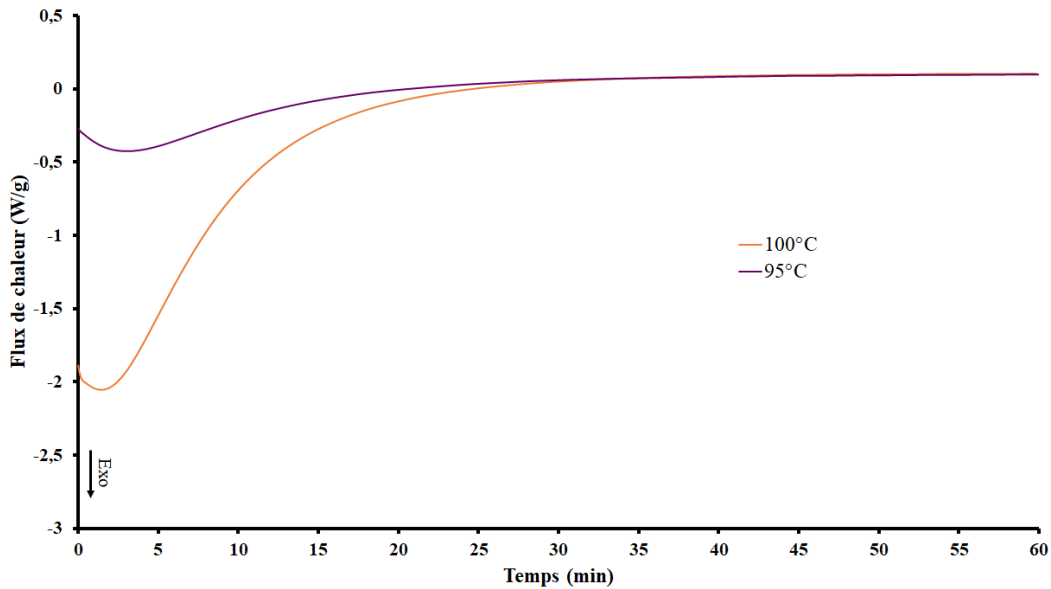


Figure AIV 4. Analyses obtenues par DSC en isotherme à 95°C et 100°C de la formulation PrPr160/EX512/PDMS-a_2%mol.

AIV.2) Caractérisations des mousses NIPU obtenues avec un agent gonflant physique

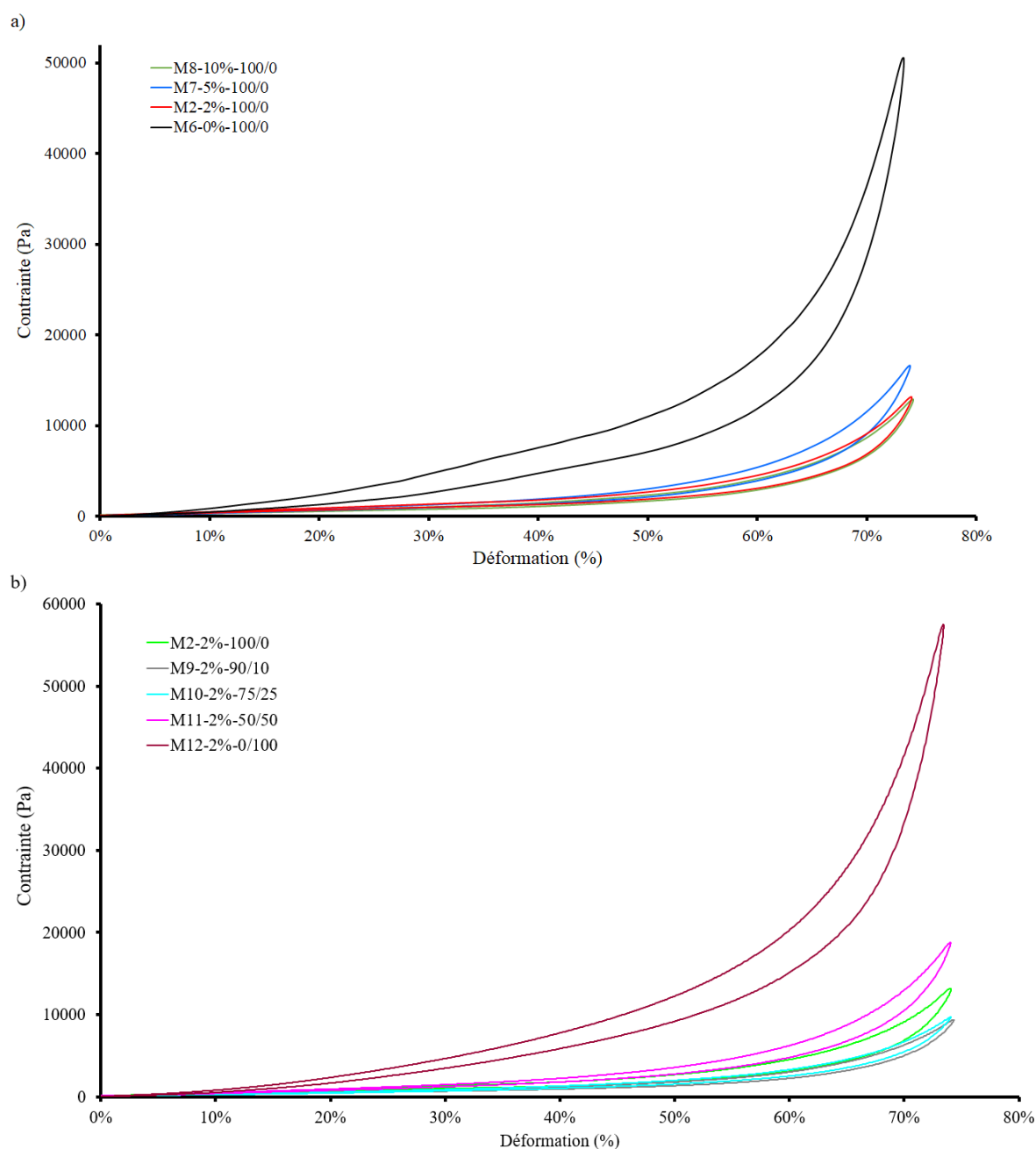


Figure AIV 5. Courbes aller-retour de contrainte en fonction de la déformation des mousses NIPU/EX512/PDMS-a/H₂O_EtOH a) en fonction de la concentration en PDMS-a ; b) en fonction du ratio Eau/Ethanol obtenues par DMA à une déformation de 3% par minutes.

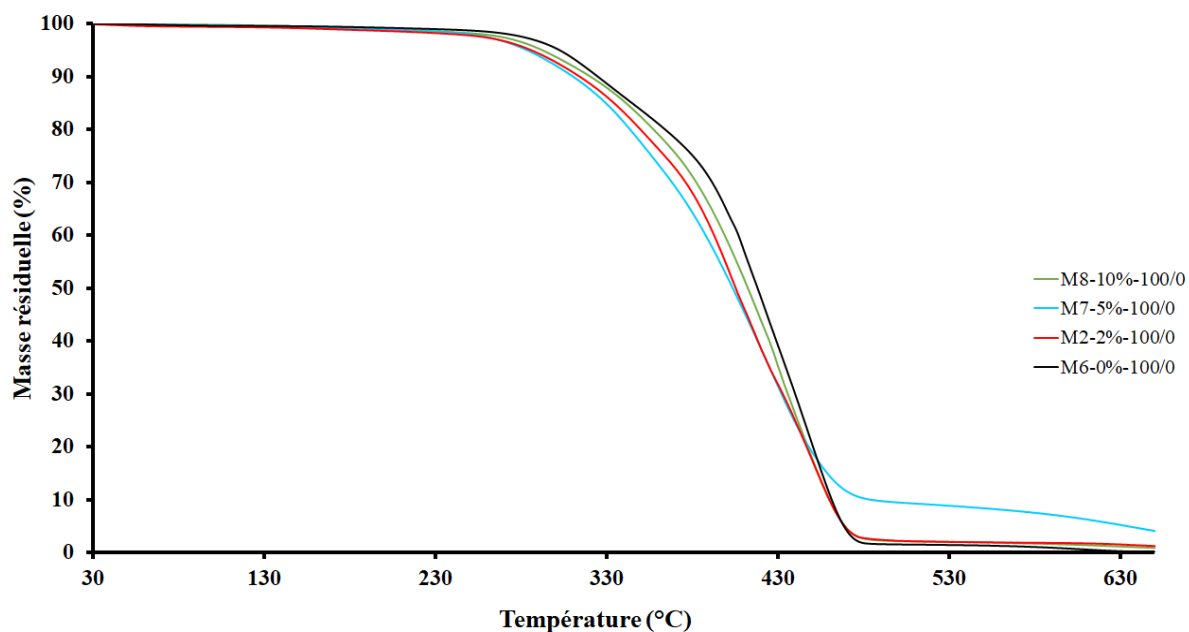


Figure AIV 6. Courbes de dégradation thermique obtenues par ATG des mousses NIPU formulées avec différentes concentrations en PDMS-a, avec une rampe en température de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

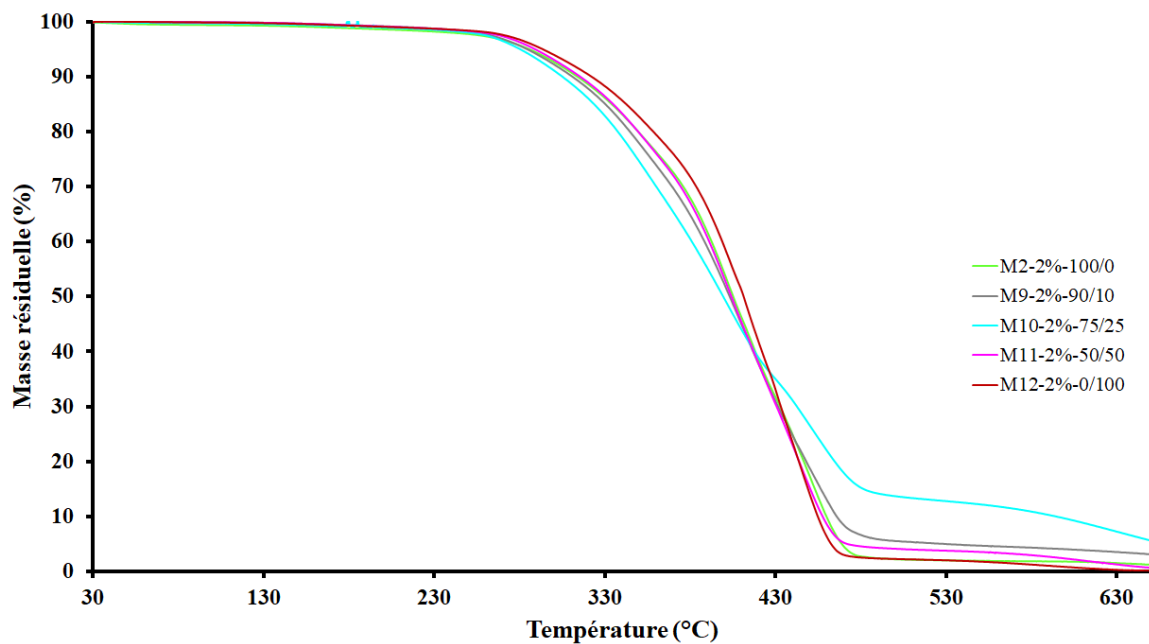


Figure AIV 7. Courbes de dégradation thermique obtenues par ATG des mousses NIPU expansées avec différents ratios Eau/Ethanol, avec une rampe en température de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

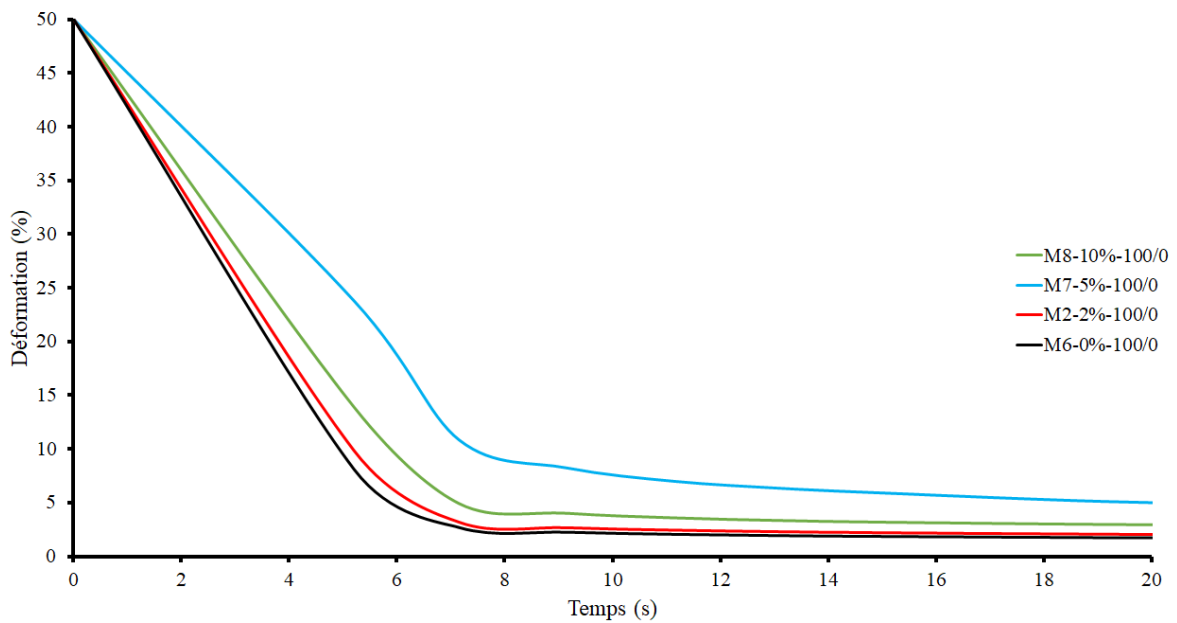


Figure AIV 8. Courbes de relaxation des mousses NIPU formulées avec différentes concentrations en PDMS-a, obtenues par DMA en mode de relaxation : 10 min à 50% de déformation à 35°C.

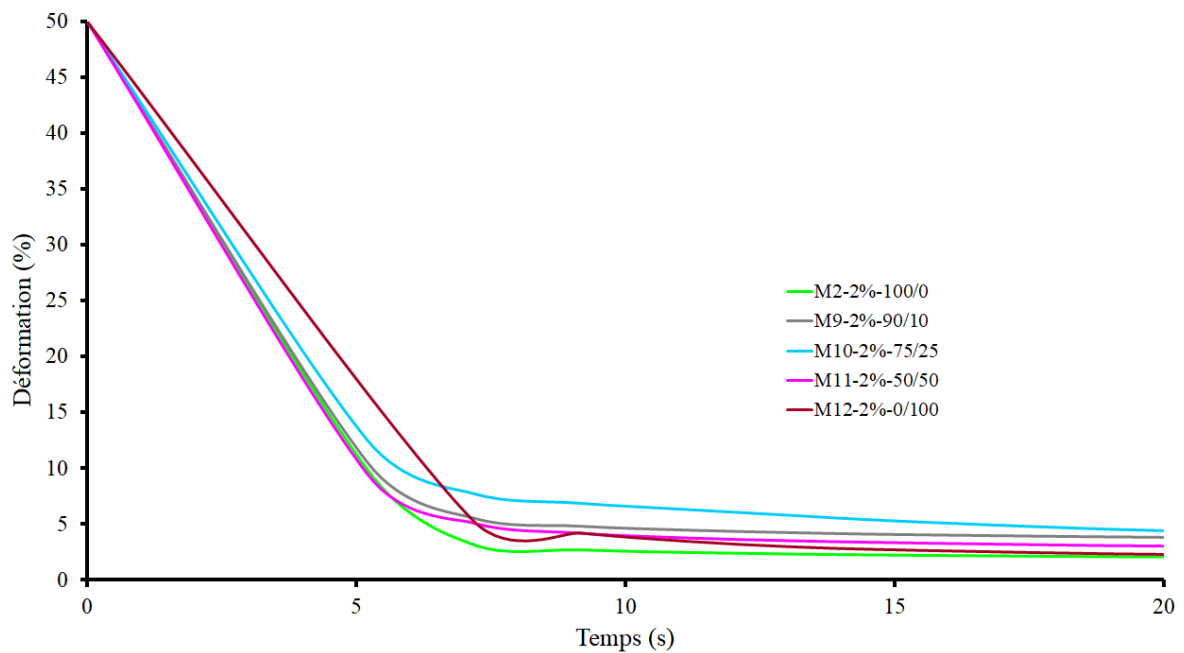


Figure AIV 9. Courbes de relaxation des mousses NIPU expansées avec différents ratios Eau/Ethanol, obtenues par DMA en mode de relaxation : 10 min à 50% de déformation à 35°C.

Nouveau procédé d'élaboration de mousses polyuréthane sans isocyanate biosourcées

Résumé

Les mousses polyuréthanes (PU) sont des matériaux polyvalents qui trouvent leur application dans l'automobile, la construction et les emballages. Leur inconvénient majeur réside dans le fait qu'elles sont issues de la polyaddition de di-/polyols sur des di-/polyisocyanates. Or les isocyanates sont pour la plupart des composés toxiques et/ou CMR.

Ce travail avait pour objectif de trouver une alternative plus durable afin d'élaborer des mousses polyuréthanes sans isocyanate (NIPU). Ainsi, des oligomères époxy ou amino-téléchéliques portant des fonctions uréthane et/ou urée ont été synthétisés par polycondensation par transuréthanisation entre des monomères biosourcés de type diamine, diol et biscarbamate.

Deux procédés d'obtention des mousses ont ensuite été développés. Le premier procédé photochimique, basé sur la polymérisation frontale cationique induite par voie radicalaire (RICFP), a été utilisé pour la première fois pour produire une mousse à partir d'une résine époxy commerciale. Ce procédé ne s'est en revanche pas révélé adapté à la production de mousses NIPU à partir des oligomères époxy-téléchéliques synthétisés.

Un second procédé basé sur l'utilisation des oligomères NIPU amino-téléchéliques biosourcés et mettant en jeu une réaction de réticulation par voie époxy-amine et un moussage chimique ou physique a permis d'obtenir avec succès des mousses NIPU par cuisson à 95-100°C pendant 30 min à 2h, ou en 48h à température ambiante. Ces mousses partiellement biosourcées (de 91% à 97,5% en masse) présentent des masses volumiques apparentes comprises entre 60 kg/m³ et 400 kg/m³ et un caractère flexible avec une Tg allant de -28°C et -10°C et un module d'Young compris entre 2,0.10³ Pa et 6,3.10⁴ Pa.

Mots-clés : Polyuréthane sans isocyanate, mousse, biosourcé, transuréthanisation, RICFP.

Abstract

Polyurethane (PU) foams are versatile materials with applications in the automotive, construction and packaging fields. Their major drawback is that they are derived from the polyaddition of di-/polyol on di-/polyisocyanates. However, most of the isocyanates are toxic and/or CMR compounds.

The objective of this work was to find a more sustainable alternative to develop non-isocyanate polyurethane (NIPU) foams. Thus, epoxy or amino-telechelic oligomers bearing urethane and/or urea functions were synthesized by transurethanization polycondensation between biosourced monomers of diamine, diol and biscarbamate type.

Two processes for obtaining foams were then developed. Firstly, a photochemical process, based on radical-induced cationic frontal polymerisation (RICFP), was used for the first time to produce a foam from a commercial epoxy resin. However, this process was not found to be suitable for the production of NIPU foams from the synthesized epoxy-telechelic oligomers. Secondly, a process based on the use of bio-based amino-telechelic NIPU oligomers, an epoxy-amine crosslinking reaction and chemical or physical foaming has successfully produced NIPU foams by curing at 95-100°C for 30 min to 2 h, or in 48 h at room temperature. These partially biobased foams (from 91% to 97,5% wt) have apparent densities between 60 kg/m³ and 400 kg/m³ and a flexible character with a Tg ranging from -28°C to -10°C and a Young's modulus between 2.0.10³ Pa and 6.3.10⁴ Pa.

Keywords: Non-Isocyanate PolyUrethane, foam, bio-based, transurethanisation, RICFP.