

COMPORTEMENT ÉLASTIQUE DE RÉSEAUX POLYURÉTHANNE À BASE DE PRÉPOLYMÈRES HYDROXYTÉLÉCHÉLIQUES DÉFINIS

J.-P. BUSNEL, D. DURAND et C. M. BRUNEAU

Laboratoire de Physico-Chimie Macromoléculaire, Equipe de Recherche Associée au CNRS, Faculté des Sciences, Université du Maine, Route de Laval, 72017 Le Mans Cedex, France

(Reçu le 14 septembre 1983)

Résumé—Des réseaux polyuréthane à base de prépolymères triols étoiles, bien définis en masse comme en fonctionnalité et porteur de sites équiréactifs ont été synthétisés. La variation du module élastique a été comparée aux prévisions théoriques en fonction de l'importance de la réticulation. Les résultats confirment ceux obtenus antérieurement dans le cas des gels à base de prépolymères hydroxytélechéliques mal définis (ARCO R45M).

INTRODUCTION

Dans un travail précédent [1] relatif à l'étude de réseaux polyuréthane synthétisés à partir d'un diisocyanate (H.M.D.I) et d'une prépolymère polyhydroxylé d'origine industrielle (ARCO R45M) nous avons comparé un certain nombre de grandeurs physico-mécaniques (fraction sol, taux de gonflement et module élastique) aux valeurs prévisibles théoriquement de manière probabiliste [2] ou par simulation [3]. Une telle comparaison, pour être pleinement significative nécessitait une connaissance parfaite des caractéristiques des produits de départ. Or, le prépolymère utilisé présente en fait, une superposition de trois distributions (en masse, en fonctionnalité et en réactivité des sites hydroxyle) qu'il est analytiquement impossible de relier entre elles de façon certaine. Une étude préliminaire nous ayant montré que la distribution en masse du prépolymère n'avait pratiquement pas d'influence sur les propriétés du réseau et que les sites hydroxyle de réactivité différente se répartissaient uniformément parmi les espèces de fonctionnalités différentes, la détermination des fonctionnalités moyennes en nombre et en poids nous conduisait à proposer une distribution en fonctionnalités, la plus vraisemblable, permettant le calcul des grandeurs caractéristiques du réseau. Dans ces conditions, nous montrions que le comportement élastique du réseau, d'abord de type fantôme, évoluait progressivement vers un comportement de type affine avec l'accroissement des taux de réticulation. Du fait de l'existence d'une certaine incertitude quant à la caractérisation précise du prépolymère utilisé, nous reprenons ici l'étude sur des réseaux analogues dans lesquels l'ARCO R45M est remplacé par des prépolymères hydroxylés parfaitement caractérisés en masse, en fonctionnalité et en réactivité.

CHOIX DES PRÉPOLYMÈRES

1. Fonctionnalité

L'objectif de la présente étude étant de préciser le type de comportement élastique des réseaux syn-

thétisés, il convenait de se placer dans les conditions optimales de différenciation. Or, on sait [4] que pour un réseau synthétisé à partir d'un diisocyanate et d'un polyol de fonctionnalité F , le rapport du module fantôme E_f au module affine E_a , égal au rapport du nombre de cycles linéairement indépendants ξ au nombre de chaînes efficaces (élastiquement actives) est donné par la relation:

$$E_f/E_a = \xi/v = 1 - 2/F$$

Ce rapport étant d'autant plus éloigné de un, que $F(>3)$ est plus petit, nous avons été conduits à opérer sur des prépolymères triols.

2. Masses moléculaires et réactivité des sites

Il est bien connu que la non équiréactivité des sites peut être, soit d'origine intrinsèque (hydroxyles primaires/secondaires, etc. . .) soit due à un effet de substitution qui apparaît lorsque des sites, intrinsèquement de même réactivité se trouvent situés, sur un monomère donné, à courte distance les uns des autres (first shell substitution effect). Nous avons donc fixé notre choix sur des prépolymères triols à extrémités hydroxyle secondaires (polyoxypropylés), de structure étoile, ayant des longueurs de branche suffisantes (masse moléculaire égale ou supérieure à 1500).

3. Structures cycliques

a. *Conditions de formation.* On sait également que lors de la génération aléatoire des réseaux macromoléculaires (en milieu dilué, mais également en masse, à un degré moindre), des réactions intramoléculaires engendrant des structures cycliques, de dimensions variables mais finies, peuvent apparaître grâce à l'existence d'une topologie locale favorable liée à la structure chimique des unités monomères en présence. Ces réactions susceptibles de prendre naissance dès la phase de pré-gélification se développent également dans la phase de post-gélification parallèlement à la formation des structures macrocycliques de dimensions *infinies*, seules responsables des propriétés élastiques du réseau. La destruction d'une partie

des sites par voie intramoléculaire perturbe la croissance des chaînes par voie intermoléculaire et par conséquent les caractéristiques attendues (point de gel, fraction sol, propriétés élastiques finales, etc. . .). La probabilité de formation de ces structures cycliques de tailles finies étant d'autant plus faible que compte tenu de la nature des comonomères la dimension du plus petit cycle susceptible de se former est plus grande, ou peut supposer qu'en raison des caractéristiques des prépolymères choisis, les réseaux synthétisés ne présenteront qu'un taux négligeable de liaisons intramoléculaires.

b. *Vérification.* Soit r le rapport stoechiométrique, rapport des concentrations en sites A (NCO) et B (OH) maintenu dans cette étude, inférieur ou égal à un. Soit p_A le taux d'avancement de la réaction compté par rapport aux sites A minoritaires ($p_B = rp_A$). Soient p_{Ai} et p_{Acy} respectivement les proportions de liaison inter et intra-moléculaires

$$p_A = p_{Ai} + p_{Acy}$$

Dans le cas des systèmes étudiés ici (sites équi-réactifs) le point de gel est donné par la relation de Stockmayer [5, 6]:

$$rp_{Aig}^2(\bar{F}_w - 1)(\bar{G}_w - 1) = 1$$

\bar{F}_w = fonctionnalité moyenne en poids du prépolymère triol = 3;

\bar{G}_w = fonctionnalité moyenne en poids du diisocyanate = 2.

La stoechiométrie-limite compatible avec l'apparition de la gélification, atteinte lorsque tous les sites minoritaires auront réagi ($p_A = 1$) aura pour expression:

$$r_{lim} = 1/2(1 - p_{Acy})^2$$

En présence de liaisons intramoléculaires, cette stoechiométrie limite sera donc supérieure à 0,5. Sa détermination permettra d'atteindre le taux de liaisons intramoléculaires et par conséquent de structures cycliques de tailles finies.

$$p_{Acy} = 1 - (1/2r_{lim})^{1/2}$$

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Sélection et caractérisation des prépolymères

Par chromatographie d'exclusion, sur un jeu de colonnes ne nécessitant pas de correction de la dispersion axiale [7], nous avons déterminé l'indice de polymolécularité d'une dizaine de triols oxypropylés d'origine industrielle ou synthétisés au laboratoire (5 colonnes μ -styrigel: 100 Å; 3×500 Å; 10^3 Å solvant THF).

Nous avons ainsi sélectionné deux triols dont l'indice de polymolécularité $I_p = M_w/M_n$ très voisin de 1 nous semble une garantie de l'homogénéité en fonctionnalité. En effet, les triols oxypropylés sont obtenus par polyaddition en milieu basique d'oxyde de propylène sur un triol (glycérol, hexanetriol ou triméthylolpropane). On peut donc craindre la présence de polypropylène-glycol ainsi que la destruction d'un des sites alcool du triol en cours de formation (par deshydratation) entraînant l'existence d'espèces bifonctionnelles. Dans les deux cas ces espèces conduiraient à l'élargissement de la distribution des masses molaires.

Les caractéristiques des deux triols sélectionnés sont les suivantes:

TP2500 (réf Sté PCUK)

Taux d'hydroxyle par acétylation: 1,18 mmol g⁻¹

Grandeurs moléculaires moyennes: (en équivalent-polystyrène, par GPC dans le THF à 25°C)

$$\bar{M}_{nPS} = 3425$$

$$\bar{M}_{wPS} = 3552$$

$$I_p = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 1,037$$

$$[\eta]_{PS} = 0,044 \text{ dl g}^{-1}$$

Viscosité intrinsèque, dans le THF à 25°C:

$$[\eta] = 0,058 \text{ dl g}^{-1}$$

Valeur du facteur de Benoit [8]: $B = [\eta]_{PS}/[\eta] = 0,76$

Valeur de $\bar{M}_n = B \cdot \bar{M}_{nPS} = 2600$

Cette valeur est en bon accord avec celle qui correspondrait à un polymère trifonctionnel dont le taux d'hydroxyle serait de 1,18:

$$\bar{M}_n = \frac{1000 \times 3}{1,18} = 2540$$

TP1500 (réf Sté PCUK)

Taux d'hydroxyle par acétylation: 1,95 mmol g⁻¹

Grandeurs moléculaires moyennes: $\bar{M}_{nPS} = 1997$

(en équivalent-polystyrène, par GPC dans le THF à 25°C)

$$\bar{M}_{wPS} = 2102$$

$$I_p = 1,052$$

$$[\eta]_{PS} = 0,031 \text{ dl g}^{-1}$$

Viscosité intrinsèque, dans le THF à 25°C:

$$[\eta] = 0,043 \text{ dl g}^{-1}$$

Valeur du facteur de Benoit [8]: $B = [\eta]_{PS}/[\eta] = 0,72$

Valeur de $\bar{M}_n = B \cdot \bar{M}_{nPS} = 1440$

(en accord un peu moins bon avec $\bar{M}_n = 1570$ tenant compte d'un taux d'hydroxyle de 1,95 mmol g⁻¹ et une fonctionnalité $F = 3$).

Détermination des stoechiométries limites de gélification

Dans un ballon de 50 cm³ muni d'un barreau aimanté, on introduit 10 g de prépolymère pesé à $\pm 10^{-2}$ g. Sous agitation on dégaze 2 hr à 50°C sous un vide de 0,01 mbar. Nous avons vérifié par dosage Karl Fischer que dans ces conditions la teneur en eau résiduelle était inférieure à 100 ppm. On ramène à la pression atmosphérique sous azote. Selon les cas, on ajoute ou non 0,5 cm³ de THF fraîchement distillé sur hydrure de calcium; puis le diisocyanate très exactement pesé (produit Merk pour synthèse) et enfin 0,1 cm³ de catalyseur (dilaureate de dibutylétain en solution à 2% dans le toluène). Le mélange est homogénéisé par agitation magnétique et placé dans un bain thermostaté à 50°C pendant une semaine. Après cette durée qui assure une réaction totale, la distinction entre les échantillons gélifiés et non gélifiés se fait simplement en faisant pivoter l'axe du ballon de 90° et en observant si, après 1 hr, il y a écoulement ou non de la masse de liant formé.

En effectuant plusieurs séries d'essais avec des stoechiométries de plus en plus proches les unes des autres il est ainsi possible de déterminer la stoechiométrie limite permettant la gélification.

Synthèse des liants

Dans un réacteur sec de 250 cm³ avec agitateur mécanique, prise de vide et entrée d'argon, on introduit: 80 g de prépolymère triol (pesé à $\pm 0,1$ g directement dans le corps du réacteur). On procède alors à un dégazage en portant la température à 50°C (bain d'huile) pendant 2 hr et en agitant de façon modérée sous vide de l'ordre de 0,13 mbar.

On remet sous atmosphère d'argon, on ajoute à la seringue 4 cm³ de THF distillé sur hydrure de calcium puis, on ajoute une quantité calculée de diisocyanate (à la seringue et en contrôlant la masse exacte par pesée de la seringue avant et après addition). On homogénéise 5 min sous agitation vive et ajoute 0,5 cm³ de dilaureate de dibutyl-étain en solution à 2% dans le toluène.

Tableau 1. Résultats expérimentaux des mesures de fraction sol et de module

Triol diisocyanate	$r = \text{NCO/OH}$	$T_{\text{aux de gonflement}}$ en volume (Q)	Fraction sol ($w_s\%$)	Module (Nm^{-2})
				$E = \frac{F/S_0}{dl/l_0}$
TP2500 $C_{\text{OH}} = 1,18 \text{ mmol g}^{-1}$	0,66	26,5	38	$2,8 \times 10^4$
	0,69	20,3	28,5	7,3
	0,79	10,3	11	48
	0,75	12,7	13	30
	0,72	15,7	18,5	13,7
	0,70	18,5	23	9,4
+ HMDI TP1500 $C_{\text{OH}} = 1,95 \text{ mmol g}^{-1}$ + HMDI	0,71	15,5	21	13,3
	0,82	6,8	02	180
	0,75	9,3	11	77
	0,726	10,3	12	58
	0,80	7,0	03	164

On homogénéise 5 min à nouveau, sous agitation vive, et coule le contenu dans des tubes en polypropylène ($\phi_s \approx 10 \text{ mm}$). Ces tubes, fermés par un capuchon, sont placés dans une boîte contenant du silicagel et le tout est placé 15 jours dans une étuve à 45°C .

Caractérisation des liants

Les liants sont extraits des tubes s'ils sont suffisamment élastiques puis coupés en cylindres de hauteur 15 mm environ (pour les tronçonner, on met le cylindre complet sous extension et à l'aide d'un outil formé de 4 lames équidistantes, on obtient en une seule fois trois tronçons). Lorsque les liants sont suffisamment durs, on les tronçonne à la scie circulaire directement dans leur enveloppe en polypropylène.

a. *Modules d'élasticité*. Pour chaque liant, on choisit trois tronçons cylindriques, on les pèse et les met à gonfler dans 100 cm^3 de chloroforme dans l'obscurité pendant 1 semaine. Par pesée du liant gonflé, on obtient le taux de gonflement en masse.

Ces liants gonflés et immergés dans du chloroforme sont placés dans une cellule de compression équipant une machine d'essais mécaniques. On enregistre alors la courbe contrainte-déformation correspondant à la compression uniaxiale de l'échantillon cylindrique gonflé (cf. Tableau 1).

b. *Fraction sol*. D'autres échantillons, de forme quelconque (3 par liant) et de masse 300 mg environ sont mis à gonfler dans 100 cm^3 de CHCl_3 . Après une semaine, on sépare le gel gonflé par filtration, on évapore le solvant (au Rotavapor à 60°C sous 25 mbar) et pèse le résidu sec qui correspond à la fraction sol (cf. Tableau 1).

RAPPELS THÉORIQUES

Nous utilisons un modèle théorique développé précédemment (1) dans lequel la connectivité locale du réseau est assimilée à un arbre. Les probabilités fondamentales π_A et π_B nécessaires à la description du réseau sont les probabilités pour que respectivement un site A et un site B, tirés au hasard, ne conduisent qu'à des sous-arbres moléculaires de taille finie. Ces probabilités sont données par le système d'équations implicites suivant:

$$\pi_A = (1 - p_A) + p_A \pi_B^2 \quad (1)$$

$$\pi_B = (1 - p_B) + p_B \pi_A \quad (2)$$

avec

$$p_B = r p_A \quad (3)$$

Dans la présente étude, les réactions étant conduites jusqu'à consommation totale des sites iso-

cyanate ($p_A = 1$), la relation (2) devient:

$$\pi_A = \pi_B^2$$

Fraction sol

La phase sol étant constituée des monomères dont tous les sites ne conduisent qu'à des chaînes finies, la fraction en masse du sol s'écrit:

$$w_s = w_A \pi_A^2 + w_B \pi_B^3 \quad (4)$$

où w_A et w_B sont respectivement les fractions en masse du diisocyanate et du prépolymère dans le liant.

Etant donné que la masse moléculaire M_A du diisocyanate est beaucoup plus faible que la masse moléculaire M_B du triol et que, pour des systèmes à $p_A = 1$, la fraction de diisocyanate appartenant au sol est π_B fois (avec $\pi_B < 1$) la fraction de prépolymère du sol, nous pouvons assimiler la fraction sol à la fraction du prépolymère qu'elle contient.

$$w_s = w_B \pi_B^3$$

avec

$$w_B = M_B / \bar{M}_{no}$$

où $\bar{M}_{no} = 1,5 r M_A + M_B \approx 200 + M_B$ en prenant $r = 0,75$ comme rapport stoechiométrique moyen des différents systèmes étudiés.

La mesure expérimentale de la fraction sol permet donc d'évaluer π_B .

$$\pi_B = (w_s / w_B)^{1/3}$$

Noeuds efficaces

Un monomère étant un noeud efficace si trois au moins des chaînes qui en portent conduisent à l'infini, le nombre de moles de noeuds efficaces par gramme de liant s'écrit:

$$\mu = \frac{(1 - \pi_B)^3}{\bar{M}_{no}}$$

Chaînes efficaces

Une chaîne efficace étant comprise entre 2 noeuds efficaces et la fonctionnalité des noeuds efficaces ici égale à 3, le nombre de moles de chaînes efficaces par gramme de liant s'écrit:

$$v = \frac{3}{2} \mu$$

Cycles efficaces

Le nombre de moles de cycles efficaces s'écrit:

$$\xi = v - \mu = \frac{1}{2} \mu$$

Tableau 2. Taux de cyclisation par mesure des stoechiométries-limites

Référence du prépolymère	r_{lim}	p_{Acy}
TP 1500	$0,610 \pm 0,008$	0,095
TP 2500	$0,619 \pm 0,005$	0,101
TP 1500*	$0,525 \pm 0,007$	0,024
TP 2500*	$0,508 \pm 0,004$	0,008

*Milieu réactionnel additionné de 5% de THF.

RÉSULTATS EN DISCUSSION

Structures cycliques

Une première série d'essais destinés à évaluer le taux de réactions intramoléculaires a consisté à déterminer les stoechiométries limites relatives à deux types de systèmes formulés à partir des prépolymères retenus pour cette étude (TP 1500 et TP 2500). Les résultats (Tableau 2) montrent l'existence d'un taux de cyclisation notable sauf à remettre en cause les caractéristiques des prépolymères utilisés. Ayant émis l'hypothèse que cette cyclisation pouvait provenir d'hétérogénéités locales au sein du milieu réactionnel, nous avons repris la synthèse des réseaux en ajoutant au mélange 5% en poids de THF destiné à assurer une meilleure compatibilisation des réactifs sans que cette opération entraîne, pour autant, une modification appréciable de l'état de dilution du système. Dans ces conditions, où tous les résultats de cette étude ont été obtenus (c.f. Tableaux 1 et 3), la formation de structures cycliques peut être considérée (Tableau 2, TP 1500* et TP 2500*) comme négligeable (de l'ordre de 2%).

Modules d'élasticité

En fonction du niveau de réticulation du réseau suivi, dans cette étude, par la mesure de la fraction sol w_s correspondante, nous avons comparé les valeurs expérimentales du module élastique ramené aux dimensions du gel sec (Tableau 1) aux valeurs théoriques E_a et E_f selon les modèles des réseaux affine et fantôme:

$$E_a = 3 \nu \rho RT = \frac{9}{2} \mu \rho RT$$

$$E_f = 3 \xi \rho RT = \frac{3}{2} \mu RT$$

où $\rho = 10^3 \text{ kg m}^{-3}$; $R = 8,32 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $T = 298 \text{ K}$.

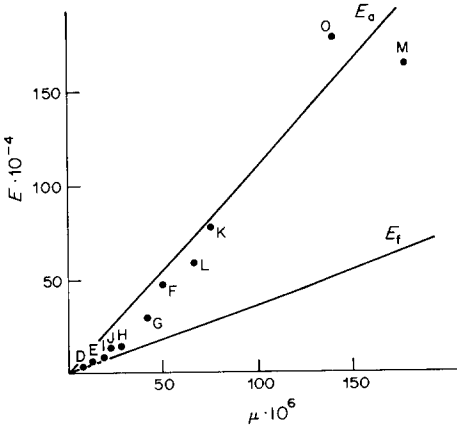


Fig. 1. Evolution théorique et expérimentales du module de compression E en fonction de la concentration μ en noeuds efficaces. Courbe A: réseau fantôme; courbe B réseau affine.

Les valeurs de μ , concentration en noeuds efficaces (élastiquement actifs) déduites directement des valeurs expérimentales des fractions sol sont rassemblées dans le Tableau 3.

La Fig. 1 représente les variations du module expérimental et des modules théoriques (droites de pentes dans le rapport 1-3) en fonction de μ .

On constate un comportement élastique de type fantôme pour des taux de réticulation faible, évoluant vers un comportement nettement affine pour des taux de réticulation plus élevés même si, dans ces conditions, apparaît une certaine imprécision liée à la mesure de faibles quantités de fractions sol.

CONCLUSION

L'étude de réseau polyuréthane synthétisés à partir de constituants (monomères et prépolymères) bien caractérisés en masse, fonctionnalité et réactivité, dans des conditions expérimentales où une bonne adéquation entre théorie et expérience pouvait être réalisée (faible taux de cyclisation) nous a permis de confirmer nos résultats antérieurs sur le comportement élastique de tels réseaux: d'abord de type fantôme, évoluant progressivement vers un comportement de type affine avec l'accroissement du taux de réticulation.

Tableau 3. Valeurs des concentrations en noeuds efficaces calculées à partir des fractions sols expérimentales

Ref.	Triol diisocyanate	$r = \text{NCO/OH}$	Fraction sol (w_s %)	π_B	$\mu \cdot 10^6$ (mol kg ⁻¹)
D	TP 2500	0,66	38	0,74	6,4
E		0,69	28,5	0,67	12,8
F	$C_{\text{OH}} = 1,18 \text{ mmol g}^{-1}$	0,79	11	0,49	48,9
G		0,75	13	0,52	41,2
H		0,72	18,5	0,58	26,7
I	$\bar{M}_{\text{no}} = 2700$	0,70	23	0,63	19,1
J		0,71	21	0,61	22,1
O	$w_B = 0,93$	0,82	02	0,28	139,3
K	TP 1500	0,75	11	0,50	73,5
L	$C_{\text{OH}} = 1,95 \text{ mmol g}^{-1}$	0,726	12	0,51	67,2
M		0,80	03	0,32	181
	$\bar{M}_{\text{no}} = 1700$				
	$w_B = 0,88$				

BIBLIOGRAPHIE

1. J. B. Orvoën, D. Durand, J. P. Busnel et C. M. Bruneau, *Eur. Polym. J.* **18**, 511 (1982).
2. D. Durand et C. M. Bruneau, *Makromolek. Chem.* **183**, 1007, 1021 (1982).
3. J. P. Busnel et C. M. Bruneau, *C.r. Acad. Sci.* **281**, Série C, 987 (1975).
4. P. J. Flory, *Proc. R. Soc. Lond. A*, 351 (1976).
5. W. H. Stockmayer, *J. Polym. Sci.* **9**, 69 (1952).
6. W. H. Stockmayer, *J. Polym. Sci.* **11**, 424 (1953).
7. J. P. Busnel, *Polymer* **23**, 137 (1982).
8. J. P. Busnel et C. M. Bruneau, *Analusis* **2**, 72 (1983).

Abstract—Well-defined triol prepolymers have been used to synthesise polyurethane networks. Elastic modulus measurements, as a function of cross-linking extent, have been compared with those from theoretical models. Previous results, obtained for ARCO R45M hydroxytelechelic prepolymers based polyurethane gels, have been confirmed.