

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 29.06.10.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 30.12.11 Bulletin 11/52.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(71) Demandeur(s) : PEUGEOT CITROEN AUTOMOBILES SA Société anonyme — FR, CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablissement public — FR et UNIVERSITE BLAISE PASCAL Etablissement public — FR.

(72) Inventeur(s) : LARCHE JEAN-FRANCOIS, BUS-SIERE PIERRE-OLIVIER, GARDETTE JEAN-LUC et BABA MOHAMED.

(73) Titulaire(s) : PEUGEOT CITROEN AUTOMOBILES SA Société anonyme, CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablissement public, UNIVERSITE BLAISE PASCAL Etablissement public.

(74) Mandataire(s) : CABINET WEINSTEIN.

(54) PROCÉDÉ DE CARACTÉRISATION D'UN POLYMERÉ THERMODURCISSABLE OU THERMOPLASTIQUE, DE MISE EN ŒUVRE SIMPLIFIÉE.

(57) L'invention concerne un procédé de détermination d'un paramètre recherché d'un polymère thermoplastique ou thermodurcissable, selon lequel:

- on force le gonflement du polymère par un solvant qui ne gonfle pas ce polymère naturellement, et qui est choisi en fonction du paramètre recherché, ce gonflement forcé consistant à imposer au système formé par le polymère sous forme de film en présence du solvant en excès, une pression comprise entre 2 bar et la pression de rupture du polymère, une température comprise entre la température ambiante et la température d'ébullition du solvant, pendant au moins une heure, et par lequel est obtenu le polymère gonflé surnageant dans le solvant, puis à laisser le polymère gonflé surnageant dans le solvant revenir à une température et une pression ambiante,

- une étude calorimétrique du polymère gonflé, dans des conditions dépendant du paramètre recherché et

- une exploitation du résultat de l'étude calorimétrique pour obtenir le paramètre recherché.

L'invention trouve notamment application dans le domaine de la caractérisation de polymères pour l'industrie automobile.



"Procédé de caractérisation d'un polymère thermodurcissable ou thermoplastique, de mise en œuvre simplifiée"

5 La présente invention concerne un procédé de caractérisation d'un polymère par la détermination de différents paramètres morphologiques et physico-chimiques de ce polymère.

10 Un polymère appartenant à l'une ou l'autre des deux familles thermoplastiques ou thermodurcissables peut aujourd'hui être caractérisé par différents procédés.

15 D'une part, un polymère thermoplastique est constitué de chaînes de polymères tenues à distance les unes des autres par des interactions répulsives telles que les interactions de Van Der Waals, qui définissent des espaces entre les chaînes de polymères ou un volume interne.

20 Sous l'effet du vieillissement ou d'une irradiation, les chaînes d'un polymère thermoplastique peuvent se réticuler et définir une structure pourvue de mailles.

25 D'autre part, un polymère thermodurcissable, qui est par définition formé de chaînes de polymères liées ou réticulées entre elles par des ponts ou liaisons chimiques, forme un réseau macromoléculaire tridimensionnel pouvant être considéré, du fait des espaces existant entre les chaînes de polymère et les ponts de réticulation, une structure poreuse définissant des pores ou mailles.

30 Différentes techniques permettant de mesurer le volume représenté par les espaces compris entre les chaînes d'un polymère, c'est-à-dire le volume libre ou volume d'activation, la taille des mailles d'un polymère, ou le coefficient de diffusion d'un solvant à l'intérieur 35 de ces mailles ont été développées.

Parmi celles-ci, la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) qui permet de déterminer le coefficient d'un

solvant au sein des mailles d'un polymère, est cependant difficile à mettre en œuvre car elle implique l'immobilisation durant une semaine entière de l'appareil spécifique correspondant et ainsi un coût de mise en œuvre important.

D'autres techniques, telles que la DMA (Dynamic Mechanical Analysis), la PAS (Positrons Annihilation Spectroscopy), ou la gravimétrie permettent chacune d'avoir accès à un ou maximum deux autres paramètres morphologiques et physico-chimiques d'un polymère, mais sont également contraignantes notamment du fait qu'aucune d'elles ne permet d'avoir accès à l'ensemble de ces paramètres et qu'elles requièrent des conditionnements différents du polymère à analyser.

Des techniques calorimétriques existent pour par exemple mesurer la taille des mailles d'un thermoplastique réticulé, mais celles-ci ne peuvent être effectuées que lorsque le thermoplastique en question est en présence d'un bon solvant, c'est-à-dire un solvant présentant une affinité importante avec les monomères constitutifs du thermoplastique et pouvant gonfler ce polymère.

De plus, elles ne peuvent pas être utilisées pour des polymères thermodurcissables car le conditionnement particulier qu'elles requièrent n'est pas applicable à ce type de polymère.

L'invention vise à pallier ces inconvénients en proposant un procédé faisant intervenir une unique technique de caractérisation, à savoir une technique calorimétrique, permettant de mesurer la taille des mailles gonflées et sèches, le volume libre et le coefficient de diffusion d'un thermoplastique même en présence d'un mauvais solvant, et d'un thermodurcissable quelque soit le type de solvant utilisé.

A cet effet, l'invention concerne un procédé de détermination d'un paramètre recherché d'un polymère thermoplastique ou thermodurcissable, selon lequel :

- on force le gonflement du polymère par un solvant ne gonflant pas naturellement ce polymère, et choisi en fonction du paramètre recherché, gonflement consistant à imposer au système formé par le polymère sous forme de film en présence du solvant en excès, une pression comprise entre 2 bar et la pression de rupture du polymère, une température comprise entre la température ambiante et la température d'ébullition du solvant, pendant au moins une heure, et par lequel est obtenu le polymère gonflé surnageant dans le solvant, puis à laisser le polymère gonflé surnageant dans le solvant revenir à une température et une pression ambiante,

- une étude calorimétrique du polymère gonflé, dans des conditions dépendant du paramètre recherché et

15 - une exploitation du résultat de l'étude calorimétrique pour obtenir le paramètre recherché.

Selon une autre caractéristique, lorsque le polymère est un thermodurcissable, le solvant choisi est un bon solvant ou un mauvais solvant pour le polymère.

20 Autrement, lorsque le polymère est un thermoplastique, le solvant choisi est un mauvais solvant pour le polymère.

Et lorsque la réactivité du solvant vis-à-vis du polymère est inconnue, la durée du gonflement forced du polymère par le solvant durant l'étape préliminaire est fixée à une semaine.

Avantageusement, la durée de l'étape préliminaire est inférieure à 5 semaines.

De préférence, la température du gonflement forced 30 est inférieure à la température d'ébullition du solvant moins 20°C.

Idéalement, la pression du gonflement forced est inférieure à 600 bar.

Selon une caractéristique intéressante de 35 l'invention, pour déterminer la taille des mailles d'un polymère, l'étude calorimétrique du polymère thermodurcissable comprend une étape de refroidissement

du polymère gonflé surnageant dans le solvant choisi, à une température inférieure à celle de la cristallisation du solvant confiné dans les mailles du polymère, à une vitesse comprise entre 0.1 et 20°C par minute, durant 5 laquelle on détermine la température de cristallisation du solvant libre et la température de cristallisation du solvant confiné au sein des mailles du polymère par une analyse calorimétrique.

Dans ce cas, l'étape de refroidissement du polymère 10 gonflé et surnageant dans le solvant est effectué depuis une température haute égale à la température de cristallisation du solvant choisi plus 20°C, jusqu'à une température basse égale à la température de l'azote liquide.

15 Selon un aspect avantageux de l'invention, pour obtenir la taille des mailles gonflées d'un polymère thermodurcissable, le solvant choisi est un bon solvant pour le polymère étudié.

20 Selon encore une autre caractérisque, pour obtenir la taille des mailles réelles ou le volume libre d'un polymère, le solvant choisi est un mauvais solvant pour le polymère étudié.

Selon une autre caractéristique, pour déterminer le coefficient de diffusion d'un polymère dans un bon 25 solvant ou dans un mauvais solvant, le solvant choisi pour faire gonfler le polymère est un bon ou un mauvais solvant pour ce polymère, l'étude calorimétrique du polymère gonflé et surnageant dans le solvant comprend au moins deux cycles successifs comprenant chacun une étape 30 de cristallisation du solvant libre et du solvant confiné au sein du polymère suivie d'une étape de fusion du système congelé durant laquelle on détermine la quantité de solvant confiné au sein du polymère dans le cycle considéré, suivie d'une étape de séchage du système fondu 35 d'une durée prédéterminée, puis d'une étape de recristallisation du système fondu, les quantités de solvant confiné relevées pour tous les cycles étant

exploitées pour déterminer la perte de solvant confiné en fonction du temps de séchage cumulé et ainsi le coefficient de diffusion du solvant au sein du polymère.

De préférence, l'étape de cristallisation consiste à congeler le polymère gonflé et surnageant dans le solvant à une température inférieure à la température de cristallisation du solvant confiné au sein des mailles du polymère.

Avantageusement, l'étape de fusion consiste à chauffer le polymère gonflé et surnageant dans le solvant à une vitesse comprise entre 0.1 et 30°C par minute.

Idéalement, l'étape de fusion comprend en outre une étape de fusion accélérée à 50°C par minute.

Selon une autre caractéristique, l'étape de séchage de chaque cycle dure environ 5 minutes.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui va suivre, faite en référence aux figures suivantes qui en illustrent un mode de réalisation non limitatif :

- La figure 1 est une vue schématique d'une enceinte au sein de laquelle est réalisée une étape préliminaire du procédé selon l'invention, consistant à forcer le gonflement d'un polymère,

- la figure 2 illustre schématiquement le gonflement d'un polymère par un solvant, ainsi que le thermogramme correspondant obtenu par analyse calorimétrique du polymère gonflé par un solvant

- la figure 3 est un schéma de principe du thermogramme de la figure 2, et permettant de déterminer certains paramètres physico-chimiques et morphologiques du polymère,

- la figure 4 représente les thermogrammes obtenus avec des silices de volume poreux connu, et permettant un étalonnage de l'appareil utilisé en fonction du solvant,

- la figure 5 illustre la concordance entre les résultats obtenus par thermoporosimétrie avec ceux obtenus par sorption du diazote,

5 - la figure 6 représente le thermogramme obtenu suite au gonflement de quatre échantillons de film libres du polymère thermodurcissable acrylique-mélamine par du 1-4 dioxane qui est un bon solvant pour ce polymère, suite à l'étape préliminaire de gonflement forcé du procédé selon l'invention, et à l'application d'une rampe 10 de descente en température sur ce système,

- la figure 7 montre la distribution de taille des mailles du polymère acrylique-mélamine gonflées par du 1-4 dioxane obtenue à partir du thermogramme de la figure 6,

15 - la figure 8a représente le thermogramme obtenu suite au gonflement de films libres du même polymère que les figures 6 et 7, par de l'eau qui est un mauvais solvant pour ce polymère, et à l'application d'une rampe de descente en température de ce système,

20 - la figure 8b montre la distribution de taille de mailles sèches du polymère thermodurcissable acrylique-mélamine obtenue à partir du thermogramme de la figure 8a,

25 - la figure 9a représente le thermogramme obtenu pour le même polymère que celui de la figure 8a et avec le même mauvais solvant, mais avec une rampe de descente en température de vitesse inférieure,

30 - la figure 9b montre la distribution de taille des mailles sèches et du volume libre obtenue à partir du thermogramme de la figure 9a,

- la figure 10 illustre une rampe de température imposée au même polymère que la figure 9a en présence du même mauvais solvant, afin de mesurer le coefficient de ce mauvais solvant au sein de ce polymère,

35 - la figure 11a représente les thermogrammes obtenus avec un système polymère-solvant ayant subi des rampes de température successives telles que celle

illustrée sur la figure 10, et mettant en évidence l'évaporation du solvant libre et celle du solvant confiné dans les mailles du polymère,

5 - la figure 11b est un agrandissement du thermogramme de la figure 11a, centré sur les pics mettant en évidence l'évaporation du solvant confiné,

- la figure 12 illustre la cinétique de perte de solvant au sein du polymère, découlant du thermogramme de la figure 11b,

10 - la figure 13 représente les courbes de différentes températures de séchage du système polymère-solvant, à partir desquelles sont obtenus les coefficients de diffusion du solvant pour chacune de ces températures.

15

L'invention telle qu'illustrée sur les figures annexées, consiste en une analyse calorimétrique par DSC (Differential Scanning Calorimetry) d'un système constitué par un polymère artificiellement gonflé ou imbibé par un solvant qui ne gonfle ni n'imbibe pas ce polymère naturellement, gonflement nécessaire pour avoir accès au moyen de la technique simple de mise en œuvre qu'est l'analyse calorimétrique, à différents paramètres morphologiques et physico-chimiques du polymère.

25 L'objectif visé par le procédé selon l'invention est donc la caractérisation de plusieurs propriétés du polymère thermodurcissable au moyen d'une seule technique relativement simple de mise en œuvre par rapport aux techniques existantes.

30 On parle de gonflement artificiel car les polymères thermodurcissables, du fait de leur réticulation, ne gonflent pas naturellement c'est-à-dire à température et pression ambiantes, en présence d'un solvant et ce, quelle que soit l'affinité des monomères le constituant 35 vis-à-vis de ce solvant. Autrement dit, les thermodurcissables ne gonflent ni avec un bon ni un

mauvais solvant, notions explicitées dans la partie « Définition » de la fin de description.

Egalement, un polymère thermoplastique ne gonfle pas naturellement lorsqu'il est mis au contact d'un solvant n'ayant pas ou peu d'affinité avec le monomère qui le constitue, c'est-à-dire avec un mauvais solvant pour ce monomère.

L'étape préliminaire selon l'invention a donc pour but de forcer le gonflement d'un thermodurcissable avec 10 n'importe quel type de solvant, bon ou mauvais, et le gonflement d'un thermoplastique avec un mauvais solvant.

Pour forcer le gonflement du polymère, le procédé selon l'invention prévoit une étape préliminaire selon laquelle le polymère sous forme de film, est mis au 15 contact du solvant à une pression, une température et pendant une durée prédéterminées, et suffisantes pour que le polymère soit imbibé ou gonflé de solvant.

Plus précisément, l'étape préliminaire selon l'invention consiste à placer le polymère à analyser au 20 contact d'un solvant (bon ou mauvais) dans une cellule adaptée afin de pouvoir porter ce système :

- à une pression comprise entre 2 bar et la pression de rupture du polymère (ou celle de la cellule lorsque la pression de la cellule est inférieure à celle 25 du polymère).

Cette pression doit être en effet fixée en fonction des caractéristiques physico-chimiques du solvant et du polymère c'est-à-dire  $P < P_{\text{rupture}}$  du polymère et de la cellule. Ces pressions sont en général fournies par les 30 fournisseurs ou se trouvent dans la littérature. Dans notre cas, la pression est comprise entre 2 bars et 1000 bars (limite haute de notre système).

- une température comprise entre la température ambiante et la température d'ébullition du solvant 35 choisi.

La température maximale doit être effectivement supérieure ou égale à la température ambiante mais elle

doit être inférieure à la température de décomposition thermique du thermodurcissable (fournie par la Fiche Fournisseur, le Polymer Handbook ou la littérature) et inférieure à la température d'ébullition du solvant 5 (présent sur les fiches MSDS lors de l'achat du solvant).

- et pendant une durée d'au moins une heure.

10 Ce temps  $t$  varie d'un couple thermodurcissable/solvant à l'autre. En général il est supérieur à 1 heure et inférieur à 5 semaines. Dans le cas où les données ne sont pas disponibles, un temps  $t$  d'au moins une semaine est recommandé. Après ce temps  $t$ , on revient lentement à l'équilibre, c'est-à-dire à pression et température ambiante.

15 Lors de ce retour à l'équilibre, il est important que le polymère soit en présence d'un excès de solvant afin qu'une fois que le polymère est gonflé de solvant, il ne perde pas le solvant confiné en son sein avant l'analyse calorimétrique.

20 Grâce au gonflement artificiel des polymères, l'invention permet d'étudier des polymères par la technique simple que constitue l'analyse calorimétrique.

25 En effet, lorsqu'un système polymère gonflé surnageant dans un solvant est congelé, comme c'est le cas durant une rampe de descente en température imposée lors d'une analyse calorimétrique type DSC, le solvant surnageant le polymère ou solvant libre cristallise à une température supérieure à celle du solvant confiné au sein du polymère.

30 Cela est basé sur le fait que plus le solvant est confiné dans des mailles de petites tailles, plus il va cristalliser à basse température.

35 Egalement, lors d'une montée en température, le solvant libre fond à une température supérieure à celle du solvant confiné.

Il existe donc une différence de température  $\Delta T$  entre les pics de cristallisation/fusion du solvant

confiné et du solvant libre, qui est notamment mise en évidence par un thermogramme obtenu par DSC, tel que le représente la figure 3.

Or, la taille de maille d'un polymère ou son volume libre, peut être déterminée à partir de cette différence de température  $\Delta T$ .

Par ailleurs, la hauteur du pic de cristallisation/fusion du solvant confiné est proportionnelle à la quantité de solvant présent dans les mailles du polymère.

L'analyse calorimétrique permet donc un accès simple à la taille de maille ou volume libre d'un polymère, et comme mieux explicité ultérieurement, au coefficient de diffusion du solvant au sein du polymère, et l'étape préliminaire de gonflement artificiel du polymère permet de caractériser par DSC ou une autre technique d'analyse calorimétrique, des polymères qui ne pouvaient pas l'être jusqu'alors par cette technique soit du fait de leur nature thermodurcissables, soit du fait de la faible affinité qu'ils présentent avec un solvant donné.

Pour pratiquer cette analyse calorimétrique, la rampe de température est alors fixée entre la température de cristallisation du solvant libre plus 20°C et -150°C ( $T_mDSC$ ) et la vitesse de montée ou descente en température à imposer, peut varier sur un intervalle de 0,1°C/min à 20°C/min. Il est vivement conseillé d'utiliser la vitesse de rampe la plus faible possible en fonction de la qualité de l'appareil dont on dispose et du temps de mesure que l'on peut effectuer.

Pour connaître la température de cristallisation susmentionnée d'un solvant, et ainsi la borne supérieure de température à fixer pour la rampe, on peut se reporter, en fonction du solvant utilisé, aux données MSDS ainsi qu'à la littérature, qui fournissent en outre

les Enthalpies de fusion/cristallisation (énergie nécessaire pour que 1g de solvant passe de l'état liquide à l'état solide).

5 Si ces données ne sont pas accessibles, une simple analyse calorimétrique par DSC conduite entre la température d'ébullition du solvant moins 50°C (la température d'ébullition du solvant étant obligatoirement fournie par la feuille MSDS) et -150°C (en général, 10 température minimale d'utilisation de la DSC), permet pour une masse donnée de solvant de connaître sa température de cristallisation  $T_c$  et son enthalpie de cristallisation  $H_c$  qui sont des données calculées à partir de tous logiciels DSC.

15

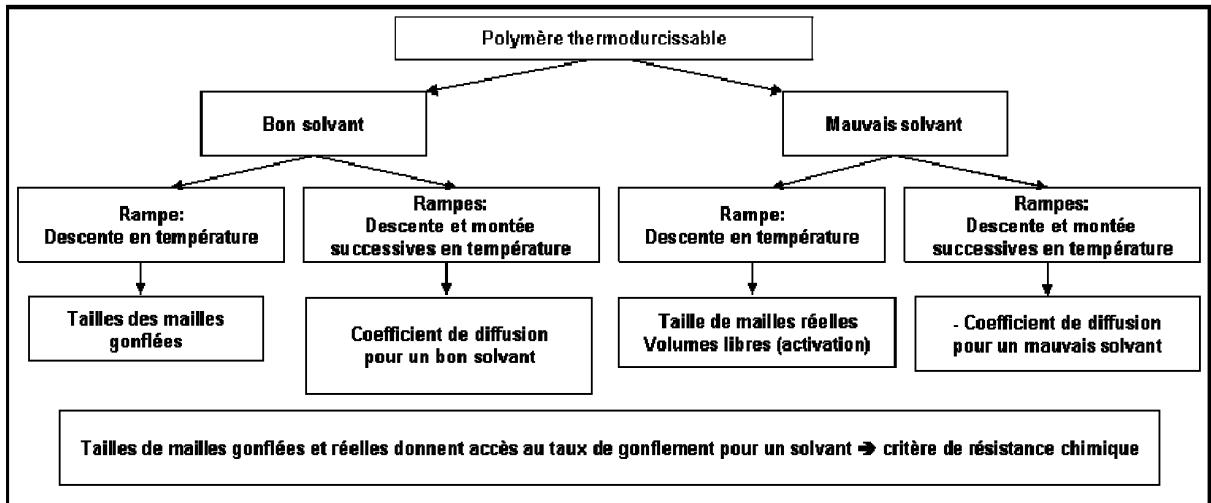
A partir du thermogramme obtenu par DSC, il est possible d'accéder aux propriétés suivantes, explicitées en fin de description, dans la partie « Définitions »

20 - la taille des mailles du polymère lorsque gonflées de solvant,  
 - la taille des mailles réelles,  
 - au volume libre ou d'activation du polymère et  
 - au coefficient de diffusion d'un solvant donné 25 au sein de ce polymère.

Ces différents paramètres sont accessibles lorsque le solvant gonflant le polymère est correctement choisi et lorsque l'analyse calorimétrique est pratiquée avec 30 une rampe de température de profil particulier.

Ainsi, tel que l'illustre schématiquement le diagramme ci-dessous, et tel que cela sera explicité ultérieurement avec des exemples détaillés :

35



- la détermination de la taille des mailles gonflées d'un polymère thermodurcissable est obtenue  
 5 selon l'invention lorsque l'étape préliminaire susmentionnée est conduite avec un bon solvant pour le polymère, et que l'analyse calorimétrique est effectuée avec une rampe de descente en température depuis une température haute par exemple égale à la température de cristallisation du solvant plus 20°C, jusqu'à une température basse par exemple égale à la température de l'azote liquide, à une vitesse comprise entre 0.1 et 20°C par minutes,

- la détermination de la taille des mailles sèches et du volume libre d'un polymère thermodurcissable, est obtenue en forçant l'imprégnation de ce polymère par un mauvais solvant selon l'étape préliminaire précitée, et avec une analyse calorimétrique conforme à la rampe de descente ci-dessus. Il en est de même pour déterminer la taille de mailles sèches d'un thermoplastique lorsque réticulé, ou pour déterminer le volume libre de ce thermoplastique lorsque non réticulé,

- la détermination du coefficient de diffusion d'un polymère thermodurcissable dans un bon solvant et dans un mauvais solvant est effectuée en mettant lors de l'étape préliminaire précitée, le polymère en présence respectivement d'un bon ou d'un mauvais solvant, puis en imposant des rampes successives de descente et de montées

en température. Il en est de même pour un thermoplastique.

Dans le cas de l'utilisation d'un mauvais solvant, une pression, température et temps importants sont à 5 prévoir pour s'assurer d'un bon transfert de solvant au sein du polymère.

Cette technique permet ainsi de déterminer les propriétés ci-dessus pour des systèmes qui ne pouvaient 10 pas être caractérisés aussi facilement jusqu'alors. De plus, le gain de temps et d'informations est évident du fait qu'une seule analyse est nécessaire.

Les applications du procédé selon l'invention se situent, à titre d'exemple, dans le domaine automobile où 15 les thermodurcissables connaissent de nombreuses utilisations : vernis de carrosserie, colles de structures, pièces plastiques intérieures et extérieures, etc, et où le gain en temps et coût de caractérisation d'un polymère donné sont recherchés.

20

On donne dans ce qui suit les exemples concrets de mise en œuvre du procédé selon l'invention pour déterminer les différents paramètres morphologiques et 25 physico-chimiques d'un polymère thermodurcissable utilisé comme vernis de carrosserie dans l'industrie automobile, l'acrylique mélamine. Le réseau tridimensionnel thermoreticulé de ce polymère est obtenu par réaction chimique lors d'une cuisson à 140°C pendant 20 minutes.

30

**1) Application du procédé selon l'invention à la caractérisation de l'acrylique mélamine :**

35

A- Détermination de la taille de maille gonflée

A1 - Etape préliminaire - Mailles gonflées

Dans la cellule 1, schématiquement représentée sur la figure 1, on insère le polymère susmentionné sous forme de films libres d'épaisseur avoisinant les 80 microns, en présence du solvant choisi pour mesurer la taille des mailles gonflées du polymère, à savoir un bon solvant pour ce polymère tel que le 1-4 dioxane. La cellule est ensuite fermée.

On la place sur le montage de mise sous pression et elle est alors portée sous pression à 300 bars pendant 3 jours à température ambiante. La température n'a pas été augmentée car une mise sous pression à 300 bars pendant 3 jours a suffi pour faire gonfler le polymère.

La cellule est ramenée à pression ambiante, les films de vernis sont récupérés dans le solvant (1-4 dioxane) et le tout est placé dans un pilulier en attendant l'analyse calorimétrique par DSC, en prenant toujours bien soin de maintenir le polymère gonflé en présence d'un excès de solvant.

## 20 A2 - Analyse DSC - Mailles gonflées

On insère à l'intérieur d'un creuset de DSC en aluminium de 160 µl des morceaux du film de polymère gonflé (issus de l'étape précédente) avec un peu de solvant libre, toujours pour éviter le dégonflement. Le creuset est ensuite scellé. Une référence (creuset de même volume et vide) est aussi à préparer.

Les deux creusets sont insérés à l'intérieur du four de la DSC. Par le biais du logiciel qui régit l'appareil, une rampe de température est appliquée au four DSC.

Dans le cadre de la mesure de la taille des mailles gonflées du polymère, cette rampe de température est une rampe de descente permettant une cristallisation du solvant libre et du solvant confiné.

Dans l'exemple présent, cette rampe consiste à diminuer la température du polymère gonflé surnageant

dans le 1-4 dioxane, depuis une température de 25°C jusqu'à une température de -100°C à une vitesse de 0,5°C/minute.

La figure 6 montre le thermogramme obtenu pour 5 quatre échantillons (« i ») du même vernis de carrosserie automobile. Il fait apparaître le pic de cristallisation S et W du solvant libre autour de -1°C (1-4 dioxane qui n'est pas confiné dans les pores du polymère) et les pics C de cristallisation du solvant confiné dans les pores 10 des quatre vernis gonflés, déplacés vis-à-vis de la température du solvant d'une différence  $\Delta T_i$ , ces pics étant centrés autour de températures de cristallisation comprises entre -24°C et -30°C.

Pour connaître l'équivalence  $\Delta T_i$  avec la taille de 15 maille ( $R_p$ ) des pores du vernis en question, il faut avoir effectué une opération de calibrage/calibration de l'appareil DSC, suivant le protocole détaillé fourni dans la partie « Définitions » de fin de description et faite en référence aux figures 4 et 5.

Conformément à cette partie calibrage/calibration de fin de description, on détermine pour chaque point du pic de cristallisation de l'échantillon  $i$ , le rayon de pore correspondant  $R_p$ , à partir de la  $\Delta T$  de ce point vis-à-vis de la température de cristallisation du solvant 20 libre, de la figure 6, au moyen de la formule 25 (3) suivante :

$$R_p (\text{\AA}) = 14,046 \exp (-30,14/\Delta T) \quad (3)$$

On détermine également l'énergie apparente pour 30 chaque point du pic de cristallisation de l'échantillon  $i$ ,  $W_a$  à partir des  $\Delta T$  et de la formule (5) :

$$W_a = 118,75 \exp (0,0186 * (\Delta T)) \quad (5)$$

Et on calcule pour chaque échantillon, la distribution de taille de maille  $dV_p/dR_p$  avec la formule suivante :

5            $dV_p/dR_p = (y^* (\Delta T)^2) / (30,14 * R_p W_a)$        (6)

avec

y l'ordonnée du point du pic de cristallisation concerné de l'échantillon  $i$ , et  $\Delta T_i$ ,  $R_p$ ,  $W_a$  tels que susmentionnés.

10          Pour le vernis 2 (échantillon 2), une fois toutes ces données intégrées, on obtient le résultat sous la forme de la courbe de la figure 7, illustrant une distribution de tailles de mailles centrée autour de 2,9 nm.

15          B- Détermination de la taille de maille réelle

B1 - Etape préliminaire - Mailles réelles

20          Pour obtenir la taille de maille réelle, c'est à dire non gonflées par un solvant mais seulement remplies par celui-ci, il est nécessaire d'utiliser un mauvais solvant pour ce polymère et de forcer l'imprégnation du polymère par ce mauvais solvant. Pour ce faire, l'étape préliminaire de gonflement du polymère s'effectue de 25 façon analogue à l'étape de gonflement du polymère dans le 1-4 dioxane, mais avec cette fois de l'eau.

30          Cependant, de façon à garantir le transport de l'eau dans les mailles du thermomètre alors que l'eau est un mauvais solvant pour le polymère, une pression plus importante P est imposée à la cellule : 600 bar (mais  $2 < P < 1000$  Bars), puis celle-ci est maintenue en étuve à une température de  $60^\circ\text{C}$  (température d'ébullition de l'eau moins  $40^\circ\text{C}$ ) pendant une durée d'une semaine.

## B2 - Analyse DSC - Mailles réelles

L'échantillon est ensuite analysé en DSC avec une rampe de descente en température depuis 20°C jusqu'à 5 -150°C, avec une vitesse de 5°C/min. On obtient le thermogramme de la figure 8a mettant en évidence un pic de cristallisation de l'eau confinée dans les mailles réelles du polymère aux environs de -43°C.

10 Pour exploiter ce thermogramme, on procède au calibrage de l'appareil pour le solvant « eau » de la façon expliquée dans la partie Définition, Opération de calibration/calibrage en fin de description. Pour l'eau comme mauvais solvant, une courbe de calibrage du rayon 15 des pores  $R_p$  de silices en présence d'eau en fonction de  $\Delta T$  est cependant disponible dans la littérature.

20 Puis on applique exactement la même procédure que précédemment pour obtenir la distribution de la taille de mailles réelles (ou sèches) illustrée sur la figure 8b.

On constate que la taille de maille non gonflée est centrée aux alentours de 20 Å.

25 Par comparaison avec les résultats obtenus avec le 1-4 dioxane comme bon solvant, pour lequel la taille de maille gonflée était proche de 30 Å (2.9 nm), on peut en déduire que effectivement le 1-4 dioxane gonfle le réseau tridimensionnel dont les mailles passent de 20 à 30 Å, 30 que son taux de gonflement est proche de 50% et donc que le vernis présente une faible résistance chimique au 1-4 dioxane.

**2) Application du procédé selon l'invention à la caractérisation d'une résine époxy thermodure :**

C- Détermination du volume libre

5

On parle surtout de volumes libres pour des polymères thermoplastiques.

Toutefois, une fois réticulé, un thermodure peut 10 présenter en plus du volume couvert par sa taille de maille, une partie de volume libre dû aux espaces entre les chaînes. Cela est d'autant plus vrai que le polymère est faiblement réticulé et donc qu'il présente encore des chaînes linéaires.

15

Il est donc possible de mettre en évidence ce volume libre pour un vernis de carrosserie.

C1 - Etape préliminaire - Volume libre

20

L'étape préliminaire pour calculer le volume libre, est identique à celle utilisée pour calculer la taille des mailles sèches, c'est-à-dire que la résine époxy thermodure est mise en présence d'eau dans une enceinte, 25 portée à 600 bar et 60°C pendant une semaine.

C2 - Analyse DSC - Volume libre

Egalement, les bornes d'extrémité de la rampe de 30 descente en température sont les mêmes que pour la détermination de la taille des mailles sèches c'est-à-dire depuis 20°C jusqu'à -150°C mais la vitesse de descente est beaucoup plus lente 0.5°C/min. On obtient le thermogramme de la figure 9a mettant en évidence le pic 35 de cristallisation de l'eau confinée dans le volume libre à environ -60°C et le pic de cristallisation du solvant confiné dans les mailles réelles à environ -45°C.

L'exploitation de ce thermogramme pour déterminer la distribution de la taille des mailles de la résine, telle qu'illustrée sur la figure 9b, met en évidence deux types populations : une première de taille moyenne 1.9 nm correspondant à la taille de maille réelle de la résine (la taille de maille gonflée de la résine, obtenue durant une expérience non décrite avec un bon solvant, étant cohérente avec cette valeur de 1.9 nm c'est-à-dire supérieure à cette valeur) et une deuxième population de taille inférieure centrée autour de 1.6 nm et qui correspond aux volumes libres (volumes présents entre les chaînes de la résine).

Ces résultats d'une dizaine Angströms sont en accord avec ceux trouvés dans la littérature pour le volume libre de la même résine lorsqu'ils sont déterminés par PAS (spectroscopie d'annihilation de positons).

#### D- Détermination du coefficient de diffusion

Pour déterminer le coefficient de diffusion d'un solvant au sein de la résine époxy thermodure, on fait subir à la résine gonflée ou imbibée à 100% par un bon ou un mauvais solvant, plusieurs cycles successifs comprenant chacun une étape de cristallisation du solvant confiné, suivie d'une étape de fusion de ce solvant, d'une étape de séchage du solvant fondu et d'une étape de recristallisation.

Ces cycles successifs permettent de sécher progressivement le solvant confiné au sein du polymère.

Pour connaître la quantité de solvant confiné restant après l'étape de séchage d'un cycle N, et qui est congelé durant l'étape de recristallisation de ce cycle, on procède, durant l'étape de fusion du cycle suivant N+1, à un enregistrement de thermogramme DSC. Ce thermogramme fournit en effet un pic de fusion dont

l'intégrale est proportionnelle à la quantité de solvant confiné restant après le séchage pratiqué au cycle N.

Connaissant la quantité de solvant confiné initialement dans le polymère, gonflé au maximum de solvant en début de manipulation, on peut connaître la quantité de solvant qui a séché ou s'est évaporée suite aux différents cycles effectués et définissant lorsque considérés bout à bout, des temps de séchage cumulé.

On peut ainsi avoir accès au coefficient de diffusion du solvant confiné au sein du polymère en dehors de ce polymère tel que mentionné en détail ci-dessous.

Plus précisément, le premier cycle commence avec la résine qui a subi la rampe de descente en température décrite précédemment pour le calcul du volume libre et qui a permis de déterminer la taille de ses mailles réelles saturées en eau.

Cette résine contient donc un maximum d'eau confiné.

Après avoir laissé la résine saturée en eau, revenir naturellement à température ambiante, on ouvre légèrement la cellule de façon à créer une fuite qui doit permettre à l'eau de s'évaporer grâce en outre à un courant d'air sec (de 1 à 15 mL/min) qui circule au dessus de la cellule. Durant tous les cycles suivants, la cellule est laissée ouverte avec le courant d'air circulant au-dessus.

On applique alors un premier cycle de température conforme à celui représenté sur la figure 10 pour cristalliser, faire fondre, faire sécher et recongeler le système.

Conformément à cette rampe de température, l'échantillon est refroidi dans un premier temps à -50 °C (point A) pour solidifier toute l'eau confinée au sein de la résine et surnageant celle-ci. Cette température doit être strictement inférieure à la température de cristallisation du solvant confiné déterminée à l'aide de

l'étude précédente en l'occurrence environ -45°C, qu'il s'agisse du bon comme du mauvais solvant.

Après au moins 1 minute à -50°C, la température a été augmentée jusqu'à 30°C à 10°C/min (segment B-C de la figure 10). Lors de cette remontée en température, l'eau confinée, comme l'eau surnageant le polymère, fondent, et on enregistre les pics de fusions correspondants. Comme ce cycle est le premier réalisé, et qu'en conséquence, la résine n'a pas été séchée, l'intégrale du pic de fusion du solvant confiné est proportionnelle à la quantité de solvant initialement présent, c'est-à-dire la quantité de solvant  $M_0$  remplissant entièrement les mailles de la résine.

La localisation du point C dépend du solvant utilisé, on considère que pour avoir le pic de fusion du solvant, ce point C doit être localisé à  $T_f$  (température de fusion ou de cristallisation) + au moins quelques degrés permettant un retour à la ligne de base.

La rampe de 10°C/min a été fixée pour cette expérience (compromis entre temps de mesure et qualité du signal). Des rampes de 0,1 à 30°C/min peuvent être utilisées mais il faut noter que plus la rampe est faible plus la qualité du signal est importante.

Entre C et D, le chauffage a été accéléré (50°C/min) pour atteindre rapidement la température de séchage qui est fixée à 60°C dans cet exemple, et pour éviter ainsi une évaporation prématuée du solvant avant d'atteindre cette température.

Plus la rampe entre C et D est importante, moins le séchage prématué de l'échantillon est important et plus les valeurs des coefficients de diffusions seront précises.

La période entre D et E correspond au temps de séchage par accroissement (10 minutes dans cet exemple).

Après cette période de séchage et pour arrêter le procédé de diffusion du solvant hors des mailles, la température d'échantillon a été rapidement abaissée à -

50 °C ( $T < T_c$  solvant confiné), et un nouveau cycle a été commencé.

On impose ainsi au système qui a perdu une première quantité de solvant par évaporation/diffusion durant l'étape de séchage de 10 min du cycle 1, un second cycle du même type, permettant une évaporation supplémentaire du solvant confiné. Comme mentionné précédemment, le thermogramme réalisé durant la phase de fusion de ce deuxième cycle permet de quantifier la quantité de solvant restant dans les mailles de la résine après l'étape de séchage du cycle précédent (cycle 1), et ainsi la quantité de solvant évaporé, et l'étape de séchage de ce second cycle vient augmenter la durée de séchage cumulée du système de 10 minutes (période D-E du cycle n°2).

Il est nécessaire d'effectuer au moins deux cycles de ce type pour avoir accès au coefficient de diffusion du solvant dans le polymère.

Les temps de séchage D-E des différents cycles ont une influence sur la précision de la mesure et plus ces temps sont individuellement courts par exemple quelques secondes plus le résultat sera précis.

On a donc réalisé une succession de 22 cycles de type ci-dessus avec des temps de séchage D-E plus courts, qui durent en l'occurrence 5 minutes.

Les figures 11a et 11b montrent les pics de fusion de l'eau enregistrés durant les étapes de fusion de l'eau B-C de ces cycles.

Sur la figure 11a, deux groupes de pics sont visibles : un groupe de pics d'amplitude importante attribué à l'eau en dehors de l'échantillon, également appelé « l'eau libre » et un groupe de pics d'amplitude bien moindre, de nombre beaucoup plus important, rapprochés les uns des autres, et centrés autour de températures inférieures à celles des pics d'eau libre, qui est assigné à la fusion de l'eau emprisonnée à l'intérieur du polymère, également appelé « eau

confinée ». Sur cette figure 11b, deux thermogrammes successifs représentent donc respectivement l'eau confinée dans le polymère après une durée cumulée de séchage  $t$  et l'eau contenue dans ce polymère après une 5 durée cumulée de séchage  $t + 5\text{min}$ .

Pour exploiter le thermogramme de la figure 11b, on calcule, pour chaque pic des cycles 2 à 22, le rapport entre l'intégrale du pic de fusion mesurée au cycle concerné, relevée pour un temps de séchage cumulé 10 particulier, avec l'intégrale du pic de fusion du premier cycle qui est proportionnelle à la quantité initiale et maximum de solvant confiné  $M_0$ .

On trace ensuite la courbe de la perte d'eau confinée en fonction du temps de séchage cumulé :  $(M_0 - M_t) / M_0 = f(t)$  c'est-à-dire  $1 - M_t / M_0$  en fonction de  $t$  tel qu'illustrée en symboles pleins sur la figure 12, et la courbe correspondante pour le solvant libre, illustrée en symboles vides.

La pente de chaque courbe donne une idée sur les 20 différences entre le phénomène de perte de l'eau libre qui consiste en une évaporation, et le phénomène de départ du solvant confiné des mailles puisque la pente des deux courbes est clairement différente : le taux d'évaporation de l'eau libre est plus important que le 25 taux de perte de l'eau confiné. Ce premier résultat confirme donc que le départ de l'eau confiné n'est pas dû à une évaporation mais bien à un phénomène plus lent de diffusion, au sein du polymère.

Une comparaison rapide peut être réalisée des 30 valeurs correspondantes au temps de demi-vie ( $t_{1/2}$ ) : 673 s pour l'évaporation de l'eau libre contre 2215 s pour la diffusion de l'eau confinée.

La valeur du coefficient de diffusion peut alors 35 être obtenue en utilisant les équations suivantes (équations du Handbook of chemistry and physics) :

$$\ln\left(1 - \frac{M_t}{M_\infty}\right) = \ln\left(\frac{8}{\pi^2}\right) - \frac{\pi^2 D t}{h^2}$$

Avec  $h$  l'épaisseur du film et  $M_\infty$  la masse maximale de solvant ayant pu pénétrer dans le film donc notre  $M_0$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\pi h^2}{64D}$$

En traçant  $\ln(1-M_t/M_0)$  en fonction du temps de séchage, on obtient une droite dont la pente est directement proportionnelle à  $D$ , telle que représentée sur la figure 13, pour la température de séchage de  $60^\circ\text{C}$  utilisée dans l'expérience ci-dessus, et pour d'autres températures de séchage ( $50^\circ\text{C}$ ,  $70^\circ\text{C}$  et  $80^\circ\text{C}$ ) auxquelles a été mené le même type d'expérience.

On obtient alors pour cette résine en présence d'eau, les valeurs suivantes:

T ( $^\circ\text{C}$ )	B ( $\text{s}^{-1}$ )	$R^2$	D ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$t_{0.5}$ (s)
50	$-5.88 \times 10^{-5}$	0.996	$5.96 \times 10^{-8}$	9051
60	$-1.41 \times 10^{-4}$	0.997	$1.43 \times 10^{-7}$	3078
70	$-1.72 \times 10^{-4}$	0.998	$1.74 \times 10^{-7}$	2577
80	$-3.58 \times 10^{-4}$	0.999	$3.63 \times 10^{-7}$	1234

15

Les valeurs obtenues les coefficients de diffusion sont en parfait accord avec l'ordre de grandeur du coefficient de diffusion de Victor Baukh et al. obtenus par RMN (Macromolécules sous presse de janvier 2010) mais cette technique implique des dizaines d'heures d'expériences et ne fournit la valeur du coefficient de diffusion que pour une température.

De plus, les valeurs des coefficients de diffusion ( $D$ ) aux différentes températures ci-dessus, permettent d'obtenir l'énergie d'activation de la diffusion en utilisant l'équation type Arrhenius ci-dessous :

$$5 \quad D = D_0 \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right)$$

Ainsi, en traçant la courbe «  $\ln D$  en fonction de  $1/T$  », on obtient une estimation de l'énergie d'activation  $E_d$   $60\text{Kj.mol}^{-1}$  à partir de la pente de la droite.

10

Il est à noter qu'il a été procédé à des mesures de diffusion par évaporation du solvant hors des mailles de la résine, durant les rampes B-C de montée en température, et non pas de diffusion par transport du solvant à l'intérieur des mailles du thermodurcissable, mais il faut savoir que ces deux phénomènes sont intimement liés et que la thermodynamique permet de dire que la cinétique de désorption d'une molécule dans un système donné et égale à la cinétique d'absorption de cette même molécule dans le même système. Il aurait donc été possible de procéder au même type de mesure, avec le même type de résultat en travaillant avec des rampes de descente en température.

25

#### E- Détermination du coefficient de la solubilité

Pour déterminer la solubilité d'un solvant au sein d'un polymère, connaissant l'enthalpie de cristallisation du solvant, la pression à laquelle se trouve 30 l'échantillon, sa dimension donc son volume, on peut facilement déterminer sa solubilité en calculant le rapport entre la masse maximale de solvant confiné au sein du polymère et le produit du volume de l'échantillon avec la pression choisie.

35

$$S = \frac{M_o}{VxP}$$

A partir du logiciel DSC, on peut calculer la masse de solvant confiné en rentrant la valeur d'enthalpie de cristallisation du solvant.

5 La masse  $M_0$  déterminée lors du calcul du coefficient de diffusion correspond à la solubilité du solvant au sein d'un polymère. Cette masse est donnée par la formule :

$$M_0 = \frac{\Delta H_2}{\Delta H_{c_{eau}}(\text{à } T \text{cdusolvantconfiné})}$$

10 C'est donc le rapport entre :

- l'enthalpie de cristallisation de la quantité maximum ( $t= 0\text{min}$ ) « d'eau confinée » mesurée par DSC, et
- l'enthalpie de cristallisation de l'eau à sa température de cristallisation au sein du polymère (eau confiné). Cette enthalpie (dénominateur) est donnée par des abaques dans la littérature.

Exemple :

$\Delta H_{c_{eau}}(T= 0^\circ\text{C}) : 327 \text{ J/g.}$

20 La valeur de l'intégration du pic entre  $-37^\circ\text{C}$  et  $-46^\circ\text{C}$  donne

$\Delta H_2 = 1,26 \text{ J/g.}$

Connaissant le volume exact de notre film (longueur\*largeur\*épaisseur à savoir  $20 \times 8 \times 0,038 \text{ mm}^3$ )  
25 et la pression du système (1 bar donc  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ) on trouve  $S = 6,25 \text{ g.m}^{-3}.\text{Pa}^{-1}$ .

Cette valeur est assez proche de valeurs trouvés dans la littérature (Handbook).

## Définitions

### I. Bons et Mauvais solvants, gonflement, résistance chimique.

5

En solution, la conformation du polymère résulte du bilan des interactions « monomère-monomère », « monomère-solvant » et « solvant-solvant ». Il est possible de rendre compte de ce bilan au moyen d'un paramètre effectif d'interaction, appelé paramètre de Flory-Huggins. Trois cas sont envisageables :

1. bon solvant : le couple polymère-solvant est tel qu'un monomère minimise son énergie libre lorsqu'il est entouré de molécules de solvant. Les interactions effectives entre maillons de la chaîne sont donc répulsives, favorisant ainsi la dispersion des polymères et leur solubilisation (d'où le terme « bon solvant »). C'est le cas d'un polymère dans un solvant constitué de monomères, par exemple le polystyrène en solution dans le styrène ;

2. solvant téta : le bilan des interactions entre maillons de la chaîne est nul. Ce cas se rencontre à une température précise (température téta) qui n'est pas toujours accessible expérimentalement. Lorsque cette température est accessible, le solvant est qualifié de téta. Par exemple, le cyclohexane est un solvant téta du polystyrène à 35 °C ;

3. mauvais solvant : les interactions effectives entre maillons de la chaîne sont attractives. Dans ce cas, la solubilisation (dispersion) des polymères n'est pas directement réalisable, elle peut se faire à température suffisamment élevée pour que le solvant soit « bon ». En refroidissant, les polymères peuvent se trouver en mauvais solvant mais rester dispersés si la solution est suffisamment diluée. Ce cas peut également se rencontrer pour des polymères séquencés dont l'une des séquences (majoritaire) serait en situation de bon

solvant, permettant ainsi la solubilisation et forçant une autre séquence à se trouver en situation de mauvais solvant.

4. Pour pratiquement tous les polymères, de nombreux travaux permettent de connaître les bons, mauvais et tétras solvants. Dans le Polymer Handbook, publié par Wiley Interscience, rédigé Brandup et al., une section (section 7 de la 14eme édition) présente en fonction du type de monomère : les bons, mauvais et tétras solvants des polymères.

5. Dans le cas d'un couple polymère/bon solvant, selon la théorie de PJ Flory, ce solvant ne pourra plus solubiliser le polymère lorsque celui-ci est réticulé (sous la forme thermodynamiquement instable). Par contre les interactions répulsives entre solvant et polymère restent présentes. La maille de ce polymère va alors se déformer avec un gain de volume, on parle alors de gonflement.

6. La résistance chimique est par définition la capacité d'un matériau polymère à résister aux dommages causés par la réactivité chimique d'un solvant. Cette résistance chimique est très proche de la notion de bon solvant puisqu'elle va correspondre à la durée au bout de laquelle un solvant peut gonfler voire détruire (c'est-à-dire par exemple solubiliser totalement) le matériau. Dans le domaine industriel, on caractérise cette résistance chimique en fonction du temps au bout duquel une modification (dimension, aspect visuel ...) du matériau apparaît lorsque celui-ci est mis en contact avec un solvant donné pour une température donnée (exemple de la norme ASTM D543, DIN8061-8080,). Remarque : Il faut toutefois noter que de nombreux ouvrages scientifiques parlent plus de résistance physique que de résistance chimique au solvant pour ce type de comportement.

II. Volume libre, Volume d'activation, Taille Maille Gonflée, Maille sèche (Maille réelle).

1. La réticulation est le branchement de chaînes de polymères entre elles par des ponts ou liaisons chimiques, sous l'action par exemple de radiations, afin de constituer un réseau de masse moléculaire plus élevée et présentant des propriétés physico-chimiques différentes du polymère initial, par exemple l'insolubilité dans les solvants. Dans les polymères thermodurcissables, la réticulation correspond à la formation d'un réseau macromoléculaire tridimensionnel.

2. Le réseau tridimensionnel ainsi formé va présenter de nouveaux espaces entre la chaîne macromoléculaire et les ponts qui font ressembler fortement le thermoudure à une structure poreuse. Par analogie avec les pores des matériaux inorganiques, on parle de maille dans le cadre d'un polymère réticulé.

3. La taille de la maille est la dimension de cette maille. On parlera de taille de maille gonflée lorsque la maille sera déformée par un solvant qui a la capacité de gonfler la maille du réseau tridimensionnel. De taille de maille réelle lorsque le solvant ne gonflera pas la maille du réseau tridimensionnel. On parle alors de maille réelle ou de maille sèche car elles correspondent à la taille de la maille du thermoudurable dans son état normal (sans sollicitations)

4. Volume libre et volume d'activation sont deux synonymes. Le volume libre est vu comme l'excès de volume moyen d'une unité structurale donnée par rapport au volume effectif. C'est-à-dire l'espace présent entre les chaînes macromoléculaires du aux interactions répulsives entre ces chaines comme par exemple les interactions de Van Der Waals. Dans ce cadre, tout mouvement d'atomes, de chaînes résulte de la redistribution du volume excédentaire et le système se réarrange par des mécanismes de diffusion liés aux sauts d'atomes dans des espaces libres. On parle également de volume d'activation

car il permet d'expliquer le comportement de systèmes amorphes pour des températures supérieures à leur transition vitreuse. Pour un polymère donné et pour des masses suffisamment élevées, la fraction de volume libre 5 est généralement constante à température donnée.

### III. Diffusion, Coefficient de diffusion, Solubilité (Solubilité apparente)

1. La diffusion désigne la tendance naturelle d'un 10 système à rendre homogènes les concentrations des espèces chimiques en son sein. C'est un phénomène de transport qui se traduit par la migration d'espèces chimiques dans un milieu. Pour simplifier, on peut dire que ce phénomène est régi par une loi de Fick. En présence d'un gradient 15 de concentration ( $c(x)$ ), il apparaît un flux de matière ( $J$ ) tendant à équilibrer cette concentration.

$$J = -D \left( \frac{dc}{dx} \right)$$

Avec D : coefficient de diffusion ( $m^2.s^{-1}$ )

Le coefficient de diffusion est une caractéristique 20 de mobilité des atomes.

Il dépend de la nature des atomes diffusants, de la nature de la matrice

et de la température :

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_D}{RT}\right)$$

25 2. La solubilité S est définie comme la quantité de fluide par unité de volume de matériau en équilibre sous une pression (partielle). Elle s'exprime en  $g.m^{-3}.Pa^{-1}$

### IV. Protocole de calibrage/calibration de l'appareil DSC pour un solvant donné

Cette opération s'effectue par l'intermédiaire de silices poreuses dont on connaît la taille des pores (mailles) dans lesquels on va confiner le solvant puis

analyser ce système par DSC, on parle alors de thermoporosimétrie (taille de pores).

Le principe est donné ci-dessous pour le solvant 1-5 4 dioxane (publication PO BUSSIERE et al.) mais il se trouve également pour d'autres solvants dans la littérature. Dans le cas contraire, l'utilisateur devra utiliser la procédure présentée ci-dessous pour calibrer son solvant et dans ce cas acheter auprès de fournisseurs 10 (tels que Aldrich, BASF) des silices calibrées.

La thermoporosimétrie repose donc sur l'analyse du thermogramme de changement d'état d'un solvant connu à l'intérieur d'une silice poreuse. On peut ainsi déterminer la distribution de tailles des mailles ( $R_p$ ) 15 par mesure de la température de transition de phase, puis, dans un deuxième temps, la distribution de volumes des mailles ( $V_p$ ) par quantification de l'énergie nécessaire à la transformation.

#### o Théorie

La thermoporosimétrie est basée sur les lois thermodynamiques des équilibres de phases. Brun et al. ont établi les bases théoriques de la thermoporosimétrie à partir des équations de Gibbs Duhem et de Laplace qui montrent que la température de changement d'état d'un 25 solvant va dépendre de la courbure de l'interface solide liquide, tout en tenant compte de l'existence d'une fine couche de produit, d'épaisseur  $t$ , qui ne subit pas le phénomène de solidification :

$$R_p (\text{\AA}) = -A/\Delta T + t \quad (1)$$

30  $R_p$  est le rayon du pore,  $A$  est une constante dépendant du solvant utilisé,  $\Delta T$  est la différence entre la température de cristallisation du solvant dans les pores et la température de cristallisation du solvant libre,  $t$  est l'épaisseur de la couche de solvant adsorbée 35 à la surface du pore qui ne cristallisera pas.

Sur la courbe DSC présentée sur la figure 2, le pic H<sub>2</sub>, représentant la cristallisation du solvant confiné,

permet de calculer la distribution de la taille des pores ( $dV_p/dR_p$ ). En effet, le volume élémentaire de solvant contenu dans les pores dans lesquels la cristallisation a lieu peut être calculé comme suit :

$$5 \quad dV_p = k * [y * d(\Delta T)] / H \quad (2)$$

y est l'ordonnée du thermogramme obtenue lors de la mesure DSC, k est une constante de proportionnalité dépendant de la sensibilité de l'appareil de mesure et de la vitesse de refroidissement, H est l'énergie apparente 10 de solidification du solvant qui représente l'énergie totale dégagée lors de la transition divisée, par le volume de solvant réellement présent dans les pores y compris la partie qui n'aura pas changé d'état.

Pour le calcul de H et pour l'établissement de la 15 relation reliant  $R_p$  et  $\Delta T$ , il a été choisi de procéder à un étalonnage direct en utilisant des échantillons de référence (ce sont les silices calibrées) dont les tailles de pores, les surfaces spécifiques et les volumes sont connus.

#### 20           o   Etalonnage

Les échantillons de référence sont des échantillons standards de silice poreuse, et dans le cas de cette étude le solvant utilisé était le 1,4 dioxane. Chaque échantillon a été saturé en présence d'un léger excès de 25 1,4 dioxane (gonflement maximal) et a été soumis à une analyse DSC. Les thermogrammes de cristallisation alors enregistrés, représentés sur la figure 4, permettent de mesurer les abaissements des points de cristallisation  $\Delta T$  (différence entre la température de cristallisation du 30 solvant dans les pores et la température de cristallisation du solvant libre), et de tracer  $R_p = f(1/\Delta T)$  dont le meilleur lissage des valeurs expérimentales permet d'établir la relation suivante :

$$35 \quad R_p (\text{\AA}) = 14,046 \exp(-30,14/\Delta T) \quad (3)$$

On connaît également le volume poreux des échantillons de silice permettant d'accéder aux valeurs des volumes du solvant réellement présent dans les pores. Même si tout le volume de solvant n'est pas concerné par 5 la transition, nous pouvons calculer  $W_a$ , l'énergie apparente, par le quotient de  $H_2$  sur le volume total,  $mV_p$  :

$$W_a = \Delta H_2 / m * V_p \quad (4)$$

$\Delta H_2$  (en J) l'intégrale du pic ( $H_2$ ) du solvant 10 confiné,  $m$  (en g) la masse de l'échantillon de silice de référence et  $V_p$  (en  $cm^3/g$ ) le volume poreux de la silice. Les thermogrammes obtenus et présentés sur la figure 4, permettent de tracer  $W_a = f(\Delta T)$  et le meilleur lissage des valeurs expérimentales donne la relation suivante :

$$15 \quad W_a = 118,75 \exp(0,0186 * (\Delta T)) \quad (5)$$

Tenant compte des équations (3) et (5), il est maintenant possible de transformer les thermogrammes des solvants confinés en distribution de taille de maille :

$$dV_p/dR_p = (y * (\Delta T)^2) / (30,14 * R_p * W_a) \quad (6)$$

20

- o Validation et applications

Pour tester la validité de la démarche exposée précédemment, un échantillon d'alumine frittée et de porosité connue a été soumis à une étude 25 thermoporosimétrique en prenant le 1-4 Dioxane comme solvant.

La figure 5 montre la comparaison entre les distributions calculées par thermoporosimétrie d'une part et par sorption du diazote de l'autre.

30 L'accord entre les deux méthodes ayant été jugé satisfaisant, la thermoporosimétrie avec le dioxane comme solvant a été alors utilisée pour caractériser le degré de réticulation du polymère au cours du temps.

35

REVENDEICATIONS

1. Procédé de détermination d'un paramètre  
5 recherché d'un polymère thermoplastique ou  
thermodurcissable, selon lequel :

- on force le gonflement du polymère par un solvant  
qui ne gonfle pas ce polymère naturellement, et qui est  
choisi en fonction du paramètre recherché, ce gonflement  
10 forcé consistant à imposer au système formé par le  
polymère sous forme de film en présence du solvant en  
excès, une pression comprise entre 2 bar et la pression  
de rupture du polymère, une température comprise entre la  
température ambiante et la température d'ébullition du  
15 solvant, pendant au moins une heure, et par lequel est  
obtenu le polymère gonflé surnageant dans le solvant,  
puis à laisser le polymère gonflé surnageant dans le  
solvant revenir à une température et une pression  
ambiante,

20 - une étude calorimétrique du polymère gonflé, dans  
des conditions dépendant du paramètre recherché et

- une exploitation du résultat de l'étude  
calorimétrique pour obtenir le paramètre recherché.

2. Procédé selon la revendication 1, selon lequel,  
25 lorsque le polymère est un thermodurcissable, le solvant  
choisi est un bon solvant ou un mauvais solvant pour le  
polymère.

3. Procédé selon la revendication 1, selon lequel,  
lorsque le polymère est un thermoplastique, le solvant  
30 choisi est un mauvais solvant pour le polymère.

4. Procédé selon la revendication 1, selon lequel  
lorsque la réactivité du solvant vis-à-vis du polymère  
est inconnue, la durée du gonflement forcé du polymère  
par le solvant durant l'étape préliminaire est fixée à  
35 une semaine.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, selon lequel la durée de l'étape préliminaire est inférieure à 5 semaines.

6. Procédé selon l'une des revendications 5 précédentes, selon lequel la température du gonflement forcé est inférieure à la température d'ébullition du solvant moins 20°C.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, selon lequel la pression du gonflement forcé 10 est inférieure à 600 bar.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, selon lequel pour déterminer la taille des mailles d'un polymère, l'étude calorimétrique du polymère thermodurcissable comprend une étape de refroidissement 15 du polymère gonflé surnageant dans le solvant choisi, à une température inférieure à celle de la cristallisation du solvant confiné dans les mailles du polymère, à une vitesse comprise entre 0.1 et 20°C par minute, durant laquelle on détermine la température de cristallisation 20 du solvant libre et la température de cristallisation du solvant confiné au sein des mailles du polymère par une analyse calorimétrique.

9. Procédé selon la revendication 8, selon lequel l'étape de refroidissement du polymère gonflé et 25 surnageant dans le solvant est effectué depuis une température haute égale à la température de cristallisation du solvant choisi plus 20°C, jusqu'à une température basse égale à la température de l'azote liquide.

30 10. Procédé selon la revendication 8 ou 9, selon lequel pour obtenir la taille des mailles gonflées d'un polymère thermodurcissable, le solvant choisi est un bon solvant pour le polymère étudié.

35 11. Procédé selon la revendication 8 ou 9, selon lequel pour obtenir la taille des mailles réelles ou le volume libre d'un polymère, le solvant choisi est un mauvais solvant pour le polymère étudié.

12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, selon lequel pour déterminer le coefficient de diffusion d'un polymère dans un bon solvant ou dans un mauvais solvant, le solvant choisi pour faire gonfler le  
5 polymère est un bon ou un mauvais solvant pour ce polymère, l'étude calorimétrique du polymère gonflé et surnageant dans le solvant comprend au moins deux cycles successifs comprenant chacun une étape de cristallisation du solvant libre et du solvant confiné au sein du  
10 polymère suivie d'une étape de fusion du système congelé durant laquelle on détermine la quantité de solvant confiné au sein du polymère dans le cycle considéré, suivie d'une étape de séchage du système fondu d'une durée prédéterminée, puis d'une étape de  
15 recristallisation du système fondu, les quantités de solvant confiné relevées pour tous les cycles étant exploitées pour déterminer la perte de solvant confiné en fonction du temps de séchage cumulé et ainsi le coefficient de diffusion du solvant au sein du polymère.

20 13. Procédé selon les revendications 8 et 12, selon lequel l'étape de cristallisation consiste à congeler le polymère gonflé et surnageant dans le solvant à une température inférieure à la température de cristallisation du solvant confiné au sein des mailles du  
25 polymère.

14. Procédé selon la revendication 13, selon lequel l'étape de fusion consiste à chauffer le polymère gonflé et surnageant dans le solvant à une vitesse comprise entre 0.1 et 30°C par minute.

30 15. Procédé selon la revendication 14, selon lequel l'étape de fusion comprend en outre une étape de fusion accélérée à 50°C par minute.

16. Procédé selon la revendication 15, selon lequel l'étape de séchage de chaque cycle dure environ 5  
35 minutes.

1 / 7

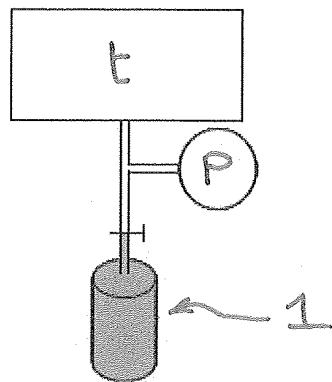


Figure 1

Logiciel DSC → intégration → H solvant confiné  
Masse = H solvant/ enthalpie de cristallisation solvant libre

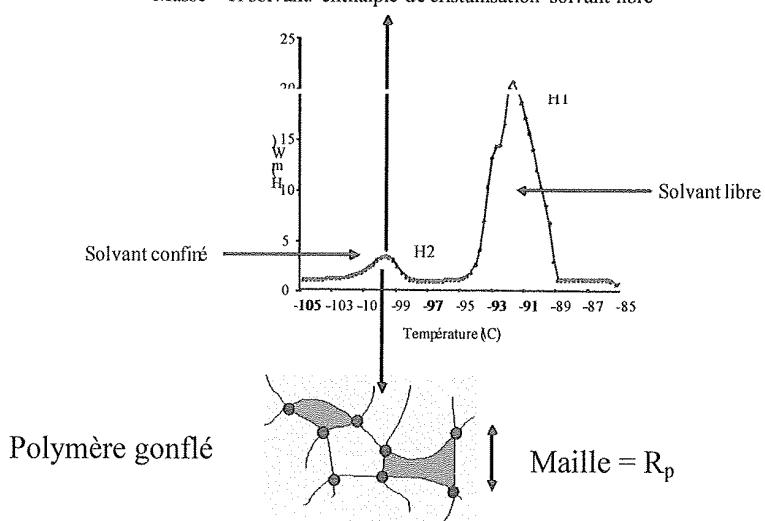


Figure 2

2 / 7

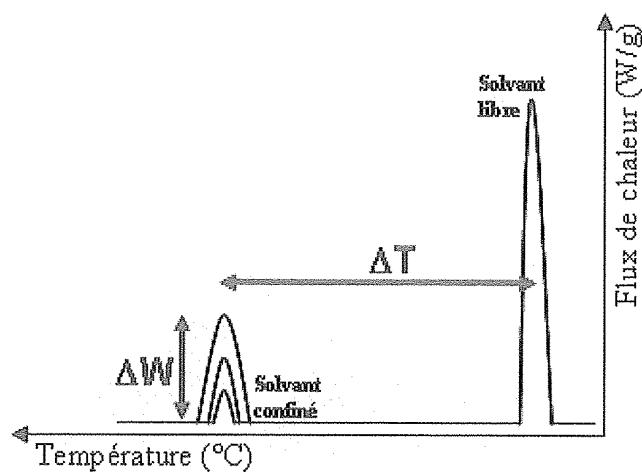


Figure 3

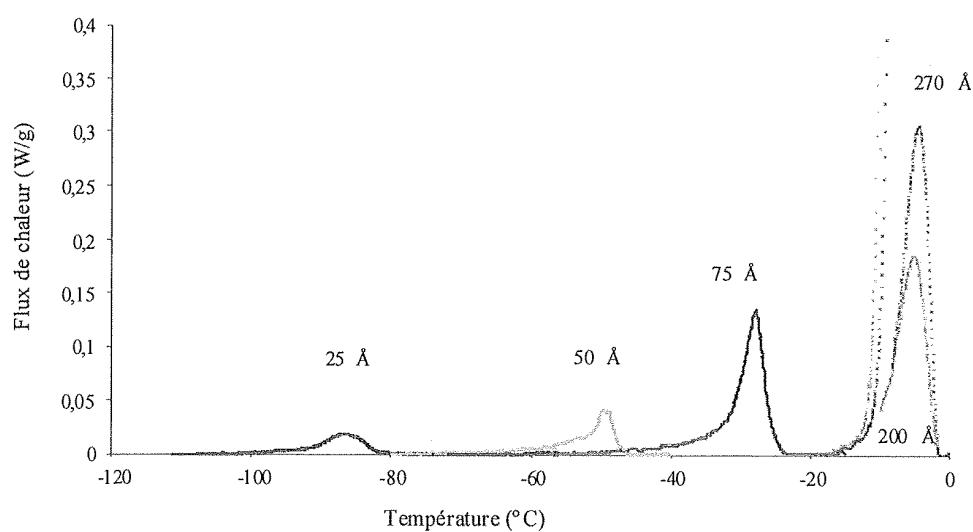


Figure 4

3 / 7

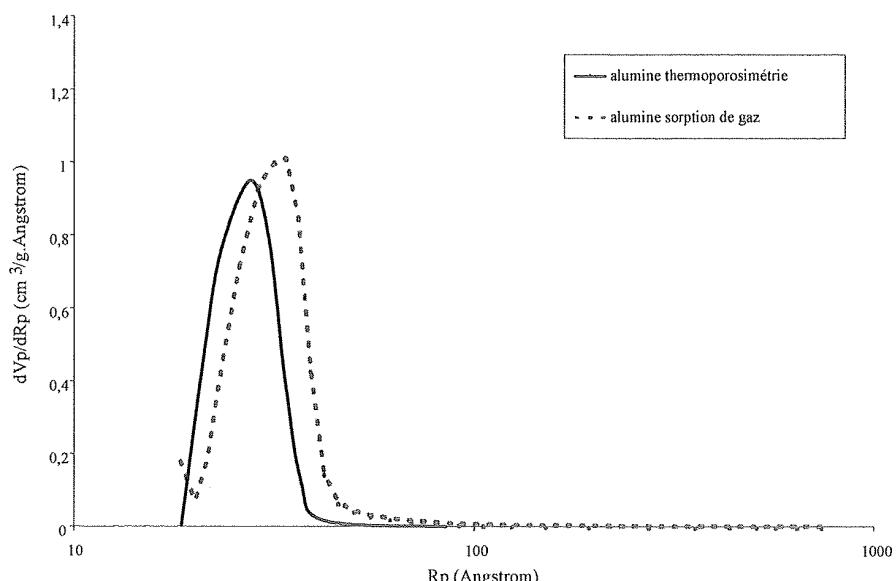


Figure 5

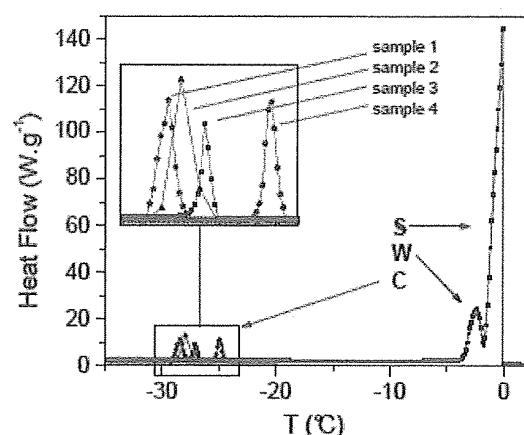


Figure 6

4 / 7

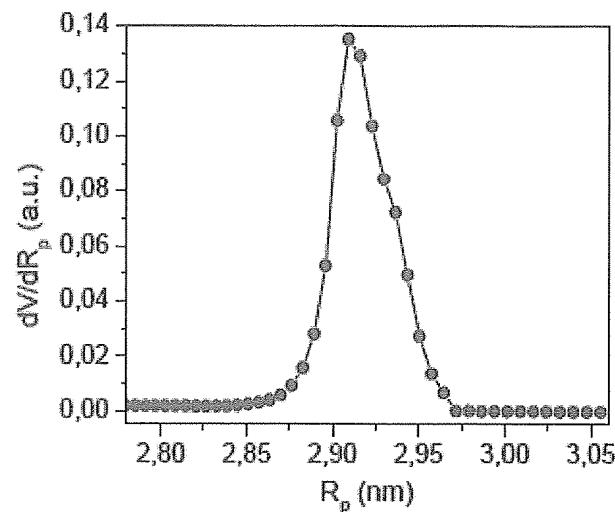
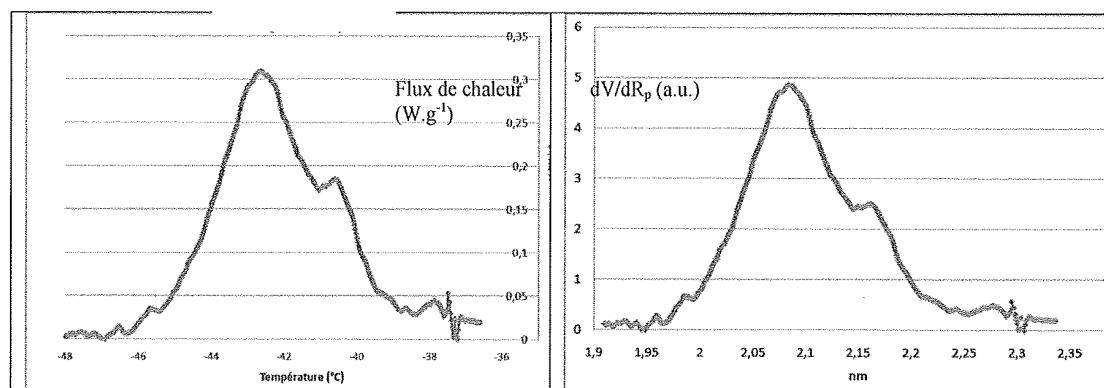
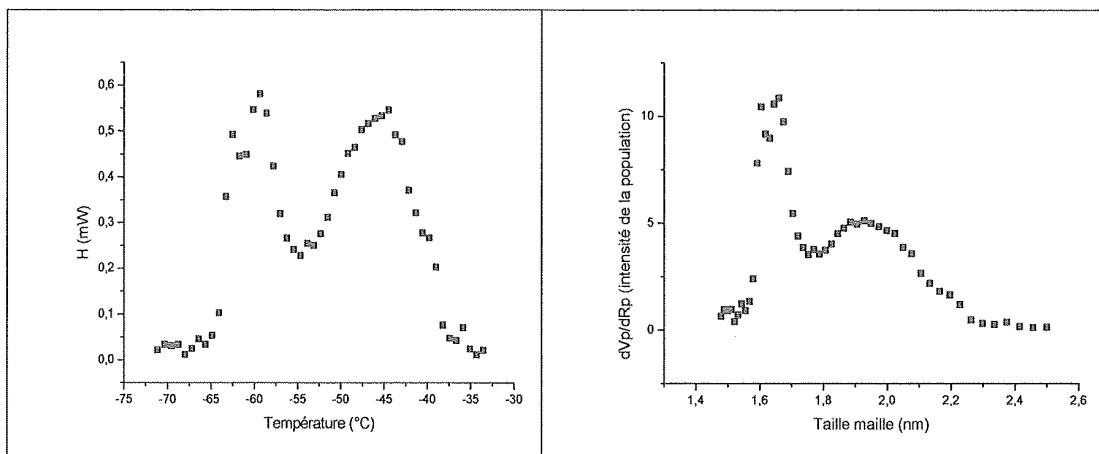


Figure 7



Figures 8a et 8b

5 / 7



Figures 9a et 9b

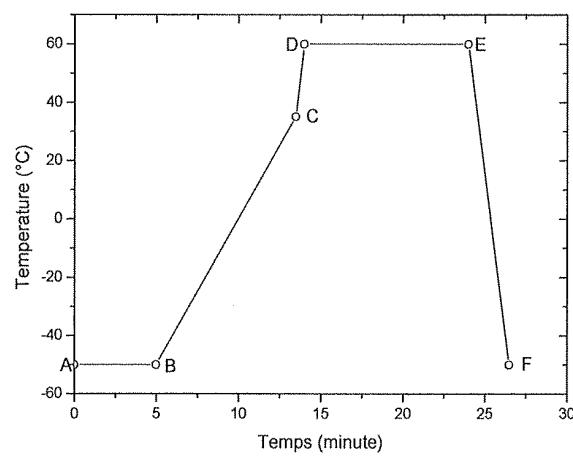
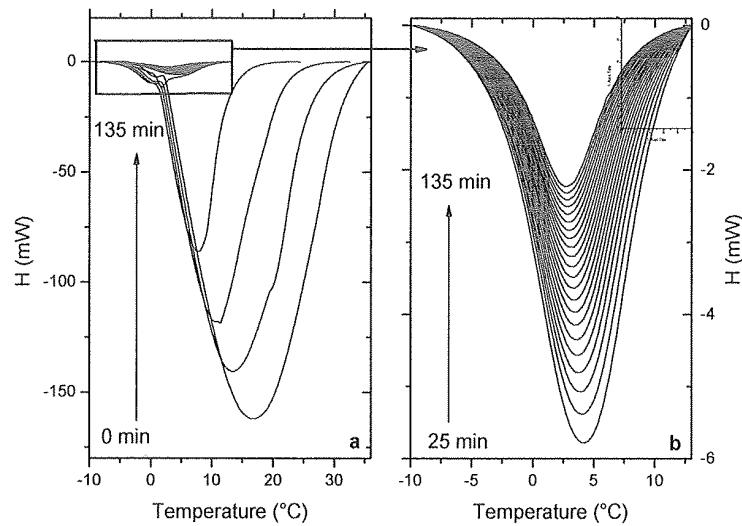


Figure 10

6 / 7



Figures 11a et 11b

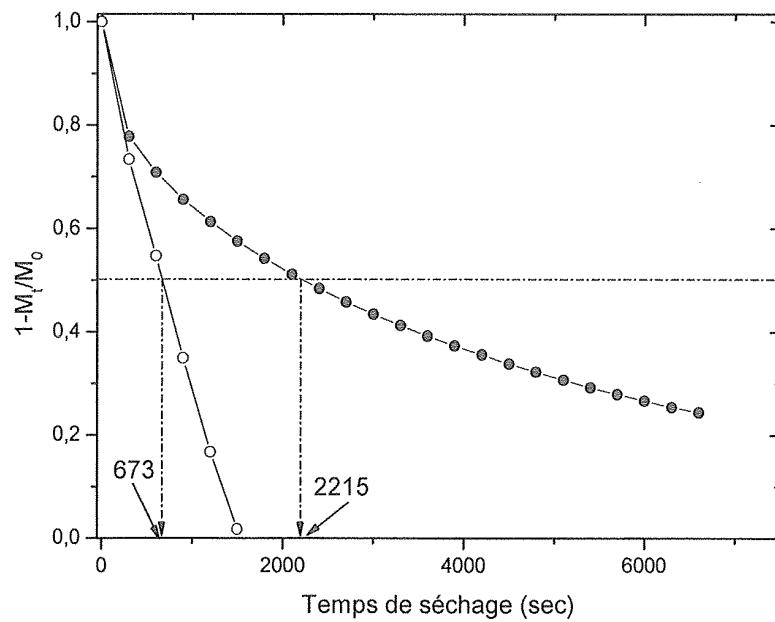


Figure 12

7 / 7

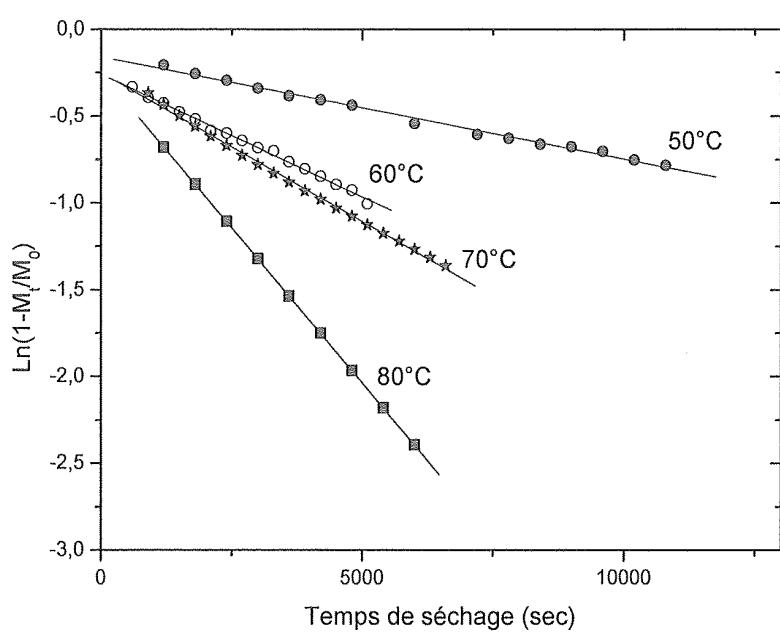


Figure 13

**RAPPORT DE RECHERCHE**  
**PRÉLIMINAIRE**
N° d'enregistrement  
nationalFA 738450  
FR 1055234établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

<b>DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS</b>		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI		
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes				
A	BUSSIÈRE P O ET AL: "Characterization of photodegradation of polybutadiene and polyisoprene: chronology of crosslinking and chain-scission", POLYMER DEGRADATION AND STABILITY, BARKING, GB, vol. 88, no. 2, 1 mai 2005 (2005-05-01), pages 182-188, XP025279048, ISSN: 0141-3910, DOI: DOI:10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2004.02.013 [extrait le 2005-05-01] * abrégé * * figures 1,2 * * page 185, colonne de droite * * page 186, colonne de gauche * * page 187 * * page 188, colonne de gauche, alinéa 1 * -----	1-16	G01N33/44 G01N25/20		
A	BABA M ET AL: "Crosslinking of elastomers resulting from ageing: use of thermoporosimetry to characterise the polymeric network with n-heptane as condensate", POLYMER DEGRADATION AND STABILITY, BARKING, GB, vol. 80, no. 2, 1 janvier 2003 (2003-01-01), pages 305-313, XP004414762, ISSN: 0141-3910, DOI: DOI:10.1016/S0141-3910(03)00014-4 * page 306, colonne de gauche * * Section 4.2. Application to the crosslinked EPDM film.; page 312 * -----	1-16	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)  G01N		
1					
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur			
8 février 2011		Michalitsch, Richard			
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS					
X : particulièrement pertinent à lui seul					
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie					
A : arrière-plan technologique					
O : divulgation non écrite					
P : document intercalaire					
T : théorie ou principe à la base de l'invention					
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.					
D : cité dans la demande					
L : cité pour d'autres raisons					
& : membre de la même famille, document correspondant					

**RAPPORT DE RECHERCHE**  
**PRÉLIMINAIRE**
N° d'enregistrement  
nationalFA 738450  
FR 1055234établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

<b>DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS</b>		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	MORISAKU T ET AL: "Hydration of phosphorylcholine groups attached to highly swollen polymer hydrogels studied by thermal analysis", POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, vol. 49, no. 21, 6 octobre 2008 (2008-10-06), pages 4652-4657, XP025471139, ISSN: 0032-3861, DOI: DOI:10.1016/J.POLYMER.2008.08.025 [extrait le 2008-08-19] * abrégé * * page 4653, colonne de gauche, alinéa 2 - colonne de droite, dernier alinéa * -----	1-16	
A	BILLAMBOZ N ET AL: "A general law for predictive use of thermoporosimetry as a tool for the determination of textural properties of divided media", JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B 20040812 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY US, vol. 108, no. 32, 12 août 2004 (2004-08-12), pages 12032-12037, XP002621170, DOI: DOI:10.1021/JP048189E * le document en entier * -----	1-16	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
1			Date d'achèvement de la recherche
8 février 2011			Examinateur
			Michalitsch, Richard
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul			
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie			
A : arrière-plan technologique			
O : divulgation non-écrite			
P : document intercalaire			
T : théorie ou principe à la base de l'invention			
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.			
D : cité dans la demande			
L : cité pour d'autres raisons			
& : membre de la même famille, document correspondant			