



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

**ETUDE DE LA FONCTIONNALISATION DE
POLYURETHANES: EFFET DU SPIROPYRANNE SUR
LEURS PROPRIETES OPTIQUES ET MECANIKES**

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

par

Ahmed Abd El Kader Abdo BHRAN

Thèse soutenue publiquement le 13 avril 2011

Composition du jury :

<i>Président :</i>	<i>JP PUAUX</i>	<i>Professeur (ISTIL)</i>
<i>Rapporteurs :</i>	<i>JJ ROBIN</i>	<i>Professeur (Université de Montpellier 2)</i>
	<i>C SERRA</i>	<i>Professeur (Université de Strasbourg)</i>
<i>Examineurs :</i>	<i>C FONTEIX</i>	<i>Professeur (ENSGSI)</i>
	<i>A JONQUIERES</i>	<i>Professeur (ENSIC)</i>
	<i>S HOPPE</i>	<i>Chargée de Recherches (CNRS, LRGP)</i>

REMERCIEMENTS

Cette thèse est le fruit d'une collaboration entre trois laboratoires qui sont situés à Nancy en France. Le laboratoire principal dans lequel la plupart de notre thèse a été réalisée est le Laboratoire Réactions et Génie des procédés (LRGP). Le deuxième laboratoire est le Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire (LCPM) dans lequel nous avons synthétisé le photochrome (spiropyranne). Le troisième laboratoire est laboratoire d'Énergétique et de Mécanique Théorique et Appliquée (LEMTA) qui a été concerné par l'étude des propriétés mécaniques du polymère (polyuréthane).

Je tiens ici exprimer ma profonde reconnaissance à Messieurs le Professeur Christian FONTEIX mon directeur de thèse et Sandrine HOPPE, Chargée de Recherche CNRS, pour m'avoir accueilli au sein de leur groupe du Génie de la Réaction Chimique et plus précisément dans l'équipe Génie des Procédés de Polymérisation qui est une entité propre au Laboratoire Réactions et Génie des procédés (LRGP). Je les remercie pour leurs conseils, leurs compétences techniques et administratives mises au service de cette étude, leur confiance et leur soutien qui ont permis de résoudre rapidement les différents obstacles rencontrés durant la période de recherche et de mener à bien cette étude.

Cette thèse ne serait sans doute pas ce qu'elle est sans la participation d'Anne JONQUIERES le professeur au LCPM et mon codirecteur de thèse. Je n'oublie pas ses efforts pour m'aider à la préparation du photochrome de spiropyranne au début de cette étude. Son savoir, sa gentillesse et ses encouragements m'avaient fort impressionné. Je la remercie très sincèrement.

Je témoigne ma profonde gratitude aux Messieurs Stéphane ANDRÉ, Jean-François SCHMITT, Arnaud Blaise, dont l'orientation et les précieux conseils ont contribué à la caractérisation des propriétés mécaniques de polyuréthanes.

Je remercie mon gouvernement d'Egypte pour le financement de ma thèse.

J'ai vraiment beaucoup de plaisir à associer à ce travail tous les membres du laboratoire : chercheurs, techniciens et secrétaires. Merci pour l'attention et la sympathie qu'ils m'ont témoignées au cours de ces dernières années.

Je tiens à remercier Messieurs Jean-Jacques ROBIN, Professeur des Universités, Université de Montpellier 2, et Christophe SERRA, Professeur des Universités, Université de Strasbourg, d'avoir accepté de juger ce travail. Je remercie également Monsieur Jean-Pierre PUAUX, Professeur des Universités, Institut des Sciences et Techniques de l'Ingénieurs de Lyon, d'avoir bien voulu présider le jury de cette thèse.

J'adresse mes sincères remerciements à ma mère qui est décédée il y a un an. Je lui affirme qu'il y a un moment pour une nouvelle rencontre. Mes salutations chaleureuses pour ma mère et mon père sans qui je n'aurai pas pu suivre ma voie.

Enfin, je remercie tout particulièrement ma femme Mona ABDO et mes enfants Mohamed et Sara sans qui la vie en France aurait été différente. Je les remercie beaucoup du temps passé avec moi, pendant mon séjour en France.

Résumé

De nos jours, des fibres et films photochromiques sont tournés vers le développement des matériaux intelligents qui sont appliqués pour évaluer, signaler et réagir à un changement de couleur et de spectre d'absorbance. Dans ce travail, l'activité photochromique de six différents types commerciaux de polyuréthane contenant de petites quantités de spiropyranne [1-hexyle-3,3-diméthyle-6'-nitrospiro (indoline-2',2'-benzopyranne)] a été étudiée. Les effets d'épaisseur du film, du temps d'irradiation, et de la concentration en SP sur la réponse photochromique des films de PU/SP ont été étudiés et également leurs interactions. En outre, le comportement photochromique de ces films sous étirement et leurs cinétiques de décoloration ont été abordés. La cinétique et la caractérisation des systèmes photochromiques de spiropyranne incorporé dans le polyuréthane et irradié avec la lumière monochromatique ont été modélisées. Les modèles obtenus peuvent être correctement appliqués dans tous les cas (avec et sans irradiation, avec et sans étirement), en particulier pour tous les rapports massique de SP et pour toute l'épaisseur de film. Le comportement mécanique des polyuréthanes et sa relation avec leurs propriétés photochromiques ont été étudiés et modélisés. Ce modèle est capable de déterminer le taux d'étirement qui peut être traduit en compression locale à partir de quatre mesures photochromiques, et ceci ouvre la porte à des applications potentielles. Un intérêt particulier dans ce contexte, peut être porté aux textiles utilisés pour des applications biomédicales, y compris les bas de contention destinés à empêcher ou traiter la thrombose profonde des veines. Une autre application possible est le développement récent de l'habillement sportif pour améliorer la récupération après des efforts violents.

Mots-Clefs : polymères photochromiques, spiropyranne, photo cinétiques, et polyuréthane

Abstract

Nowadays, photochromic fibers and films are turned towards the development of intelligent “smart” materials which are applied to evaluate, signalize and react to a change in color and absorbance spectra. In this work, the photochromic activity of six commercial grades of polyurethane that contains small quantities of spiropyran [1-hexyle-3,3-diméthyle-6'-nitrospiro (indoline-2',2'-benzopyran)] has been studied. The effects of film thickness, irradiation time, and SP concentration on the photochromic response of PU/SP films have been studied and also their couplings. Furthermore, the photochromic behaviors of these films under stretching and their decoloration kinetics have been investigated. The kinetics and characterization of the photochromic system of spiropyran incorporated into polyurethane and irradiated with monochromatic light was modeled. The obtained models can be correctly applied in all cases (with and without irradiation, with and without stretching), in particular for all SP mass ratios and for all film thickness. The mechanical behavior of polyurethanes and its relation with the photochromic properties is studied and modeled. This model has the capability to determine the stretching ratio which can be translate to the local compression by employing only four photochromic measurements and this open the way for a wide range of potential applications. Of particular interest in this context are the textiles used for biomedical applications, including graduated compression stockings for preventing or treating deep vein thrombosis. Another related application is the recent development of special sport clothing for improving recovery after strong efforts.

Keywords: photochromic polymers, spiropyran, photokinetics, and polyurethane

SOMMAIRE

SOMMAIRE

NOMENCLATURE.....	1
INTRODUCTION.....	9

CHAPITRE 1 – ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1. CLASSIFICATION DES MATERIAUX CHROMIQUES.....	19
2. TYPES DE COMPOSES PHOTOCHROMIQUES	20
2.1. MECANISME PHOTOCHROMIQUE DES SPIROPYRANES	21
2.2. EFFET DES GROUPES TERMINAUX SUR LE COMPORTEMENT PHOTOCHROMIQUE DE SPIROPYRANES.....	23
2.3. APPLICATIONS DES SPIROPYRANES	25
3. COMPORTEMENT PHOTOCHROMIQUE DU SPIROPYRANNE EN FILMS MINCES DE POLYMERE	26
3.1. INTRODUCTION	26
3.2. METHODES EMPLOYEES POUR INCORPORER LE COMPOSE PHOTOCHROMIQUE A L'INTERIEUR DE LA MATRICE DE POLYMERE..	27
3.3. INCONVENIENTS DE L'INCORPORATION DES COMPOSES PHOTOCHROMIQUES DANS DES POLYMERES	28
3.4. EFFETS DE MATRICES DE POLYMERE SUR LE PHOTOCHROMISME DU SP	29
3.4.1. <i>Effet de la température de transition vitreuse</i>	<i>29</i>
3.4.2. <i>Effet stérique de la matrice de polymère</i>	<i>30</i>
3.4.3. <i>Effet de polarité de la matrice de polymère</i>	<i>30</i>
3.4.4. <i>Effet de l'étirement des polymères matrices sur les propriétés photochromiques.....</i>	<i>31</i>
3.5. EFFETS PHOTOMECHANIQUES ET PHOTOCHIMIQUES DES COMPOSES PHOTOCHROMIQUES DANS LES MATRICES DE POLYMERES.	32
4. CINETIQUE DE PHOTOCOLORATION ET DE DECOLORATION	33
4.1. CINETIQUE DE DECOLORATION	33
4.1.1. <i>Modélisation de décoloration des polymères avec SP.....</i>	<i>33</i>
4.1.2. <i>Modélisation simplifié de décoloration</i>	<i>34</i>
4.2. CINETIQUE DE COLORATION PAR L'IRRADIATION	35
4.2.1. <i>Modélisation d'absorbance de lumière dans une solution.....</i>	<i>35</i>
4.2.2. <i>Modélisation simplifié de taux de coloration</i>	<i>36</i>
5. POLYURETHANNES	36
5.1. POLYURETHANNES PHOTOCHROMIQUES.....	37
5.2. APPLICATIONS DES POLYURETHANNES PHOTOCHROMIQUES	37
6. REFERENCES	38

CHAPITRE 2 – TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1. CARACTERISTIQUES DES PRODUITS UTILISES.....	49
1.1. CARACTERISTIQUES DES POLYURETHANNES	49
1.2. SOLVANTS.....	50
2. TECHNIQUES D'ANALYSES.....	50
2.1. RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE	50
2.2. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER.....	50
2.3. CHROMATOGRAPHIE PAR EXCLUSION DE TAILLE (SEC)	50
2.4. SPECTROPHOTOMETRIE UV	51
2.5. COLORIMETRIE.....	52
2.6. VISCOANALYSEUR	53
2.7. MACHINE DE VIDEO TRACTION MTS 810	55
3. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX	58
3.1. MACHINE A TRACTION	58
3.2. MICROCOMPOUNDEUR	59
3.3. PRESSE A INJECTER.....	59
3.4. MODULE D'EXTRUSION DE FILM	61
4. SYNTHESE DU SPIROPYRANNE	62
4.1. PREMIERE ETAPE DE LA SYNTHESE	62
4.1.1. Spectre RMN ^1H	64
4.1.2. Spectre RMN ^{13}C	64
4.2. DEUXIEME ETAPE DE LA SYNTHESE.....	66
4.2.1. Spectre RMN ^1H	68
4.2.2. Spectre RMN ^{13}C	69
4.2.3. Analyse élémentaire.....	70
5. REALISATION DES FILMS ET DES MESURES PHOTOCHROMIQUES DES POLYURETHANES.....	70
5.1. PREPARATION DES FILMS DE POLYURETHANNE (TEXOFLEX-EG100A, DESMOPAN-9370A, ET DESMOPAN-3695AU)	70
5.2. PREPARATION DES FILMS DE POLYURETHANNE (PELLETHANE-2102-65D, PELLETHANE-2102-90A, ET ISOTHANE-3080A)	70
5.3. PREPARATION DES FILMS DE POLYURETHANNE AVEC UNE EPAISSEUR PLUS IMPORTANTE.....	71
5.4. MESURE DE LA REPONSE PHOTOCHROMIQUE	71
5.5. MESURES COLORIMETRIQUES	72
5.6. L'IMPREGNATION DU SPIROPYRANNE DANS DES FILMS OU DES FIBRES	72
6. REFERENCES	73

CHAPITRE 3 – COMPARAISON DU COMPORTEMENT PHOTOCHROMIQUE DE SIX TYPES DE POLYURETHANNES

1. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE SP	79
1.1. FILMS SANS SP	79
1.2. FILMS AVEC SP ET SANS IRRADIATION	81
2. INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR DES FILMS PU/SP NON IRRADIÉS.....	84
3. INFLUENCE DE L'IRRADIATION DES FILMS.....	85
3.1. EFFET DE L'IRRADIATION	85
3.2. INFLUENCE DU TEMPS D'IRRADIATION	86
3.3. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN SP	91
3.4. INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR DES FILMS	92
3.5. INFLUENCE DE L'ÉTIREMENT DES FILMS AVANT ET APRES IRRADIATION	93
3.5.1. Cas 1 : étirement après irradiation.....	94
3.5.2. Cas 2 : étirement avant irradiation	97
3.5.3. Comparaison des cas 1 et 2.....	98
3.6. CINÉTIQUES DE DECOLORATION	99
3.6.1. Influence du type de polyuréthane.....	99
3.6.2. Effet du taux d'étirement	101
3.6.3. Discussion des résultats.....	106
4. CONCLUSION	107
5. REFERENCES	108

CHAPITRE 4 – MODELISATION DES DONNÉES EXPERIMENTALES DES PROPRIÉTÉS PHOTOCHROMIQUES DES FILMS PU/SP

1. INTRODUCTION	115
2. CHOIX DE LA STRUCTURE DU MODÈLE	116
3. RESULTATS DE LA MODELISATION.....	117
3.1. RELATION ENTRE L'ÉPAISSEUR ET L'ÉTIREMENT DU FILM DE PU	1177
3.2. MODELISATION DES DONNÉES D'ABSORBANCE SANS IRRADIATION	119
3.3. MODELISATION DU TAUX DE COLORATION	121
3.4. MODELISATION DU TAUX DE DECOLORATION	124
3.5. MODELISATION DE L'ABSORBANCE DES FILMS ETIRÉS APRES IRRADIATION.....	126
3.6. MODELISATION DU PROCESSUS PHOTOCHROMIQUE GLOBAL	130
4. CONCLUSION	131
5. REFERENCE	133

CHAPITRE 5 – PROPRIETES MECANQUES DES POLYURETHANES

1. ANALYSE MECANIQUE DYNAMIQUE (DMA) DES POLYURETHANES	139
1.1. POLYURETHANES PURS	140
1.2. INFLUENCE DE SP	143
2. TEST MECANIQUE PAR VIDEO TRACTION.....	146
2.1. COMPORTEMENT CONTRAINTE VRAIE - DEFORMATION VRAIE POUR LES POLYURETHANES PURS	146
2.2. INFLUENCE DU SP SUR LA COURBE CONTRAINTE VRAIE - DEFORMATION VRAIE	148
3. MODELISATION DE COMPORTEMENT CONTRAINTE VRAIE-DEFORMATION VRAIE DES POLYURETHANES	149
3.1. MODELE DNLR	149
3.2. IDENTIFICATION DES PARAMETRES DU MODELE DNLR POUR LES POLYURETHANES PURS	151
3.3. IDENTIFICATION DES PARAMETRES POUR LE TECOFLEX-EG100A CONTENANT DU SPIROPYRANNE	152
3.4 MODELISATION DE L'INFLUENCE DU RAPPORT MASSIQUE DE SPIROPYRANNE SUR LES VALEURS DES PARAMETRES DU MODELE DLNR.....	153
4. CONCLUSION	155
5. REFERENCES	157

CHAPITRE 6 – CONTRIBUTION A L'APPLICATION DE L'EFFET PHOTOCHROMIQUE DE POLYURETHANES

1. IMPREGNATION DES FILMS DE PU PAR LE SP	163
1.1. CINETIQUE D'IMPREGNATION	164
1.2. INFLUENCE DU TEMPS D'IRRADIATION	168
1.3. INFLUENCE DE L'ETIREMENT DES FILMS	173
1.4. CINETIQUE DE DECOLORATION	175
1.5. CONCLUSION CONCERNANT LE MODE DE REALISATION DES FILMS DE PU	180
2. EVALUATION IN SITU DE L'ETIREMENT	181
3. EVALUATION DES PROPRIETES PHOTOCHROMIQUES PAR COLORIMETRIE	183
4. CONCLUSION	187
5. RÉFÉRENCES	190

CONCLUSION FINALE ET PERSPECTIVES.....	193
---	------------

ANNEXE 1	203
-----------------------	------------

NOMENCLATURE

NOMENCLATURE

SYMBOLES	DESIGNATION	UNITE
A	Absorbance du film après irradiation	-
A_{MC}^{irr}	Contribution spécifique de la MC à l'absorbance	-
A_{MC}^{∞}	Absorbance spécifique de la MC à l'état photostationnaire	-
A_{MC}^{sty}	Absorbance spécifique de la MC directement après l'étirement	-
A_{PU}	Absorbance du polyuréthane pur	-
A^0	Absorbance du film sans irradiation	-
A^{∞}	Absorbance du film à temps infini d'irradiation	-
A_0	Absorbance du film au temps zéro	-
a^*	Composant rouge-vert	-
b^*	Composant bleu-jaune	-
C	Concentration totale du SP et de la MC au temps t	-
C_{A0}	Concentrations initiales du SP	-
$C_{A\infty}$	Concentrations du SP à l'état photostationnaire	-
C_B	Concentration de la MC au temps t	-
C_{B0}	Concentrations initiales de la MC	-
$C_{B\infty}$	Concentrations de la MC à l'état photostationnaire	-
C_{∞}	Concentration totale du SP et de la MC à l'état photostationnaire	-
C_{SP}	Concentration du SP dans l'éthanol	mg/ml
C_{SP0}	Concentrations du SP dans l'éthanol au début d'imprégnation	mg/ml
$C_{SP\infty}$	Concentrations du SP dans l'éthanol à temps infini d'imprégnation	mg/ml
D	Nombre de décades	-

E	Module d'Young	MPa
E'	Module de conservation	Pa
E''	Module de perte	Pa
G	Module hyperélastique	MPa
h	Epaisseur du film sans étirement	μm
h_{str}	Epaisseur du film après étirement	μm
I_{abs}^A	Intensités de la lumière absorbée par le SP	W/m^2
I_{abs}^B	Intensités de la lumière absorbée par la MC	W/m^2
k	Constante cinétique de la photo-réaction	s^{-1}
k_1	Constante cinétique de la photo coloration	s^{-1}
k_2	Constante cinétique de la décoloration	s^{-1}
k_3	Vitesse d'imprégnation du SP dans les matrices du PU	hr^{-1}
k_{str}	Constant de décoloration due à l'étirement	-
l	Largeur du film sans étirement	mm
L	Longueur du film sans étirement	mm
L^*	Luminance	-
l_{str}	Largeur du film après étirement	mm
L_{str}	Longueur du film après étirement	mm
M_n	Masses molaires moyennes en nombre	g.mol^{-1}
N	Nombre de modes de dissipation	-
P_j	Poids initiale lié à chaque mode de dissipation	-
t_{deco}	Temps de décoloration	s
T_α	Température de transition	$^\circ\text{C}$

T_g	Température de transition vitreuse	°C
t_{imp}	Temps d'imprégnation	hr
t_{irrd}	Temps d'irradiation	s
x	Taux d'étirement du film	-
w_{MC}	Rapport massique de la MC	-
w_{MC}^{sty}	Rapport massique de la MC directement après l'étirement	-
w_{MC}^{∞}	Rapport massique minimum de la MC à étirement maximum	-
$\bar{w}_{MC}$	Rapport massique de la MC en cours d'étirement	-
w_{SP}	Rapport massique du SP	-
w_{SP0}	Rapport massique initial du SP	-

SYMBOLES GRECS

α	Constante	-
β	Constante	-
γ	Constante	-
δ	Constante	-
ζ	Constante	-
ζ^r	Hyperélasticité caoutchoutique	-
σ_j	Composants modaux de la réponse globale d'effort vraie	-
ε_{SP}	Coefficient d'absorption du SP	mm ⁻¹
ε_{MC}	Coefficient d'absorption de la MC	mm ⁻¹
λ_{max}	Longeur d'onde à l'absorbance maximum du film	nm
ϕ^B	Rendements quantiques de la photocoloration	-
ϕ^A	Rendements quantiques de la photoblanchiment	-
τ_j	Temps de relaxation initial	s
τ_{max}	Temps de relaxation maximum	s
μ	Exposant correctif	s ⁻¹

ABBREVIATIONS

CP	Composé photochromique
DMF	Diméthylformamide
DNLR	Distribution des relaxations non linéaires
FS	Fisher-Snedecor
MC	Mérocyanine
PAC	Chlorure de polyacryloyl
PEMMA	Polyéthylméthacrylate-Co-acrylate de méthyle
PMMA	Polyméthyle méthacrylate
PPMA	Poly (méthacrylate de propyle)
PS	Polystyrène
PU	Polyuréthane
SBS	Copolymère de styrène-butadiène-styrène
SO	Spirooxazine
SP	Spiropyranne
THF	Tetrahydrofurane
TPUs	Elastomères thermoplastiques de polyuréthane
UV	Ultra violette
Vis	Visible

INTRODUCTION GENERALE

Cette thèse est le fruit d'une collaboration entre trois laboratoires qui sont situés à Nancy en France. Le laboratoire principal dans lequel la plupart de notre thèse a été réalisée est le Laboratoire Réactions et Génie des procédés (LRGP). Le deuxième laboratoire est le Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire (LCPM) dans lequel nous avons synthétisé le photochrome (spiropyranne). Le troisième laboratoire est le laboratoire d'Énergétique et de Mécanique Théorique et Appliquée (LEMTA) qui a été concerné par l'étude des propriétés mécanique du polymère (polyuréthane).

Objectifs

La fonctionnalisation de fibres est une opération très récente mais déjà utilisée dans l'industrie. L'intérêt est évident pour le textile régional, en particulier dans le cas des produits tissés. Le présent sujet de recherche porte sur la fonctionnalisation de fibres par des molécules d'usage pouvant apporter un plus aux produits industriels sous la forme d'une indication sur les conditions d'usage du produits.

L'objectif de la thèse est d'introduire dans un matériau élasthanne (polyuréthane) une molécule (spiropyranne) permettant d'évaluer les contraintes exercées par une mesure optique (UV, visible), et de caractériser chimiquement et physiquement le matériau obtenu. L'application visée est celle des bas et collants de contention (voire de certains vêtements sportifs destinés à favoriser la récupération après de violents efforts) permettant au personnel médical de mesurer localement les pressions exercées sur la peau, directement sur le patient (adaptation à chaque cas particulier). Il s'agit donc de réaliser des films et fibres contenant plus ou moins de spiropyranne, de mesurer leur comportement optique sous diverses contraintes et de modéliser cette réponse. Dans cette thèse, nous avons étudié et caractérisé les propriétés photochromiques des films de polyuréthane/spiropyranne et particulièrement l'influence de l'étirement des films sur leur réponse photochromique. Egalement, le but est de lier les propriétés mécaniques de polyuréthanes avec leurs activités photochromiques. Cette relation est très importante et concerne de nouvelles applications comme les bas de contentions et les vêtements sportifs, comme indiqué plus haut.

Notre travail a été aussi consacré à l'élaboration de deux modèles mathématiques. Le premier est une modélisation simple capable de bien décrire l'activité photochromique du Tecoflex-EG100A contenant du spiropyranne (SP) prenant en compte l'effet de l'épaisseur de film, du rapport massique de SP, du temps d'irradiation, et du taux d'étirement des films. La deuxième a été réalisée pour modéliser le comportement mécanique de la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie des polyuréthanes à l'aide d'un modèle global de comportement mécanique, appelé DNLR.

Contexte scientifique

Pour ouvrir la porte à nouvelles applications comme les textiles intelligents, nous avons axé dans ce travail notre étude sur différents grades de polyuréthane contenant le photochrome ou

spiropyranne [1-hexyle-3,3-diméthyle-6'-nitrospiro (indoline-2',2'-benzopyranne)]. Ce dernier a été fabriqué au Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire (LCPM) à NANCY. Nous avons amélioré le rendement en SP grâce au nouveau mode opératoire que nous avons proposé.

Notre étude a nécessité de :

- réaliser des films, à partir de différents grades de polyuréthane contenant diverses quantités de spiropyranne.
- de mesurer le comportement optique (UV, visible) et mécanique de ces matériaux sous étirement contrôlé.
- d'évaluer la cinétique de retour de la molécule de spiropyranne à son état initial et l'influence du type de polyuréthane sous étirement.
- d'évaluer l'importance de l'effet de la striction des films sur le comportement optique.
- de modéliser chaque étape.

Les perspectives possibles a priori mais non abordées dans ce travail sont :

1. l'évaluation du lien existant entre l'étirement d'une fibre (si possible d'un tissu), la contrainte correspondante et la pression exercée sur une surface courbe (peau).
2. l'évaluation des coûts et de la précision de la prédiction des contraintes (ou pression) par mesure optique.
3. le choix de critères ou objectifs caractérisant l'efficacité du procédé et des matériaux (propriétés d'usage).
4. l'optimisation multicritère de l'élaboration de ces matériaux.
5. le choix de conditions opératoires par analyse multicritère.

Plan du manuscrit

Ce mémoire est constitué de six chapitres.

Dans le ***premier chapitre***, sera présentée une synthèse bibliographique sur le sujet traité. Ainsi, dans la première partie de ce chapitre nous présenterons en détail la bibliographie des composés photochromiques qui sont employés comme colorants en particulier celles des

spiropyranes. Puis, nous discuterons des polymères qui sont rendus photochromiques soit par ajout et dispersion du composé photochromique soit par modification chimique de la chaîne macromoléculaire elle-même. On discutera aussi l'influence des caractéristiques de la matrice polymère sur la réponse du composé photochromique. Nous exposerons ensuite une partie consacrée à l'étude de la cinétique de coloration et décoloration du spiropyranne libre ou inclus dans la matrice polymère. Enfin, la dernière partie portera sur le polyuréthane et ses applications.

Le *deuxième chapitre* présentera les différents dispositifs expérimentaux conçus et utilisés au cours de cette étude ainsi que l'ensemble des techniques d'analyse ayant permis de caractériser les produits obtenus. Les principales caractéristiques des produits utilisés seront présentées, ainsi que la méthode de synthèse du spiropyranne. Enfin, les méthodes de préparation des films de polyuréthane seront décrites de façon détaillées ainsi que les méthodes de mesure des réponses photochromiques et colorimétriques des films de polyuréthanes.

Le *troisième chapitre* sera consacré à la caractérisation des propriétés photochromique du spiropyranne incorporé dans différents grades de polyuréthane (PU): Tecoflex-EG100A, Isothane-3080A, Desmopan-9370A, Desmopan-3695AU, Pellethane-2102-90A et Pellethane-2102-65D. Dans ce chapitre les effets de l'épaisseur des films, de la concentration de spiropyranne (SP) et du temps d'irradiation sur l'absorbance UV-visible, en utilisant le spectrophotomètre UV-Vis, seront étudiés. Ensuite, l'influence de l'étirement des films sur les propriétés photochromiques sera abordée. À la fin de ce chapitre, la cinétique de décoloration des films de PU/SP à différents pourcentages d'étirement sera été déterminée.

Le *quatrième chapitre* portera ensuite sur la modélisation des données expérimentales concernant le Tecoflex-EG100A contenant du SP par la technique simple de solvation. Il s'agira d'une modélisation basée sur les modèles trouvés dans la littérature. Nous limiterons les données expérimentales à l'effet linéaire de la concentration du SP sur l'absorbance afin de baser notre modèle sur la loi de Beer-Lambert. La qualité du modèle sera alors évaluée et le modèle validé expérimentalement. Pour cela les modèles obtenus seront appliqués dans tous les cas (avec et sans irradiation, avec et sans l'étirement), en particulier pour tout rapport massique de SP et pour toute épaisseur de films dans le domaine exploré.

Le *cinquième chapitre* sera dédié à l'étude des propriétés mécaniques de différents types de polyuréthane soit par l'analyse mécanique dynamique (DMA) ou soit par la vidéo traction. Les résultats du comportement mécanique de la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie des polyuréthanes seront modélisés à l'aide d'un modèle global de comportement mécanique, appelé DNLR. Grâce à ce modèle, nous pourrions extraire les paramètres caractéristiques des effets élastique, viscoélastique, et d'hyperélasticité caoutchoutique des différents polyuréthanes purs, et, plus particulièrement, du Tecoflex-EG100A à différentes concentrations de SP. Dans le cas du Tecoflex-EG100A, nous modéliserons également l'évolution de ces paramètres en fonction de la concentration en SP.

Le **sixième et dernier chapitre** sera consacré à la caractérisation photochromiques des films de polyuréthane ayant incorporé le SP par imprégnation. Sur les films imprégnés par le SP, les effets du temps d'irradiation et de l'étirement des films sur les propriétés photochromiques sera abordée. La cinétique de décoloration après l'étirement des films de PU/SP sera étudiée. Dans une deuxième partie nous proposerons une procédure d'évolution du taux d'étirement (donc par extension des contraintes exercées) à l'aide d'une mesure optique. La dernière partie de ce chapitre sera consacrée à la comparaison entre les résultats obtenus par le spectrophotomètre UV-Vis et les données de couleur obtenues par colorimétrie pour les films de PU/SP étiré ou non après irradiation à différents temps. L'objectif global de ce chapitre étant de vérifier la faisabilité de la mesure optique *in situ* des contraintes mécaniques exercées, nous devons évaluer la relation entre ces 2 mesures optiques, la 2^{ème} étant la plus facile à réaliser directement sur le patient.

CHAPITRE 1

Chapitre 1

Etude bibliographique

1. CLASSIFICATION DES MATERIAUX CHROMIQUES.....	19
2. TYPES DE COMPOSES PHOTOCHROMIQUES	20
2.1. MECANISME PHOTOCHROMIQUE DES SPIROPYRANES	21
2.2. EFFET DES GROUPES TERMINAUX SUR LE COMPORTEMENT PHOTOCHROMIQUE DE SPIROPYRANES.....	23
2.3. APPLICATIONS DES SPIROPYRANES	25
3. COMPORTEMENT PHOTOCHROMIQUE DU SPIROPYRANNE EN FILMS MINCES DE POLYMERE	26
3.1. INTRODUCTION	26
3.2. METHODES EMPLOYEES POUR INCORPORER LE COMPOSE PHOTOCHROMIQUE A L'INTERIEUR DE LA MATRICE DE POLYMERE..	27
3.3. INCONVENIENTS DE L'INCORPORATION DES COMPOSES PHOTOCHROMIQUES DANS DES POLYMERES	28
3.4. EFFETS DE MATRICES DE POLYMERE SUR LE PHOTOCHROMISME DU SP	29
3.4.1. Effet de la température de transition vitreuse	29
3.4.2. Effet stérique de la matrice de polymère	30
3.4.3. Effet de polarité de la matrice de polymère.....	30
3.4.4. Effet de l'étirement des polymères matrices sur les propriétés photochromiques.....	31
3.5. EFFETS PHOTOMECHANQUES ET PHOTOCHIMIQUES DES COMPOSES PHOTOCHROMIQUES DANS LES MATRICES DE POLYMERES.	32
4. CINETIQUE DE PHOTOCOLORATION ET DE DECOLORATION	33
4.1. CINETIQUE DE DECOLORATION	33
4.1.1. Modélisation de décoloration des polymères avec SP.....	33
4.1.2. Modélisation simplifié de décoloration	34
4.2. CINETIQUE DE COLORATION PAR L'IRRADIATION.....	35
4.2.1. Modélisation d'absorbance de lumière dans une solution.....	35
4.2.2. Modélisation simplifié de taux de coloration	36
5. POLYURETHANNES	36
5.1. POLYURETHANNES PHOTOCHROMIQUES.....	37
5.2. APPLICATIONS DES POLYURETHANNES PHOTOCHROMIQUES	37
6. REFERENCES	38

L'objectif de cette thèse est d'introduire dans un matériau élasthanne (polyuréthane) une molécule (spiropyranne) permettant d'évaluer les contraintes exercées par une mesure optique (UV, visible), et de caractériser chimiquement et physiquement le matériau obtenu. Dans cette thèse nous emploierons un composé photochromique (spiropyranne) qui sera dispersé dans du polyuréthane. Il existe plusieurs types de composés photochromiques et de polymères qui peuvent être employés comme « matrice support » de photochrome pour produire des polymères photochromiques. Ces derniers peuvent être employés dans beaucoup d'applications commerciales et industrielles. Ainsi, dans la première partie de ce chapitre nous présentons en détail la bibliographie des composés photochromiques qui sont employés comme colorants en particulier celles des spiropyranes.

Puis, nous discuterons des polymères qui sont rendus photochromiques soit par ajout et dispersion du composé photochromique soit par modification chimique de la chaîne macromoléculaire elle-même. On discutera aussi l'influence des caractéristiques de la matrice polymère sur la réponse du composé photochromique.

Nous exposerons ensuite une partie consacrée à l'étude de la cinétique de coloration et décoloration du spiropyranne libre ou inclus dans la matrice polymère.

Enfin, la dernière partie portera sur le polyuréthane et ses applications.

1. CLASSIFICATION DES MATERIAUX CHROMIQUES

Les matériaux chromiques sont le terme général pour désigner les matériaux qui rayonnent la couleur, l'effacent ou la modifient sous l'effet d'une induction provoquée par un stimulus externe (chromique signifiant couleur). Par conséquent les matériaux chromiques peuvent être classifiés selon le stimulus les affectant [1].

- Photochromique : le stimulus externe est lumière.
- Thermo-chromique : le stimulus externe est la chaleur.
- Electrochromique : le stimulus externe est l'électricité.
- Piezochromique : le stimulus externe est la pression.
- Solvatochromique : le stimulus externe est un liquide ou un gaz.

En 1956, Hirshberg a proposé d'employer des colorants photochromiques dans les appareils de mémoires photochimiques. Depuis lors, beaucoup d'efforts industriels et académiques ont été investis pour développer cette idée [2, 3].

Les composés photochromiques ont la propriété de changer de couleur après absorption de la lumière à longueurs d'onde spécifiques. En outre, pour qu'un composé soit photochromique, il est nécessaire que ce changement de couleur puisse également être réversible par exposition à la lumière, pour revenir au composé original [4].

Les termes suivants, parfois utilisés comme synonymes, devraient être évités : « photochromiques » est familier ; les « photochromes » sont des réactifs utilisés dans la photographie en couleur ; la « photochromie » est une ancienne technique de la photographie en couleur [5].

Le photochromisme est une transformation réversible des espèces chimiques induites dans (une ou deux directions) par absorption de rayonnement électromagnétique entre deux formes, A et B, présentant des spectres d'absorption [5].



La forme thermodynamiquement stable A est transformée par irradiation en forme B. La réaction inverse peut se produire thermiquement ou photochimiquement. Les systèmes photochromiques organiques les plus répandus impliquent des réactions unimoléculaires : les molécules photochromiques les plus communes ont une forme non colorée ou jaune pâle A et une forme colorée B (par exemple, rouge ou bleu).

2. TYPES DE COMPOSES PHOTOCHROMIQUES

Les composés photochromiques subissent un changement de couleur réversible passant de la forme non colorée à colorée une fois irradiés avec de la lumière UV (par exemple). La recherche sur les composés photochromiques peut être divisée en deux secteurs selon la façon dont le colorant retourne à la forme non colorée. Les colorants qui reviennent à leur état initial exclusivement sous l'effet de la lumière sont de types P tandis que ceux qui suivent une voie thermique sont de types T. Par exemple le diarylthène est de type P et les spirooxazines, les chromènes et les spiropyranes sont de type T [6].

De plus, tous les composés photochromiques peuvent être séparés en deux groupes selon leurs caractéristiques spectrales.

1. Composés présentant une transformation réversible entre la forme initiale non colorée et la forme photoinduite colorée (photochromisme positif) ou entre la forme initiale colorée et photoinduite non colorée (photochromisme négatif).
2. Composés dont la couleur change (spectres dans la région visibles) sous irradiation.

Parmi les composés du premier groupe on trouve tous les spirocomposés photochromiques tel les spiropyranes, les spirooxazines et les chromènes [7].

Parmi les systèmes photochromiques, les spiropyranes est l'un des systèmes le plus ancien et le plus répandu. Un grand nombre d'articles, de revues et de livres ont été publiés concernant les mécanismes et les applications photochromiques des dérivés de spiropyranne depuis 1952 [8].

Dans les pages suivantes, nous discuterons le mécanisme du photochromisme des spiropyranes. Les applications également techniques et industrielles des spiropyranes seront récapitulées.

2.1. Mécanisme photochromique des Spiropyranes

Les composés spiropyranne sont des molécules qui contiennent des systèmes à deux cycles partageant un atome commun. Cet atome est entièrement saturé c.-à-d. il ne peut être conjugué à aucune liaisons doubles de l'un en l'autre des systèmes de cycles. Généralement, les spiropyranes absorbent dans la région UV mais pas dans la région visible [9].

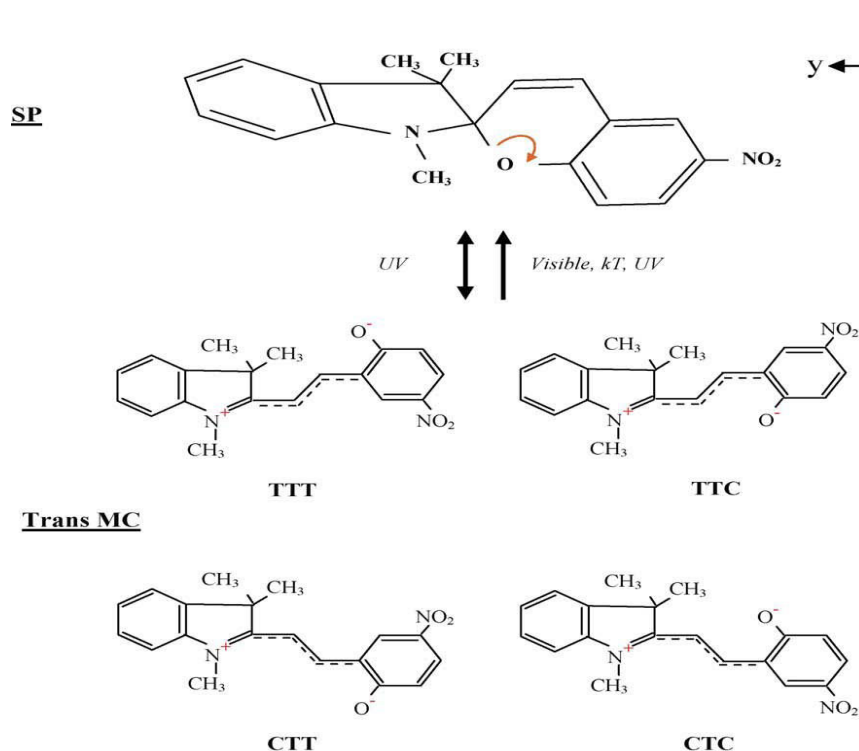
Depuis la dernière décennie, un grand nombre de travaux se sont concentrés sur le comportement photochromique des colorants d'indolinospirobenzopyrane. L'intérêt pour ces composés s'est porté sur la réversibilité de la transformation entre les formes non colorées de spiro et les merocyanines colorées. La modification structurale de ces derniers colorants a été un domaine de recherche actif puisque ces composés se sont avérés avoir des applications potentielles, en tant que matériaux d'enregistrement, de copie et d'affichage [10].

Les spiropyranes photochromiques ont été précédemment étudiés notamment par Bloch-Chaude et Hirshberg. Ces auteurs ont étudié les phénomènes thermochromiques et photochromiques liés à cette classe des composés [11]. Les spiropyranes sont parmi les classes les plus importantes des composés photochromiques à cause de leur rendement quantique élevé de leurs réarrangements photoinduits par la coupure photochimique réversible de la liaison de $C_{\text{spiro}}-O$ dans le cycle 2H-chromène (Figure 1.1) [12]. On a montré sur la base de l'analyse de la structure et des caractéristiques photochromiques des spiropyranes d'indoline que leurs caractéristiques photochromiques, dues à la coupure électrocyclique de la liaison de $C_{\text{spiro}}-O$ par photoexcitation, sont déjà en grande partie prédéterminées par le fait que dans l'état fondamental cette liaison est étirée et affaiblie à cause des interactions orbitales entre la paire non partagée d'électron de l'atome d'azote d'indoline et l'orbitale anti-liante de la liaison $C_{\text{spiro}}-O$ [13].

La forme non colorée du spiropyranne correspond à la forme de spiro et la forme colorée à une structure ouverte (Fig.1). Cette structure ouverte est essentiellement celle d'un colorant de type merocyanine, qui peut être également formellement représenté comme combinaison de contributions zwitterionique et othroquinoidale. Il y a un mélange équilibré des structures zwitterionique et quinoidale. Les zwitterions peuvent être décrits comme une interconversion de quatre isomères quinoniques possibles. Les espèces de Merocyanine (MC) ont une bande d'absorption forte dans la région visible, due à un plus grand système conjugué électron- π [14, 15].

La coloration du spiropyranne est provoquée par la coupure de la liaison covalente, elle a une faible stabilité thermique qui mène à la dégradation. Ceci limite l'application du SP comme matériau de stockage de mémoire. D'une part, le spiropyranne est très sensible à la lumière UV et sa couleur est vive. Son application dans la micro-image photochromique est en cours de développement [2].

On suppose généralement qu'un équilibre photo- et thermosensible existe entre le spiropyranne et une espèce transitoire plane et colorée résultant de la scission de la liaison entre le carbone „de spiro” et un oxygène de la pyranne. L'absence du thermochromisme dans les composés 3'- substitués (voir figure 1.1 et figure 1.2) stériquement bloqués permet de déduire qu'un changement de configuration moléculaire doit accompagner la rupture du cycle de pyranne. Ainsi la formation de l'espèce transitoire très colorée par ouverture du cycle est probablement le résultat d'une rehybridation du carbone du spiro de sp^3 à sp^2 pour donner des cycles coplanaires ; ceci contraste avec la noncoplanarité des cycles dans le spiropyranne. Le soutien le plus important de ce point de vue se situe dans la découverte très récente d'un équilibre „mobile” semblable entre la cis- β -ionone et le α -pyrane correspondant aussi bien que le photochromisme quinonique du benzopyrane des chromenes [16].



T : trans

C : cis

Figure 1.1: Structures chimiques et réaction d'isomérisation entre la molécule photochromique de 1',3',3'-triméthylindolino-6-nitrobenzospiropyranne et ses formes isomériques stables de MC.

2.2. Effet des groupes terminaux sur le comportement photochromique de spiropyranes

Afin d'alléger la notation, on appellera « substituant » un composé pouvant se substituer à un autre dans les parties indolinine ou chromène. L'effet des « substituants » dans la partie chromène (R_i) du spiropyranne (voire figure 1.2) sur leur comportement photochromique a été étudié. Ce comportement est habituellement augmenté si une molécule possède les « substituants » d'accepteur d'électron forts tels qu'un groupe intro dans les 6 et/ou 8 positions de son fragment 2H-chromène. Cependant, le remplacement du groupe nitro par d'autre π -accepteur conduit une coloration efficace [17-19].

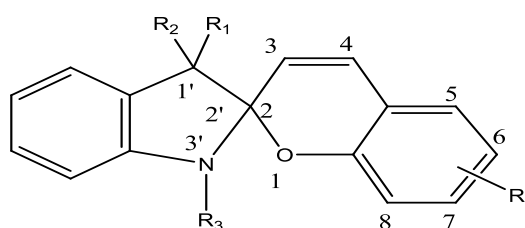


Figure 1.2: Structure de spiropyranne avec des substituants R_1 R_2 R_3 et R_i

L'effet des « substituants » dans la partie chromène (R_i) du spiropyranne (voire figure 1.2) sur leur taux de fermeture du cycle de la merocyanine a été présenté. La stabilité thermique des merocyanines peut être augmentée par le choix de « substituants » sans effet indésirable apparent sur le processus photochimique. La mesure quantitative de la stabilité thermique des merocyanines, la constante cinétique de réaction à l'obscurité a été déterminée. On trouve des vitesses qui diffèrent de plus de mille fois selon les « substituants ». Dans les composés étudiés, le taux constant pour la fermeture s'est étendu de 1.3×10^{-2} pour le composé 6-méthoxy-8-nitro à 6.3×10^{-6} pour le composé de 6-nitro-8-fluoro. Les vitesses peuvent être corrélées avec des « substituants » en appliquant l'équation de Hammett comme ci-dessous [11].

$$\log \frac{K}{K_0} = \sigma \rho \quad (1.2)$$

K : la constante d'équilibre pour la réaction de molécule avec le « substituant » R_i ,

K_0 : la référence constante pour la réaction de molécule avec le « substituant » $R_i = H$,

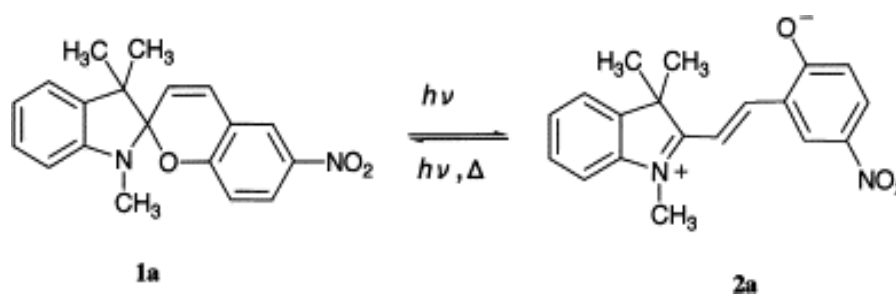
ζ : une Constante de substituant qui dépend seulement du « substituant » spécifique R_i ,

ρ : une constante de réaction qui dépend seulement du type de réaction mais pas du « substituant » utilisé.

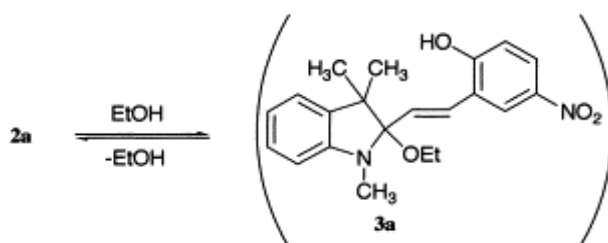
Les recherches théoriques sur l'effet des « substituants » sur les caractéristiques spectrales des formes photoinduites ont permis de trouver une gamme de composés avec un décalage bathychromique (un changement de la position spectrale de bande dans le spectre de l'absorption d'une molécule à une plus grande longueur d'onde) fort de la bande grande onde de la chaîne ouverte de l'isomère (merocyanine). Ceci est réalisé principalement par

l'introduction de « substituants » π -accepteur comme, par exemple, le groupe nitro dans le cycle du benzène de la partie chromène des spiropyranes [13].

Dans le cas des spiropyranes d'indoline, il a été montré que l'introduction de « substituants » π -accepteur autres que les groupes nitro dans la molécule donne un décalage bathychromique significatif de la bande d'absorption de la forme photoinduite. Un décalage bathychromique significatif de la bande d'absorption grandes ondes des formes photoinduites de spiropyranes est également réalisé en remplaçant l'oxygène par le soufre dans le fragment de pyranne de la molécule; les valeurs de λ_{max} des formes colorées de la 6-nitro-1',3',3'-triméthylindolinospiropyrane et la 6-nitro-1',3',3'-triméthylindolinospirothiapyrane sont 532 et 680 nanomètres respectivement [13].



Équilibre 1.



Équilibre 2.

Figure 1.3 : L'effet de la polarité du solvant sur la stabilité thermique du merocyanine

1', 3', 3'-Triméthyl-6-nitrospiro [2H-1-benzopyran-2,2'-indoline] (1a) est le spiropyranne le plus connu possédant des propriétés photochromiques, thermochromiques, et solvatochromique. Il est réversiblement converti en colorant (2a) de merocyanine par irradiation avec une lumière de longueur d'onde appropriée, par chauffage, ou par augmentation de la polarité du solvant. Un certain nombre d'études ont été effectuées au sujet des spiropyranes ordinaires ; les formes colorées considérées comme les meilleures sont des espèces zwitterioniques (équilibre 1- Figure 1.3). La stabilité thermique d'un merocyanine coloré est affectée par la polarité du solvant. La structure de solvation du merocyanine dans l'éthanol, les adduits non colorés de merocyanine-éthanol (3a) (équilibre 2-Figure 1.3), ont été présentés [20].

2.3. Applications des spiropyranes

La découverte des réactions photochromiques des spiropyranes par Fischer et Hirshberg en 1952 et l'idée de Hirshberg d'employer le phénomène pour « une mémoire effaçable photochimique » a lancé une recherche active sur le photochromisme. De nombreuses autres applications basées sur le changement réversible de la couleur et d'autres changements de propriétés physiques et chimiques ont été suggérées et examinées pour les spiropyranes photochromiques [21]. Les composés photochromiques, on les trouve à l'état naturel. Ils interviennent dans les déclenchements moléculaires de base pour des processus biologiques photorégulés très importants, tels que la vision chez les animaux, le phototropisme chez les plantes et les photomouvements dans les micro-organismes [22].

Dans la plupart des applications ci-dessus particulièrement en tant que mémoire photochromique, le spiropyranes doit avoir les caractéristiques qui suivent. Il doit être coloré par illumination. Cette forme colorée doit être thermiquement stable à la température ambiante de sorte que les données puissent être indéfiniment préservées dans l'obscurité. Elle ne doit avoir aucune faible propriété de fatigue chimique de sorte que les données puissent être écrites ou effacées répétitivement. Elle doit être fortement sensible de sorte que la forme de couleur puisse être convertie ou retournée aux longueurs d'onde spécifiques. Elle ne doit pas avoir de filtrage interne à l'activation de photon. Elle doit avoir de faibles dommages à la résolution des données. Et en conclusion, elle ne doit pas être dégradée pendant la préparation du film photochromique de polymère [2, 6, 23-25].

Les applications générales du photochromisme peuvent être divisées en deux catégories [5] :

- a. Celles directement liées au changement des spectres d'absorption ou d'émission tels que les matériaux optiques de transmission variable, le stockage de l'information optique, aux produits de beauté et cosmétique (voir figure 1.4), les systèmes d'authentification, et la visualisation de champ d'écoulement.
- b. Celles liées à d'autres changements physiques ou chimiques de propriété tels que l'indice de réfraction, la constante diélectrique, la conductivité électrique, les transitions de phase, la solubilité, la viscosité, et la mouillabilité de surface.

Ces applications comprenant le stockage optique de données, les ‘dispositifs imageurs’, les fenêtres intelligents, les lentilles ophtalmiques, les lentilles solaires de protection, les filtres, et les objets décoratifs [26-39].

L'émission photoinduite accompagnant les transformations photochromiques des spiropyranes est connue depuis longtemps. Les composés présentant une fluorescence photocontrôlée sont d'intérêt courant pour la photographie fluorescente et la mémoire optique 3D, les sondes de visualisation, et la caractérisation de la diffusion dans les polymères et les systèmes biologiques [40].

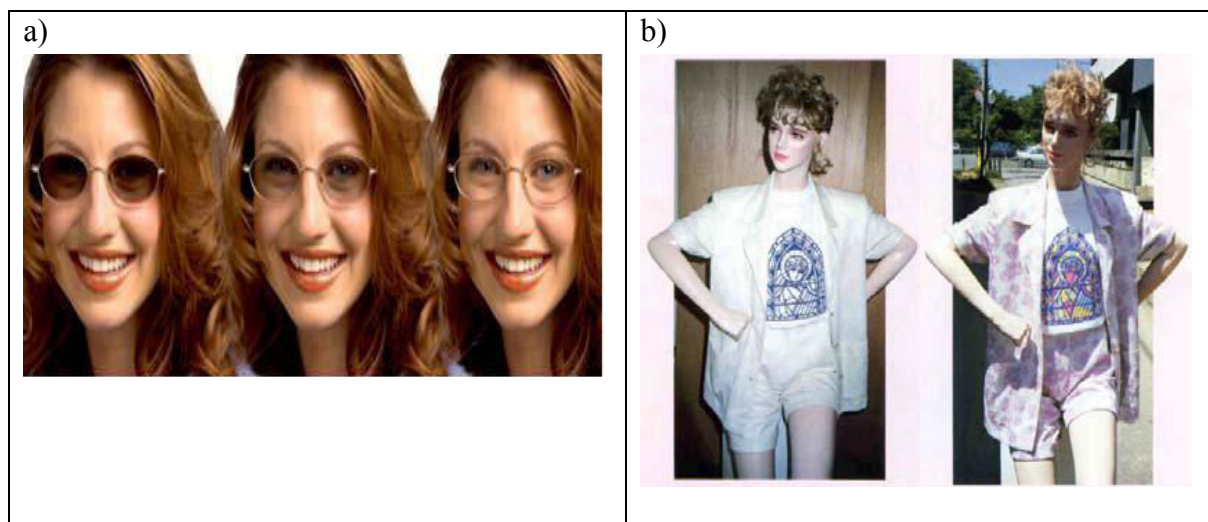


Figure 1.4: Exemples d'applications des photochromes dans la vie de tous les jours
(a) James Robinson Ltd, Royaume-Uni, b) Technicolor, Japan).

Des molécules photochromiques peuvent être couplées à des polymères photoconducteurs pour produire des matériaux dont les propriétés électriques seraient modifiées de manière contrôlée par la lumière incidente. De tels matériaux ont pu être employés comme type de „transducteurs optoélectroniques', à la fois, aux échelles micro- et macroscopique [41]. Un concept d'un matériel moléculaire électroactif a été proposé dont les propriétés électriques seraient contrôlées par la commutation optique des espèces photochromiques, ajoutée à la matrice de polymère ou chimiquement attaché à la chaîne de polymère. Le principe de base de l'action d'un tel matériau consisterait en la modulation contrôlée de la mobilité due à la création et à l'annihilation des états locaux emprisonnant les porteurs de charge [42].

3. COMPORTEMENT PHOTOCHROMIQUE DU SPIROPYRANNE EN FILMS MINCES DE POLYMERE

3.1. Introduction

Généralement, il y a un grand intérêt pour les propriétés des composés photochromiques insérés dans des films de polymère à cause de leur utilisation possible dans les applications pratiques [19]. La synthèse des polymères fonctionnels contenant des groupes photoactifs a suscité beaucoup d'attention ces dernières années parce qu'elle offre la possibilité d'obtenir des matériaux avec des propriétés intéressantes dans le domaine des technologies „de couches optiques” [43].

L'incorporation des molécules photochromiques organiques dans des matrices de polymère permet la combinaison de leurs propriétés photochimiques intrinsèques avec les propriétés typiques du polymère telles que la processabilité et la stabilité, et de ce fait améliore les propriétés du matériau photoactif. D'ailleurs, la photoisomérisation des photochromes inclus dans les matrices macromoléculaires est accompagnée non seulement des variations des

spectres d'absorption, mais peut également induire des modifications d'autres propriétés physiques et chimiques du matériau et de ce fait offre des applications plus larges possibles aux composés photochromiques [44].

Un travail expérimental plus récent sur les composés photochromiques s'est partiellement concentré sur le photochromisme en „solution rigide” ou polymères photochromiques où les deux questions se posent : comment la réaction d'isomérisation est-elle affectée en incorporant la molécule active dans un polymère en masse ; quels effets peuvent être observés entre les composants inhérents à la molécule photochromique et à la matrice environnante ? [45].

Parmi les systèmes photochromiques les spirocomposées sont d'intérêt particulier. Il faut préciser que le spiropyranne peut montrer des propriétés photochromiques différentes en solution et en films polymères. Pour des applications pratiques (enregistrement et stockage d'information optique, de mémoire à trois dimensions etc.), il est très important d'employer des spiropyranes qui ont des propriétés photochromiques dans la phase solide [12]. Le problème principal des spiropyranes est leur faible stabilité et pour cette raison plusieurs tentatives ont été réalisées afin de les greffer sur la chaîne macromoléculaire principale ou les incorporer à la matrice de polymère [19].

Le choix de polymères efficaces pour la protection des spiropyranes et fournissant la stabilité contre la dégradation sans réduire leur activité photochromique est un facteur crucial. En effet, leur cinétique de photocoloration diminue comparée avec celle des solutions liquides, après dispersion dans la matrice de polymère. En outre, le nombre de cycles pour lesquels les systèmes photochromiques subissent une transformation réversible est limité en raison des procédés de photodégradation [46].

3.2. Méthodes employées pour incorporer le composé photochromique à l'intérieur de la matrice de polymère

Il y a beaucoup de méthodes pour incorporer le composé photochromique (CP) dans la matrice de polymère. L'incorporation peut être faite par liaison du CP chimiquement au polymère et ceci peut être réalisé en employant la technique de greffage. Moniruzzaman M. [47] et al ont réalisé le greffage du spiropyranne sur chlorure de polyacryloyl (PAC). Ces auteurs ont entrepris la méthode suivante pour le greffage. PAC a été dissous dans le DMF, et dans un flacon séparé 1'- (2-hydroxyethyl) - 3', 3' - diméthyle-6-nitrospiro [2H-1-benzopyran-2,2' - indoline] a été dissous dans le même solvant. La triéthylamine a été ajoutée à la solution puis agitée pendant 20 mn. Cette solution a été ajoutée à la solution de chlorure de polyacryloyl sous agitation continue et purgée à l'azote. Le mélange de la réaction a été agité pendant 15 h à la température ambiante sous N₂. Après la purification du polymère, un produit jaune pâle a été obtenu avec un rendement de 80%.

Eduardo A. et autres ont également synthétisé des copolymères de polyuréthane-acrylate en présence des spiropyranes qui sont donc inclus chimiquement dans les copolymères pendant le processus de synthèse [48, 49].

Une autre méthode pour incorporer le CP à la matrice de polymère est de le disperser dans le polymère dissous. Après le séchage de la solution de polymère qui contient le CP, nous pouvons obtenir les films photochromiques de polymère avec une épaisseur appropriée. Ces films sont séchés dans un four pour enlever complètement le solvant résiduel. Il y a beaucoup de techniques pour réaliser les films photochromiques. Parmi ces techniques, les films de polymère ont été obtenus par dépôt à la tournette (méthode de formation d'un film mince par dépôt d'une solution de la substance du film sur un plateau qui tourne à vitesse élevée). La solution du polymère (tel que des polyuréthannes) pour dépôt à la tournette a été préparée dans le solvant approprié (tel que THF, DMF ou chloroforme) [27, 29, 38]. Également Richert R. [45] dans son article et Eckhardt H. [50] & al ont employé une autre technique dans laquelle les films photochromiques ont été moulés sur un substrat en verre à partir d'une solution de spiropyran et de polymère dans un solvant tel que le toluène. Les films solides minces de spiropyranes peuvent être obtenus en utilisant le procédé de déposition thermique sous vide sur du quartz ou les plaques de verre [12, 17].

Une technique beaucoup plus simple, meilleure marché et très rapide pour incorporer le CP dans la matrice de polymère est par déposition mécanique. Dans cette technique, la quantité appropriée de polymère a été ajoutée au solvant et agitée jusqu'à ce qu'il soit complètement dissous. La quantité alors spécifique (1-5 wt % du polymère) de SP a été ajoutée à la solution de polymère et bien mélanger. Cette solution a été versée dans une boîte de pétri ou d'aluminium et maintenue à l'obscurité. Après l'évaporation complète du solvant, le boîte est placée dans un four à 60 °C (ou plus haut selon type de polymère) pendant 2 heures. Le film a été retiré. L'épaisseur du film résultant était en environ 30-40 µm. Enfin, les films ont été maintenus dans une salle obscure [2, 3, 34, 51].

3.3. Inconvénients de l'incorporation des composés photochromiques dans des polymères

Si des réactions de photoisomérisation sont effectuées dans une matrice de polymère au lieu d'une solution, on observe très souvent une diminution forte de leur rendement de quantum et une modification de l'équilibre photostationnaire, particulièrement si la réaction a lieu au-dessous de la température de transition vitreuse de la matrice. L'influence des polymères est le plus fortement prononcée quand les chromophores sont liés chimiquement au polymère [52, 53].

Pour connaître l'influence des polymères sur les propriétés optiques, il est important d'analyser le comportement moléculaire des structures de ces polymères. Les spectroscopies vibratoires, telles que des techniques d'infrarouge et les techniques de Raman, permettent de comprendre les interactions entre les molécules (SP, matrice polymère et solvant). Des études de spectrométrie d'infrarouge et de Raman ont été employées pour observer les interactions conformationnelles et intermoléculaires entre le polymère et le spiropyranne [51].

3.4. Effets de matrices de polymère sur le photochromisme du SP

L'un des enjeux actuel est de concevoir des polymères photochromiques ayant des propriétés optimales. Afin d'optimiser la performance des matériaux pour des applications photoniques, il est nécessaire d'avoir une compréhension des relations entre leur structure chimique et les propriétés photoinduites. L'ordre photoinduit dépend de beaucoup de paramètres : la substitution des parties du chromophore, la longueur d'espace entre la chaîne principale de polymère et le groupe chromophore latéral et sa taille, la structure des parties photo-insensibles de la macromolécule, le poids moléculaire du polymère ainsi que la préparation du film et son vieillissement, et l'agrégation des parties du chromophore. La structure chimique des chromophores et celle du polymère sont les facteurs les plus importants, qui déterminent les propriétés de photoorientation. On a constaté que même les changements structuraux simples dans le chromophore et dans la chaîne de polymère peuvent conduire à des changements cruciaux de propriétés optiques (en valeur de dichroïsme photoinduit) [54]. D'ailleurs, la photocoloration et la résistance à la fatigue sous irradiation sont directement liées au mouvement des molécules photochromiques dans la matrice de polymère et il serait intéressant d'avoir des informations sur les énergies d'interaction [55].

Le franchissement de ces limitations provoquées par la matrice de polymère facilitera la réalisation de caractéristiques optimales des matériaux de polymères spécifiques qui seront employés dans beaucoup d'applications industrielles et technologiques. Ainsi nous devons savoir d'abord l'effet de la matrice de polymère sur le processus photochromique tel que l'effet de la température de transition vitreuse, l'effet stérique de la matrice de polymère et la polarité de la matrice de polymère.

3.4.1. Effet de la température de transition vitreuse

L'étude des interactions entre le colorant photochromique et la matrice de polymère par rapport à la variation de T_g (la température de transition vitreuse) en fonction de la concentration du colorant est très importante [55].

Si le processus photochromique implique un changement appréciable de la conformation des groupes photosensibles, des restrictions fortes seront imposées aux possibilités de rotation, par exemple, cis-trans isomérisation. De telles limitations seront les plus fortes dans les matériaux vitreux rigides dans les lesquels la réversibilité de la réaction peut même être empêchée. Au contraire, dans la région caoutchoutique, c.-à-d., au-dessus de la température de transition vitreuse, la matrice se comportera comme un milieu fortement visqueux et donc la déviation par rapport à la solution sera beaucoup moins prononcée [56, 57].

On a observé que l'incorporation des photochromes dans la chaîne principale de polymère permet une stabilisation forte de la merocyanine à cycle ouvert à la température ambiante, et jusqu'à la température vitreuse T_g du polymère. La T_g devrait sensiblement dépasser la température ambiante, sans pour autant atteindre une température à laquelle le taux de décoloration thermique devient trop important. Ainsi la photoréponse du polymère photochromique est petite à température ambiante si la durée de l'irradiation est limitée à

quelques secondes ; au contraire, l'irradiation aux températures au-dessus de la T_g induit une photoréponse très rapide. D'autre part, comme prévu, la décoloration thermique dépend également fortement de la température [56]. De plus le mécanisme complexe de la décoloration au-dessous de la T_g a été considéré du point de vue de la répartition inégale et discrète des environnements dans lesquels les molécules photochromiques existent dans la matrice vitreuse [58].

L'emploi des polymères avec des T_g élevées est l'une des approches pour surmonter le problème de la stabilité temporelle de l'alignement de chromophore aux températures élevées. L'alignement des groupes de chromophore est affecté par les mouvements de chaîne segmentaire et principale. Les polymères de T_g élevées peuvent montrer une orientation stable, puisque les mouvements de la chaîne de polymère sont liés à la différence entre la température de fonctionnement et la T_g . Il est préférable d'utiliser des polymères avec des T_g élevées pour les applications de processus réversible de mémoire optique et de circuit optique pour lesquelles des polymères avec les propriétés optiques non linéaires de second ordre élevées sont exigées [54].

3.4.2. Effet stérique de la matrice de polymère

La barrière stérique des polymères empêche les réactions d'isomérisation réalisées pendant la transformation photochromique, aussi bien que pendant le processus de décoloration [59]. Les effets des polymères sont plus fortement prononcés quand le photochrome est chimiquement lié sur la matrice de polymère. Pour étudier l'effet stérique de la matrice sur la réduction de mobilité de chaîne à segment, deux types généraux de mesures ont été effectués sur la décoloration des spiropyranes : Une appelé comportement cinétique sur une échelle à long terme (des dixièmes de secondes aux heures) a été exécutée sur les solutions légèrement visqueuses à la température ambiante ; la seconde a été exécutée dans des médias fortement visqueux à la basse température et pendant les intervalles de temps de moins de 1 s. De telles expériences montrent le comportement cinétique sur une échelle à court terme. Cependant, les études à long terme prennent en considération la structure des molécules et correspondent aux applications potentielles du photochromisme [48].

Il est courant que l'observation commune de la cinétique non exponentielle d'isomérisation indique des effets emplacement-spécifiques de matrice en imposant une distribution des barrières localisées aux conditions stériques de la réaction, qui est la plus prononcée pour la fermeture de cycle de l'isomère trans des spiropyranes. L'attribution de la déviation de la cinétique de premier ordre à la statique conformationnelle de la matrice est confirmée par un modèle simple d'affaiblissement exponentiel pendant que la température augmente du fait d'une distribution non homogène du volume libre au dessous de la T_g [49].

3.4.3. Effet de polarité de la matrice de polymère

Jeng-shyong et Hsien-Tang Chiu[3] ont étudié également l'effet de la polarité des polymères comme le PMMA (polyméthyle méthacrylate) et le SBS (copolymère de styrène-butadiène-styrène) sur le photochromisme des deux composés photochromiques (SP et fulgide). Ils ont

déclaré que le photochromisme des matériaux photochromiques dispersés dans la matrice polymère est affecté par la structure moléculaire du matériel aussi bien que la polarité et la flexibilité de la matrice. La forme colorée du spiropyranne est plus stable dans le PMMA polaire que dans des SBS non polaires. Un décalage vers le bleu dans le spectre d'absorption de la merocyanine se produit dans le PMMA polaire.

Dans un autre article de Jeng-Shyong [2], l'effet de la polarité de la matrice de polymère sur la coloration et décoloration du SP et du spirooxazine a été étudié. Plusieurs points ont été conclus comme suit : le PMMA polaire cause un décalage vers le bleu et vers le rouge dans l'absorbance maximum du SO (spirooxazine). Basé sur les résultats des études diélectriques, la forme photochromique de SP a une structure ionique amphotère et réagit fortement avec les chaînes latérales polaires de la matrice de polymère. Ceci augmente la T_g du polymère. En raison de l'interaction moléculaire, le colorant photochromique a une vitesse plus rapide de coloration et un taux de décoloration plus lent dans les matrices polaires de polymère. Si la vitesse de coloration est plus rapide dans le PMMA que dans les SBS, c'est parce que les groupes latéraux polaires du PMMA réagissent avec du merocyanine ionique. Dans une matrice polaire telle que le PMMA, le taux de décoloration thermique augmente avec la concentration. Apparemment c'est à cause de la fréquence plus haute de collision entre le merocyanine et les molécules de polymère.

3.4.4. Effet de l'étirement des polymères matrices sur les propriétés photochromiques.

Pour présenter une image complète de l'effet de l'étirement sur la cinétique de décoloration des spiropyranes dispersés dans des polymères, on doit concentrer notre attention sur des phénomènes d'orientation, à savoir de deux points de vue : influence de l'orientation du polymère sur le comportement photochromique, et inversement, influence du photochrome (spiropyranne) sur le comportement de la matrice [53]. On a observé que le comportement de décoloration des photochromes dépend de sa masse moléculaire et de son orientation moléculaire obtenue en étirant la matrice de polymère [56, 57]. La matrice de polymère peut induire l'orientation des photochromes et affecter considérablement leur vitesse de décoloration thermique. En effet quand une partie du photochrome tourne par rapport à l'autre, alors une grande partie de la chaîne doit suivre le mouvement et doit osciller dans une nouvelle position. Afin d'obtenir des résultats cinétiques reproductibles et concluants, on doit considérer le phénomène de relaxation lent qui se produit dans les films sous étirement. Par conséquence, le recuit et le stockage prolongé sont importants avant de faire des mesures cinétiques. L'effet de l'orientation des chaînes macromoléculaires sur l'effacement de la couleur se produit seulement temporairement avec le mono-photochrome (tel que le spiropyranne) et disparaît progressivement durant le stockage. Cependant, dès que la taille moléculaire du photochrome devient suffisamment élevée (comme pour les bis-spiropyranes) l'effacement thermique devient très lent et pratiquement peu sensible à l'étirement de la matrice dans laquelle le photochrome est dispersé. Son comportement de décoloration est semblable, et parfois encore meilleur que celui du polymère pour lequel le photochrome est lié chimiquement sur la chaîne principale [53].

3.5. Effets photomécaniques et photochimiques des composés photochromiques dans les matrices de polymères.

Quand des molécules photochromiques sont incorporées dans des matrices de polymère, elles peuvent induire des changements conformationnels des macromolécules attachées qui, alternativement, peuvent être accompagnées de variations des propriétés physiques et chimiques de ces matériaux : des variations photoinduites de la puissance rotatoire optique, des variations photostimulées de la viscosité et de la solubilité, le photocontrôle des fonctions de membrane, et les effets photomécaniques en couches minces. Plus spécifiquement, quand des molécules photochromiques sont attachées aux macromolécules chirales ordonnées telles que poly (acide de cy-aminé) et polypeptides, les changements structuraux photostimulés se produisent comme „ordre/ désordre” de transitions coopératives, amplifiant ainsi l'événement photochimique se produisant dans les chaînes latérales photosensibles [22].

La première synthèse d'un système polymère photochimique était celle de Lovrien [60] qui a conçu deux systèmes pour contrôler la configuration de polymère par la lumière. Il a étudié ces systèmes en solution et ces effets photomécaniques réversibles ont été désignés comme effets de photoviscosité. Ces effets n'étaient pas insignifiants comme ceux provoqués par le chauffage simple des systèmes à cause de l'adsorption de la lumière. Le premier rapport des effets photomécaniques à l'état solide était celui de Husy, Merian et Schetty en 1969, qui ont observé qu'un ruban d'acétate teint avec un colorant azo, se contractait une fois exposé à la lumière du soleil.

Athanassiou et autres [61] ont exploité les changements réversibles de volume induits dans des matrices polymères dans lesquelles des molécules photochromiques sont inclus. Dans cette recherche, les changements mécaniques photoinfluencés des films dopés de polymère sont observés en utilisant l'interférométrie holographe de réflexion en dehors de l'axe. La matrice de polymère (polyéthylméthacrylate-Co-acrylate de méthyle (PEMMA)) « transmet » les contraintes appliquées par les transformations photochromiques, dues aux changements de volume du polymère.

Le fait que les systèmes polymères présentent une réponse photomécanique peut être expliqué par la considération du changement de l'entropie impliquée dans le processus photochromique. La molécule de spiropyranne a une structure moins plate que celle de la merocyanine. Si ces molécules doivent être dispersées mono moléculairement dans tout le polymère, alors une certaine perturbation des chaînes de polymère doit se produire. La perturbation résultant de la présence d'une molécule de spiro sera plus grande que celle résultant d'une molécule plus plate de merocyanine. Par conséquent une conversion de la structure de spiro en structure planaire de merocyanine aura comme conséquence une diminution globale de l'entropie du système. Par conséquent, en accord avec la théorie proposée par Smets et De Blauwe [62], une réduction d'entropie aura comme conséquence une expansion du système. Dans l'obscurité il y a une conversion vers le spiro qui augmentera l'entropie du système, et produira la contraction de l'échantillon. Cependant, à la différence des systèmes étudiés par Smets et De Blauwe, le processus photochromique se produisant pendant l'irradiation ne causera pas un changement d'entropie. Ceci explique la dépendance de

la réponse photomécanique à la contrainte initiale appliquée à l'échantillon. Le changement d'entropie sera seulement réalisé sous l'influence d'une force externe, c.-à-d. la contrainte appliquée à l'échantillon. Le changement maximal permis par l'entropie sera donc seulement réalisé si une contrainte proportionnée est appliquée [60].

4. CINETIQUE DE PHOTOCOLORATION ET DE DECOLORATION

La recherche sur la cinétique de transformations photochromiques des composés de spiro (spiropyranes et spirooxazines) est importante pour expliquer le mécanisme de photocoloration et déterminer les paramètres responsables de la dépendance en température de la photoreaction. La plupart des études dans ce domaine ont été exécutées en utilisant la technique de photolyse flash. On a constaté que la photocoloration des spirooxazines et des spiropyranes de la série d'indoline se produit via un état singlet excité contrairement aux spiropyranes nitro-substituées, pour lesquelles la coupure de la liaison de C-O dans le cycle de pyranne se produit dans un état triplet. L'analyse de la cinétique de photocoloration des spiropyranes au cours de l'irradiation continue a été effectuée sur la base de divers modèles et a été plus simplement réduite pour découvrir les paramètres qui caractérisent les propriétés des composés photochromiques (le rendement quantique et le coefficient décadique d'absorption molaire) [63].

Beaucoup de réactions photochromiques sont des processus qui ont besoin d'espace, par conséquent, il faut s'attendre à une dépendance de leur cinétique à l'égard des contraintes imposées par l'environnement. La plupart des expériences récentes ont été effectuées avec des solutions dans des solvants non visqueux, où l'effet de l'environnement peut être réduit au minimum. L'effet de l'environnement sur les molécules qui réagissent a attiré tout récemment plus d'attention, et des expériences ont été réalisées avec des systèmes photochromiques dispersés dans des liquides visqueux, des polymères et des matrices sol-gel, des cristaux liquides, des films minces organisés, etc. [64].

La durée de vie de la forme photoinduite selon la structure des composés photochromiques, aussi bien que la nature de la matrice polymère, peut être modifiée d'une dizaine de secondes à plusieurs années. Parmi les composés photochromiques étudiés, les systèmes polymères basés sur la phenoxynaphthacenequinone sont caractérisés par la plus grande durée de vie de la forme photoinduite (plusieurs d'années) [7].

4.1. Cinétique de décoloration

4.1.1. Modélisation de décoloration des polymères avec SP

Le spectre d'absorption d'un film SP-PPMA (poly (méthacrylate de propyle)) a été étudié pour différentes durées d'excitation UV, ainsi que par les positions spectrales du faisceau de sonde, du laser He-Ne, et de l'irradiation UV. Le spectre d'absorption dans le régime visible ne présente aucun changement significatif de forme durant la diminution de l'intensité. Par conséquent, on peut conclure que les chromophores ne présentent aucune corrélation entre la longueur d'onde absorbante et la cinétique de la décoloration, en supposant que l'absorbance à

une longueur d'onde arbitraire est représentative pour toute la bande d'absorption de la MC (merocyanine). La transformation $MC \leftrightarrow SP$ est non exponentielle. Les courbes de décoloration ont été analysées sur la base d'une décoloration totale des sites absorbants montrant un profil de densité Gaussien des énergies d'activation centrée sur E_a , pour la fréquence préexponentielle ν . La concentration en merocyanine suit alors la loi suivante.

$$M(t) = \frac{1}{\sigma(2\pi)^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-\frac{(E_a - \epsilon)^2}{2\sigma^2} - \nu t e^{-(\epsilon/kT)} \right] d\epsilon \quad (1.3)$$

En supposant que ce modèle reflète la déviation de la cinétique de premier ordre, un ajustement a donné le taux moyen ν_0 correspondant au centre des énergies d'activation initiales E_a , et la diffusion des taux a été représentée par le σ . L'ensemble des cinétiques aboutit à une échelle de température normalisée à la valeur de transition vitreuse T_g de chaque polymère. Dans l'échelle de la température étudiée, un graphe d'Arrhenius de la cinétique de décoloration dans le PPMA ne présente aucune déviation systématique du comportement activé simple de la température. Un groupe de résultats est obtenu en détectant la diminution temporelle de la concentration de MC lorsqu'elle s'expose sans interruption à un flux de photon d'intensité constante et de polarisation aléatoire. L'observation qualitative indique une augmentation marquée de la cinétique de réaction par l'irradiation additionnelle, un effet qui est commun à tous les spiropyranes. Cet effet est commun à toutes les matrices et n'est pas limité à certaines longueurs d'onde du flux de photon, alors que l'augmentation de la cinétique de croissance dépend de l'intensité d'irradiation [65].

4.1.2. Modélisation simplifié de décoloration

Samoladas A. et al [19] ont étudié le comportement photochromique d'un spiropyranne incorporé aux films minces de polystyrène et de polycaprolactone avec et sans l'addition d'un absorbant ultra-violet et d'un composé antioxydant. Ces auteurs ont constaté que dans les conditions expérimentales les processus de décoloration et de photodégradation ont suivi une loi première ordre.

Les constantes de premier ordre de la cinétique de décoloration des polymères dopé-colorant (PMMA et PVA) ont été déterminées à partir de l'équation suivante :

$$A - A^0 = (A_0 - A^0) e^{-k_2 t} \quad (1.4)$$

Où A et A_0 représentent l'absorbance de film au $\lambda_{\max}$ au temps t et au temps zéro, respectivement. A^0 est l'absorbance de film au $\lambda_{\max}$ mesurés au temps infini, qui correspond à l'absorbance de film sans irradiation. k_2 représente la constante de cinétique de décoloration. L'équation précédente peut être utilisée pour déterminer les constantes cinétiques pour PMMA et PVA (polyvinylechlorure). On constate que, près de l'origine, la photoréaction suit une cinétique de premier ordre. Aux longs temps, on observe une déviation prononcée au comportement de premier ordre [66].

Wilson et Drickamer [15] discutent les études cinétiques de 6-N-BIPS (1', 3', 3' - triméthyle-6-nitro-spiro- [2H-1-benzopyran-2,2'- indoline) dans PS et dans PMMA aux pressions modérément élevées. Les cinétiques thermiques de décoloration ont été mesurées pour les deux plastiques. Quelques mesures des taux de photocoloration et de photoblanchissement ont également été faites. Pour les réactions unimoléculaires, le comportement cinétique est exclusivement de premier ordre. Cependant, les études précédentes ont montré deux réactions parallèles de premier ordre se produisant dans tous les systèmes de ce type étudié jusqu'à maintenant, tant que la matrice amorphe de polymère est au-dessous de sa température vitreuse, car le PS et le PMMA sont sur la gamme entière de pression à la température ambiante. Ces deux réactions parallèles de premier ordre sont présentées par l'équation suivante :

$$C - C_{\infty} = (C_{A0} - C_{A\infty})e^{-k_{A2}t} + (C_{B0} - C_{B\infty})e^{-k_{B2}t} \quad (1.5)$$

Où C et C_{∞} représentent la concentration totale de SP (A) et de MC (B) au temps t et à l'état photostationnaire pour le processus de coloration ; k_{A2} et k_{B2} représentent les constantes de cinétiques de photoréaction et de photoblanchissement respectivement. C_{A0} et C_{B0} représentent les concentrations initiales du SP et de la MC respectivement ; et $C_{A\infty}$ et $C_{B\infty}$ représentent les concentrations du SP et de la MC à l'état photostationnaire respectivement.

Lyubimov A.V. [59] et al ont étudié les cinétiques des polymères photochromiques basés sur des molécules de SP. La cinétique de la décoloration thermique des films de copolymère n'est pas une cinétique de premier ordre. Ce fait est habituellement observé pour les polymères linéaires contenant les molécules photochromiques et est expliqué par une distribution des barrières stériques (liées à une distribution des volumes libres) pour l'isomérisation de trans↔cis de la forme B (merocyanine) à la forme A (SP). La cinétique de décoloration des films de copolymère est très bien décrite par l'équation (1.5).

4.2. Cinétique de coloration par l'irradiation

4.2.1. Modélisation d'absorbance de lumière dans une solution

La réaction photochromique est typiquement présentée par [67].



Où A et B sont le SP (forme sans couleur) et la MC (forme photocoloree), respectivement. Le taux de coloration est décrit par l'équation suivante :

$$\frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{V}(\varphi^B I_{abs}^A - \varphi^A I_{abs}^B) - k_2 C_B \quad (1.7)$$

Où

ϕ^B et ϕ^A sont les rendements quantiques de photocoloration et de photoblanchiment, respectivement.

I_{abs}^A , I_{abs}^B sont les intensités de la lumière absorbée par le SP et la MC, respectivement.

k_2 est la constante de cinétique de la décoloration thermique

V est le volume irradié.

C_B est la concentration de la MC

4.2.2. Modélisation simplifié de taux de coloration

La coloration du spiropyranne est accompagnée avec la décoloration thermique. La réaction réversible est présentée par l'équation (1.6), où A et B représentent les SP et MC respectivement [3].

Soit C_{A0} , la concentration initiale du spiropyranne, et soit C_B , la concentration de la merocyanine au temps t. En supposant que cette réaction réversible est une réaction de premier ordre, alors,

$$-\frac{dC_B}{dt} = k_1(C_{A0} - C_B) - k_2C_B \quad (1.8)$$

La solution intégrale de cette équation est

$$C_B = C_{B\infty}(1 - e^{-(k_1+k_2)t}) \quad (1.9)$$

Où $C_{B\infty}$ est la concentration de la merocyanine à l'équilibre. L'évolution de l'absorbance totale peut être écrite comme :

$$A = A^0 + (A^\infty - A^0)(1 - e^{-kt}) \quad \text{avec } k = k_1 + k_2 \quad (1.10)$$

Où A est l'absorbance de film au temps t; A^0 est l'absorbance de film sans irradiation; et A^∞ est l'absorbance de film au temps infini d'irradiation.

5. POLYURETHANNES

Des élastomères thermoplastiques de polyuréthane (TPUs) sont généralement préparés en faisant réagir un diisocyanate, un macroglycol à longue chaîne (type de polyester ou de polyéther), et une unité d'extension de chaîne (c.-à-d., glycol, diamine), bien que d'autres additifs, tels que des charges, puissent également être inclus. Ils sont de types $(AB)_n$ copolymères alternés (segments souples et durs). Les segments souples, chaînes oligomères de macroglycol, sont flexibles et faiblement polaires. Les segments durs, constitués par la réaction des groupes d'isocyanate avec l'unité d'extension de chaîne, sont rigides et fortement

polaires. Les différences dans la polarité entre les segments durs et souples permettent à la séparation de phase se produire dans la structure de TPU, produisant des microdomaines qui déterminent les propriétés physiques du polymère [68].

Les élastomères thermoplastiques de polyuréthane (TPUs) sont des matériaux souples qui se comportent en tant qu'élastomères réticulés à la température ambiante mais, à la différence des élastomères conventionnels, ils peuvent être transformés pendant chauffage par de nombreux processus industriels. Les TPUs montrent des propriétés excellentes, y compris la résistance à l'abrasion. Cependant, parce que ces polymères ne sont pas chimiquement réticulés, les TPUs montrent une possibilité de récupération plus faible après élongation par comparaison avec les élastomères réticulés [69].

5.1. Polyuréthannes photochromiques

Les polyuréthannes ont suscité beaucoup d'attention dans le domaine de la réponse photochromique, dû à certaines caractéristiques remarquables telles que la grande contrainte et l'énergie spécifique élevée. D'ailleurs, ces élastomères sont de faible poids, flexibles, à faible coût de fabrication, et facilement moulés dans toutes les formes souhaitables. Ce qui rend les élastomères de polyuréthane très attrayants pour un large domaine d'applications telles que les applications de réponse photochromiques [70]. De telles propriétés avantageuses incluent une activation et un blanchiment plus rapide, une activité plus élevée, et une meilleure résistance à la fatigue [71].

Plusieurs types de polyuréthane peut être employé pour produire le matériel hôte pour les composés photochromiques [71].

5.2. Applications des polyuréthannes photochromiques

Les polyuréthannes photochromiques sont employés dans beaucoup d'applications ; comme dans le de sport et les lunettes ophtalmiques [71-75]. Les plastiques photochromiques de polyuréthane sont utiles en tant que couches intermédiaires pour des applications architecturales ou pour l'usage dans les fenêtres de véhicule ou les puits de lumière [76]. Gallois, Cletus N. [77] & al dans leur brevet américain ont proposé les enduits photochromiques de polyuréthannes qui répondent à des normes « cosmétiques » commercialement acceptables pour les enduits optiques.

6. REFERENCES

1. Bamfield P. *Chromic Phenomena: Technological Applications of Colour Chemistry*. 2001.
2. Lin J-S. Interaction between dispersed photochromic compound and polymer matrix. *European Polymer Journal* 2003;39(8):1693-1700.
3. Lin J-S, Chiu H-T. Photochromic Behavior of Spiropyran and Fulgide in Thin Films of Blends of PMMA and SBS. *Journal of Polymer Research* 2003;10(2):105-110.
4. Rini M, Holm A-K, Nibbering ETJ, Fidler H. Ultrafast UV-mid-IR Investigation of the Ring Opening Reaction of a Photochromic Spiropyran. *J Am Chem Soc* 2003;125(10):3028-3034.
5. Bouas-Laurent H, Durr H. Organic photochromism. *Pure Appl Chem* 2001;73(4):639-665.
6. Evans RA, Such GK. Research trends in photochromism: Control of photochromism in rigid polymer matrices and other advances. *Aust J Chem* 2005;58(12):825-830.
7. Barachevsky VA. Synthetic and natural organic photochromic systems for optic application. *Int J Photoenergy* 1999;1(3):191-195.
8. Liu Z, Jiang L, Liang Z, Gao Y. Photochromism of a novel spiropyran derivative based on calix[4]arenes. *J Mol Struct* 2005;737(2-3):267-270.
9. Ramos-Garcia R, Delgado-Macuil R, Iturbe-Castillo D, De Los Santos EG, Soriano Corral F. Polarization dependence on the holographic recording in spiropyran-doped polymers. *Opt Quantum Electron* 2003;35(6):641-650.
10. Shen K-h, Han J-g, Zhang G, Choi D-h. Spectral properties and photochromic characteristics of spiropyran dyes. *Chem Res Chin Univ* 2006;22(4):505-509.
11. Berman E, Fox RE, Thomson FD. Photochromic spiropyrans 1. The effect of substituents on the rate of ring closure. *J Am Chem Soc* 1959;81:5605-5608.
12. Lukyanov BS, Metelitsa AV, Lukyanova MB, Mukhanov EL, Borisenko NI, Alekseenko YS, Bezugliy SO. Photochromism of the spiropyran thin solid films. *Mol Cryst Liq Cryst* 2005;431:351-356.
13. Lukyanov BS, Lukyanova MB. Spiropyran: Synthesis, properties, and application. *Chem Heterocycl Compd (N Y, NY, U S)* 2005;41(3):281-311.
14. Athanassiou A, Sahinidou D, Arima V, Georgiou S, Cingolani R, Fotakis C. Influence of laser wavelength and pulse duration on the degradation of polymeric films embedding photochromic molecules. *J Photochem Photobiol, A* 2006;183(1-2):182-189.
15. Wilson DG, Drickamer HG. High pressure studies on spiropyran. *J Chem Phys* 1975;63(8):3649-3655.
16. Flannery JB, Jr. Photo- and thermochromic transients from substituted 1',3',3'-trimethylindolinobenzospirans. *J Am Chem Soc* 1968;90(21):5660-5671.

17. Lukyanov BS, Metelitsa AV, Voloshin NA, Alexeenko YS, Lukyanova MB, Vasilyuk GT, Maskevich SA, Mukhanov EL. Solid state photochromism of spiropyrans. *Int J Photoenergy* 2005;7(1):17-22.
18. Gorner H. Photochromism of nitrospiropyrans: effects of structure, solvent and temperature. *Phys Chem Chem Phys* 2001;3(3):416-423.
19. Samoladas A, Bikiaris D, Zorba T, Paraskevopoulos KM, Jannakoudakis A. Photochromic behavior of spiropyran in polystyrene and polycaprolactone thin films - Effect of UV absorber and antioxidant compound. *Dyes and Pigments* 2008;76(2):386-393.
20. Ohnishi Y, Yoshimoto S, Kimura K. Novel compounds producing a photochromic spiropyran on heating. *J Photochem Photobiol, A* 2001;141(1):57-62.
21. Berkovic G, Krongauz V, Weiss V. Spiropyrans and spirooxazines for memories and switches. *Chem Rev (Washington, D C)* 2000;100(5):1741-1753.
22. Pieroni O, Fissi A, Popova G. Photochromic polypeptides. *Prog Polym Sci* 1998;23(1):81-123.
23. Irie M. Diarylethenes for Memories and Switches. *Chem Rev (Washington, D C)* 2000;100(5):1685-1716.
24. Kawata S, Kawata Y. Three-dimensional optical data storage using photochromic materials. *Chem Rev (Washington, D C)* 2000;100(5):1777-1788.
25. Yokoyama Y. Fulgides for memories and switches. *Chem Rev (Washington, D C)* 2000;100(5):1717-1739.
26. Aoshima Y, Egami C, Kawata Y, Sugihara O, Tsuchimori M, Watanabe O, Fujimura H, Okamoto N. Two-way optical memory for azobenzene-containing urethane-urea copolymer films. *Opt Commun* 1999;165(4,5,6):177-182.
27. Aoshima Y, Egami C, Kawata Y, Sugihara O, Tsuchimori M, Watanabe O, Fujimura H, Okamoto N. The optical properties of azobenzene-containing urethane-urea copolymer films for data storage. *Polym Adv Technol* 2000;11(8-12):575-578.
28. Bobrovsky A, Boiko N, Shibaev V. A new type of multifunctional material based on dual photochromism of ternary chiral photochromic liquid crystalline copolymers for optical data recording and storage. *J Mater Chem* 2000;10(5):1075-1081.
29. Bobrovsky A, Boiko N, Shibaev VP, Zavarzin I, Kalik M, Krayushkin M. Cholesteric mixture containing chiral-photochromic and diarylethene dopants as novel material with dual photochromism. *Polym Adv Technol* 2002;13(8):595-600.
30. Bobrovsky AY, Boiko NI, Shibaev VP. Photosensitive cholesteric copolymers with spiropyran-containing side groups. Novel materials for optical data recording. *Adv Mater (Weinheim, Ger)* 1999;11(12):1025-1028.

31. Cho MJ, Kim GW, Jun WG, Lee SK, Jin J-I, Choi DH. Multifunctional photochromic spiropyran dendrimers and their relaxation behaviors of photochromism. *Thin Solid Films* 2006;500(1-2):52-60.
32. Irie M. Photochromic diarylethenes for photonic devices. *Pure Appl Chem* 1996;68(7):1367-1371.
33. Liang Y, Dvornikov AS, Rentzepis PM. A novel non-destructible readout molecular memory. *Opt Commun* 2003;223(1-3):61-66.
34. Macuil RD, Lopez MR, Gayou VL, Diaz AO. Structural analysis of spiropyran polymers using ATR spectroscopy. *J Phys: Conf Ser* 2006;28:139-142.
35. Ortyl E, Kucharski S, Gotszalk T. Refractive index modulation in the polyurethane films containing diazo sulfonamide chromophores. *Thin Solid Films* 2005;479(1-2):288-296.
36. Wojtyk JTC, Wasey A, Xiao N-N, Kazmaier PM, Hoz S, Yu C, Lemieux RP, Buncel E. Elucidating the Mechanisms of Acidochromic Spiropyran-Merocyanine Interconversion. *J Phys Chem A* 2007;111(13):2511-2516.
37. Wolak MA, Gillespie NB, Thomas CJ, Birge RR, Lees WJ. Optical properties of photochromic fluorinated indolylfulgides. *J Photochem Photobiol, A* 2001;144(2-3):83-91.
38. Yoshida T, Morinaka A. Irreversible photochromism of spiropyran films at low temperatures. *J Photochem Photobiol, A* 1994;78(2):179-183.
39. Zhao W, Carreira EM. Solid-Phase Synthesis of Photochromic Spiroyrans. *Org Lett* 2005;7(8):1609-1612.
40. Barachevsky VA. Photofluorochromic spiro compounds and their application. *J Fluoresc* 2000;10(2):185-191.
41. Sworakowski J, Nespurek S, Toman P, Wang G, Bartkowiak W. Reversible mobility switching in molecular materials controlled by photochromic reactions. *Synth Met* 2004;147(1-3):241-246.
42. Nespurek S, Sworakowski J. Molecular current modulator consisting of conjugated polymer chain with chemically attached photoactive side groups. *Thin Solid Films* 2001;393(1,2):168-176.
43. Hamciuc E, Sava I, Bruma M, Kopnick T, Schulz B, Sapich B, Wagner J, Stumpe J. New poly(amide-imide)s containing cinnamoyl and azobenzene groups. *Polym Adv Technol* 2006;17(9-10):641-646.
44. Pieroni O, Fissi A, Ciardelli F. Photochromic poly(alpha -amino acid)s: photomodulation of molecular and supramolecular structure. *React Funct Polym* 1995;26(1-3):185-199.
45. Richert R. Dynamics of a polymer matrix probed by the ring closure of merocyanine. *Chemical Physics* 1988;122(3):455-462.

46. Samoladas A, Jannakoudakis A, Bikiaris D, Chrissafis K, Paraskevopoulos KM. Effect of end group content on photochromic behavior of spiropyran in polycaprolactone-poly(ethylene succinate) blends. *J Appl Polym Sci* 2007;105(6):3623-3633.
47. Moniruzzaman M, Sabey CJ, Fernando GF. Photoresponsive polymers: An investigation of their photoinduced temperature changes during photoviscosity measurements. *Polymer* 2007;48(1):255-263.
48. Gonzalez-De Los Santos EA, Lozano-Gonzalez MJ, Johnson AF. Photoresponsive polyurethane-acrylate block copolymers. I. Photochromic effects in copolymers containing 6'-nitro spiropyranes and 6'-nitro-bis-spiropyranes. *J Appl Polym Sci* 1999;71(2):259-266.
49. Gonzalez-De Los Santos EA, Lozano-Gonzalez MJ, Johnson AF. Photoresponsive polyurethane-acrylate block copolymers. II. Photomechanical effects in copolymers containing 6'-nitrospiropyranes and 6'-nitro-bis-spiropyranes. *J Appl Polym Sci* 1999;71(2):267-272.
50. Eckhardt H, Bose A, Krongauz VA. Formation of molecular H- and J-stacks by the spiropyran-merocyanine transformation in a polymer matrix. *Polymer* 1987;28(11):1959-1964.
51. Delgado-Macuil R, Rojas-Lopez M, Gayou VL, Orduna-Diaz A, Diaz-Reyes J. ATR spectroscopy applied to photochromic polymer analysis. *Mater Charact* 2007;58(8-9):771-775.
52. Eisenbach CD. Comment on the matrix effect on photochromism of spiropyranes in bulk polymers. *Polym Bull (Berlin)* 1980;2(3):169-176.
53. Smets G, Braeken J, Irie M. Photomechanical effects in photochromic systems. *Pure Appl Chem* 1978;50(8):845-856.
54. Schab-Balcerzak E, Sapich B, Stumpe J, Sobolewska A, Miniewicz A. Characterization and photoinduced properties of photochromic polymers. 1. Polyesterimides with 4-amino 4'-nitro azobenzene moieties. *e-Polym* 2006;No pp given.
55. Rauzy E, Berro C, Morel S, Herbette G, Lazzeri V, Guglielmetti R. Modelling of the interactions between a photochromic naphthopyran and a poly(methyl methacrylate) matrix through the variation of the glass transition temperature and application of the energy/volume/mass (EVM) model. *Polym Int* 2004;53(4):455-459.
56. Smets G. New developments in photochromic polymers. *J Polym Sci, Polym Chem Ed* 1975;13(10):2223-2231.
57. Smets GJ, Thoen J, Aerts A. Some photochemical reactions in solid polymer systems. *Journal of Polymer Science, Polymer Symposia* 1975;51(Int. Symp. Macromol. Honor Professor Herman F. Mark):119-134.
58. Kryszewski M, Lapienis D, Nadolski B. Mechanism of thermal decolorization of benzospirans in some amorphous polymeric matrixes. *J Polym Sci, Polym Chem Ed* 1973;11(10):2423-2436.

59. Lyubimov AV, Zaichenko NL, Marevtsev VS. Photochromic network polymers. *J Photochem Photobiol, A* 1999;120(1):55-62.
60. Blair HS, Pogue HI. Photomechanical effects in polymers containing 6'-nitro-1,3,3-trimethylspiro-(2'H-1'-benzopyran-2,2'-indoline). *Polymer* 1982;23(5):779-783.
61. Athanassiou A, Lakiotaki K, Tornari V, Georgiou S, Fotakis C. Photocontrolled mechanical phenomena in photochromic doped polymeric systems. *Appl Phys A: Mater Sci Process* 2003;76(1):97-100.
62. Smets G, De Blauwe F. Chemical reactions in solid polymeric systems. Photomechanical phenomena. *Pure Appl Chem* 1974;39(1-2):225-238.
63. Atabekyan LS, Zakharova GV, Ogienko VN, Chibisov AK. Photochromic Transformations of Spiro Compounds: 2. The Kinetics of Photocoloration under Continuous Irradiation. *High Energy Chemistry (Translation of Khimiya Vysokikh Energii)* 2002;36(5):322-325.
64. Sworakowski J, Janus K, Nespurek S. Kinetics of photochromic reactions in condensed phases. *Adv Colloid Interface Sci* 2005;116(1-3):97-110.
65. Richert R. Merocyanine-spiropyran photochemical transformation in polymers probing effects of random matrices. *Macromolecules* 1988;21(4):923-929.
66. Tork A, Boudreault F, Roberge M, Ritcey AM, Lessard RA, Galstian TV. Photochromic behavior of spiropyran in polymer matrices. *Applied Optics* 2001;40(8):1180-1186.
67. Atabekyan LS, Zakharova GV, Chibisov AK. Photochromic transformations of spiro compounds: 1. A new approach to determining the photocoloration quantum yield. *High Energy Chemistry (Translation of Khimiya Vysokikh Energii)* 2001;35(5):349-354.
68. Sanchez-Adsuar MS, Papon E, Villenave JJ. Properties of thermoplastic polyurethane elastomers chemically modified by rosin. *J Appl Polym Sci* 2001;82(14):3402-3408.
69. Crawford DM, Bass RG, Haas TW. Strain effects on thermal transitions and mechanical properties of thermoplastic polyurethane elastomers. *Thermochim Acta* 1998;323(1-2):53-63.
70. Diaconu I, Dorohoi D. Properties of polyurethane thin films. *J Optoelectron Adv Mater* 2005;7(2):921-924.
71. Moravec TJ, Boulineau MS. Photochromic polyurethane film of improved fatigue resistance. Application: WO: (Vision-Ease Lens, Inc., USA). 2004. p. 22 pp.
72. Chiu HW. Method for producing laminated photochromic lenses. Application: US: (Essilor International Compagnie Generale d'Optique, Fr.). 2007. p. 10 pp , Cont -in-part of U S Ser No 147,614.
73. Henry D. photochromic organic lenses containing polyurethane matrix chemically bonded with hindered amine light stabilizer and their manufacture. Application: WO: (Corning Inc., USA; Henry, David). 1998. p. 13 pp.

74. Van Gemert B. Preparation of photochromic naphthopyrans. Application: WO: (PPG Industries, Inc., USA). 1992. p. 51 pp.
75. Van Gemert B. Preparation of photochromic naphthoxazine compounds. Application: WO: (PPG Industries, Inc., USA). 1996. p. 32 pp.
76. Ormsby ME, Maltman WR. Manufacture of photochromic articles with polyurethane film. Application: EP: (Pilkington PLC, UK). 1988. p. 16 pp.
77. Welch CN, Hoch JA, Conklin JA, Swarup S. Photochromic polyurethane-polycarbonate coating and articles having such a coating. Application: WO: (Transitions Optical, Inc., USA). 2001. p. 64 pp.

CHAPITRE 2

Chapitre 2 :

Techniques expérimentales

1. CARACTERISTIQUES DES PRODUITS UTILISES	49
1.1. CARACTERISTIQUES DES POLYURETHANNES	49
1.2. SOLVANTS.....	50
2. TECHNIQUES D'ANALYSES.....	50
2.1. RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE	50
2.2. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER.....	50
2.3. CHROMATOGRAPHIE PAR EXCLUSION DE TAILLE (SEC)	50
2.4. SPECTROPHOTOMETRIE UV	51
2.5. COLORIMETRIE.....	52
2.6. VISCOANALYSEUR	53
2.7. MACHINE DE VIDEO TRACTION MTS 810	55
3. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX	58
3.1. MACHINE A TRACTION	58
3.2. MICROCOMPOUNDEUR	59
3.3. PRESSE A INJECTER.....	59
3.4. MODULE D'EXTRUSION DE FILM	61
4. SYNTHESE DU SPIROPYRANNE	62
4.1. PREMIERE ETAPE DE LA SYNTHESE	62
4.1.1. Spectre RMN ^1H	64
4.1.2. Spectre RMN ^{13}C	64
4.2. DEUXIEME ETAPE DE LA SYNTHESE.....	66
4.2.1. Spectre RMN ^1H	68
4.2.2. Spectre RMN ^{13}C	69
4.2.3. Analyse élémentaire.....	70
5. REALISATION DES FILMS ET DES MESURES PHOTOCHROMIQUES DES POLYURETHANES.....	70
5.1. PREPARATION DES FILMS DE POLYURETHANNE (TEXOFLEX-EG100A, DESMOPAN-9370A, ET DESMOPAN-3695AU)	70
5.2. PREPARATION DES FILMS DE POLYURETHANNE (PELLETHANE-2102-65D, PELLETHANE-2102-90A, ET ISOTHANE-3080A)	70
5.3. PREPARATION DES FILMS DE POLYURETHANNE AVEC UNE EPAISSEUR PLUS IMPORTANTE.....	71
5.4. MESURE DE LA REPONSE PHOTOCHROMIQUE	71
5.5. MESURES COLORIMETRIQUES	72
5.6. L'IMPREGNATION DU SPIROPYRANNE DANS DES FILMS OU DES FIBRES	72
6. REFERENCES	73

Ce chapitre est divisé en cinq parties :

- dans la première partie, les principales caractéristiques des produits utilisés sont présentées,
- la deuxième partie et la troisième partie sont dédiées respectivement à la description des méthodes d'analyse et des dispositifs expérimentaux conçus et utilisés pour mener à bien cette étude,
- dans la quatrième partie est présentée la méthode de synthèse du spiropyranne,
- enfin dans la cinquième partie, les méthodes de préparation des films de polyuréthane seront décrites de façon détaillée ainsi que les méthodes de mesure des réponses photochromiques et colorimétriques des films de polyuréthanes

1. CARACTERISTIQUES DES PRODUITS UTILISES

1.1. Caractéristiques des polyuréthanes

Les polyuréthanes utilisés dans cette thèse sont des polymères commerciaux de masses molaires élevées. Six types différents de polyuréthanes ont été utilisés. Les propriétés physiques et mécaniques principales sont données dans le tableau 1.

Type	Tecoflex	Isothane	Pellethane		Desmopan	
Grade	EG100A	3080A	2102-65D	2102-90A	9370A	3695AU
Fournisseur	LUBRIZOL	GRECO	DOW		BAYER	
Dureté Shore A ou D	94A	80A	65D	94A	70A	96A
Résistance à la rupture en traction, MPa	56	34	44.1	44.8	25	59
Allongement à la rupture, %	370	620	390	440	800	400
Module d'élasticité en traction						
Allongement à 50%, MPa		4.1	16.5	8.4		
Allongement à 100%, MPa	10.9	5.1	20	11	2.4	12
Allongement à 300%, MPa	38.3	11	31	27.6	4.3	34
Température de fusion recommandée, °C			moulage 210-220	moulage 205-220	moulage 190-210	moulage 215-235
Densité, Kg/m ³	1090	1130	1220	1200	1063	1218
Température de transition vitreuse (T _g , °C)	57	-22.5	9	-17	-43	5
Masses molaires moyennes en nombre, $\overline{M}_n$, g.mol ⁻¹	21 240	63 080	12 590	61 400	43 780	80 400
polarité paramètre E _a (30)	42.3	45.5	46.8	46.8	45.0	45.7

Tableau 2.1 : Caractéristiques des types différents de polyuréthanes.

La température de transition vitreuse (T_g) pour chaque type de polyuréthane a été déterminée au LEMTA (Laboratoire d'Energétiques et de Mécanique théorique et Appliquée) de Nancy grâce à un viscoanalyseur (Metravib VA2000). Les masses molaires moyennes en nombre ont été déterminées en utilisant la chromatographie par exclusion de tailles (Waters). Les valeurs des paramètres de polarité E_a sont calculées à partir de la corrélation semi-empirique élaborée par A. Jonquière [1]. Les autres propriétés sont fournies par les fournisseurs des polyuréthanes commerciaux.

1.2. Solvants

Les solvants employés pour mettre en solution les différents types de polyuréthane ainsi que le spiropyranne sont le N, N-diméthylformamide (DMF), le chloroforme, et le tétrahydrofurane (THF) fournis par Aldrich.

2. TECHNIQUES D'ANALYSES

2.1. Résonance magnétique nucléaire

Les spectres de RMN ont été réalisés à partir de solutions de PU dans le chloroforme deutérié ($\geq 99,5\%$, Euriso top) avec un spectromètre Bruker Avance 300 à 300,13 MHz pour les spectres protons et 75,47 MHz pour les spectres ^{13}C . Les déplacements chimiques sont donnés par rapport au TMS et ont été calculés à partir du signal à 7,27 ppm caractérisant les impuretés isotopiques dans le chloroforme deutérié. Les spectres ont ensuite été traités par le logiciel XWINNMR 3.0.

2.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Les spectres infrarouges ont été enregistrés en transmission à partir d'une dispersion de poudre dans le KBr avec un spectromètre Bruker Tensor 27 avec 64 scans entre 600cm^{-1} et 4000cm^{-1} . Le traitement de ces spectres est réalisé avec le logiciel OPUS 4.0.

2.3. Chromatographie par exclusion de taille (SEC)

- **Dispositif**

Le dispositif de chromatographie d'exclusion stérique comprend un dégazeur, une pompe (Waters 510, Millipore), un injecteur (U6K, Millipore), une précolonne, un four permettant de réguler la température des colonnes et deux colonnes en série garnies de polystyrène-divinylbenzène (Ultra Styragel linéaire).

En sortie des colonnes sont placés deux détecteurs, un photodiffusiomètre multi-angles ainsi qu'un réfractomètre différentiel. Le photodiffusiomètre multi-angles (Dawn DSP-F) est constitué d'une source laser Hélium-Néon polarisée et d'un détecteur muni de 18 photodiodes orientées entre 19° et 146° . Le réfractomètre différentiel (Waters 410, Millipore) est composé d'une source lumineuse, d'une cellule de référence contenant du solvant et d'une cellule de

mesure. Les analyses sont enregistrées et traitées avec le logiciel Astra 4.70 de Wyatt Technology.

- **Utilisation**

Les conditions de mesure sont les suivantes:

- Solvant : tétrahydrofuranne (THF) filtré sur membrane (porosité 0.2 μm),
- Débit de solvant : 1 ml/min,
- Température des colonnes : 35 $^{\circ}\text{C}$,
- Volume d'échantillon injecté : 25 μl ,
- Concentration de l'échantillon : 1 g de polymère sec / l.

Avant de préparer les échantillons, le solvant est filtré sur membrane (porosité : 0.2 μm). Les solutions de polymère sont agitées pendant au moins 12 heures et filtrées sur filtre Nylon (porosité : 0.45 μm) avant injection.

2.4. Spectrophotométrie UV

Le spectre d'absorbance est réalisé en laboratoire avec un spectrophotomètre UV-visible (Uvi Light PC de Secomam). Le film de polyuréthane est placé sur un porte-échantillon (voire figure 2.1) spécialement conçu et réalisé dans l'atelier de notre laboratoire. Ce porte-échantillon doit maintenir sous traction les films étirés et non étirés de polyuréthane. Un balayage de spectre a été réalisé pour tous les films afin de mesurer l'absorbance entre 300 nm et 800 nm de longueur d'onde. La vitesse d'acquisition est réglée à 1250 $\mu\text{m}.\text{min}^{-1}$. Le logiciel Lab Power Junior (v.3.11) est utilisé pour l'acquisition du spectre et l'exportation en format Excel ou UV Pro (v.1.25d) pour l'exploitation

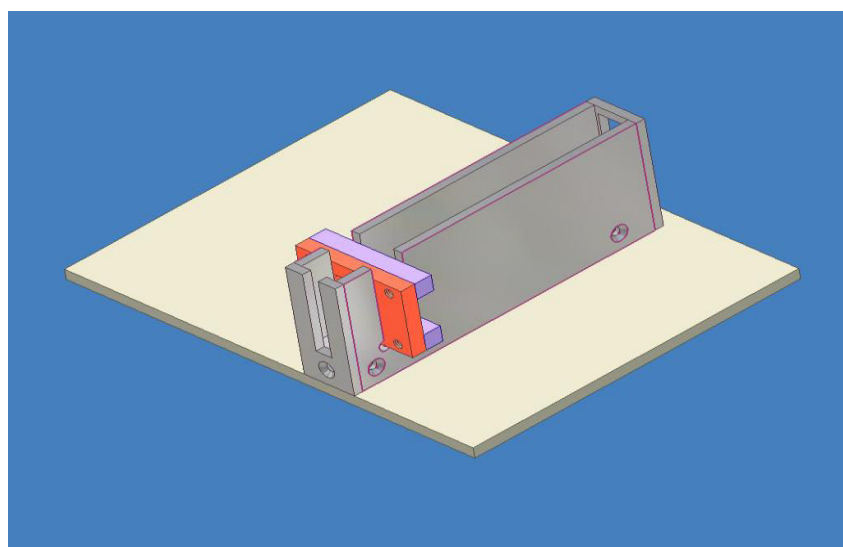


Figure 2.1 : Porte-échantillon des films de polyuréthane spécialement conçu pour les mesures en spectrophotométrie UV.

2.5. Colorimétrie

- **Modèle colorimétrique $L^*a^*b^*$**

Lors de la réalisation d'études mettant en jeu l'évaluation soit qualitative soit quantitative des couleurs par analyse sensorielle (évolution humaine), un problème important se pose : il est quasiment impossible de dégager des résultats aisément traitables statistiquement, en raison du nombre important de paramètres intrinsèques à chaque individu influençant leurs réponses. Les conditions physiologiques et psychologiques, l'héritage culturel, les facteurs environnementaux, ont certainement un poids variant d'un sujet à l'autre, si bien que les réponses n'auront pas l'homogénéité et l'objectivité nécessaires pour une validation scientifique.

En vue de contourner cet inconvénient, plusieurs personnalités des sciences (comme Maxwell) et des arts (comme par exemple Goethe et Munsell – peintre nord-américain) ont proposé des modèles théoriques dans le but de permettre une classification et une description objective et reproductible des couleurs. Ces modèles – et d'autres – ont beau être importants dans leurs contextes historiques respectifs, c'est le modèle $L^*a^*b^*$ (ou tout simplement Lab) qui est adopté par le monde scientifique à présent.

Ce modèle a été introduit en 1976 par la Commission Internationale de l'Éclairage (CIE) et représente une importance capitale pour la gestion de la couleur. Le modèle de couleur $L^*a^*b^*$ a été conçu comme un modèle absolu, indépendant du matériel et utilisable comme référence théorique.

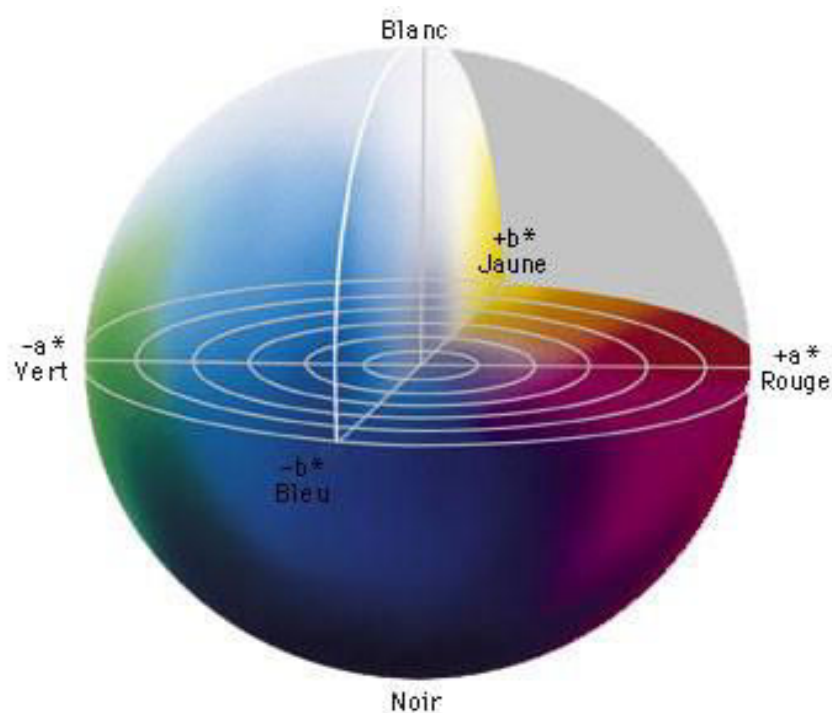


Figure 2.2: Une représentation de l'espace $L^*a^*b^*$.

Une représentation de ce système est donnée dans la figure 2.2 et une explication plus didactique est présentée dans la figure 2.3.

Les trois axes perpendiculaires sont ainsi caractérisés :

- la combinaison L^* est la luminance, qui va de **0 (noir)** à **100% (blanc)**.
- la composante a^* représente la gamme de l'axe **rouge (127)** => **vert (-128)**.
- la composante b^* représente la gamme de l'axe **jaune (127)** => **bleu (-128)**.

Comme le modèle $L^*a^*b^*$ est un modèle à trois dimensions, il ne peut être représenté correctement que dans un espace sphérique. Cependant, une caractéristique très utile de ce modèle, est que le premier paramètre L^* , la luminance, est très intuitif : changer cette valeur est comme changer la luminosité d'un appareil de TV. Il suffit alors de quelques représentations de "tranches" horizontales dans ce modèle pour visualiser le concept de luminosité, en assumant que la luminance sera représentée sur l'axe vertical. Une dernière chose importante à se rappeler ici est le fait qu'il est, par définition, paramétré correctement. Il n'y a donc pas besoin d'espaces colorimétriques spécifiques basés sur modèle.

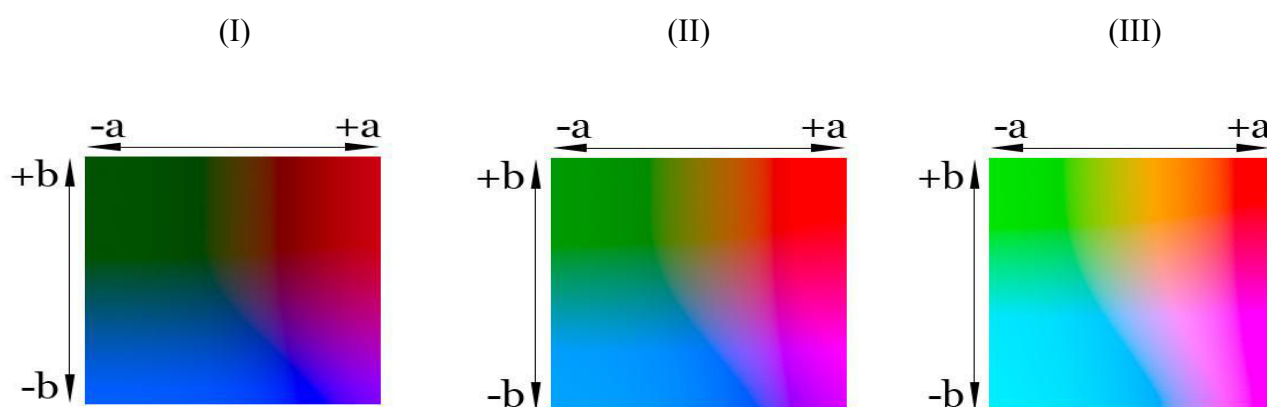


Figure 2.3 : Représentations des axes a^* et b^* à (I) luminosité 25%, (II) 50% et (III) 75%

• Dispositif

L'appareil utilisé pour la mesure colorimétrique des films est un colorimètre Datacolor 2000.

2.6. Viscoanalyseur

Un viscoanalyseur Metravib VA 2000 a été utilisé pour mesurer le module d'Young ainsi que la tangente δ (qui est un indice de la température vitreuse) de chaque type de polyuréthane.

- **Principe**

L'analyse mécanique dynamique (DMA) est une technique consistant à appliquer une déformation oscillatoire à un échantillon et à mesurer la contrainte résultante développée dans l'échantillon. Cette technique permet d'étudier le caractère viscoélastique des matériaux pour lesquels il existe un déphasage entre contrainte et déformation : le signal de contrainte peut-être décomposé en une composante élastique en phase avec la déformation et une composante visqueuse déphasée de 90° par rapport à la déformation. Les contraintes élastiques et visqueuses sont liées aux propriétés du matériau par le rapport contrainte/déformation (module). Lorsque le matériau est soumis à une vibration sinusoïdale, le rapport de la contrainte dynamique à la déformation dynamique correspond au module complexe M^* : la partie réelle M' de M^* représente la rigidité d'un matériau élastique (composante élastique) et est proportionnelle à l'énergie maximale emmagasinée durant un cycle de charge, la partie imaginaire M'' représente la composante visqueuse et est proportionnelle à l'énergie dissipée durant un cycle de charge. Le facteur de perte $\tan\delta = M''/M'$ (adimensionnel) est couramment utilisé comme une mesure de l'amortissement d'un matériau viscoélastique, soit sa capacité à dissiper de l'énergie mécanique en chaleur.



Figure 2.4 : Viscoanalyseur Metravib AV2000

- **Description de l'appareil**

Une photo du viscoanalyseur est donnée en figure 2.4.

Les caractéristiques de l'appareil sont les suivantes

- Gamme de fréquence : 0.001 à 200 Hz
- Gamme de force : +/- 100 N
- Gamme de déplacement : +/- 1000 μm
- Gamme de température : -150 à 450°C

- **Conditions opératoires utilisées**

Le mode d'excitation du matériau utilisé a été la traction compression. On a mesuré la déformation à contrainte imposée en fonction de la température. Les données enregistrées sont le module d'Young aussi que la tangente δ . la fréquence utilisé est 20 Hz et la gamme de température s'étend de -100 °C à 150 °C. La dimension des échantillons utilisés est environ 24*3.8*2.2 mm.

2.7. Machine de vidéo Traction MTS 810

La plateforme métrologique du LEMTA est constituée d'une caméra représentant l'extensomètre vidéo permettant de suivre l'évolution géométrique en temps réel de marques inscrites préalablement sur l'éprouvette. C'est avec ce dispositif que nous obtenons la mesure d'une première observable mécanique macroscopique qui est la déformation vraie au sein de l'échantillon sollicité. Par ailleurs, possédant un capteur de force sur la machine de traction, on peut également avoir accès à l'autre observable macroscopique que nous utilisons, à savoir la contrainte vraie.

Tous les tests mécaniques mentionnés dans ce travail pour déterminer la contrainte vraie ont été réalisés sur une machine de traction servo-hydraulique MTS 810 Load Frame, modèle 312.21, série 485.

- **Description de l'appareil**

En détails, cette machine se compose des éléments suivants :

- d'un vérin hydraulique permettant le mouvement du mors inférieur. Sa course est de 150 mm. Ce dernier est commandé via une servovalve alimentée directement par un compresseur (capacité : 19 L/min). Selon le type de matériau étudié, le compresseur a la possibilité de fournir une basse pression de 20 bars ou bien une haute pression de 200 bars. Bien entendu, pour le cas de polymères, le mode en basse pression est suffisant. Enfin, un transducteur permet de contrôler le déplacement du vérin ;
- des mors auto-serrant permettant d'éviter le glissement de l'éprouvette au cours de l'essai de traction (de capacité 25 kN, de masse 8 kg) ;
- d'une cellule de force qui permet de mesurer la force axiale lors d'un essai de traction. En fait, nous avons la possibilité d'utiliser deux cellules de capacité différente. La première cellule de capacité 100 kN, sera plus adaptée pour l'étude des métaux (qui

nécessitent une force importante afin de les déformer). Pour notre cas, nous disposons d'une cellule de plus faible capacité 5 kN dont la sensibilité nous paraît bien adaptée puisque la force maximale requise pour déformer une de nos éprouvettes de polyuréthane de section $6\text{ mm} \times 6\text{ mm}$ est d'environ 1000 N (étalonnage effectué sur une gamme de tensions $-10/+10\text{ V}$). Le niveau de bruit de cette cellule se situe à 4 N (bruit haute fréquence).

Tous ces éléments sont présentés dans la figure 2.5.

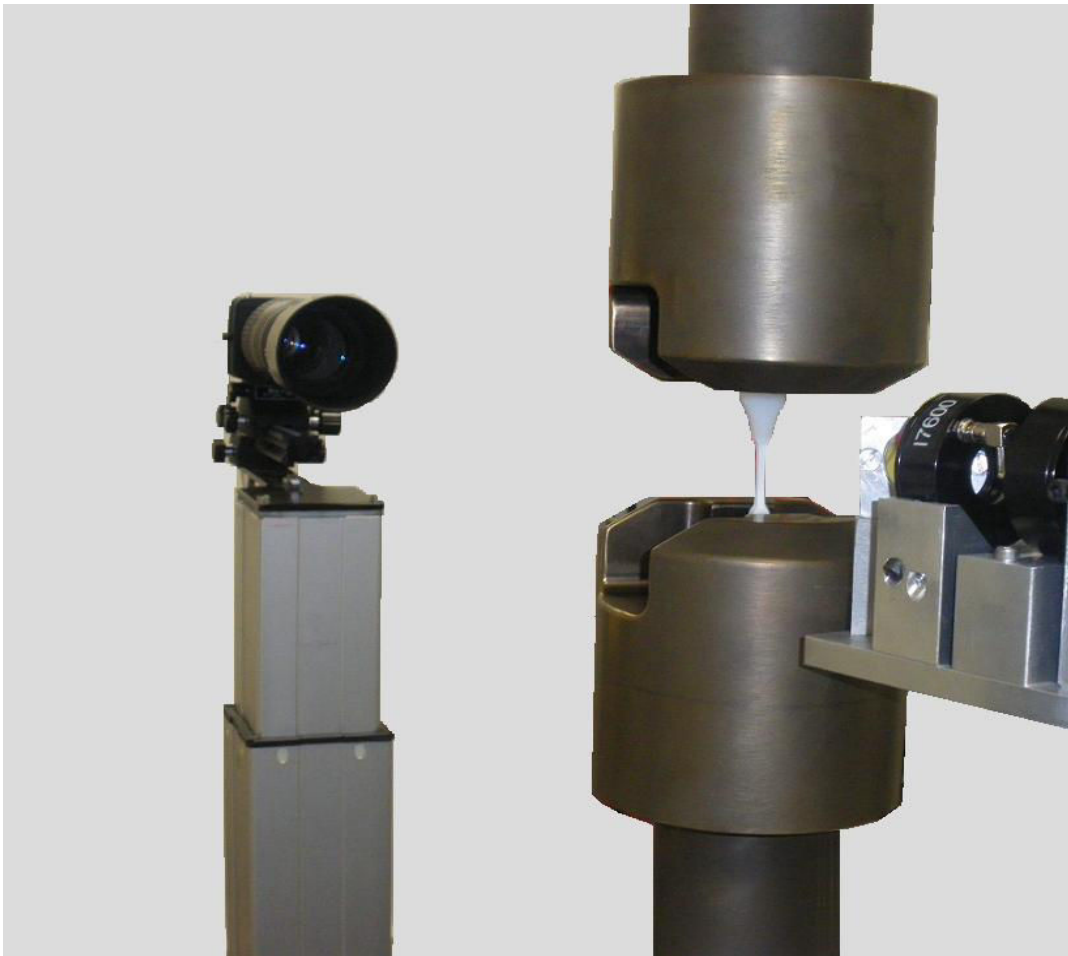


Figure 2.5 : les éléments essentiels de la machine de vidéo Traction MTS 810

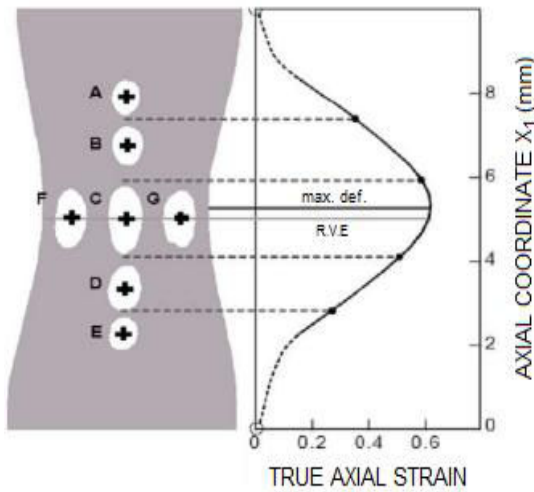
- **Principe de la mesure de contrainte vraie**

La caractérisation mécanique des matériaux est souvent obtenue expérimentalement par des essais de traction. En général, les machines de traction conventionnelles imposent un déplacement de la traverse mobile, c'est-à-dire d'une des extrémités de l'échantillon, l'autre extrémité restant maintenue dans un mors fixe par rapport au bâti de la machine. Comme annoncé précédemment, notre machine de traction a été dotée d'un système optique de suivi

de taches (extensométrie vidéo) afin de mesurer les déformations locales de l'éprouvette sur lesquelles on peut en retour piloter la machine. Il s'agit en fait du système Vidéo traction développé par Apollor Union S.A. de Lunéville [2] qui permet de donner accès à la réponse elastoviscoplastique d'un matériau en traction uniaxiale à vitesse de déformation constante. La mesure locale des déformations vraies (longitudinale ε_{11} et transversale ε_{22}) est bien entendue effectuée au centre de la striction de l'éprouvette. Par ailleurs, la mesure de la force F mise en jeu pendant l'essai et la mesure de la section de l'éprouvette nous permettent de pouvoir construire les courbes de contrainte vraie-déformation vraie de l'échantillon. Précisons également que le système est capable d'asservir la servovalve de la machine en temps réel (à travers une boucle feed-back) et ainsi des trajets de chargement divers concernant la déformation longitudinale vraie ε_{11} peuvent être imposés au système. Sept marqueurs sont dessinés sur une des faces de l'échantillon vierge. Ces marqueurs sont noirs, presque ronds et ont un diamètre d'environ 0.4 mm . On délimite ainsi, une surface élémentaire représentative d'environ 9 mm^2 . Six déformations partielles sont mesurées entre les points selon la définition de la déformation vraie :

$$\varepsilon_{11} = \ln(l/l_0) \quad (2.1)$$

Ces déformations partielles sont ensuite interpolées et moyennées afin d'obtenir une précision satisfaisante. La déformation transversale ε_{22} est calculée selon la moyenne des déformations déterminées entre les paires FC et CG (Figure 2.6).



Deux déformations transverses	
$\varepsilon_{22}^{FC} = \ln\left(\frac{FC}{F_n C_n}\right)$	$\varepsilon_{22}^{GC} = \ln\left(\frac{GC}{G_n C_n}\right)$
Quatre contraintes axiales partielles	
$\varepsilon_{11}^{AB} = \ln\left(\frac{AB}{A_n B_n}\right)$	$\varepsilon_{11}^{BC} = \ln\left(\frac{BC}{B_n C_n}\right)$
$\varepsilon_{11}^{CD} = \ln\left(\frac{CD}{C_n D_n}\right)$	$\varepsilon_{11}^{DE} = \ln\left(\frac{DE}{D_n E_n}\right)$

Figure 2.6: Principe de mesure de la déformation vraie longitudinale et transversale utilisé par le système vidéo traction.

Enfin, la seconde déformation transversale ε_{33} est prise simplement égale à ε_{22} , en émettant l'hypothèse que le tenseur des contraintes est transversalement isotrope. Cela implique le fait que la microstructure originale du matériau est isotrope et que la déformation selon les directions 2 et 3 soit identiques (on précise bien évidemment que l'échantillon est

symétrique). Comme les trois composantes de la déformation sont déterminées, la trace du tenseur qui représente la déformation volumique (dilatation ou contraction du V.E.R.) peut être déterminée selon la formule suivante:

$$\varepsilon_v = tr(\varepsilon) = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33} = \ln(V/V_0) \quad (2.2)$$

La contrainte vraie prend en compte la réduction de la striction ($S < S_0$) subie par l'échantillon lors de son étirement :

$$\sigma_{11} = \frac{F}{S} = \frac{F}{S_0} \exp(-\varepsilon_{22} - \varepsilon_{33}) = \frac{F}{S_0} \exp(-2\varepsilon_{22}) \quad (2.3)$$

3. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

3.1. Machine à traction

Un appareil de traction permettant de régler le taux d'étirement des films de polyuréthannes a été spécialement conçu et réalisé par l'atelier de notre laboratoire. Un schéma de cet appareillage est présenté dans la figure 2.7.

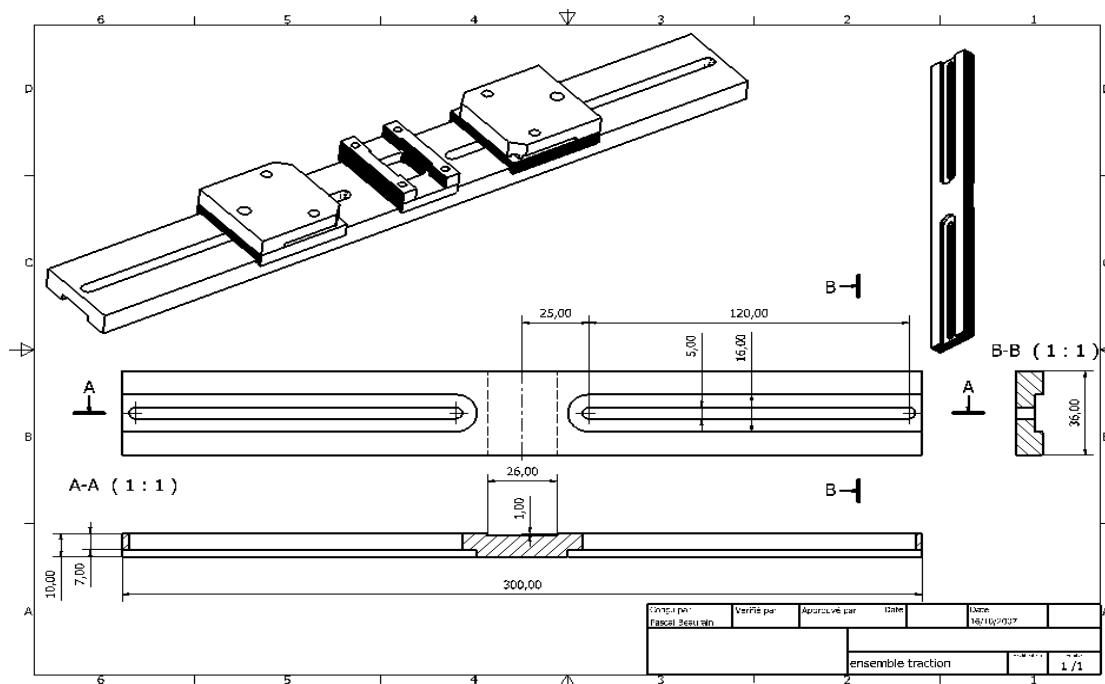


Figure 2.7 : Machine de traction

3.2. Microcompoundeur

Le microcompounder (DSM Xplore) utilisé dans cette étude est représenté sur la figure 2.8. Il est constitué d'une chambre au sein de laquelle se trouvent deux vis coniques corotatives. Le volume utile est égal à 15 cm³. L'introduction des matériaux polymères se fait à l'aide d'un piston. Un canal de recirculation, placé en sortie de profil, permet de ramener continuellement le mélange en tête des vis. La vidange du contenu de la chambre de mélange se fait en actionnant une vanne qui empêche l'accès au canal de recirculation et oriente le flux vers un canal de sortie. Après la sortie de mélange, il y a des autres parties de microcompounder pour réaliser des éprouvettes, des films et des fibres. La figure 2.8 présente une photo du microcompounder ainsi qu'une vue en coupe de la chambre de mélange.

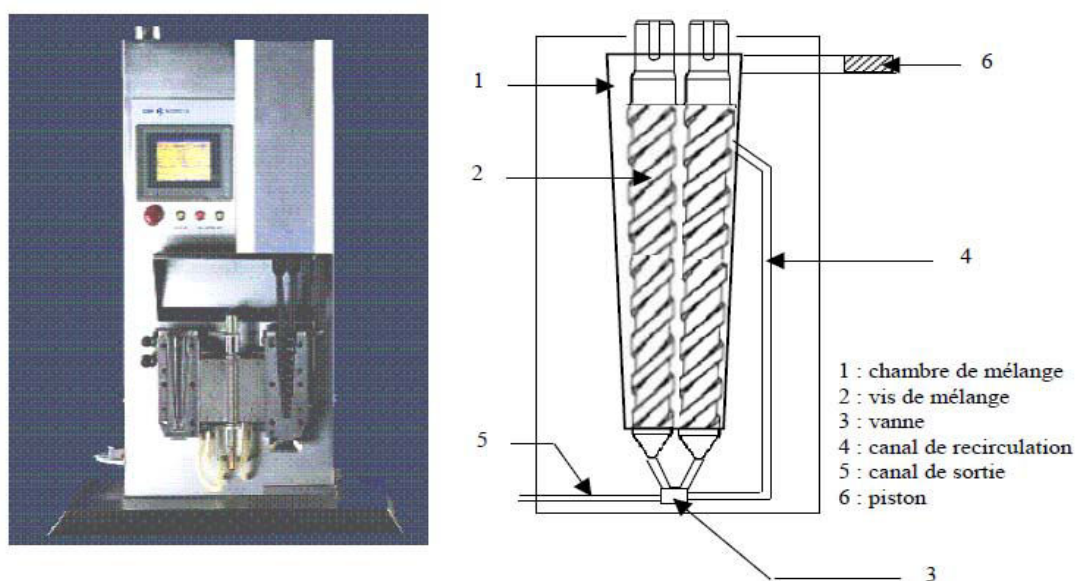


Figure 2.8 : Microcompounder DSM Xplore et sa chambre de mélange

3.3. Presse à injecter

La mini presse à injecter de DSM (figure 2.9) a pour vocation l'injection de petites quantités de polymères. Elle permet notamment d'accélérer la mise au point de nouveaux polymères ou de combiner les polymères entre eux. Le polymère à l'état chaud est poussé à l'intérieur d'un moule où il est refroidi pour prendre la forme désirée. La machine est pourvue d'un système de réglage de la température du moule et du fourreau. La pression et la durée de l'injection sont également paramétrables. Le fourreau de la presse à injecter peut être alimenté directement à partir du microcompounder de DSM, de façon à injecter des éprouvettes dans la foulée.

- **Principe de fonctionnement**

Après ouverture de la vanne située sur la filière; le polymère fondu sort en continu du microcompounder 15 cc et vient remplir un cylindre thermostaté muni d'un piston. Ce cylindre rempli de matière est ensuite placé sur un support métallique dans la mini presse à

injecter. Un piston à air comprimé pousse le polymère fondu à l'intérieur du moule thermostaté pour former une éprouvette. Il est possible de définir la pression et la durée d'injection, mais également la pression et la durée du maintien de la matière dans le moule. Ainsi, un cycle d'injection complet peut être paramétré.

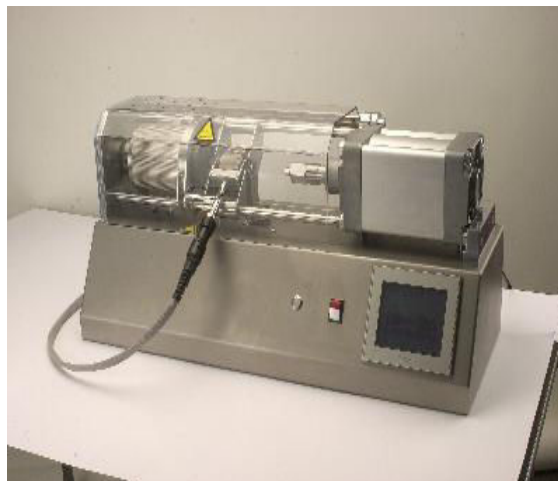


Figure 2.9 : Presse à injecter

- **Réalisation des éprouvettes**

Des éprouvettes ont été réalisées par moulage par injection pour chaque type de polyuréthane afin de déterminer le comportement mécanique de chaque grade de polyuréthane. Chaque grade de polyuréthane est tout d'abord fondu et homogénéisé dans le microcompoundeur. La température de la chambre de mélange du microcompoundeur dépend du type de polyuréthane comme il est montré dans le tableau 2.2. Ce tableau indique également la température matière (température du polyuréthane prise au niveau de la filière).

Grade de polyuréthane	Température de la chambre du microcompoundeur, °C	Température matière à la filière, °C	Température de moule dans la presse à injecter	Température du fourreau dans la presse à injecter
Tecoflex EG100A	175	176	35	176
Isothane 3080A	188	190	40	190
Desmopan 9370A	170	172	35	172
Desmopan 3695AU	200	201	45	201
Pellethane 2102-65D	211	212	52	212
Pellethane 21026-90A	204	205	48	205

Tableau 2.2 : Températures matière et de la chambre de mélange du microcompoundeur et dans la partie presse à injecter.

La température de régulation du cylindre thermostaté est égale à la température matière. L'injection du polymère fondu dans le moule de la mini presse à injecter, dont la température est fixée à 18 °C, s'effectue en 3 étapes. Les pressions exercées et les durées de chaque étape sont résumées dans le tableau 2.3. La pression maximale tolérée est 16 bar et la durée maximale des 3 étapes ne peut pas excéder 60 secondes.

No. d'étape	Pression, bar	Temps, sec
1	5.5	30
2	5.5	8
3	5.5	8

Tableau 2.3 : Pression et durées de chaque étape de l'injection.

3.4. Module d'extrusion de film

- **Description du dispositif**

Le module d'extrusion de film (voir figure 2.10) permet de générer un film plat en continu. D'autres éléments ont été intégrés de façon à obtenir une qualité de film optimale. Une filière refroidie dans la zone d'alimentation et un système de deux cylindres dont on peut régler l'écartement sont prévus à cet effet. Avec cette option, la production standard d'un jonc est remplacée par la production d'un film grâce à l'utilisation d'une filière plate de largeur variable.



Figure 2.10 : Filière pour film placée en sortie du microcompoundeur.

- **Réalisation de films**

Le module d'extrusion de film a permis de fabriquer des films à partir de deux types différents de polyuréthanes (Desmopan-9370A et Tecoflex-EG100A). Pour l'imprégnation ultérieure par le spiropyranne, des films relativement épais (0.3-0.36 mm) ont été réalisés. Les conditions opératoires pour la réalisation des films sont données dans le tableau 2.4.

Type de polyuréthane	Conditions opératoires dans la chambre de mélange du microcompounder			Conditions opératoires de réalisation des films	
	Vitesse de rotation des vis, rpm	Température de la chambre de mélange, °C	Température matière, °C	Vitesse de rotation des cylindres, rpm	Couple, N.m
Tecoflex-EG100A	40	200	190	430	100
Desmopan-9370A	40	180	170	430	100

Tableau 2.4 : Conditions opératoires pour la réalisation des films

4. SYNTHÈSE DU SPIROPYRANNE

La première étape du travail de thèse est la synthèse du colorant spiropyranne [1-hexyle-3,3-diméthyle-6'-nitrospiro (indoline-2',2'-benzopyranne)] réalisée au LCPM. Cette synthèse a été réalisée à partir de la 2, 3,3 triméthylindolénine (TMI) qui est un produit commercial dont les fournisseurs sont par exemple les sociétés TCI (Tokyo) ou Acros Organics.

4.1. Première étape de la synthèse

Le spiropyranne est synthétisé en deux étapes à partir de la 2, 3,3 triméthylindolénine (TMI). Dans une première étape, une chaîne hydrocarbonée en C₆ est fixée sur l'azote hétérocyclique par quaternisation à l'aide du 1-iodohexane (figure 2.11).

Le nouveau mode opératoire que nous proposons permet de gagner 4 points de rendement par rapport au mode opératoire précédemment décrit par A.C.Pardal et al. [3] et 3 points par rapport à celui proposé par A.Jonquière et al. [1] pour l'obtention du même composé.

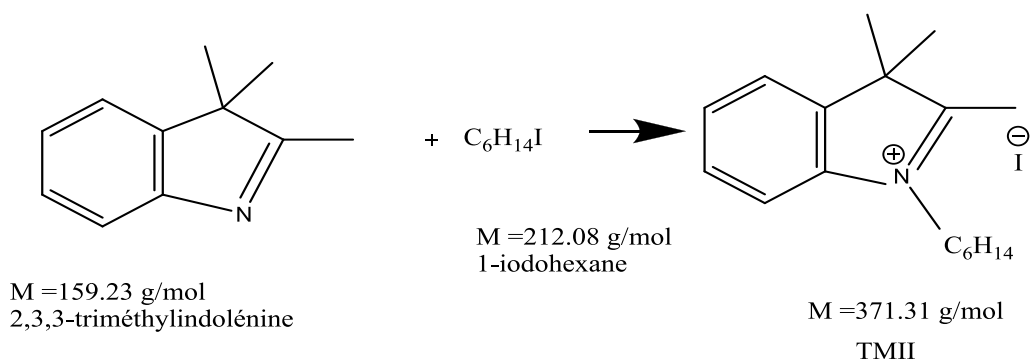


Figure 2.11 : Première étape de la synthèse du colorant spiropyranne.

Mode opératoire : 5,035 g (1 éq.) de TMI (TCI – Tokyo) et 6,711 g (1 éq.) de 1-iodohexane (Aldrich) réagissent dans 100 ml d'acétonitrile à reflux pendant 3 jours. Le solvant est ensuite évaporé sous vide puis le produit est lavé avec 4 portions d'éther diéthylique puis séché sous vide à 20°C pendant 15 heures. A ce stade, le rendement brut est de 73 %. La purification est réalisée par recristallisation dans l'acétone, avec une filtration à chaud pour éliminer une quantité importante d'impuretés et un refroidissement à 0 °C dans un bain d'eau glacée. Le rendement en produit pur (pureté confirmée par RMN ^1H) est de 50 %.

Caractérisation : La caractérisation par spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) du produit obtenu après recristallisation confirme la structure attendue et sa pureté. L'attribution des spectres RMN pour des solutions dans le chloroforme deutérié a été réalisée par une étude comparée des spectres RMN ^1H (Figure 2.13), RMN ^{13}C découplé et J modulé inversé (figure 2.14) et de la carte RMN 2D COSY $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (figure 2.15). Les données RMN que nous avons obtenues sont voisines de celles publiées pour le même composé en solution dans le DMSO- d_6 par A.C.Pardal et al. [3], les légers écarts observés étant attribués au changement de solvant utilisé pour l'analyse par RMN.

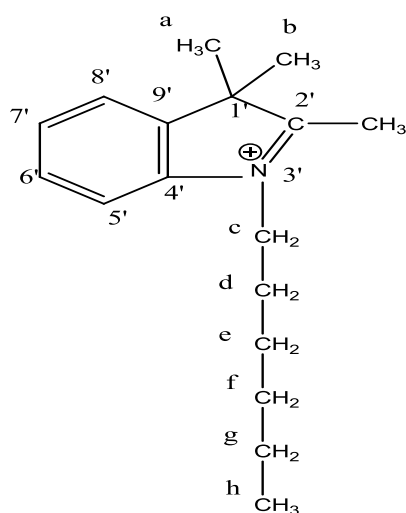


Figure 2.12 : Identification des atomes de la molécule de TMII

4.1.1. Spectre RMN ^1H

(CDCl_3 ; 300.15 MHz ; δ en ppm par rapport au TMS) : H_h (0.78) ; H_f et H_g (1.26) ; H_e (1.39) ; H_a et H_b (1.58) ; H_d (1.88) ; H_α (3.03) ; H_c (4.56) ; H_6 et H_7 et H_8 (7.52) ; H_5 (7.60).

4.1.2. Spectre RMN ^{13}C

(CDCl_3 ; 75.5 MHz ; δ en ppm par rapport au TMS) : C_h (14.26) ; C_α (17.51) ; C_g (22.69) ; C_a et C_b (23.57) ; C_e (26.80) ; C_d (28.34) ; C_f (31.49) ; C_c (50.41) ; C_1 (55.10) ; C_5 (115.73) ; C_6 (123.91) ; C_7 (129.90) ; C_8 (130.57) ; C_9 (141.24) ; C_4 (142.03) ; C_2 (195.98).

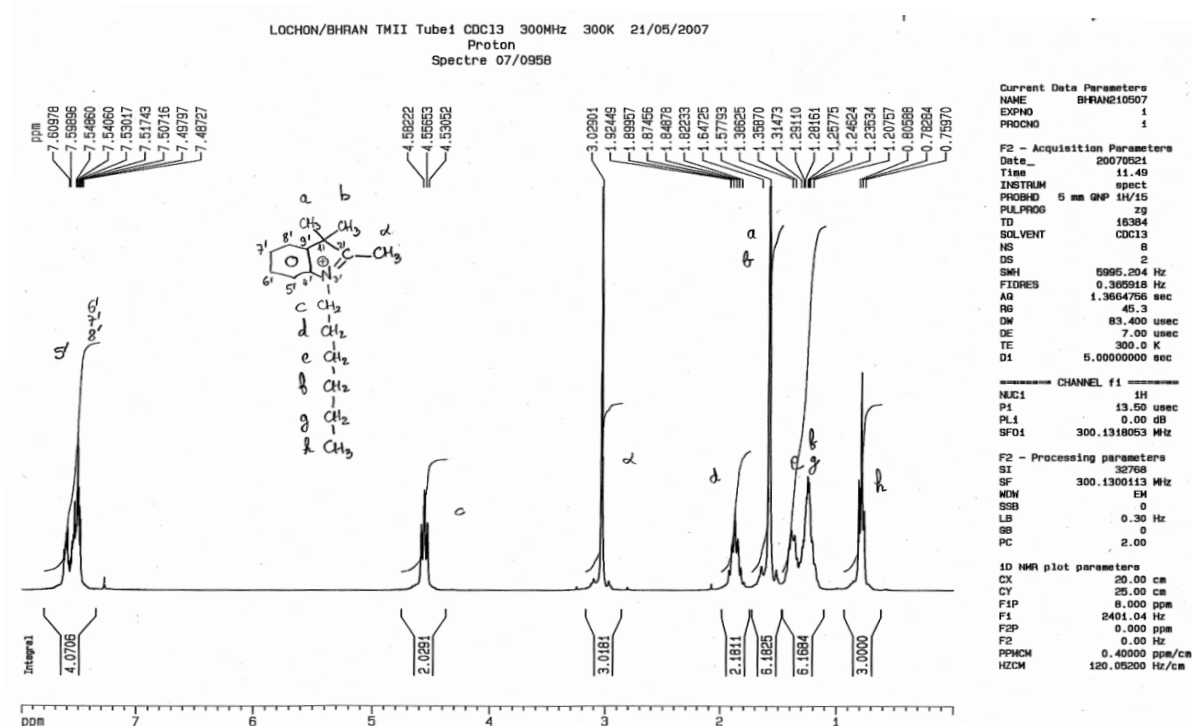


Figure 2.13 : Spectre RMN ^1H (CDCl_3 ; 300,15 MHz) du sel quaternaire d'ammonium TMII après purification par recristallisation.

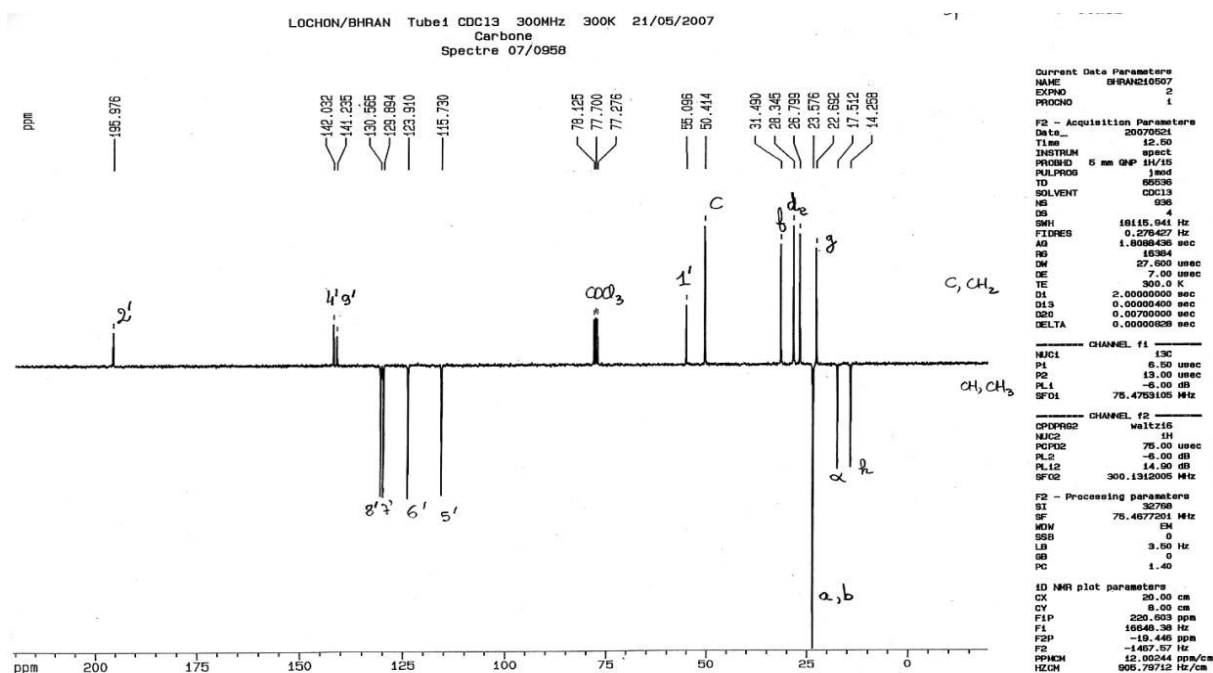


Figure 2. 14 : Spectre RMN ^{13}C (CDCl_3 ; 75,5 MHz) du sel quaternaire d'ammonium TMII après purification par recristallisation

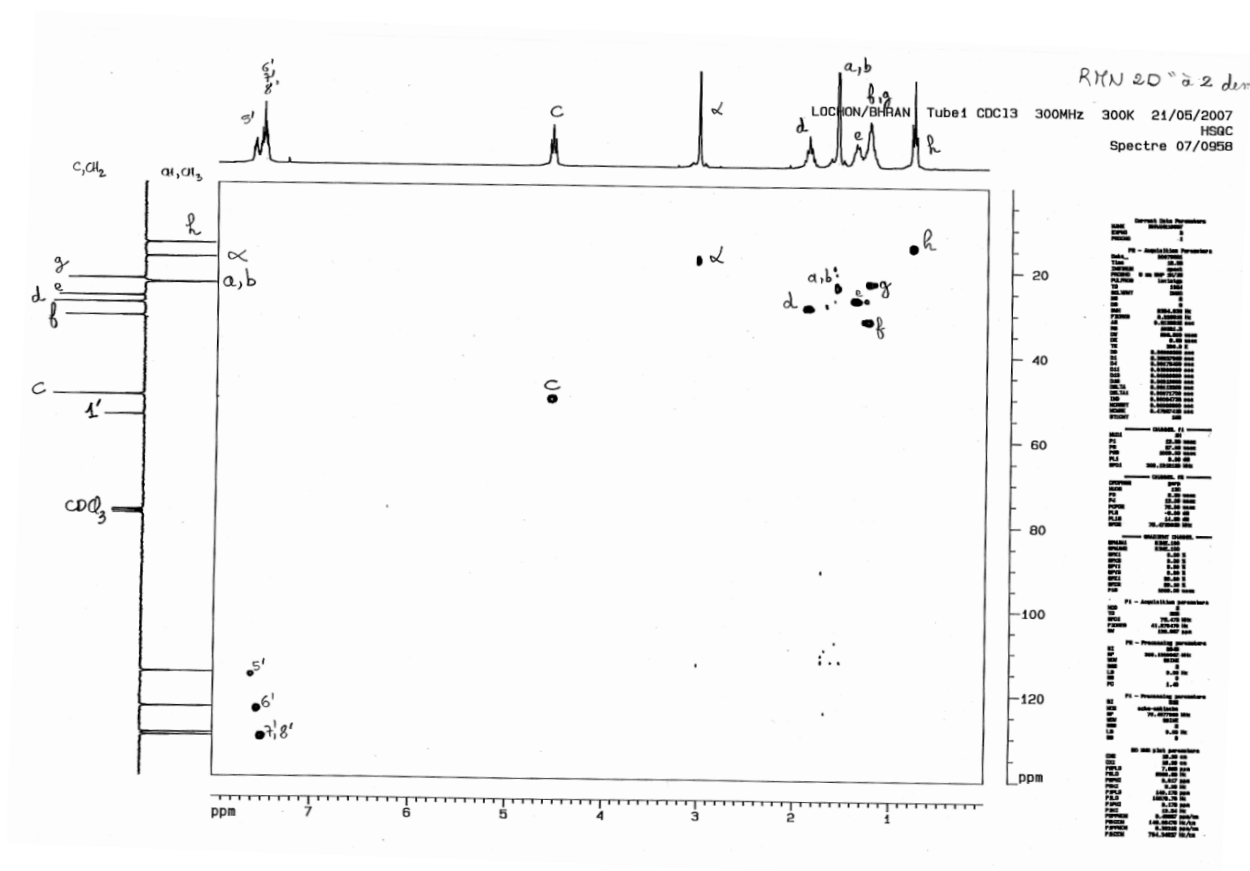


Figure 2. 15 : Spectre RMN 2D $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ du sel quaternaire d'ammonium après recristallisation

4.2. Deuxième étape de la synthèse

La seconde étape correspond à la génération de la « base de Fischer » ou base méthylène, c'est-à-dire le carbanion zwitterion du sel quaternaire, qui est obtenu *in situ* par action de la pipéridine sur le proton acide du groupe méthyle activé par l'atome d'azote quaternaire du TMII selon un mécanisme analogue à celui décrit par A.Samat et coll. pour les composés benzothiazoliques correspondants [4]. Le nitrosalicylaldéhyde réagit sur « la base de Fischer » [5] par une réaction classique de Knevenagel [6] suivie d'une addition de groupe hydroxyle sur le carbone hétérocyclique selon le schéma qui suit (figure 2.16).

Mode opératoire : 4,2 g (11,3 mmol) de sel d'ammonium quaternaire TMII et 1,13 ml (11,3 mmol) de pipéridine ($M = 85,11 \text{ g/mol}$ – Sigma-Aldrich) sont introduits dans 25 ml de 2-butanone à température ambiante dans un ballon tricol surmonté d'un condenseur. La base de Fischer formée *in situ* se dissout progressivement et le milieu réactionnel est ensuite porté à reflux. 2,08 g (12,4 mmol soit un excès de 10%) de 5-nitrosalicylaldéhyde ($M = 167,12 \text{ g/mol}$ - Acros Organics) sont alors ajoutés et après 30 minutes de réaction à reflux, le mélange est refroidi à température ambiante. On laisse ensuite à 20°C pendant 48 h dans le ballon recouvert de papier aluminium parce que le spiropyranne est sensible à la lumière. Les sels du pipéridine sont éliminés par précipitation dans 300 ml d'éther diéthylique puis filtrés sous vide. Le produit, en solution dans le filtrat, est obtenu par évaporation du solvant. Le produit est ensuite séché sous vide à 50°C pendant 3 heures. On récupère 4,351 g de produit, ce qui correspond à un rendement brut de 98%.

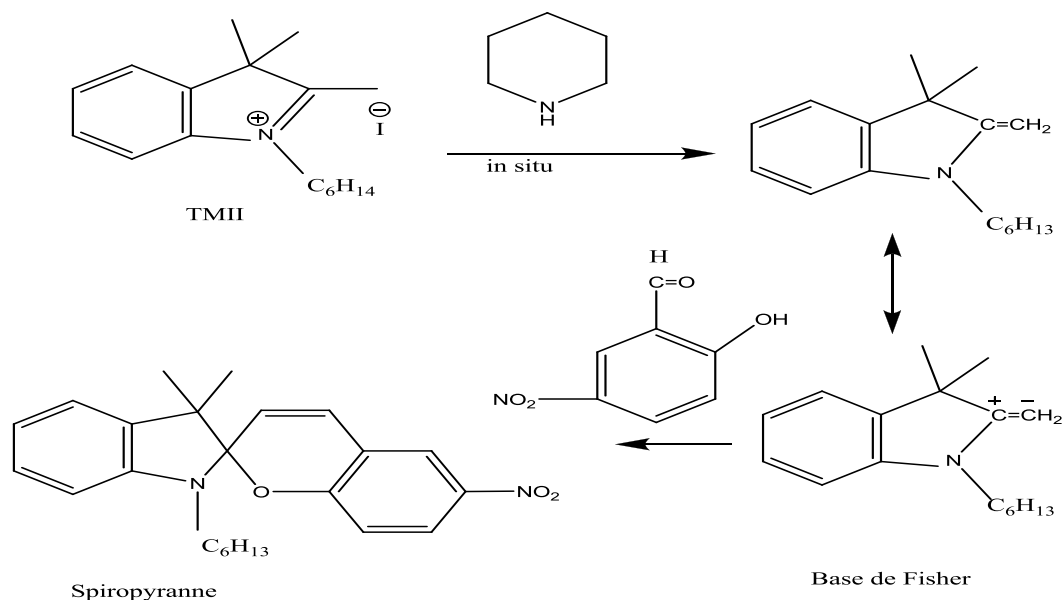


Figure 2.16 : Principe de la deuxième étape de la synthèse du spiropyranne

Purification : La purification du produit est ensuite réalisée en deux étapes. La première étape consiste à éliminer la plus grande partie des impuretés par recristallisation dans l'éther de pétrole. Il reste de nombreuses impuretés insolubles très colorées que l'on élimine par filtration à chaud, de préférence sur Büchner. Après recristallisation à température ambiante,

le produit est filtré puis séché sous vide pendant une nuit pour conduire à un rendement de recristallisation de 61,5 %. Remarque : Le n-hexane serait préférable pour recristalliser le produit car sa température d'ébullition est plus élevée (il éviterait la recristallisation partielle observée lors de la filtration).

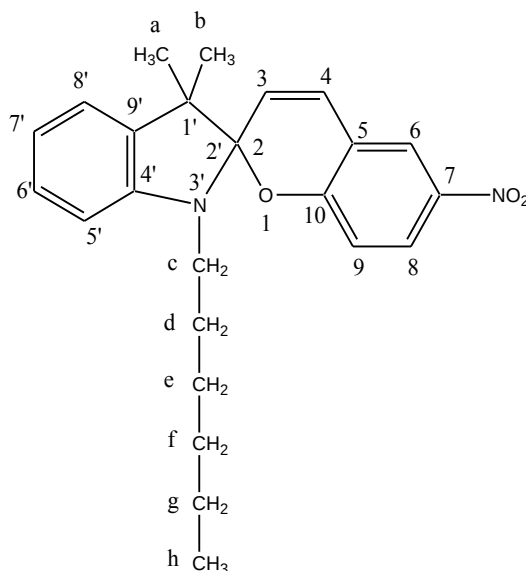


Figure 2.17: Identification des atomes de la molécule spiropyranne (Formule brute : C₂₄H₂₈N₂O₃)

On réalise ensuite sur une première fraction de 1,3 g de produit recristallisé une chromatographie sur colonne de silice 60 avec le chloroforme pour éluant. Le gel de silice est préparé avec 150 ml d'adsorbant et 200 ml de chloroforme. Le produit est élué en premier d'après le résultat d'une chromatographie sur plaque réalisée dans les mêmes conditions SiO₂/CHCl₃. Après chromatographie sur colonne, on obtient le produit pur (*cf* RMN ¹H) par évaporation du solvant et séchage sous vide pendant la nuit à 50 °C. Le rendement de la chromatographie est de 80 %. La même purification par chromatographie a été réalisée à partir d'une deuxième fraction (1,274 g) de produit recristallisé pour conduire à un rendement en produit pur quasi-identique (81 %).

Caractérisation : La caractérisation par spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) du spiropyranne obtenu après purification confirme la structure attendue et sa pureté. Les données RMN que nous avons obtenues sont en bon accord avec celles publiées par A. Jonquière et al. pour le même composé en solution dans le chloroforme deutérié [1]. Par souci de simplification, nous n'avons fait qu'une seule indexation pour caractériser les protons et carbones du spiropyranne synthétisé qui correspond à la formule suivante (figure 2.17):

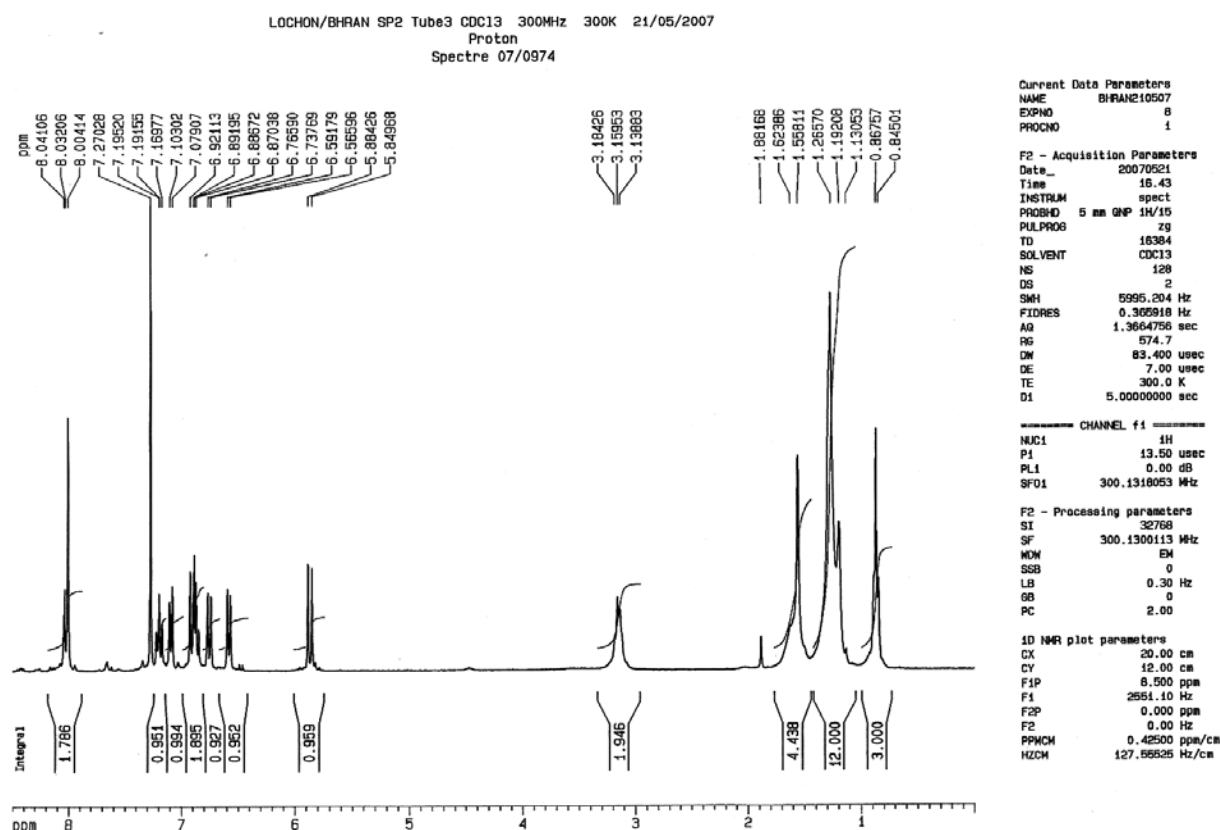


Figure 2.18: Spectre RMN ^1H (CDCl_3 ; 300,15 MHz) du spiropyranne après purification.

4.2.1. Spectre RMN ^1H

Le spectre obtenu pour une solution de spiropyranne après purification dans le chloroforme deutérié à 300,15 MHz montre une structure de second ordre pour les protons 8, 6 et 9 (figure 2.18) et a été résolu suivant les procédures de calcul applicables aux spectres ABX [7,8] : (CDCl_3 ; 300.15 MHz ; δ en ppm par rapport au TMS) 8.02 (ABX , H_8 , $J_{8,9} = 8.25$, $J_{8,6} = 2.79$) ; 8 (ABX , H_6) ; 7.19 (td, $\text{H}_{6,5} = J_{6,7} = 7.59$, $J_{6,8} = 1.38$) ; 7.09 (dd, H_8 , $J_{8,7} = 7.29$, $J_{8,5} = 0.6$) ; 6.9 (d, H_4 , $J_{4,3} = 10.4$, $J_{4,9} = 0.8$) ; 6.87 (td , H_7 , $J_{7,5} = 1$) ; 6.75 (dt , H_5) ; 6.58 (d , H_9) ; 5.86 (d, H_3) ; 3.14 (m , H_c) ; 1.57 (m , H_d) ; 1.28 (s , H_b) ; 1.26 (m , $\text{H}_{g,f,e}$) ; 1.18 (s , H_a) ; 0.86 (t , H_h , $\text{H}_{h,g} = 6.34$).

4.2.2. Spectre RMN ^{13}C

Ces résultats ne concordent pas toujours avec ceux reportés par les auteurs japonais précédemment cités [5] : 160 (C₁₀ , calc :163.5) , 147.5 (C₄, calc :147.7), 141.2 (C₇ , calc :14.6), 136.25 (C₉ , calc :134.8), 128.36 (C₄), 128.1(C₆), 126.2 (C₆ ou C₈), 123(C₆ ou C₈), 122.4(C₃), 122 (C₈), 119.5(C₇), 118.8 (C₅ , calc :124.5), 115.8(C₅), 107.1(C₂ et C₉), 52.96(C₁), 44.1 (C_c), 31.9(C_e), 29.2(C_d), 27.3(C_f), 26.4 (C_a), 22.9 (C_g), 20.2(C_b), 14.4(C_h).

4.2.3. Analyse élémentaire

$C_{24}H_{28}N_2O_3$ (392 g/mol)

% massique : Exp. : C : 73.56, H : 7.15, N : 7.16, O : 12.14

Calc. : C : 73.47, H : 7.14, N : 7.14, O : 12.24

5. REALISATION DES FILMS ET DES MESURES PHOTOCHROMIQUES DES POLYURETHANES

Dans cette partie, les différentes méthodes utilisées pour préparer des films de polyuréthanes contenant de la spiropyranne vont être présentées. Nous comparerons également deux façons de mesurer les propriétés photochromiques : la spectrophotométrie UV-Vis et la colorimétrie.

5.1. Préparation des films de polyuréthane (Texoflex-EG100A, Desmopan-9370A, et Desmopan-3695AU)

Dans 20 ml de solvant (respectivement le chloroforme pour le TecoflexEG100A et le tétrahydrofurane pour les deux types de Desmopan), on ajoute 0.6 g de polyuréthane et on met sous agitation magnétique pendant 1 heure jusqu'à dissolution complète. On ajoute ensuite une très petite quantité de spiropyranne (4mg) à la solution de polymère et on continue d'agiter. Dans le cas du TecoflexEG100A, des quantités différentes de spiropyranne (2, 4, 8, 10, 12 et 19 mg) ont été utilisées pour étudier l'effet de la concentration en spiropyranne sur les propriétés photochromiques. Une fois le spiropyranne complètement dissous, la solution est versée dans une coupelle d'aluminium et maintenue à température ambiante dans l'obscurité. Après l'évaporation complète du solvant, on place la coupelle dans un four à 60 °C pendant 2-3 heures. Le film est retiré de la coupelle. L'épaisseur du film résultant est mesurée. Les films sont ensuite conservés dans l'obscurité.

5.2. Préparation des films de polyuréthane (Pellethane-2102-65D, Pellethane-2102-90A, et Isothane-3080A)

Dans 20 ml de N, N diméthylformamide, on ajoute 0.6 g de polyuréthane et on met sous agitation magnétique pendant 1 heure à 45 °C jusqu'à dissolution complète. On ajoute ensuite une très petite quantité de spiropyranne (4 mg) à la solution de polymère et on continue d'agiter. Cette solution est versée dans une coupelle d'aluminium. Ensuite, on place la coupelle dans un four à 80 °C pendant 3-4 heures. Le film est retiré de la coupelle. L'épaisseur du film résultant est mesurée en utilisant le micromètre (Vernier). Les films obtenus sont conservés à l'obscurité.

5.3. Préparation des films de polyuréthane avec une épaisseur plus importante

Pour faire des films de PU (polyuréthane) avec une épaisseur plus importante, on met 14 g de PU dans approximativement 200 ml de solvant. Une fois que le PU est complètement dissous, la solution est placée dans un moule en téflon et le solvant est évaporé dans un four à 100°C. Pour éliminer les bulles, l'échantillon de PU séché est ensuite placé dans un moule métallique et mis sous presse. La température de la presse doit être adaptée au type de PU (voir tableau 2.5). Enfin, on retire le film du moule et on mesure l'épaisseur du film en utilisant le micromètre (Vernier).

Grade de polyuréthane	Solvant	Température de la presse, °C	Epaisseur de film, mm
Tecoflex-EG100A	Chloroforme	170	2.5
Isothane-3080A	N, N diméthylformamide	120-145	2.0
Pellethane-2102-65D	N, N diméthylformamide	215	2.1
Pellethane-2102-90A	N, N diméthylformamide	180-207	2.2
Desmopan-9370A	Tétrahydrofuranne (THF)	160	2.1
Desmopan-3695AU	Tétrahydrofuranne (THF)	160	2.6

Tableau 2.5 : Conditions opératoires pour la formation des films sous presse

5.4. Mesure de la réponse photochromique

A partir des films réalisés précédemment, on prélève avec un cutter des échantillons de dimensions suivantes : 70 * 15 * épaisseur (0.08-0.125) millimètres. Ces échantillons sont irradiés en utilisant deux lampes néon de 12 watts qui donnent une longueur d'onde UV spécifique (365 nm). La distance entre la source d'irradiation et l'échantillon est 30 cm pour la première lampe et 20 cm pour la deuxième lampe pour éviter l'effet de chaleur. La distance entre les deux lampes est 15 cm. L'irradiation est effectuée pendant différentes durées (30, 60, 120, 240, 360, et 480 s) ce qui permet d'activer le composé photochromique (spiropyranne) dans la matrice de polymère (polyuréthane). Juste après l'irradiation, les échantillons sont colorés en violet et sont placés dans un spectrophotomètre Ultra-violet-Visible (UV-Vis) (Secoman Anthélie Light ; logiciel LabPowerJ). Ils sont soumis à un balayage de longueur d'onde de 300 à 800 nm à la température ambiante.

Plusieurs films de Tecoflex-EG100A polyuréthane avec différentes concentrations de spiropyranne (des rapports massiques de SP de 0.0033, 0.0067, 0.0132, 0.0164, 0.02, et 0.031) et soumis ou non à un étirement sont analysés. Pour les autres types de polyuréthanes, nous utilisons une seule concentration de spiropyranne (rapport massiques de SP de 0.0067) afin d'étudier les propriétés photochromiques de ces types qui soumis ou non à un étirement. Les spectres avant et après l'irradiation sont mesurés.

On note que même lorsque l'échantillon n'a pas été irradié, une absorbance est observée, bien que des précautions aient été prises pour éviter l'activation du photochrome avant la mesure.

5.5. Mesures colorimétriques

Pour le grade de PU Tecoflex-EG100A des mesures colorimétriques ont également été réalisées. La mesure des propriétés de couleur (modèle de représentation des couleurs CIEL*a*b*) des films de Tecoflex-EG100A avec différentes concentrations (des rapports massiques de SP de 0.0067, 0.0132, 0.02, et 0.031) de spiropyranne a été effectuée avec un spectrophotomètre (datacolor2000). Les résultats sont obtenus après différentes durées d'irradiation (60, 120 et 240 secondes) pour connaître l'influence de l'étirement sur les propriétés de couleur. Les valeurs a^* (nuance rouge-verte), b^* (nuance jaune-bleue), L^* (luminance) et DE^* (différence de couleur) ont été mesurées pour le Tecoflex-EG100A étiré et non étiré.

5.6. L'imprégnation du spiropyranne dans des films ou des fibres

L'imprégnation de spiropyranne dans les films de polyuréthannes est réalisée à partir d'une solution de 10 mg de spiropyranne dans 100 ml d'éthanol, en laissant baigner les films pendant 48 heures dans la solution. Ensuite, il est important de sécher les films sous vide très proprement pour éliminer tout le solvant car celui-ci est très polaire et peut interagir avec le spiropyranne. Un séchage à 60°C sous vide pendant une nuit ou 24 heures a été effectué.

6. REFERENCES

1. Jonquieres A, Roizard D, Cuny J, Vicherat A, Lochon P. Polarity measurements in block copolymers (polyurethaneimides) and correlation with their pervaporation features. *J Appl Polym Sci* 1995;56(12):1567-1579.
2. Addiego F, Dahoun A, G'Sell C, Hiver JM. Volume variation process of high-density polyethylene during tensile and creep tests. *Oil Gas Sci Technol* 2006;61(6):715-724.
3. Pardal AC, Ramos SS, Santos PF, Reis LV, Almeida P. Synthesis and spectroscopic characterization of N-alkyl quaternary ammonium salts, typical precursors of cyanines. *Molecules* [online computer file] 2002;7(3):320-330.
4. Samat A, Guglielmetti R, Metzger J. Synthesis of a series of 3-substituted photochromic benzothiazoline spirobenzopyrans. *Helvetica Chimica Acta* 1972;55(5):1782-1801.
5. Shimidzu T, Yoshikawa M. Photoinduced carrier mediated transport of alkali metal salts. *J Membr Sci* 1983;13(1):1-13.
6. March J. *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structures*. 3ème Ed. John Wiley and Sons 1985.
7. Mathieson DW. *Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists*, Chapter 6 "The calculation of ABX and related spectra". Academic Press 1967: p 85-102.
8. Jonquière A. Influence de la structure des matériaux et perméants sur les propriétés de sorption et de transfert dans des systèmes polymère/liquides organiques. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine 1994.
9. Silverstein RM, Bassler GC, Morille TC. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 5ème Ed. John Wiley and Sons 1991.
10. Samat A. Spiropyranes benzothiazoliniques: étude de la substitution en position 3. Études structurales expérimentales et théoriques de l'équilibre photochromique, Thèse de Doctorat d'État, Université de Bretagne Occidentale 1976.

CHAPITRE 3

Chapitre 3 :

Comparaison du comportement photochromique de six types de polyuréthannes

1. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE SP	79
1.1. FILMS SANS SP	79
1.2. FILMS AVEC SP ET SANS IRRADIATION	81
2. INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR DES FILMS PU/SP NON IRRADIÉS.....	84
3. INFLUENCE DE L'IRRADIATION DES FILMS.....	85
3.1. EFFET DE L'IRRADIATION	85
3.2. INFLUENCE DU TEMPS D'IRRADIATION	86
3.3. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN SP	91
3.4. INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR DES FILMS	92
3.5. INFLUENCE DE L'ÉTIREMENT DES FILMS AVANT ET APRES IRRADIATION	93
3.5.1. Cas 1 : étirement après irradiation.....	94
3.5.2. Cas 2 : étirement avant irradiation	97
3.5.3. Comparaison des cas 1 et 2.....	98
3.6. CINÉTIQUES DE DECOLORATION	99
3.6.1. Influence du type de polyuréthane.....	99
3.6.2. Effet du taux d'étirement	101
3.6.3. Discussion des résultats.....	106
4. CONCLUSION	107
5. REFERENCES	108

Ce chapitre est consacré à la caractérisation des propriétés photochromiques de différents grades de polyuréthane (PU) décrits en section 1.1 du chapitre 2 : Tecoflex-EG100A, Isothane-3080A, Desmopan-9370A, Desmopan-3695AU, Pellethane-2102-90A et Pellethane-2102-65D. Pour réaliser les films, nous avons utilisés dans cette étude la technique par solvataion décrite en section 5 du chapitre 2.

On étudiera les effets d'épaisseur de films, de concentration de spiropyranne (SP) et de temps d'irradiation sur l'absorbance UV-visible en utilisant le spectrophotomètre UV-Vis. Ensuite l'influence de l'étirement des films sur les propriétés photochromiques sera abordée.

1. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE SP

1.1. Films sans SP

Après recherche dans la littérature, nous n'avons pas trouvé les travaux scientifiques qui discutent et expliquent l'absorbance UV-Vis des polymères non photochromiques, c.-à-d. sans SP. Par conséquent, dans les paragraphes suivants, on discutera de façon détaillée l'influence de la variation d'épaisseur des films sur l'absorbance de ces films qui ne contiennent pas de SP. Des mesures de spectre d'absorbance dans la zone visible (400-800nm) ont été effectuées pour des films d'épaisseurs différentes. Ces expériences préliminaires ont permis d'évaluer l'absorbance de la matrice pure de polyuréthane et peuvent être considérées comme des expériences blanches. On a étudié également l'influence de la variation de l'épaisseur des films lorsque celle-ci est obtenue suite à un étirement des films.

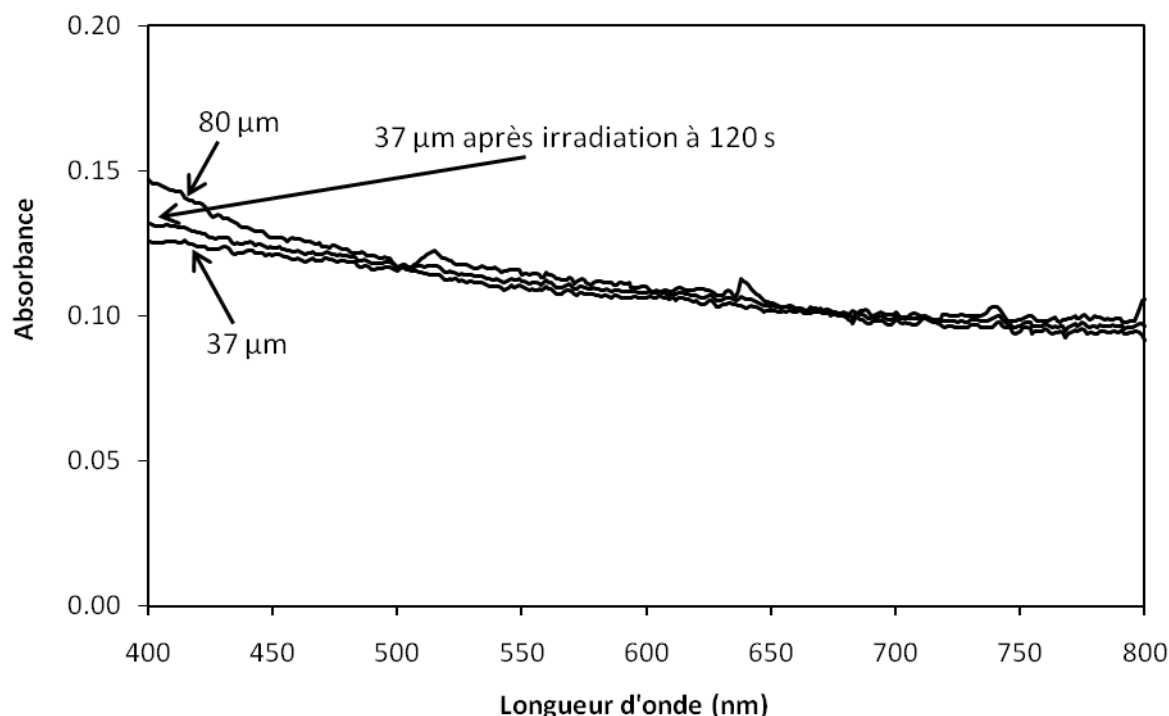


Figure 3.1 : Spectres d'absorbance UV-Vis pour des films de Tecoflex-EG100A avec des épaisseurs différentes (37 et 80 µm) sans spiropyranne

La figure 3.1 présente la variation de l'absorbance par rapport à la longueur d'onde pour différents films de Tecoflex-EG100A. Les résultats prouvent qu'il n'y a aucune différence significative dans l'absorbance des films avec différentes épaisseurs (37 et 80 μm). De la même manière nous ne pouvons voir aucun effet de l'irradiation pour le film de Tecoflex-EG100A d'épaisseur de 37 μm irradié à 120 s.

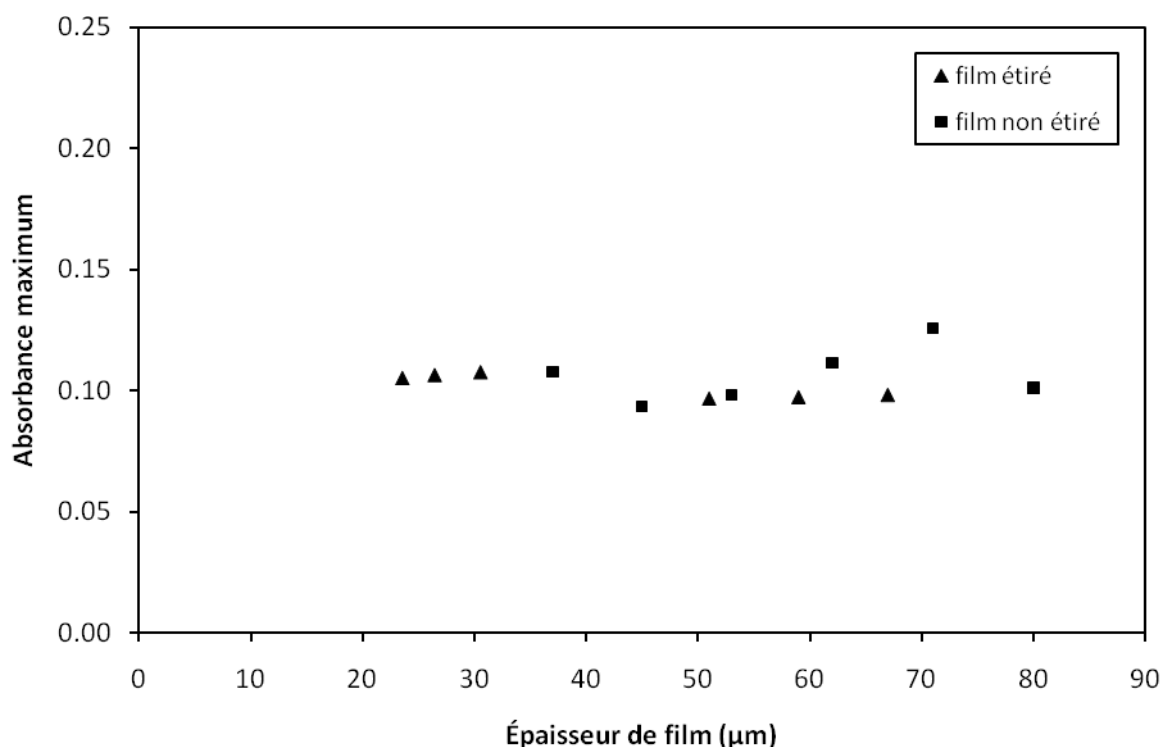


Figure 3.2 : Influence de l'épaisseur de films étirés et non étirés de Tecoflex-EG100A sans SP sur l'absorbance à 577 nm

Afin de confirmer cette première observation inattendue, des nouveaux films de polyuréthane ont été préparés; mener à toute une série de films de PU avec des épaisseurs variant dans la gamme de 37 à 80 μm . La figure 3.2 présente les résultats de l'influence de l'épaisseur de films de Tecoflex-EG100A qui ne contiennent pas de SP. L'absorbance est mesurée à 577 nm qui correspond à l'absorbance maximale de SP. Cette figure montre étonnamment qu'il n'y a aucune variation des valeurs maximale d'absorbance mesurées pour tous les films étirés ou non étirés en considérant le changement d'épaisseur. Une petite augmentation de la valeur d'absorbance maximale (0.1256) est uniquement observée pour le film d'épaisseur égale à 71 μm . Cependant, on peut dire en général qu'il n'y a pas d'influence de l'épaisseur des films de Tecoflex-EG100A sans SP sur l'absorbance dans la zone visible. La valeur moyenne de l'absorbance maximale mesurée est de 0.1021. Ces résultats peuvent être expliqués de la façon suivante: les films de polyuréthane sans SP sont des surfaces de réflexion d'une grande partie de lumière (de lampe de mesure) et permettent seulement à une très petite partie de cette lumière à passer à travers. Il n'y a donc pas d'absorbance dans les matrices de polyuréthane pures. Cette petite partie de lumière qui est passée à travers le film est

responsable de la valeur moyenne d'absorbance maximale de 0.1021 pour tous les films de Tecoflex-EG100A sans SP étirés ou non.

Pour confirmer les résultats obtenus ci-dessus, concernant le Tecoflex-EG100A, nous avons mesuré les spectres d'absorbance d'un autre type de PU sans SP, l'Isothane-3080A, dans la zone visible (300-800 nm). Nous avons également étudié l'influence de la variation d'épaisseur de film sur la réponse photochromique de ce polymère pur.

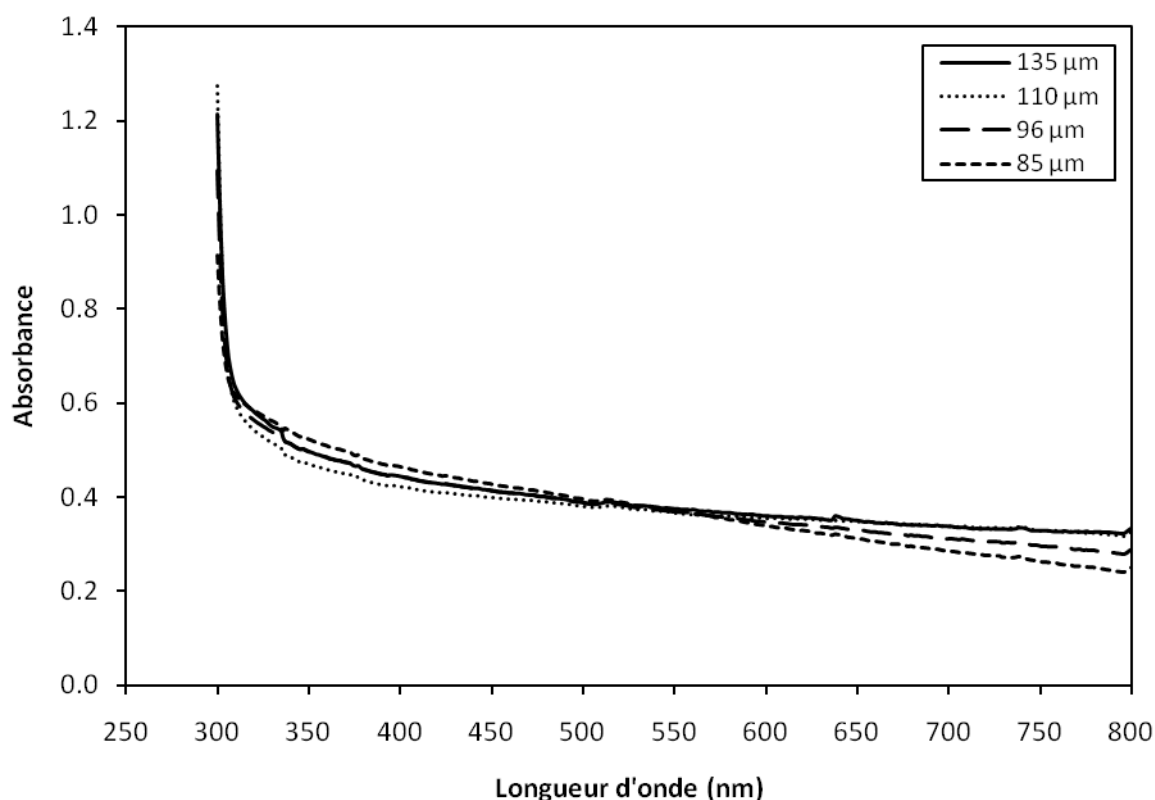


Figure 3.3 : Spectres d'absorbance UV-Vis pour des films d'Isothane-3080A avec des épaisseurs différentes (85, 96, 110, et 135 μm) et sans spiropyranne

La figure 3.3, les différentes épaisseurs sont obtenues par étirage des films à 0%, 50%, 100%, et 150% (épaisseurs de 135, 110, 96, et 85 μm respectivement). Les résultats prouvent qu'il n'y a aucune différence significative dans l'absorbance lors d'un changement d'épaisseur de film. Ces résultats, ajoutés aux résultats obtenus pour le Tecoflex-EG100A, confirment que la variation d'épaisseur n'a presque aucune influence sur l'absorbance de film quel que soit le type de PU sans SP.

1.2. Films avec SP et sans irradiation

Pour constituer une base solide pour l'analyse postérieure du comportement photochromique des films de PU/SP après irradiation, l'absorbance UV-Vis des films de polyuréthane contenant la sonde photochromique de spiropyranne a été alors étudiée sans irradiation afin de déterminer l'influence de spiropyranne sur le spectre d'absorption quand la sonde

photochromique était dans sa forme close (expérience blanche). Donc des films de différents types de PU, avec un rapport massique de SP de 0.0067, sont réalisés pour étudier leurs réponses photochromiques sans irradiation. Ces films, d'épaisseurs différentes variant de 75 à 135 μm , sont indiqués tableau 3.1. Les épaisseurs de films sont mesurées en utilisant un micromètre (Vernier). Toutes les précautions ont été prises pour éviter l'activation du spiropyranne avant la mesure. Les spectres d'absorbance de films de tous les types de PU sans irradiation révèlent de très petits pics d'absorbance dans la gamme de 490-650 nm, comme montré figure 3.4. Selon certains auteurs l'apparition de ces pics d'absorbance sans irradiation peut être attribuée au phénomène de solvato-chromisme [1] mais dans notre cas, pour des films bien séchés, cette absorbance est la somme de celles du SP et du polyuréthane pur (loi de Beer-Lambert).

Grade de Polyuréthane	Épaisseur de film, μm
Tecoflex-EG100A	80
Isothane-3080A	135
Pellethane-2102-65D	97
Pellethane-2102-90A	115
Desmopan-9370A	78
Desmopan-3695AU	75

Tableau 3.1 : Epaisseurs mesurées des films de grades différents de polyuréthane

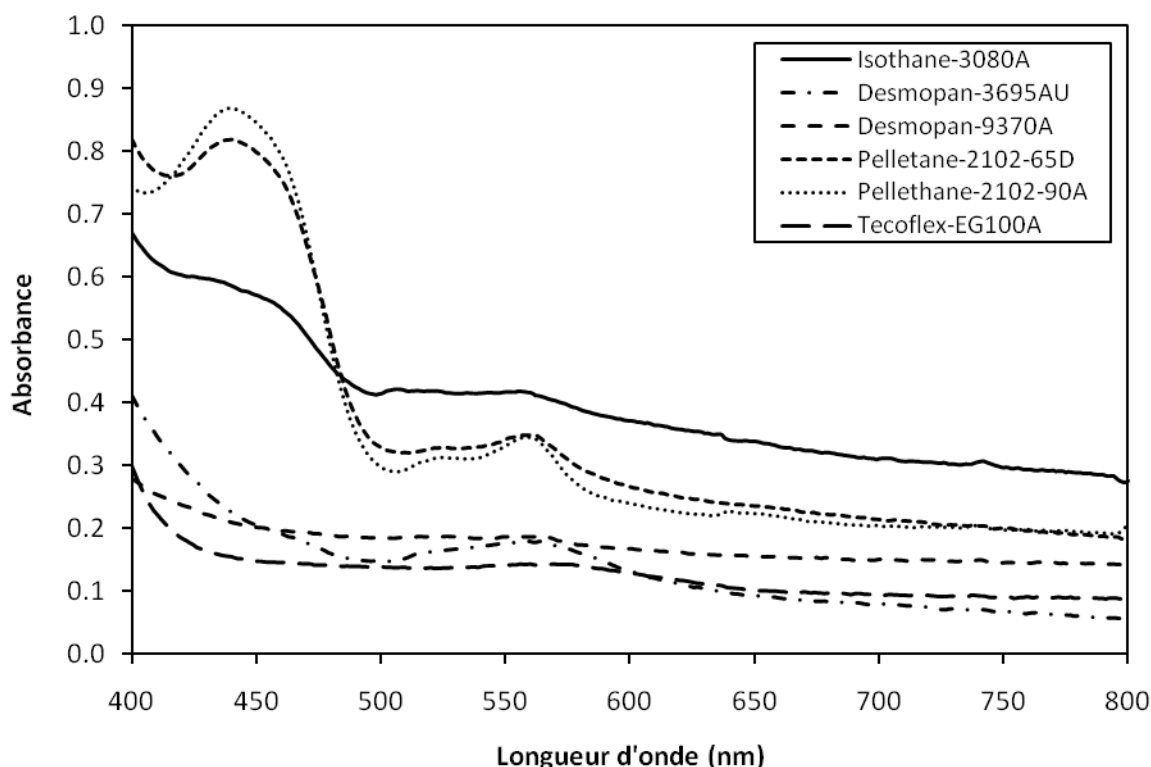


Figure 3.4 : Spectres d'absorbance UV-Vis des différents types de polyuréthane avec rapport de massique de SP de 0.0067 et sans irradiation

Par ailleurs, nous avons étudié l'absorbance UV-Vis des films de Tecoflex-EG100A d'épaisseur 80 μm sans irradiation, à différents rapports massiques (0.0033, 0.0067, 0.0133 et 0.02). La figure 3.5 montre clairement que l'absorbance maximale est trouvée à 576 nm pour toutes les concentrations de SP. La figure 3.6 montre la variation de l'absorbance maximale des films de Tecoflex-EG100A en fonction du rapport massique de SP. L'effet est clairement linéaire pour de petites concentrations de SP. Il est évident que l'absorbance maximale d'un rapport massique de SP proche de zéro est très proche de l'absorbance du polyuréthane pur. Mais avec l'augmentation de la concentration SP, l'absorbance maximale est la somme de l'absorbance du polyuréthane pur et de l'absorbance du SP à 577 nm.

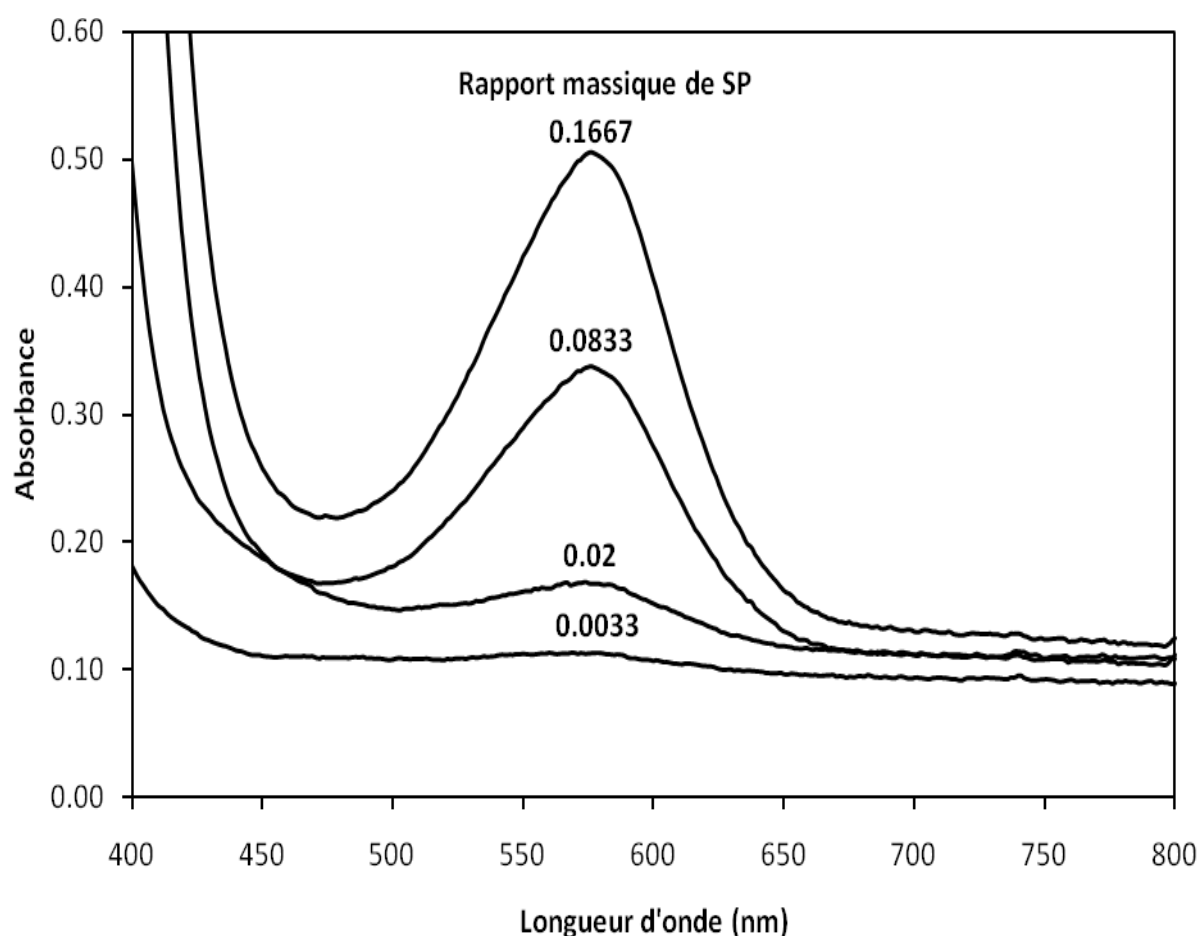


Figure 3.5 : Spectres d'absorbance UV-Vis des films de 80 μm du Tecoflex-EG100A avec concentrations différentes de SP et sans irradiation

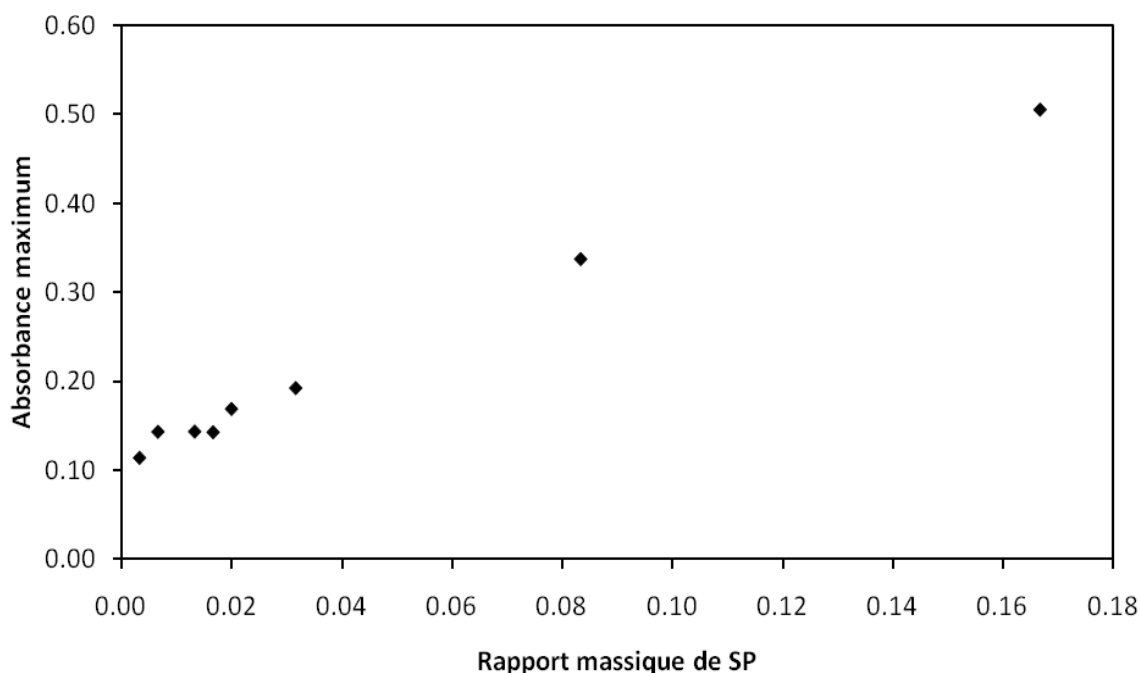


Figure 3.6 : Influence de la concentration de SP sur l'absorbance maximum à 577 nm pour des PU/SP films de 80 μm

2. INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR DES FILMS PU/SP NON IRRADIÉS

Afin d'étudier l'influence de l'épaisseur de films de Tecoflex-EG100A sur l'absorbance maximale dans la zone visible sans irradiation :

- On a réalisé des films de différentes épaisseurs (38, 45, 62, 71, et 80 μm) ayant un rapport massique de SP de 0.0067.
- On a étiré le film d'épaisseur de 80 μm à différent pourcentage de taux d'étirement (0%, 15%, 30%, 50%, 100% et 150%) pour modifier l'épaisseur de 80 μm (à 0% d'étirement) jusqu'à 38 μm (à 150% d'étirement).

Nous constatons, figure 3.7, que tous les films étirés ou non étirés suivent la même courbe d'augmentation lente de l'absorbance avec l'augmentation d'épaisseur. Il est évident que tous les films de polymère contenant du SP donnent des valeurs d'absorbance maximum plus grandes que celle du polymère pur. Dans ce cas, et à cause de la présence de SP, l'absorbance maximum est la somme de l'absorbance du polyuréthane pur et de l'absorbance du SP à 577 nm.

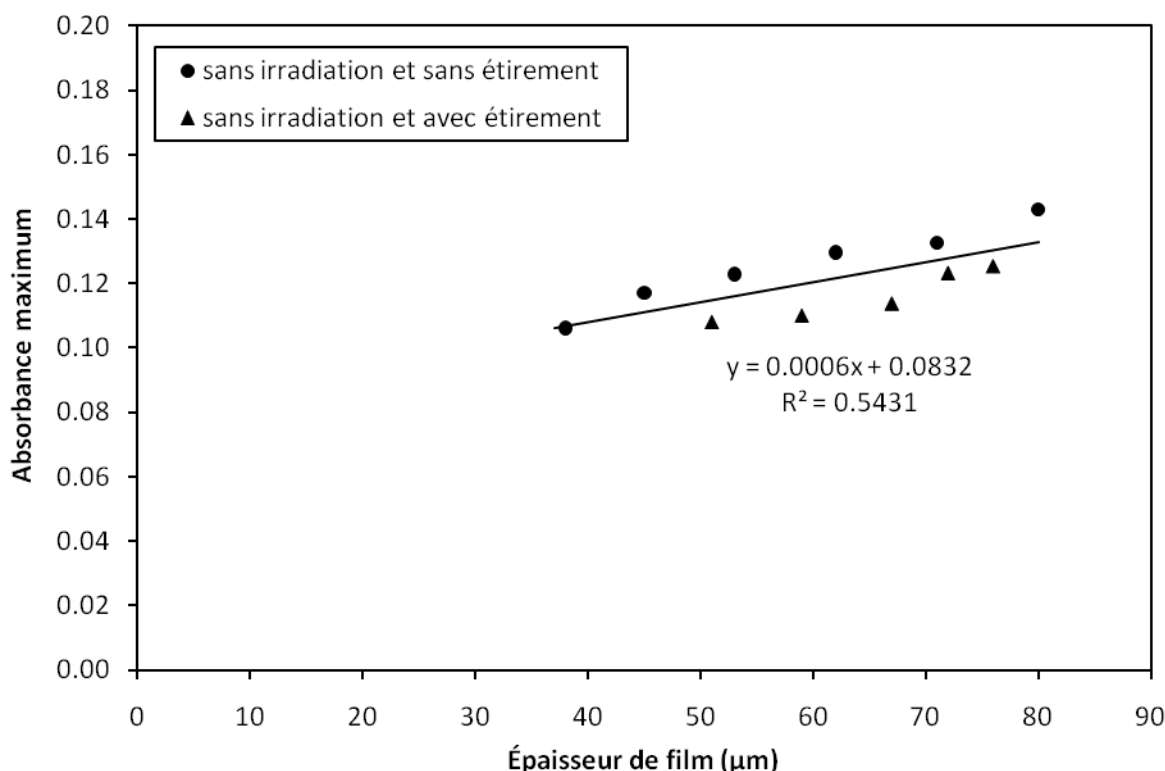


Figure 3.7 : Influence de l'épaisseur de films étirés et non étirés sur l'absorbance maximum (films : Tecoflex-EG100A avec 0.0067 rapport massique de SP)

3. INFLUENCE DE L'IRRADIATION DES FILMS

3.1. Effet de l'irradiation

Le résultat de l'irradiation UV est la rupture de la liaison spiro entre l'oxygène et le carbone. Ceci a comme conséquence la formation de formes cis et trans de mérocyanine (MC). La forme cis est extrêmement instable et se transforme en forme trans ou retourne à la structure originelle de spiropyranne. La forme trans existe en quatre isomères selon l'angle de rotation. Quand le SP est dispersé au sein des films de polyuréthane et excité par UV, puisque les quatre formes trans présentent une distance différente entre les atomes N et O, elles possèdent donc des énergies d'activation différentes. Si la distance entre N et O est plus courte, l'énergie d'activation requise est plus élevée. Cependant, ces quatre énergies d'activation sont très proches [2]. Dans ce travail, le focus est fait sur l'analyse des spectres d'absorbance obtenus dans des conditions différentes, qui reflètent ainsi toute l'absorption des différents isomères de mérocyanine dans le suivant désigné sous le nom du « mérocyanine » pour la simplicité.

Notons que même lorsque l'échantillon n'a pas été irradié, une certaine absorbance a été observée malgré le fait qu'un maximum de précautions a été pris pour éviter l'activation du spiropyranne avant la mesure (voir la section 1.2). Certains auteurs attribuent ce phénomène au solvatochromisme (modification de l'équilibre entre le spiropyranne et la mérocyanine). Les solvants polaires (par exemple éthanol et eau) déplacent l'équilibre vers la mérocyanine.

De la même manière, il est possible que la polarité de la matrice de polymère modifie l'équilibre faible entre les deux formes, ce qui induirait une faible absorbance même lorsque l'échantillon n'a pas été encore irradié [1]. Cependant, il est plus simple de considérer qu'il s'agit d'une absorption par le SP lui-même conformément à la loi de Beer-Lambert.

Dans le suivant, les spectres d'absorbance des films de PU/SP après irradiation sont analysés en fonction du temps d'irradiation, de l'étirement de film et du temps de décoloration pour le même rapport massique de SP de 0.0067. Cette quantité de SP très basse a été choisie pour réduire au minimum la déviation de linéarité observée à des concentrations plus élevées en SP (voir le chapitre 4, section 3.2). Des expériences complémentaires seront également discutées pour évaluer l'influence de la concentration en SP sur le comportement photochromique après irradiation. Les films de polymère contenant du spiropyranne sont sans couleur avant l'excitation UV, et évoluent vers le violet foncé au cours de l'irradiation à 365 nm. La couleur du film devient jaune pâle après décoloration.

3.2. Influence du temps d'irradiation

On a fabriqué des films de grades différents de polyuréthane avec des épaisseurs qui varient de 75 à 135 μm comme il est présenté dans le tableau 3.1. Ces films sont utilisés pour étudier l'influence du temps d'irradiation sur leurs réponses photochromiques à la température ambiante. L'irradiation des films est effectuée par deux lampes au néon de 12 watts ($\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$) pour différentes durées (30, 60, 120, 240, 360, et 480 secondes) afin de suivre l'évolution de la coloration. La distance entre la source d'irradiation et l'échantillon est 30 cm pour la première lampe et 20 cm pour la deuxième lampe pour éviter l'effet de chaleur. La distance entre les deux lampes est 15 cm.

Les figures 3.8 à 3.13 montrent l'influence du temps d'irradiation à température ambiante sur les spectres d'absorption de tous les grades de PU, contenant un rapport massique de SP égal à 0.0067, en utilisant le spectrophotomètre UV-Vis. Il est observé que les spectres des films de tous les grades de PU n'indiquent aucun pic d'absorbance visible à cette échelle, entre 490 et 650 nm avant irradiation. A des temps d'irradiation non nuls, des pics d'absorbance sont observés avec un maximum se produisant entre 560 et 577 nm (560 pour les deux types de Pellethane, 564 pour le Desmopan-3695AU, 565 pour l'Isothane-3080A, 571 pour le Desmopan-9370A, et 577 pour le Tecoflex-EG100A). La hauteur du pic d'absorbance maximum augmente avec le temps d'irradiation, et arrive à sa valeur maximum pour un temps d'irradiation de 480 secondes. Dans le cas du Tecoflex-EG100A, la valeur limite de la mesure d'absorbance par le spectrophotomètre est atteinte à 480 s d'irradiation (valeur maximum d'absorbance égale 3.27). L'augmentation du temps d'irradiation entraîne l'augmentation de la concentration en mérocyanine, et par conséquent l'augmentation de l'absorbance due à la mérocyanine.

Pour tous types de PU il n'y a presque aucun pic d'absorbance dans la gamme de 400-490 nm sauf pour les deux types de Pellethane.

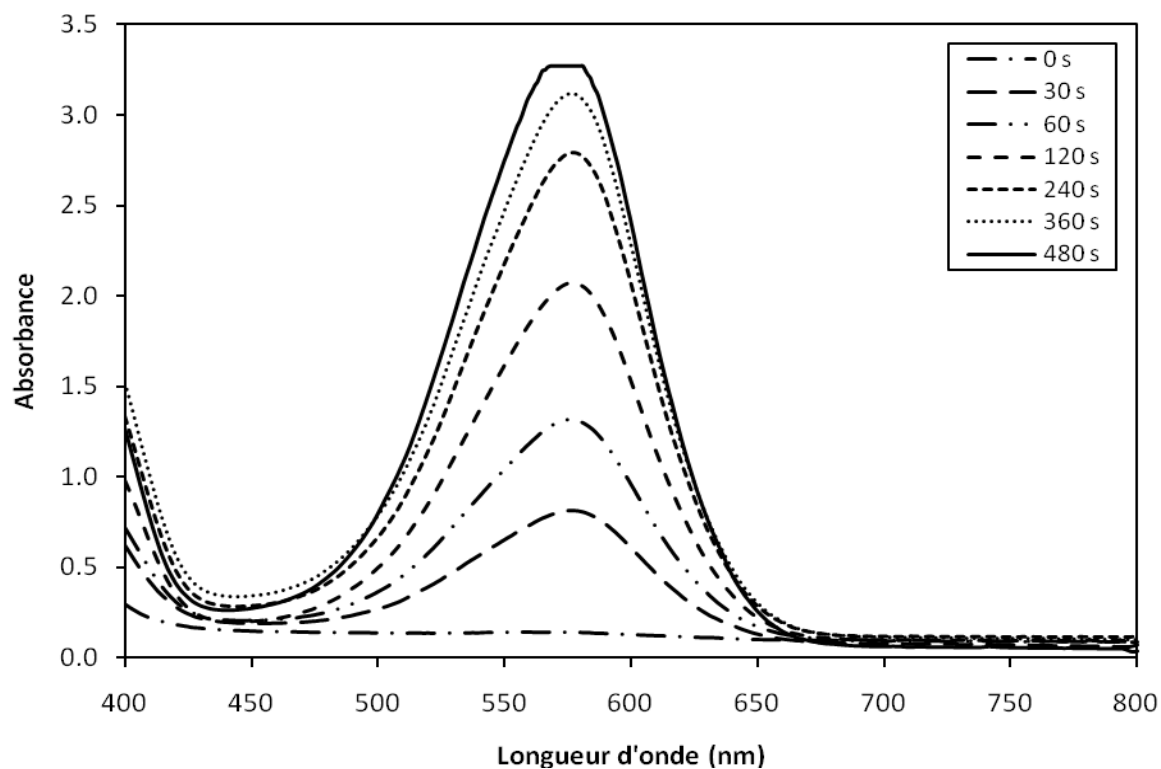


Figure 3.8: Influence du temps d'irradiation sur l'absorbance maximum des films du Tecofex-EG100A avec 0.0067 rapport massique de SP

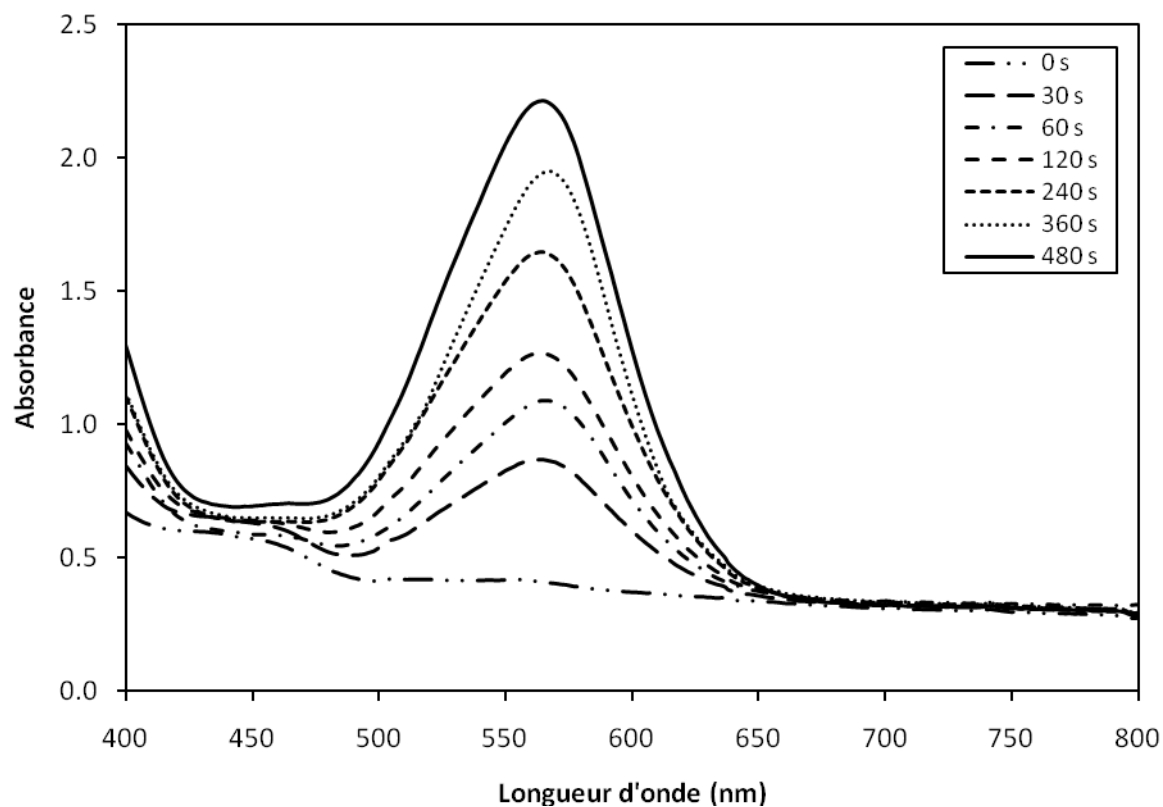


Figure 3.9: Influence du temps d'irradiation sur l'absorbance maximum des films de l'Isothane-30800A avec 0.0067 rapport massique de SP

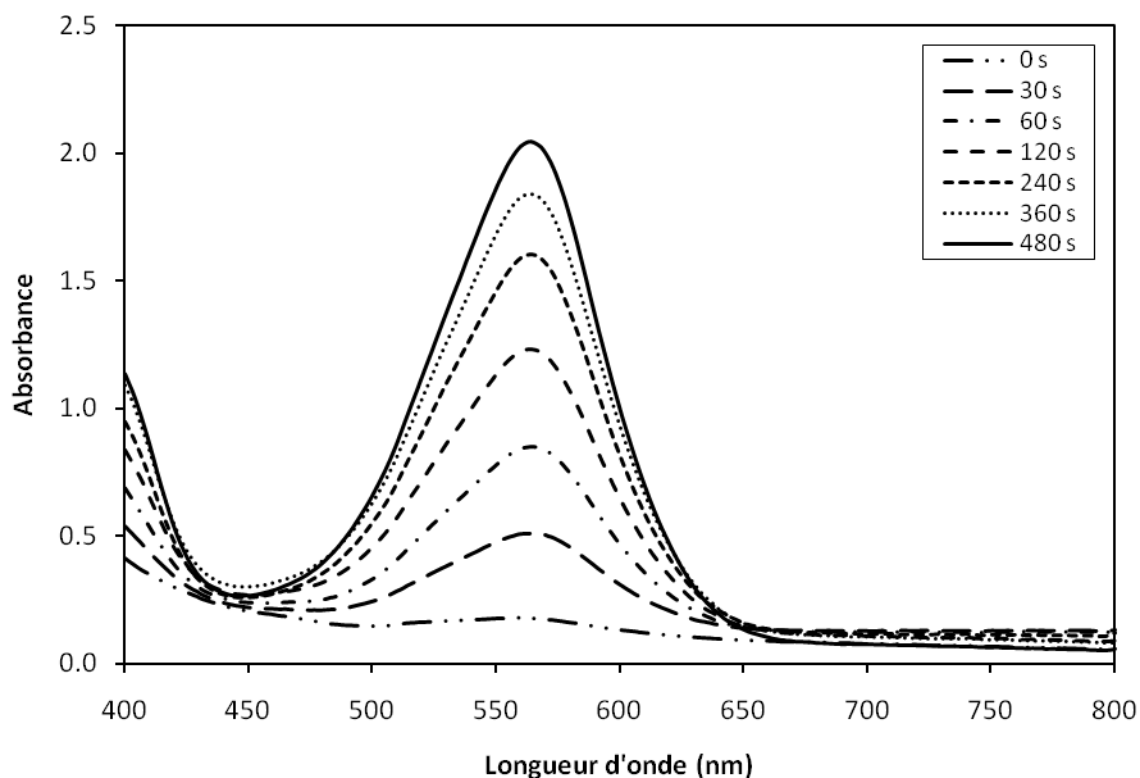


Figure 3.10: Influence du temps d'irradiation sur l'absorbance maximum des films du Desmopan-3695AU avec 0.0067 rapport massique de SP

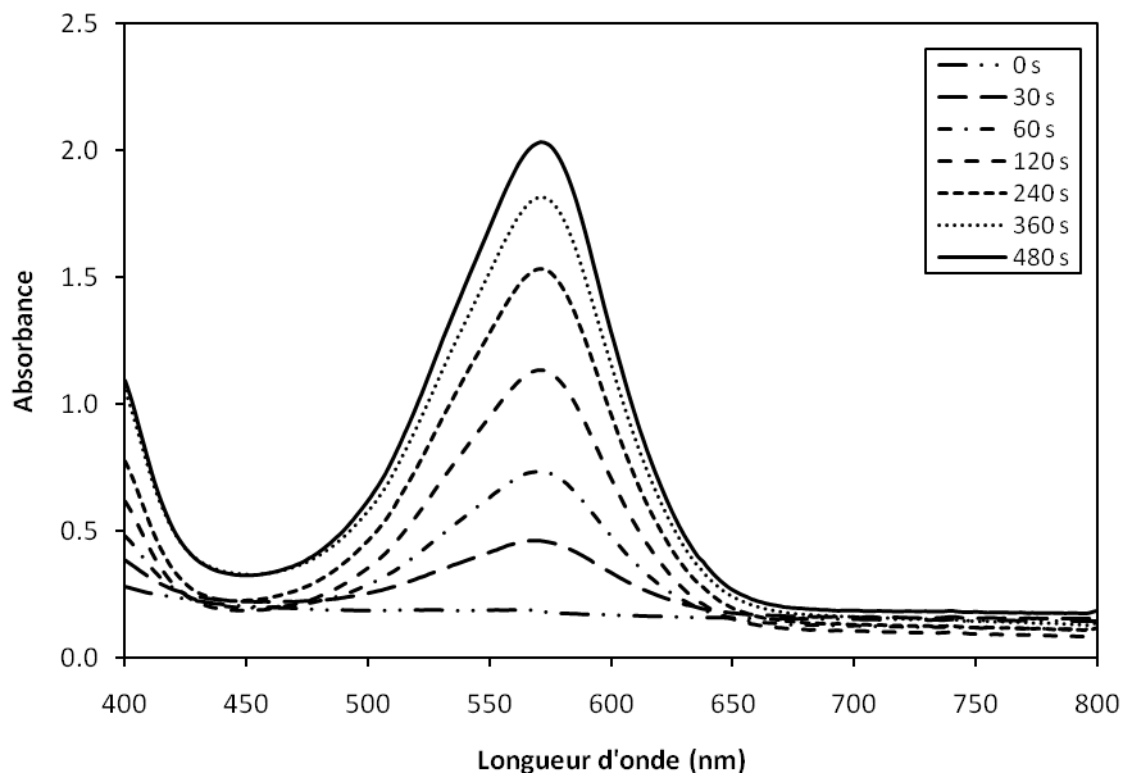


Figure 3.11: Influence du temps d'irradiation sur l'absorbance maximum des films du Desmopan-9370A avec 0.0067 rapport massique de SP

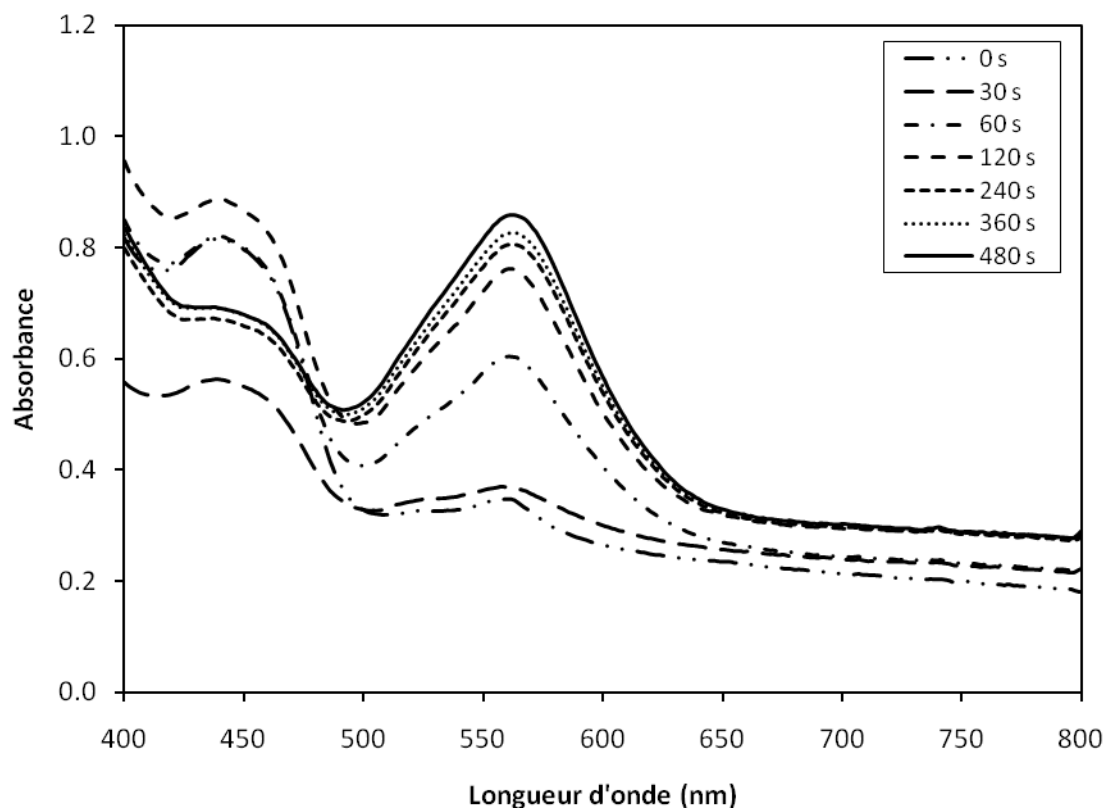


Figure 3.12: Influence du temps d'irradiation sur l'absorbance maximum des films du Pellethane-2102-65D avec 0.0067 rapport massique de SP

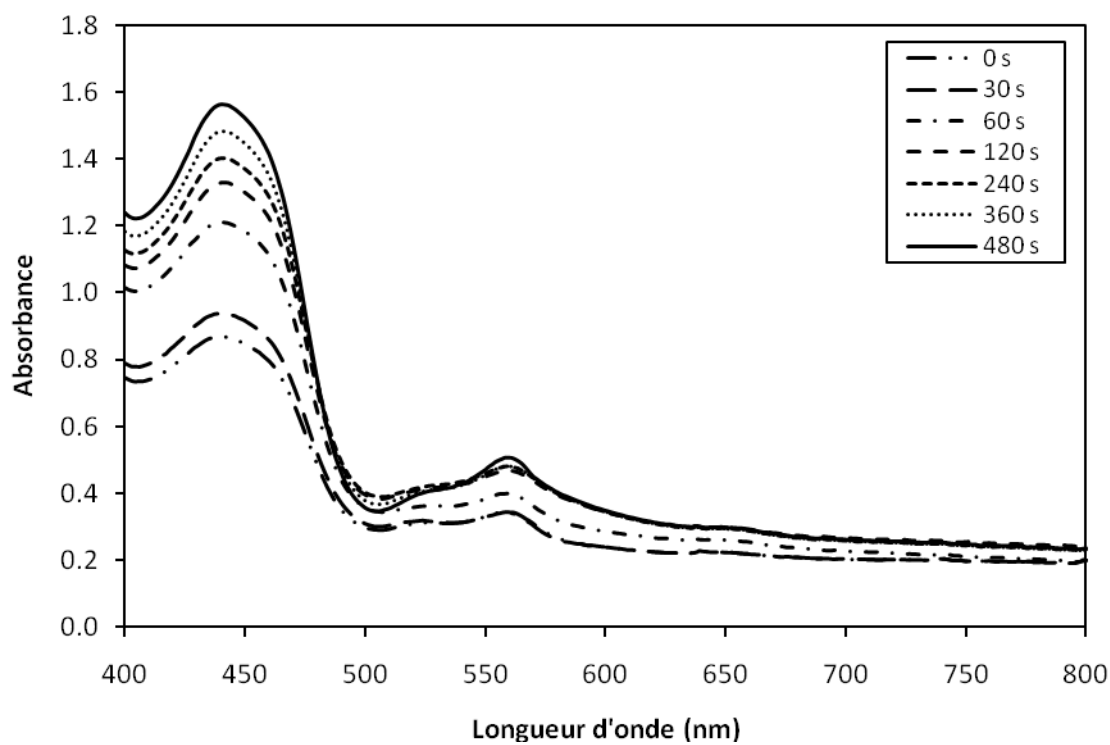


Figure 3.13: Influence du temps d'irradiation sur l'absorbance maximum des films du Pellethane-2102-90A avec 0.0067 rapport massique de SP

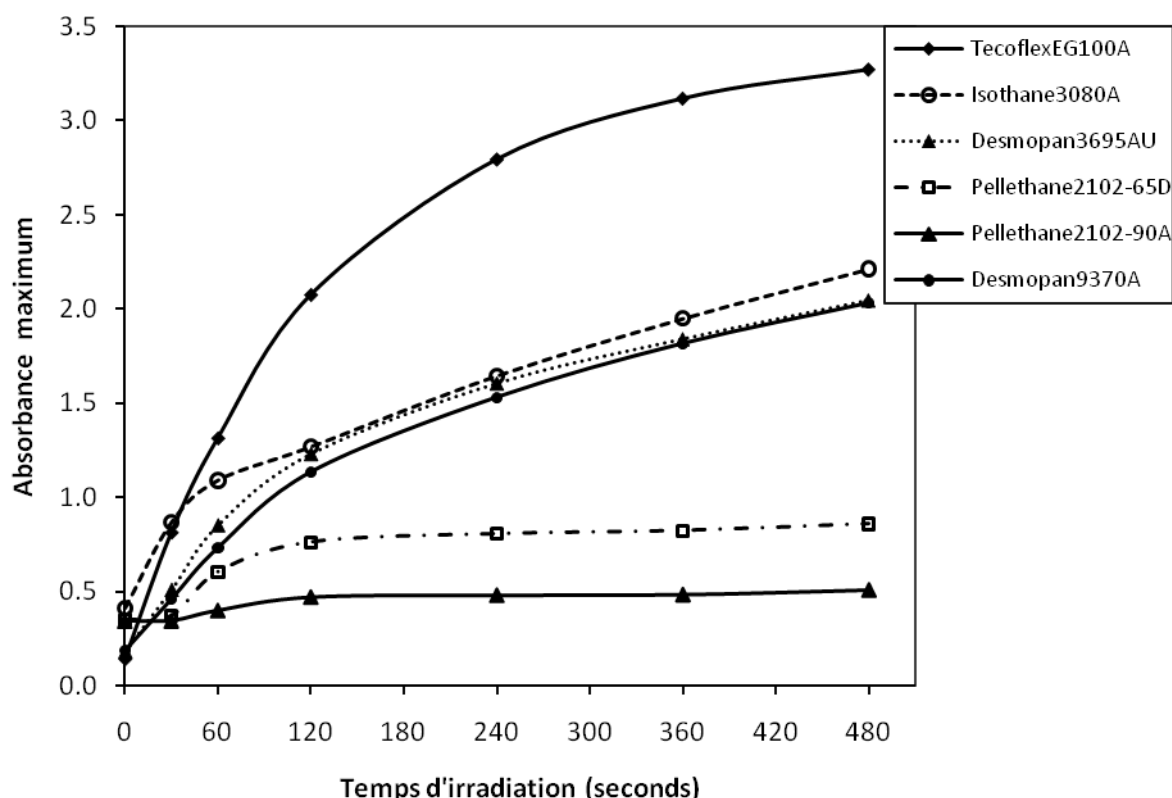


Figure 3.14: Influence du temps d'irradiation sur l'absorbance maximum pour différents types de polyuréthane à la même concentration de SP (0.0067 rapport massique)

La figure 3.14 montre que la sensibilité des films PU/SP en fonction du temps d'irradiation dépend du type de polyuréthane. Le Tecoflex-EG100A est le grade le plus sensible, avec les valeurs d'absorbance les plus élevées pour tous les temps d'irradiation, et un λ_{max} élevé (577 nm). L'Isothane-3080A, le Desmopan-9370A et le Desmopan-3695AU ont une sensibilité moindre. Les deux types de Pellethane sont peu sensibles à l'irradiation, et l'influence du temps d'irradiation est insignifiante après 120 s.

Selon la littérature, la réponse photochromique du polymère est d'autant plus importante que la température d'irradiation est supérieure à la température de transition vitreuse du PU (T_g) [3, 4]. Or le Tecoflex-EG100A a la valeur la plus élevée de T_g (voir tableau 2.1, chapitre 2), supérieure à la température ambiante (température de mesure des absorbances), ainsi nous nous attendons à ce que Tecoflex-EG100A ait l'absorbance la plus faible en comparaison avec les autres types du polyuréthane. Mais, au contraire, nous avons vu plus haut que le Tecoflex-EG100A est le grade le plus sensible à l'irradiation. De plus, l'Isothane-3080A, le Desmopan-9370A et le Desmopan-3695AU donnent presque la même photo réponse alors qu'ils ont des valeurs différentes de T_g . Donc, les différences des réponses photochromiques du spiropyranne incorporé dans différents types de polyuréthanes ne peuvent pas être expliquées uniquement par la variation de leurs températures de transition vitreuse.

Il y a d'autres facteurs qui affectent la photo réponse de polymères contenant du SP telles la masse molaire, la polarité et la structure chimique de ces polymères. En ce qui concerne l'effet de la polarité de la matrice polymère, certains auteurs ont constaté que le taux de coloration

est d'autant plus élevé que le polymère est plus polaire, et cette augmentation a été attribuée aux interactions entre les groupes polaires et la mérocyanine [1, 5-7]. D'autre part, la coloration du spiropyranne est due à l'ion amphitrique métastable formé après l'excitation-UV. Par conséquent, cet ion amphotère sous l'influence de la polarité, peut faire décaler l'absorbance à une longueur d'onde plus courte, connue sous le nom de décalage bleu.

Le tableau 2.1 (chapitre 2) rassemble les paramètres de polarités E_a de différents types de polyuréthane. Par exemple le Tecoflex-EG100A a la plus basse valeur de polarité mais il donne les valeurs les plus élevées d'absorbances quel que soit le temps d'irradiation. En revanche, les deux types de Pellethane, ayant les polarités les plus élevées, donnent les valeurs les plus basses d'absorbance. Donc nos résultats ne sont pas en accord avec la relation positive entre la polarité et l'absorbance, qui a été décrite ci-dessus. Nous constatons donc que la polarité n'a aucune influence sur l'absorbance, comme précisé dans la référence [8].

Il est clair que les phénomènes photochromiques des polymères dépendent du volume libre et qu'ils sont contrôlés par les mouvements moléculaires de la matrice du polymère elle-même. Les mouvements des segments de chaînes de matrice sont possibles afin de créer assez de volume libre autour du spiropyranne pour permettre la photo isomérisation. Le volume libre de matrices de polymère est responsable de l'évolution de la forme non colorée du SP à la forme colorée de mérocyanine [9, 10] parce que les isomérisations photochromiques cis-trans de la mérocyanine, aussi bien que les rotations autour du lien C-C, sont possibles [9]. De plus, quand le polymère a une faible masse molaire, le mouvement moléculaire de la matrice augmente, ce qui le rend extrêmement sensible à l'irradiation UV du fait d'un volume libre important autour du chromophore. Ainsi les polymères à branches ont un volume molaire supérieur aux polymères linéaires, ils présentent donc un intérêt particulier vis-à-vis des propriétés photochromiques [10]. Malheureusement, les six grades de polyuréthane que nous avons utilisé dans cette étude sont des grades commerciaux pour lesquels il est difficile de connaître la structure chimique. Ceci rend difficile l'explication des photo-réponses de ces grades de polyuréthane.

3.3. Influence de la concentration en SP

Le Tecoflex-EG100A a été choisi pour étudier l'influence de la concentration en SP sur les réponses photochromiques des polyuréthanes parce que c'est le grade de polyuréthane le plus sensible à l'irradiation. Plusieurs films de TecoflexEG100A avec 80 μm comme épaisseur et avec concentrations différentes de spiropyranne (des rapports massiques de SP de 0.0033, 0.0067, 0.0132, 0.0164, 0.02, et 0.031) ont été réalisés. Ces films ont été excités par lumière UV (λ_{max} 365 nm) pour différentes périodes d'irradiation afin de suivre la coloration. Les résultats montrés dans la figure 3.15 sont obtenus après le balayage des spectres de 400 à 800 nm (zone visible). Pour chaque concentration de SP, nous avons déterminé l'absorbance maximum, au λ_{max} (qui est inclus dans la gamme de 574-578 nm; la majorité des valeurs du λ_{max} sont égal à 577 nm) pour chaque temps d'irradiation. Figure 3.15, nous constatons que l'augmentation de la concentration en SP, à chaque temps d'irradiation, conduit à une augmentation de la réponse photochromique. Cette augmentation des valeurs d'absorbance avec l'augmentation de la concentration en SP est due à l'augmentation de la concentration de

la forme colorée de merocyanine, du fait que la quantité de SP convertie en mérocyanine, à chaque temps d'irradiation, augmente en même temps que la concentration de SP.

D'autre part, figure 3.15, on observe que la relation entre la concentration en SP et l'absorbance maximum n'est pas linéaire. L'absorbance pour le polymère sans SP est approximativement 0.1 (voir la section 1.1), mais augmente rapidement quand le polymère contient une petite quantité de SP. Cette non linéarité de la relation entre l'absorbance et la concentration en SP est en désaccord avec la loi de Beer-Lambert. Cependant, il faut savoir que la loi de Beer-Lambert est utilisée pour déterminer l'absorbance de substances en solution, ce qui est très différent de notre cas, dans lequel nous déterminons l'absorbance pour des films en phase solide. La modélisation de la relation entre l'absorbance et la concentration en SP sera présentée dans le chapitre 4.

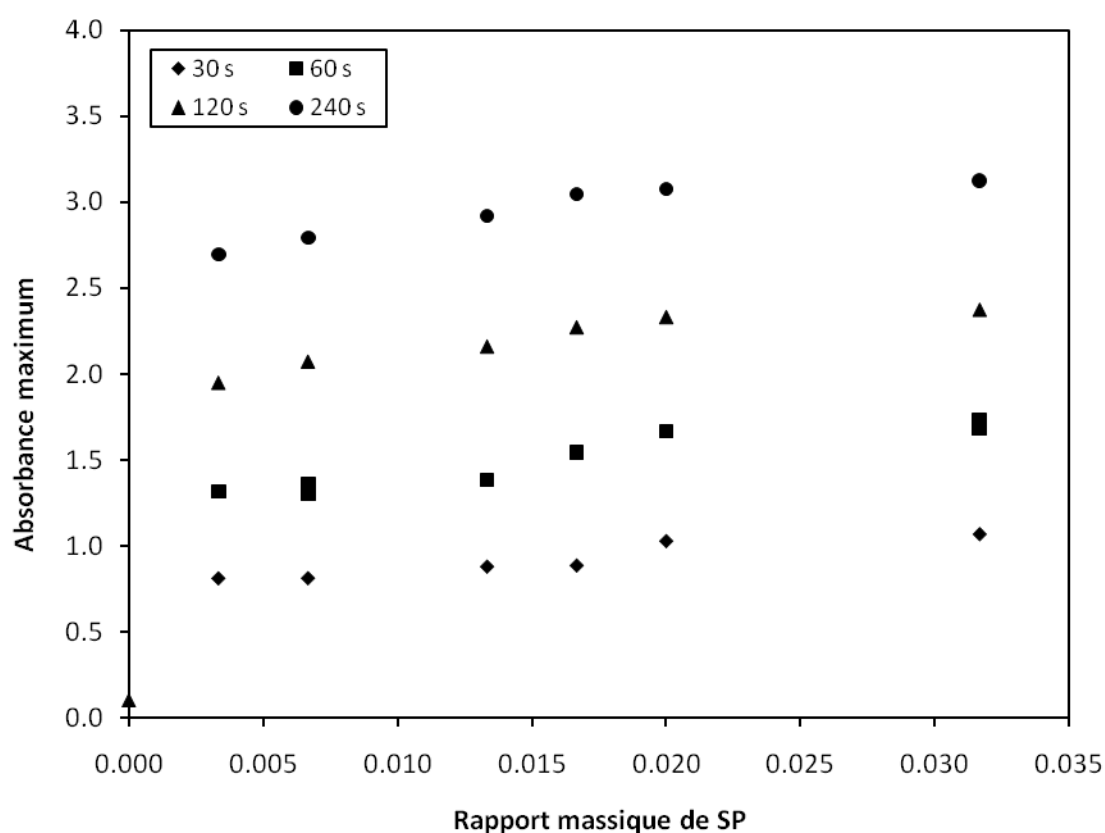


Figure 3.15 : Influence de la concentration en SP sur l'absorbance maximum des films de Tecoflex-EG100A à différents temps d'irradiation

Pour conclure sur la présente partie, l'irradiation des films de PU/SP menés aux films très colorés et la saturation du détecteur de spectrophotomètre ont été aisément réalisées aux temps d'irradiation élevés même pour des concentrations très basses en SP. Comme prévu, augmentant la concentration en SP menée à une saturation plus rapide. Par conséquent, ces expériences ont permis de déterminer la gamme utile pour une recherche appropriée sur le comportement photochromique correspondant aux concentrations très basses en SP et aux temps d'irradiation modérés.

3.4. Influence de l'épaisseur des films

Pour les mêmes raisons que précédemment nous avons choisi le Tecoflex-EG100A afin de présenter l'effet d'une irradiation de 60 s, en fonction de l'épaisseur des films, sur l'absorbance maximum des films décrits section 2. Figure 3.16, on observe l'augmentation de l'absorbance maximum avec celle de l'épaisseur des films. Par ailleurs, l'absorbance des films irradiés est beaucoup plus grande que celle des films non irradiés dans le domaine de variation de l'épaisseur (38 à 80 μm). La pente de la courbe figure 3.16 est supérieure à celle de la figure 3.7 (+73%).

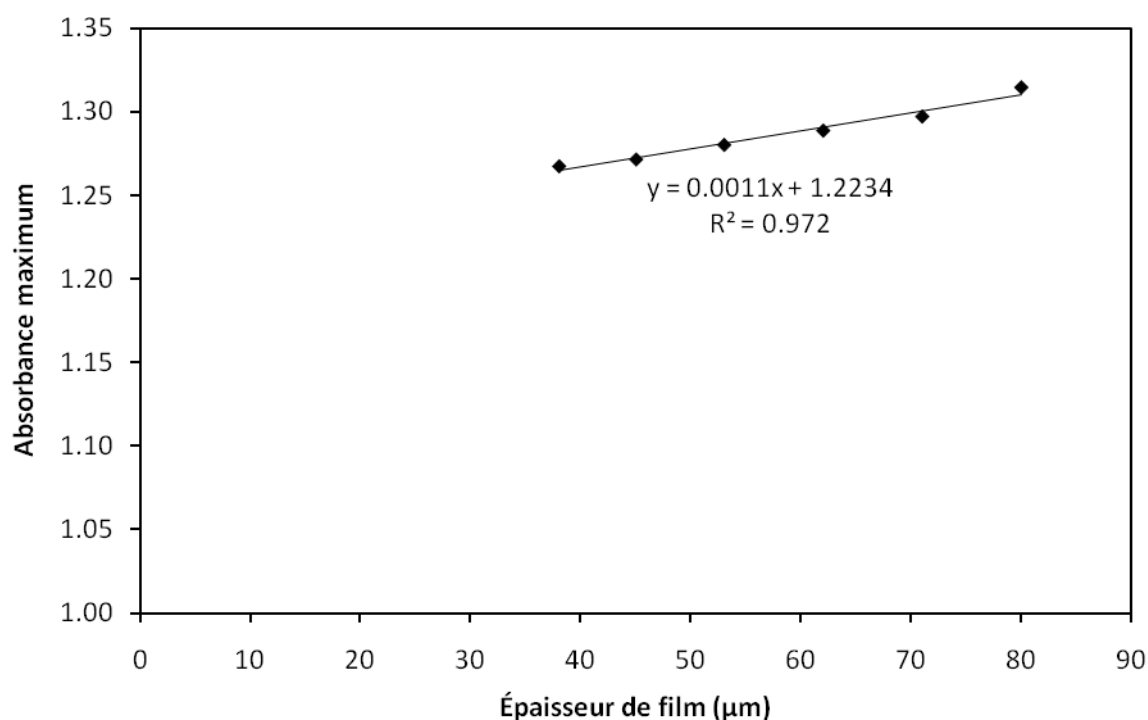


Figure 3.16 : Influence d'épaisseur de films sur l'absorbance maximum après irradiation à 60 s (films : Tecoflex-EG100A avec un rapport massique de SP de 0.0067)

Selon la loi de Beer-Lambert l'absorbance est proportionnelle à l'épaisseur du film et à la concentration en MC. Au niveau de l'incidence des rayons UV, l'énergie lumineuse absorbée est maximale, ainsi que la production de MC. Au fur et à mesure que les rayons pénètrent au sein du film l'énergie lumineuse absorbée diminue, ainsi que la production de MC. De ce fait, la concentration moyenne de MC dans le film diminue lorsque l'épaisseur augmente. L'absorbance mesurée est la résultante de ces deux phénomènes contradictoires.

3.5. Influence de l'étirement des films avant et après irradiation

Selon le meilleur de notre connaissance, les travaux concernant l'influence de l'étirement de polymère sur le comportement photochromique des spiropyranes sont vraiment rares dans la littérature. Dans la littérature, nous n'avons pas trouvé de publications relatant une étude d'irradiation de films étirés dans les conditions de notre étude. Pour étirer les films de

polyuréthane, on a utilisé la machine de traction présentée chapitre 2. Toutes les expériences ont été réalisées à la température ambiante selon deux procédures différentes :

- Dans le premier cas, on a réalisé l'étirement des films directement après irradiation à 60 s. Le temps nécessaire à l'étirement étant au maximum de 4 minutes et la première mesure d'absorbance est donc faite 4 minutes après irradiation.
- Dans le deuxième cas, on a réalisé l'étirement directement avant irradiation pendant 60 s, et la première mesure d'absorbance peut donc être réalisée tout de suite après l'irradiation.

On a étudié ces deux procédures pour savoir dans quel cas l'effet de l'étirement est le plus important. Le temps d'irradiation de 60 s a été choisi afin de ne pas avoir de problème de mesure de l'absorbance (ne pas être proche de la limite de mesure de l'appareil). Les films utilisés sont ceux décrits tableau 3.1, et le rapport massique de SP est dans tous les cas 0.0067.

3.5.1. Cas 1 : étirement après irradiation

La figure 3.17 montre la variation de l'absorbance maximum du Tecoflex-EG100A avec la variation du pourcentage d'étirement (0%, 15%, 30%, 50%, 100% et 150%). Afin d'éviter tout risque de rupture du film, nous avons limité l'étirement à 150%. La tendance générale est que l'absorbance maximum diminue lorsque le pourcentage d'étirement augmente. L'effet de l'étirement est important aux faibles valeurs (15%). Après 100% l'effet de l'étirement est moindre. Ce phénomène peut être dû au changement appréciable de configuration du photochrome (spiropyranne), par exemple la rotation d'une partie de la molécule par rapport à l'autre. Cette rotation conduit à la réaction réversible de décoloration de la mérocyanine. Ainsi, pendant l'étirement, une partie de la mérocyanine est transformée en spiropyranne, ce qui induit la diminution de la concentration en MC ainsi que celle de l'absorbance. Cette dernière diminution s'ajoute à celle due à la variation d'épaisseur liée à l'étirement (voir la discussion de la section 3.4).

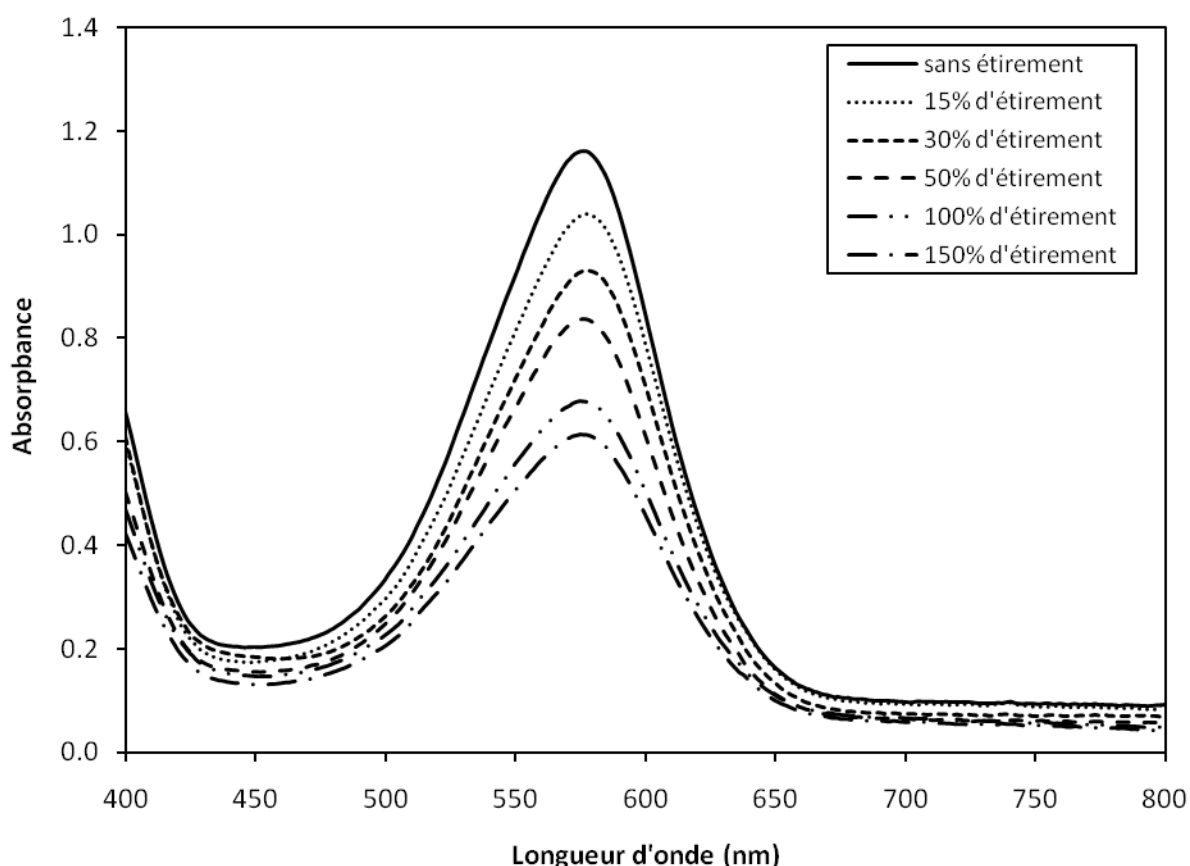


Figure 3.17: Effet de l'étirement sur l'absorbance du Tecoflex-EG100A avec un rapport massique de 0.0067 de SP, après irradiation à 60 s et après un temps d'attente de 4 minutes.

Des films de Desmopan-3695AU, avec un rapport massique de SP de 0.0067, sont étirés après irradiation (premier cas) pendant 60 s à la température ambiante. La figure 3.18 montre la variation de l'absorbance maximum de films étirés à différents taux (0%, 15%, 30%, 50%, 100%, et 150%). Ces résultats sont obtenus après un temps d'attente de 4 minutes directement après irradiation. Notons qu'en augmentant le taux d'étirement des films de PU-SP, l'absorbance maximum (obtenue à 564 nm) de ces films diminue. Cet effet commence à un très petit pourcentage d'étirement, c.-à-d. 15%, et se prolonge jusqu'à 150%. Cette réduction d'absorbance des films due à l'étirement peut être expliquée en les mêmes termes que précédemment pour le Tecoflex-EG100A.

Des mesures semblables aux précédentes ont été menées avec les six types de polyuréthanes (voir table 3.1), pour les taux d'étirement de 0%, 15%, 30%, 50%, 100%, et 150%. L'ensemble des résultats est présenté figure 3.19. Nous constatons que la réponse photochromique dépend du type de PU et que dans tous les cas l'absorbance maximum diminue lorsque l'épaisseur du film diminue de fait de l'augmentation de l'étirement. Il est clair que le Tecoflex-EG100A présente la réponse la plus forte et le Pellethane-2102-90A la plus faible sensibilité.

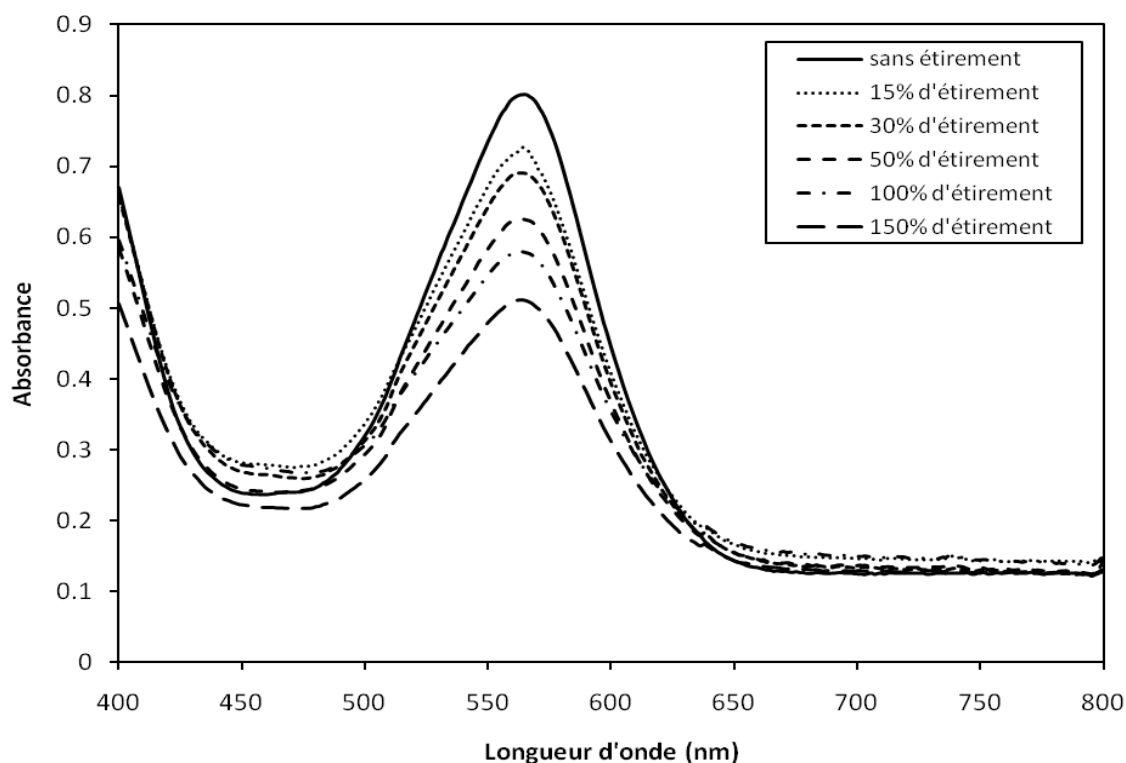


Figure 3.18 : Effet de l'étirement sur l'absorbance du Desmopan-3695AU avec un rapport massique de 0.0067 de SP, après irradiation à 60 s et après un temps d'attente de 4 minutes.

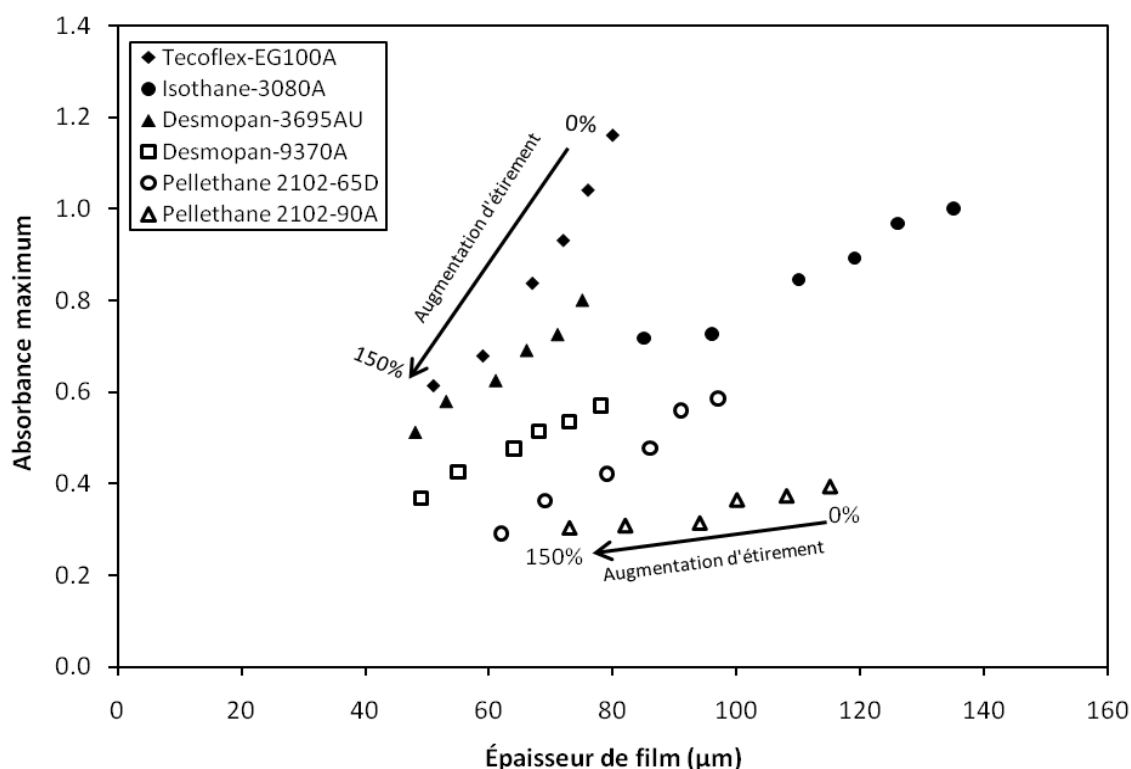


Figure 3.19: Influence de l'épaisseur de films due à l'étirement après irradiation sur l'absorbance maximale de différents types de PU, après un temps d'attente de 4 minutes après une irradiation de 60 s. Tous les films contiennent un rapport massique de SP de 0.0067.

3.5.2. Cas 2 : étirement avant irradiation

Pour étudier l'effet de l'étirement avant irradiation (deuxième cas), on a réalisé de nouveaux films afin d'éliminer tout le risque de leur dégradation. Ces films ont les mêmes épaisseurs et contiennent la même concentration de SP (rapport massique de 0.0067) que ceux utilisés dans le premier cas. Dans le cas 2, on peut déterminer l'absorbance maximum des films étirés directement après irradiation, c.-à-d. qu'il n'y a pas à respecter le délai de 4 minutes du fait que l'étirement a été réalisé avant l'irradiation. Cependant, afin de faciliter la comparaison entre les deux cas d'étirement, nous montrerons les résultats après 4 minutes d'attente dans la figure 3.20.

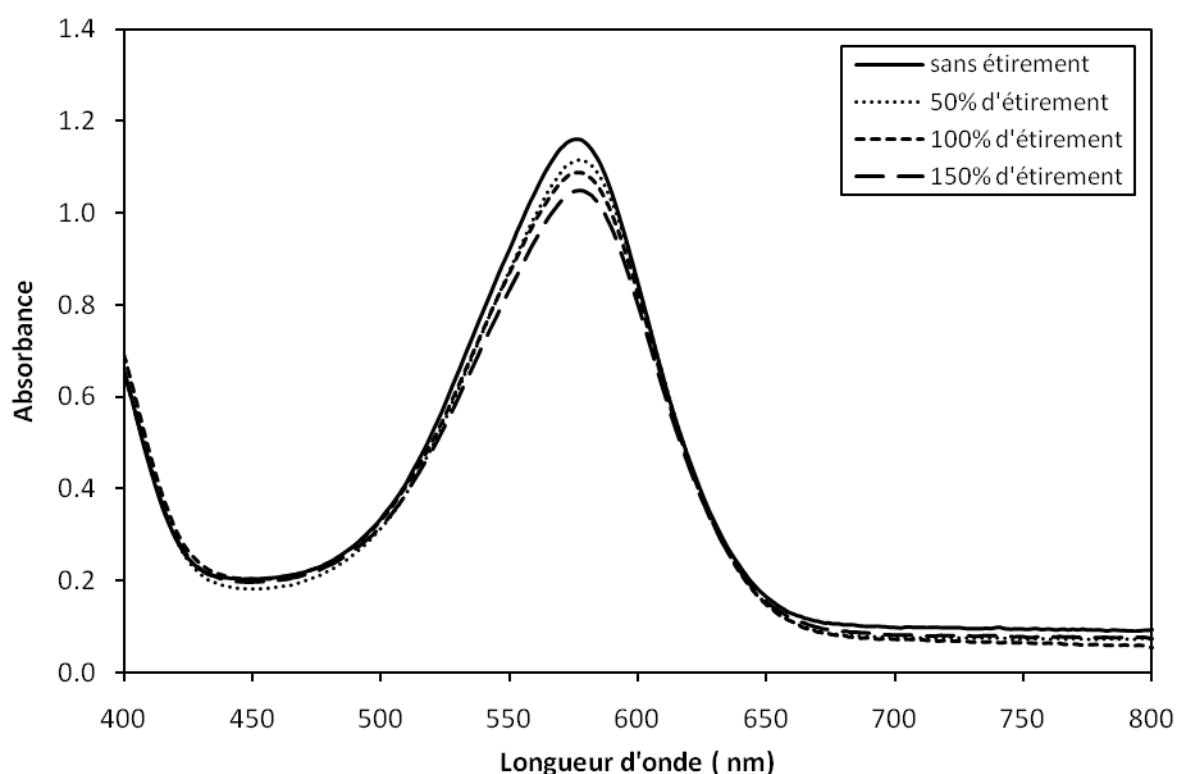


Figure 3.20 : Effet de l'étirement sur l'absorbance du Tecoflex-EG100A, avec un rapport massique de 0.0067 de SP, avant irradiation à 60 s et après un temps d'attente de 4 minutes.

La figure 3.20 montre les résultats de films de Tecoflex-EG100A non étirés et de films étirés avant irradiation à 0%, 50%, 100%, et 150%. L'étirement entraîne la diminution de l'absorbance maximum pour les films de Tecoflex-EG100A. Cependant cette diminution reste faible en comparaison de celle enregistrée lors d'un étirement après irradiation (cas 1).

La figure 3.21 présente l'absorbance maximum de films de Desmopan-3695AU étirés ou non dans les mêmes conditions que pour le Tecoflex-EG100A. Là encore, la diminution de l'absorbance en fonction de l'étirement reste faible en comparaison de celle enregistrée dans le cas 1.

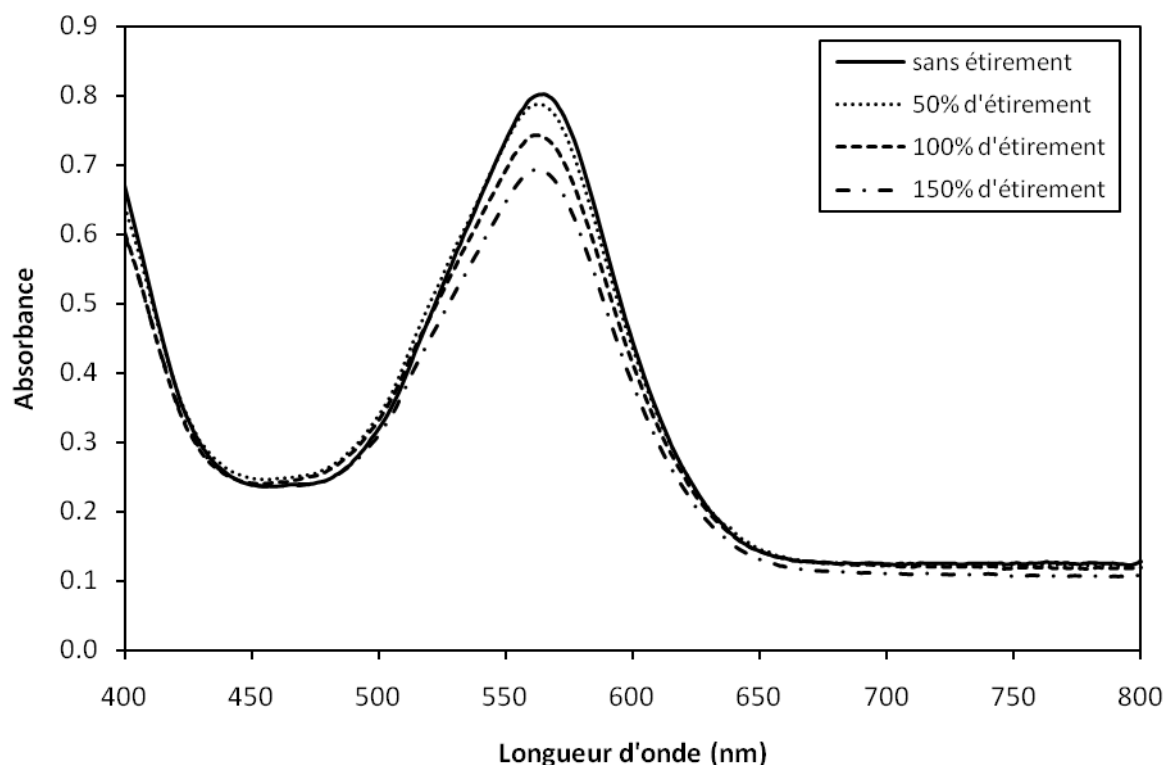


Figure 3.21 : Effet de l'étirement sur l'absorbance du Desmopan-3695AU, avec un rapport massique de 0.0067 de SP, avant irradiation à 60 s et après un temps d'attente de 4 minutes.

3.5.3. Comparaison des cas 1 et 2

Dans la figure 3.22 nous pouvons noter que la plus grande valeur de l'absorbance maximum est obtenue dans le cas des films non étirés aussi bien pour le Desmopan-3695AU que pour le Tecoflex-EG100A. Dans les deux cas, nous constatons une réduction de l'absorbance avec la diminution de l'épaisseur des films, liée à l'étirement. Les deux polyuréthanes présentent donc des comportements semblables, cependant, le Tecoflex-EG100A montre une absorbance maximum supérieure à celle du Desmopan-3695AU, dans les mêmes conditions d'étirement. Par ailleurs, pour les deux PU, la réduction d'absorbance avec celle de l'épaisseur des films est plus importante lorsque l'étirement a lieu après irradiation (cas 1) que lorsqu'il a lieu avant (cas 2).

Ces résultats peuvent être expliqués en considérant l'épaisseur des films sur lesquels l'irradiation est appliquée dans les deux cas. L'épaisseur sur laquelle l'irradiation est appliquée dans le deuxième cas est petite comparée à celle dans le premier cas. Ainsi nous devons considérer deux effets : d'abord, le changement de l'épaisseur et deuxièmement, le changement de la concentration de MC après irradiation et jusqu'au moment de mesure de l'absorbance. Ainsi l'énergie d'irradiation produira beaucoup de merocyanine par unité d'épaisseur dans le deuxième cas comparé au premier, parce que l'énergie absorbée diminue rapidement avec l'épaisseur traversée. Au même pourcentage d'étirement, c.-à-d. à la même épaisseur, on constate que les valeurs de l'absorbance maximum sont plus élevées dans le cas où l'étirement est effectué avant l'irradiation. De ce fait, dans la suite de cette thèse, nous

allons étirer les films de polyuréthanes après irradiation pour étudier l'effet de l'étirement sur leurs propriétés photochromiques, c'est à dire dans le cas où elles sont les plus importantes.

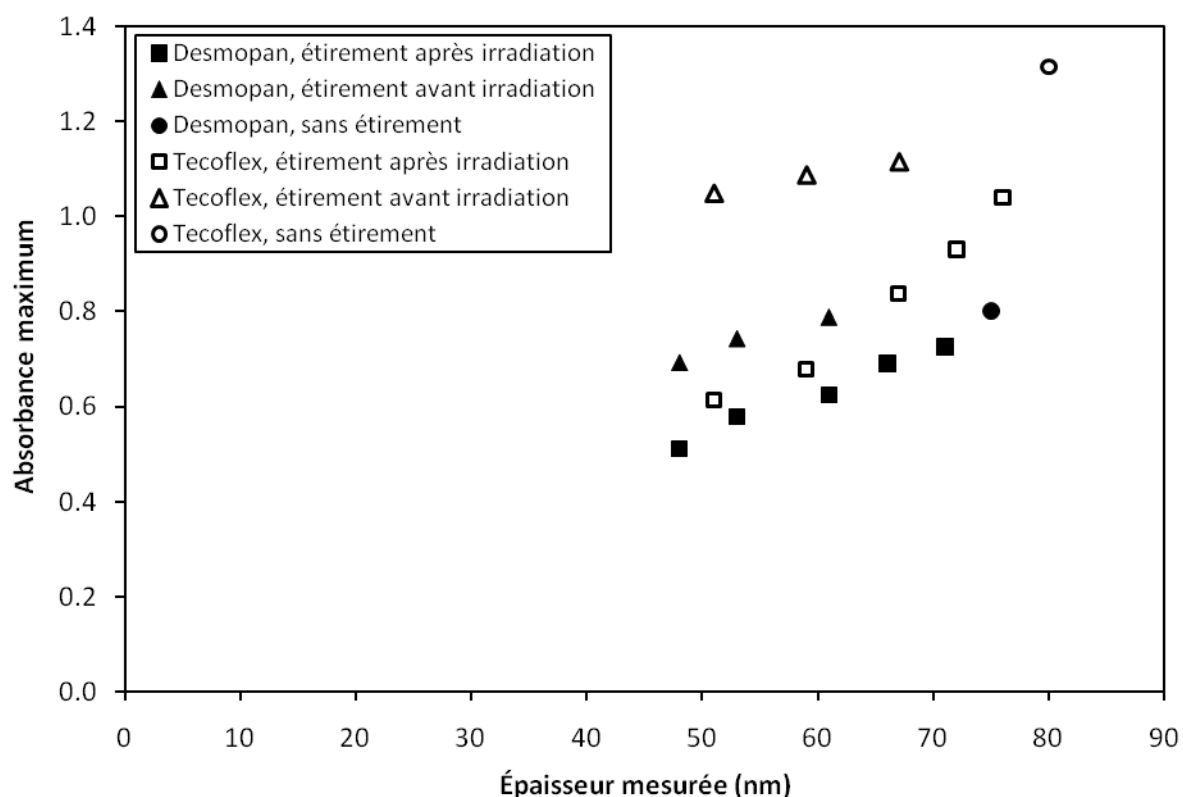


Figure 3.22 : Effet de l'étirement sur les spectres d'absorbance après (premier cas) et avant (deuxième cas) irradiation pour le Desmopan-3695AU et le Tecoflex-EG100A.

Les données présentées sont après temps d'attente de 4 minutes.

3.6. Cinétiques de décoloration

3.6.1. Influence du type de polyuréthane

Conformément à ce qui a été dit ci-dessus, nous avons choisi d'étirer des films de polyuréthane directement après irradiation pour étudier la cinétique de leurs décolorations, l'effet étant le plus significatif dans ce cas. À température ambiante et sous faible luminosité (visible), la mérocyanine (forme colorée) produite après irradiation subit un retour spontané à sa forme initiale non colorée (spiropyranne). Cette décoloration peut être effectuée par réaction thermique ou photochimique [11]. Pour étudier l'effet de l'étirement sur la cinétique de décoloration dans le cas de différents grades de polyuréthane, nous présentons les courbes de décoloration de films étirés et non étirés figure 3.23. Dans cette figure tous les grades de polyuréthanes contiennent un rapport massique de SP de 0.0067. Les films sont étirés à 50% après irradiation à 60 s. Il est évident que les courbes de décoloration pour les six grades du polyuréthane après étirement n'ont pas la même forme, ni la même cinétique. Le grade de polyuréthane qui décolore le plus vite est le Desmopan-9370A (décoloration totale en 40 minutes). Le Tecoflex-EG100A, l'Isothane-3080A et le Desmopan-3695AU atteignent leurs

asymptotes en plus de 60 minutes. Cependant, le Tecoflex-EG100A présente la plus grande variation d'absorbance pendant ces 60 minutes. Par contre, les courbes de décoloration des deux types de Pellethane montrent des courbes de pentes très faibles, ce phénomène étant accentué dans le cas du Pellethane-2102-90A.

Selon la littérature, la stabilité de la mérocyanine dans la matrice de polymère diminue avec une diminution de T_g [10]. En outre, la vitesse de décoloration thermique diminue lorsque la température de réaction descend au-dessous de la T_g du polymère. Au-dessus de la T_g , le volume libre devient suffisant pour permettre les mouvements moléculaires, et les restrictions de rotation sont réduites [12]. Ainsi, plus la T_g du polymère est basse, plus le taux de décoloration est élevé. La décoloration rapide du Desmopan-9370A en fonction du temps peut donc être attribuée à sa température de transition vitreuse (T_g), $-43\text{ }^{\circ}\text{C}$, la plus basse des différents grades de PU (voir le tableau 2.1), nos expériences ayant été réalisées à température ambiante ($\sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, supérieure à la T_g). Par contre, le Tecoflex-EG100A, qui a la T_g la plus élevée ($57\text{ }^{\circ}\text{C}$), n'atteint pas rapidement son état stable tout en ayant une vitesse de décoloration très élevée.

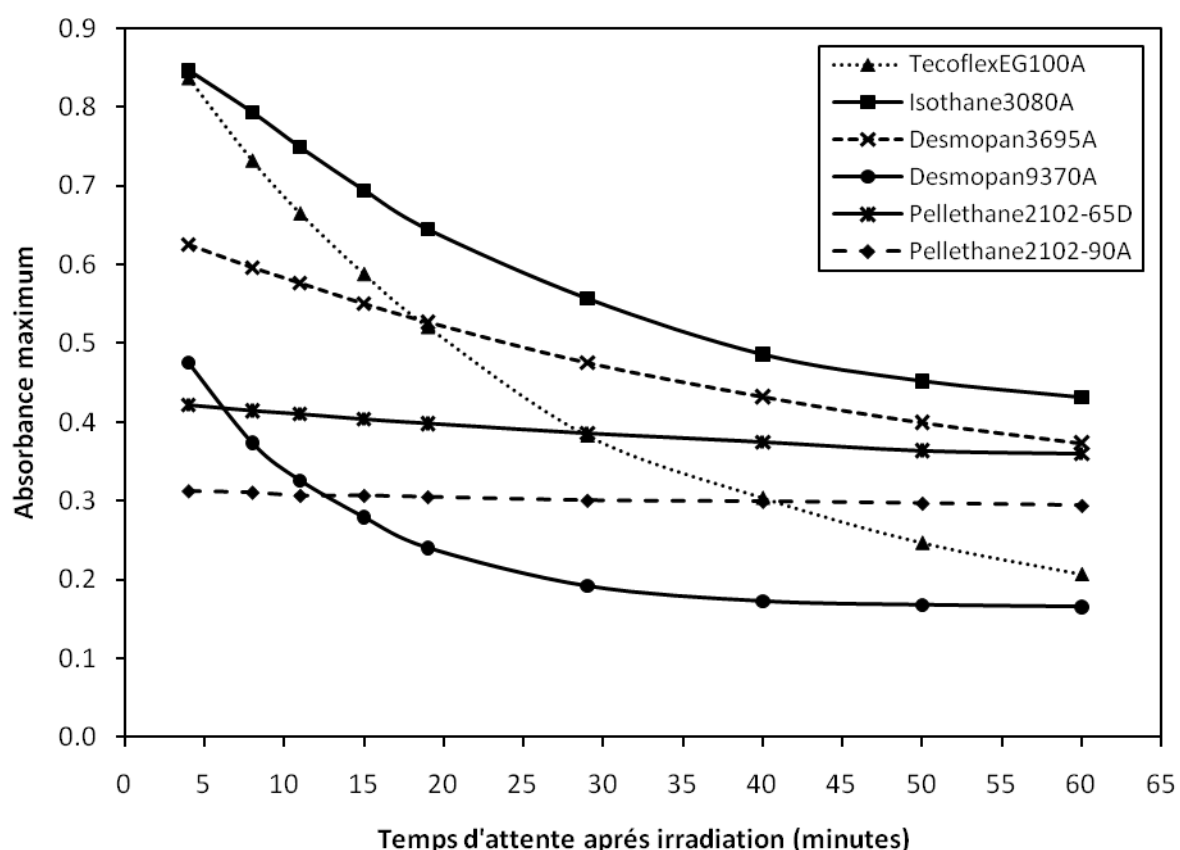


Figure 3.23: Influence des différents grades de polyuréthane, avec un rapport massique de SP de 0.0067, et étirés à 50 % après irradiation à 60 s, sur la cinétique de décoloration.

La décoloration des polyuréthanes ne dépend pas seulement de leur T_g mais aussi de leur structure chimique, leur polarité, et leur masse molaire. Plus la polarité du milieu polymère est élevée, plus le taux de décoloration thermique de MC est faible. Inversement, plus la

polarité est faible, plus la décoloration est rapide. En effet, cette polarité favorise l'interaction entre la mérocyanine et la matrice polymère. En conséquence, le taux de réaction cycle-fermeture des formes colorées est relativement lent dans des milieux polymères ayant une polarité forte, c.-à-d. que ces derniers favorisent la coloration et défavorisent la décoloration [13].

En outre, la densité optique et le taux de décoloration thermique dépendent de la rigidité du polymère. Plus la rigidité des polymères est faible, plus le volume libre entre les molécules est grand, plus la réaction cycle-fermeture est rapide, et moins les formes colorées dans les milieux polymères sont stables [13].

Les cinétiques de décoloration de la mérocyanine dans les six grades de polyuréthane dépendent également des masses molaires moyennes en nombre (M_n) présentées dans le tableau 2.1. Certains auteurs affirment que la diminution de la M_n du polymère augmente le taux de transformation de la mérocyanine en SP. La cinétique de décoloration de la mérocyanine change du fait de l'augmentation de la mobilité moléculaire de la matrice polymère, qui augmente avec la diminution de la masse molaire [10].

En conclusion, en raison des nombreux facteurs qui affectent le taux de décoloration pour les six grades de polyuréthane, il n'est pas facile de trouver une interprétation appropriée pour expliquer les variations des taux de décoloration selon le grade de polyuréthane. Si l'on voulait avoir une image complète de l'effet de l'étirement sur la cinétique de décoloration des spiropyranes dispersés dans les PU, il faudrait étudier l'influence de l'orientation du polymère sur le comportement photochromique, et inversement l'influence du photochrome sur le comportement de la matrice polymère. En effet, la matrice polymère peut induire l'orientation des photochromes et affecter considérablement leur taux de décoloration thermique : l'ouverture du cycle est suivie de l'isomérisation cis-trans. Quand une partie du photochrome tourne par rapport à l'autre, une grande partie de la chaîne doit suivre le mouvement et doit chercher une nouvelle position [14]. Certains auteurs ont déclaré que l'effet de l'orientation moléculaire sur la décoloration se produit seulement temporairement avec le mono-photochrome (tel que le spiropyranne que nous employons dans notre étude) et disparaît progressivement au stockage. Cependant, aussitôt que la taille moléculaire du photochrome devient suffisamment grande (comme pour le bis-spiropyranne), la décoloration thermique devient très lente et pratiquement peu sensible à l'étirement de la matrice dans laquelle le photochrome est dissous. Sa décoloration est semblable, parfois encore meilleure que celle du polymère dans lequel le photochrome est greffé. La décoloration des photochromes de spirobenzopyranne dissous dans un polymère donné dépend de leur taille moléculaire et de leur orientation lors de l'étirement de la matrice [4, 15].

3.6.2. Effet du taux d'étirement

Dans cette partie nous commenterons l'effet d'étirement sur la réponse photochromique de différents types de polyuréthane contenant un rapport massique de SP de 0.0067, étirés à différents pourcentages (0%, 15%, 30%, 50%, 100% et 150%), après irradiation à 60 s. Les figures 3.24 à 3.29 montrent les courbes de décoloration déterminées à température ambiante

pour tous les types de polyuréthanes. Toutes les courbes de décoloration des films étirés et non étirés ne prennent pas la même forme et ceci signifie que les cinétiques de décoloration de tous ces films sont différentes selon le grade de polyuréthane. Cependant, ces courbes peuvent être approximées par une exponentielle décroissante donc la constante peut être interprétée comme une constante cinétique de décoloration. Le tableau 3.2 présente les valeurs des constantes cinétiques de décoloration obtenue à partir du modèle exponentiel. Compte tenu des faibles pentes des courbes correspondant au deux Pellethanes, les valeurs des constantes obtenues sont très entachées d'erreurs, surtout dans le cas du Pellethane-2102-90A. Dans ce dernier cas la constante cinétique de décoloration diminue puis augmente lorsque le taux d'étirement augmente. Cependant, ce type de variation peut être mis en doute du fait de l'erreur d'estimation. Dans tous les autres cas, la constante cinétique de décoloration varie peu avec le taux d'étirement et peut être considérée, en première approximation, comme indépendante de ce taux. De ce fait, la vitesse de décoloration est indépendante de l'étirement, mais pas l'absorbance initiale, au tout début de la décoloration.

Taux d'étirement	Constante de décoloration ($\cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$) pour les 6 types de polyuréthane					
	Tecoflex-EG100A	Isothane-3080A	Desmopan-3695AU	Desmopan-9370A	Pellethane-2102-65D	Pellethane-2102-90A
0%	5.7	5.6	2.7	1.6	1.8	2.8
15%	5.7	5.8	2.4	1.7	1.7	2.0
30%	5.6	5.7	2.3	1.7	2.1	1.6
50%	6.1	6.1	2.3	1.6	2.0	3.6
150%	5.8	6.9	1.9	1.6	2.8	5.4

Tableau 3.2 : Valeur des constantes cinétiques de décoloration pour les 6 types de polyuréthane étirés ou non après 60 s d'irradiation.

La figure 3.24 montre les courbes de décoloration de films de Tecoflex-EG100A. Aucune courbe de décoloration atteint son asymptote avant 60 minutes, de ce fait, ce type de polyuréthane a besoin de plus de temps pour être complètement décolorer. Il est logiquement admis que la valeur d'absorbance à la fin de la décoloration correspond à celle qui est obtenue sans irradiation, pour chaque taux d'étirement, comme il a été montré dans la section 1.2. Nous pouvons voir que l'absorbance au tout début de la décoloration diminue avec l'augmentation du taux d'étirement.

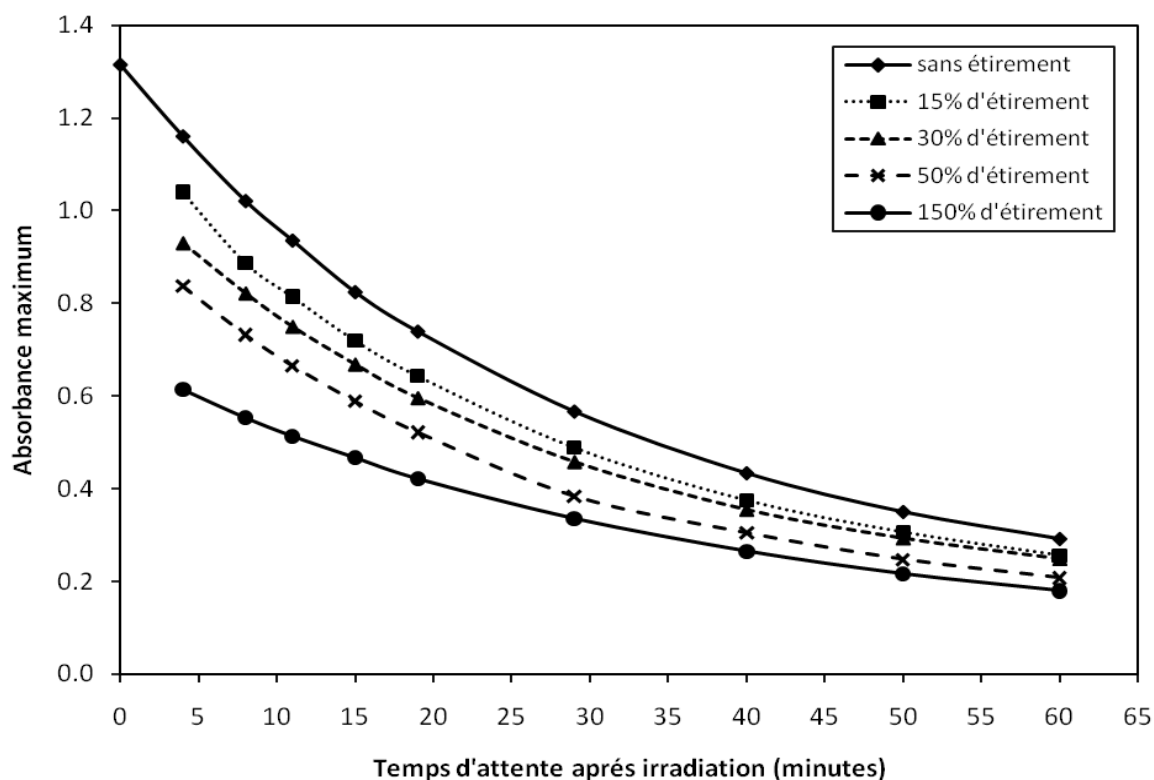


Figure 3.24: Effet de l'étirement sur la décoloration de films de Tecoflex-EG100A ayant un rapport massique de SP de 0.0067, et après irradiation pendant 60 s.

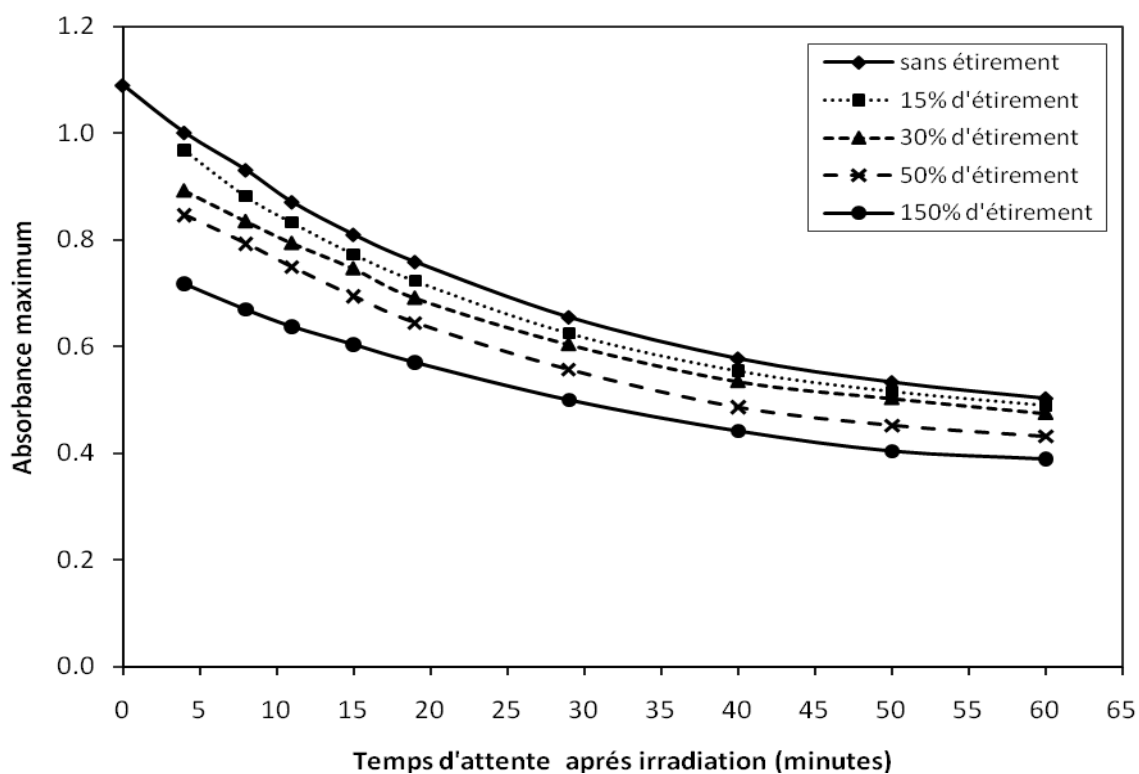


Figure 3.25: Effet de l'étirement sur la décoloration de films d'Isothane-3080A ayant un rapport massique de SP de 0.0067, et après irradiation pendant 60 s.

Figures 3.25 et 3.26, les grades de polyuréthanes Isothane-3080A et Desmopan-3695AU montrent approximativement les mêmes formes de courbes de décoloration que le Tecoflex-EG100A. Par contre, la figure 3.27 montre que la décoloration du Desmopan9370A est très rapide, l'asymptote étant atteinte au bout de 40 minutes. Ceci signifie que Desmopan9370A est complètement décoloré après 40 minutes quelque soit le pourcentage d'étirement. Dans le cas du Pellethane-2102-65D les courbes de décoloration ont une pente faible (figure 3.28), ce qui signifie qu'il est décoloré très lentement. D'autre part, dans le cas du Pellethane2102-90A, la pente des courbes de décoloration est approximativement nulle (figure 3.29). Les films non étirés de Pellethane2102-90A après irradiation à 60 s donnent une valeur maximale d'absorbance de 0.4, cette valeur étant très peu différente de la valeur maximale d'absorbance de 0.345 pour les films non irradiés. Ainsi nous pouvons dire qu'il n'y a aucune décoloration du Pellethane2102-90A, ceci pouvant être attribué à la photoresponse très basse de ce grade de polyuréthane, après 60 s d'irradiation.

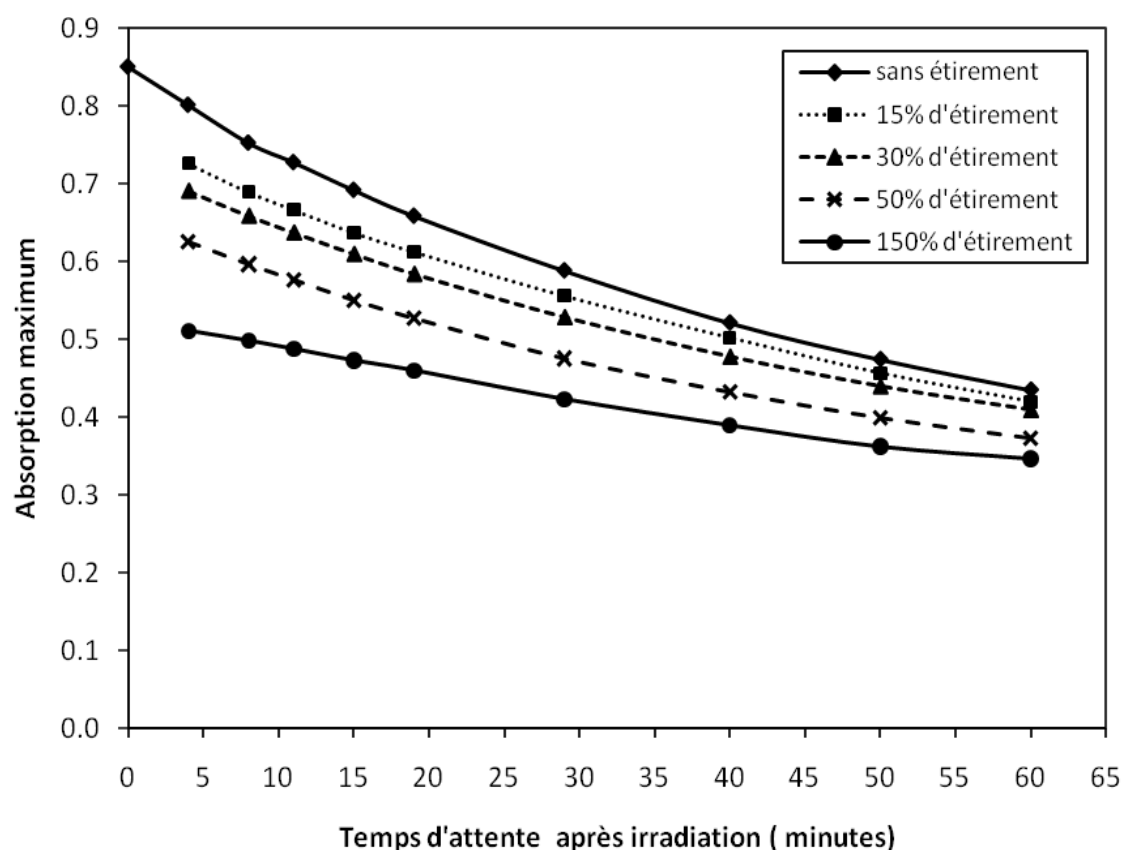


Figure 3.26: Effet de l'étirement sur la décoloration de films de Desmopan 3695AU ayant un rapport massique de SP de 0.0067, et après irradiation pendant 60 s.

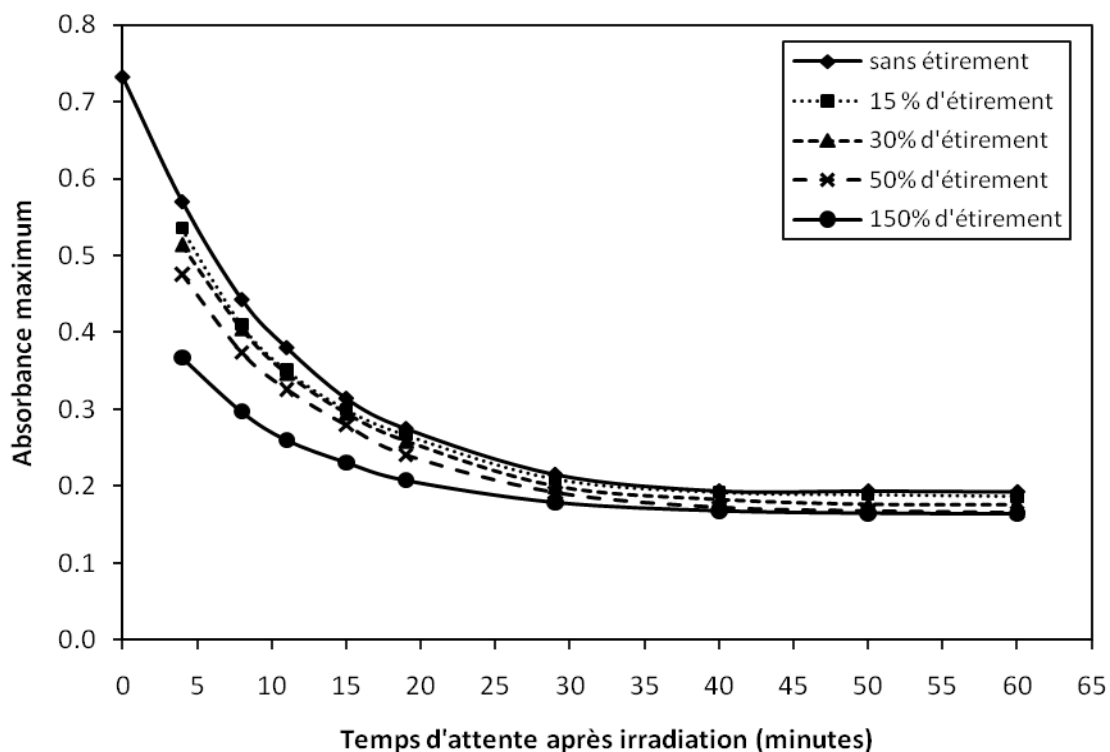


Figure 3.27: Effet de l'étirement sur la décoloration de films de Desmopan 9370A ayant un rapport massique de SP de 0.0067, et après irradiation pendant 60 s.

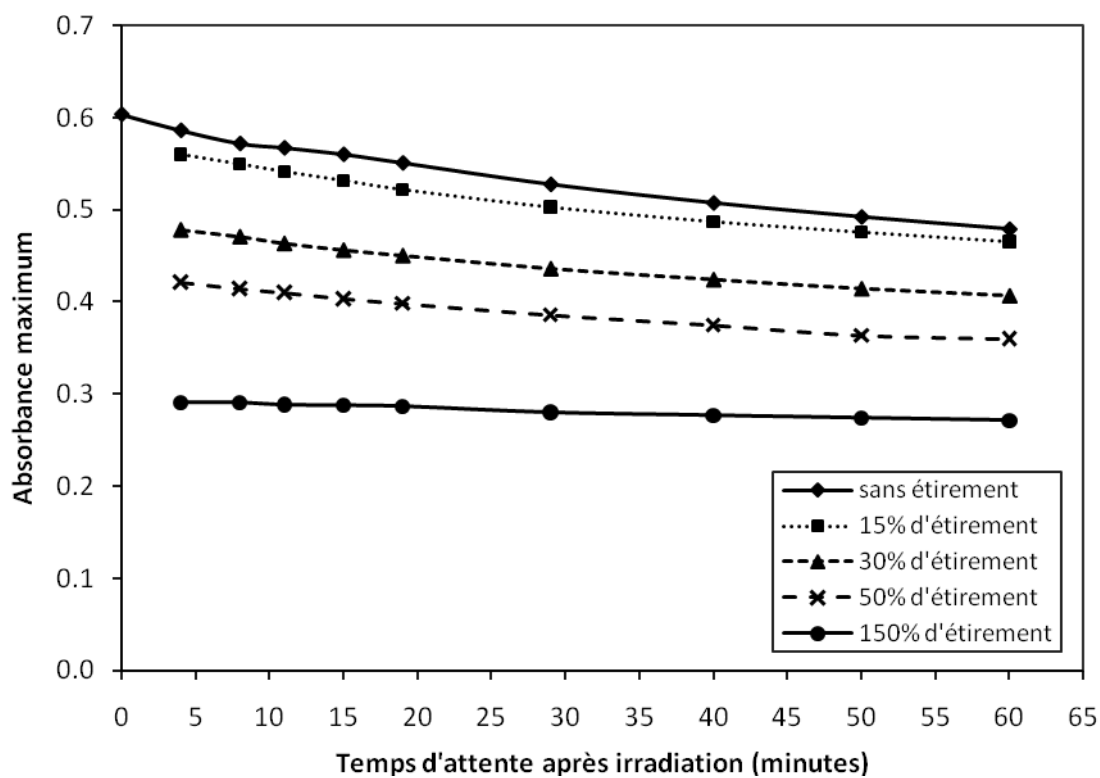


Figure 3.28: Effet de l'étirement sur la décoloration de films de Pellethane 2102-65D ayant un rapport massique de SP de 0.0067, et après irradiation pendant 60 s.

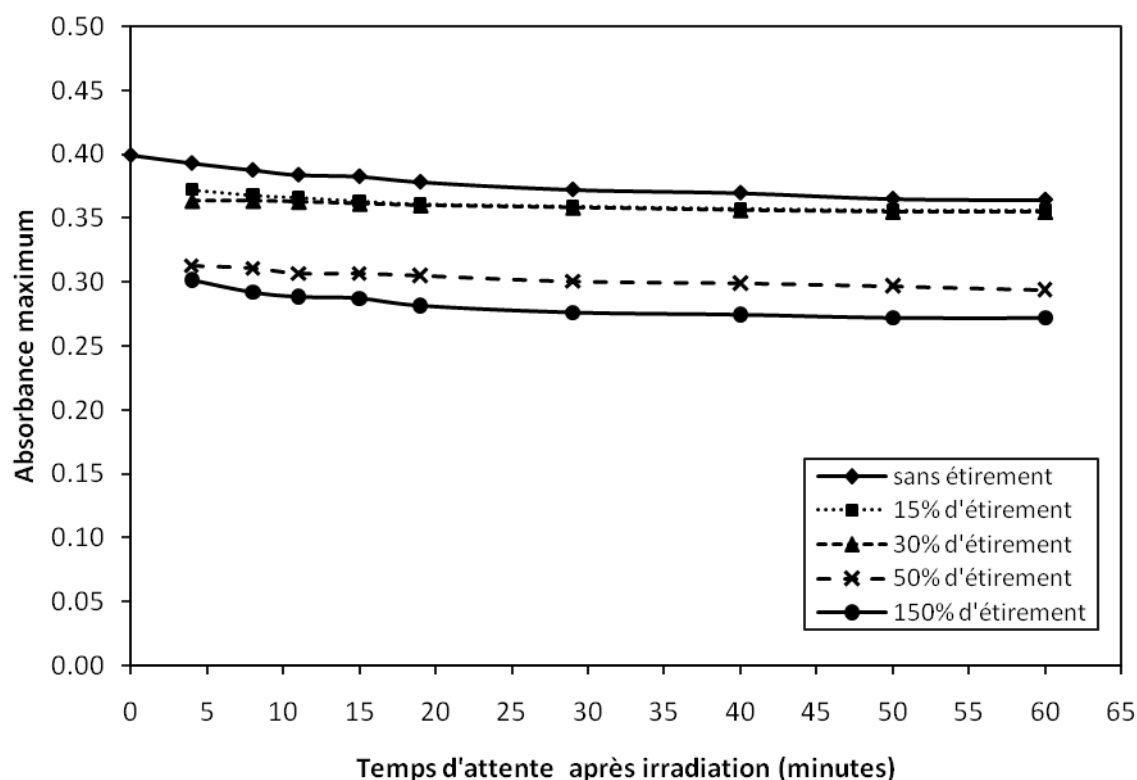


Figure 3.29: Effet de l'étirement sur la décoloration de films de Pellethane 2102-90A ayant un rapport massique de SP de 0.0067, et après irradiation pendant 60 s.

3.6.3. Discussion des résultats

Certains auteurs [4, 14] ont discuté l'effet de l'étirement sur différents types de polymères photochromique en utilisant une technique différente de la notre. Ces auteurs ont étiré les films à 60 °C après recuit de 15 minutes, puis les ont stockés pendant un mois à 25 °C avant irradiation, sous forme étirée pour éviter l'effet de relaxation des matrices. Notre technique est différente parce qu'on a étudié le changement des réponses photochromiques des polymères quand ils sont étirés directement après irradiation. Les principales différences sont donc :

- Dans notre technique on a fait l'étirement à température ambiante directement après irradiation, mais dans l'autre technique l'étirement a été fait à 60 °C avant irradiation et les films mis sous étirement pendant un délai d'un mois à 25 °C.
- Dans notre étude le spiropyranne est dispersé dans le polyuréthane, dans les autres études les auteurs ont utilisé différents photochromes (de grandes masses molaires) et différents types de polymères (polyéthylacrylates caoutchouteux réticulés avec le photochrome de bis-méthacrylate).

Ces auteurs ont rapporté des données relatives à l'influence d'étirement du polymère sur le taux de décoloration de dérivés fortement volumineux de spiropyranne, en films de polyester après étirement dans les conditions indiquées plus haut. Avec ces dérivés fortement volumineux de spiropyranne, les auteurs ont trouvé des taux de décoloration très inférieurs à

ceux observés dans ce travail. Par exemple, avec des dérivés de spiropyranne contenant des chaînes latérales d'oligomère, une décoloration de 59 % seulement a été obtenue après 44 heures pour un rapport d'étirement de 100 %. Les auteurs ont également prouvé que le taux de décoloration dépend fortement de la taille moléculaire de la sonde photochromique et, à moindre degré, de son orientation moléculaire due à l'étirement du polymère. On a supposé que la production de mérocyanine due à la photo-conversion du spiropyranne a été limitée par les effets mécaniques induits par l'étirement du polymère. Une comparaison avec les résultats obtenus dans ce travail montre de grandes différences dans les comportements photochromiques. Ces différences pourraient être attribuées aux conditions expérimentales très différentes et à l'obstacle stérique élevé des dérivés de spiropyranne employés par Smets et *al*, qui a fortement réduit leurs taux de décoloration [4, 14].

Les résultats présentés tableau 3.2 sont une surprise pour nous parce que nous pensions que les constantes cinétiques de décoloration devaient varier en fonction de l'étirement, du fait de la rotation des molécules de merocyanine pendant l'étirement de films. Or il s'est avéré, au contraire, que ces constantes cinétiques étaient indépendantes de l'étirement. En effet, la rotation des molécules de merocyanine se produit au cours de l'étirement des films, et pas pendant la décoloration, celle-ci étant réalisée lorsque les films sont étirés, c'est-à-dire lorsque leurs longueurs sont constantes. Par contre, l'absorbance initiale, au tout début de la décoloration, prend en compte l'effet de cette rotation, c'est pourquoi elle dépend de l'étirement.

4. CONCLUSION

La première partie de ce travail concerne la caractérisation de l'absorption UV-Vis dans des films de polyuréthane contenant des quantités croissantes d'une sonde photochromique, le spiropyranne, avant irradiation. L'absorbance maximum a augmenté linéairement avec la fraction massique de spiropyranne dans les faibles valeurs de concentration de photochrome, l'ordonnée à l'origine correspondant à l'absorbance maximum du polyuréthane pur. Néanmoins, et comme prévu, on a observé une déviation de la loi de Beer-Lambert pour des fractions beaucoup plus hautes de la masse de spiropyranne (> 0.08). L'influence de l'épaisseur des films sur l'absorbance maximum était extrêmement faible pour le PU pur et assez faible pour un film ayant une fraction massique très basse de spiropyranne. Ces premiers résultats ont constitué une base pour l'étude du comportement photochromique après irradiation.

En deuxième partie de ce travail, nous avons analysé les propriétés photochromiques des films de PU/SP après irradiation dans diverses conditions expérimentales. Dans tous les cas, l'irradiation était responsable d'une coloration forte des films correspondant à la photo-conversion du spiropyranne en mérocyanine. L'absorbance maximum est fonction des différents paramètres expérimentaux (temps d'irradiation, fraction massique de SP, épaisseur de film et taux d'étirement). Le temps d'irradiation a dû être limité à 60 secondes pour obtenir des absorbances maximum raisonnables, en général moins de 1.5. L'influence de la

concentration en SP sur l'absorbance maximum a semblé plus complexe qu'avant irradiation et n'a pas pu être expliquée par une loi simple de Beer-Lambert. L'absorbance maximum a varié linéairement avec l'épaisseur de film de PU/SP dans la gamme de l'étude (40 à 80 μm), mais l'ordonnée à l'origine correspondante nous a semblé sans signification. L'influence de l'étirement du polymère sur l'absorbance maximum était assez forte quand l'étirement a été réalisé après irradiation. Quand l'étirement a été effectué avant irradiation, son influence était beaucoup plus faible. Dans tous les cas, l'étirement du polymère a induit une diminution de l'absorbance maximum, partiellement due à la diminution correspondante de l'épaisseur de film.

En ce qui concerne l'étude de la décoloration, des résultats expérimentaux ont été obtenus aussi bien lorsque l'étirement a été réalisé avant irradiation, que lorsque l'irradiation a été réalisée avant étirement. Conformément aux résultats présentés section 3.5.3, l'effet de l'étirement sur l'absorbance est plus faible si l'étirement a été réalisé avant irradiation. De ce fait, nous avons présenté la décoloration de films étirés après irradiation dans la section 3.6. Les deux types de Pellethane présentent une faible évolution de l'absorbance au cours du temps, alors que le Desmopan-9370A montre, au contraire, une évolution très rapide. Les trois autres polyuréthanes ont une courbe de décoloration aisément modélisable (pente modérée), cependant l'influence du taux d'étirement est plus importante dans le cas du Tecoflex-EG100A que dans ceux de l'Isothane-3080A et du Desmopan-3695AU. C'est pourquoi nous choisirons le Tecoflex-EG100A pour effectuer la modélisation de nos résultats, au chapitre 4. Dans le cadre de cette modélisation nous utiliserons les résultats de décoloration de films étirés aussi bien avant qu'après irradiation. De ce fait, la décoloration de films étirés avant irradiation est présentée en annexe 1.

5. RÉFÉRENCES

1. Lin J-S, Chiu H-T. Photochromic Behavior of Spiropyran and Fulgide in Thin Films of Blends of PMMA and SBS. *Journal of Polymer Research* 2003;10(2):105-110.
2. Heiligman-Rim R, Hirshberg Y, Fischer E. Photochromism in spiropyrans. V. The mechanism of phototransformation. *Journal of Physical Chemistry* 1962;66:2470-2477.
3. Eisenbach CD. Comment on the matrix effect on photochromism of spiropyrans in bulk polymers. *Polym Bull (Berlin)* 1980;2(3):169-176.
4. Smets G. New developments in photochromic polymers. *J Polym Sci, Polym Chem Ed* 1975;13(10):2223-2231.
5. Lin J-S. Interaction between dispersed photochromic compound and polymer matrix. *European Polymer Journal* 2003;39(8):1693-1700.

6. Samoladas A, Bikiaris D, Zorba T, Paraskevopoulos KM, Jannakoudakis A. Photochromic behavior of spiropyran in polystyrene and polycaprolactone thin films - Effect of UV absorber and antioxidant compound. *Dyes and Pigments* 2008;76(2):386-393.
7. Samoladas A, Jannakoudakis A, Bikiaris D, Chrissafis K, Paraskevopoulos KM. Effect of end group content on photochromic behavior of spiropyran in polycaprolactone-poly(ethylene succinate) blends. *J Appl Polym Sci* 2007;105(6):3623-3633.
8. Jonquieres A, Roizard D, Cuny J, Vicherat A, Lochon P. Polarity measurements in block copolymers (polyurethaneimides) and correlation with their pervaporation features. *J Appl Polym Sci* 1995;56(12):1567-1579.
9. Eisenbach CD. New aspects of photochromism in bulk polymers. *Photogr Sci Eng* 1979;23(4):183-190.
10. Kurmaz SV, Kochneva IS, Perepelitsina EO, Korolev GV, Grachev VP, Aldoshin SM. Photochromic transformations of 6-nitrospiropyran in matrices of linear and branched polymers. *Russ Chem Bull* 2007;56(2):197-204.
11. Pimienta V, Froute C, Deniel MH, Lavabre D, Guglielmetti R, Micheau JC. Kinetic modeling of the photochromism and photodegradation of a spiro[indoline-naphthoxazine]. *J Photochem Photobiol, A* 1999;122(3):199-204.
12. Verborgt J, Smets G. Photochromic behavior of copolymers of indolinospirobenzopyran methacrylic [acid] derivatives. *J Polym Sci, Polym Chem Ed* 1974;12(11):2511-2523.
13. Liu P, Ming Y, Fan M. The effect of substituents and polymer media on photochromism kinetics of indolinospironaphthoxazine. *Sci China, Ser B: Chem* 1999;42(4):411-418.
14. Smets G, Braeken J, Irie M. Photomechanical effects in photochromic systems. *Pure and Applied Chemistry* 1978;50(8):845-856.
15. Smets G, Thoen J, Aerts A. Some photochemical reactions in solid polymer systems. *J Polym Sci* 1975: polymer symposia: 51(1): 119-134.

CHAPITRE 4

Chapitre 4 :

Modélisation des données expérimentales de propriétés photochromiques de PU/SP films

1. INTRODUCTION	115
2. CHOIX DE LA STRUCTURE DU MODELE	116
3. RESULTATS DE LA MODELISATION.....	117
3.1. RELATION ENTRE L'ÉPAISSEUR ET L'ÉTIREMENT DU FILM DE PU.....	1177
3.2. MODELISATION DES DONNEES D'ABSORBANCE SANS IRRADIATION	119
3.3. MODELISATION DU TAUX DE COLORATION	121
3.4. MODELISATION DU TAUX DE DECOLORATION	124
3.5. MODELISATION DE L'ABSORBANCE DES FILMS ETIRES APRES IRRADIATION.....	126
3.6. MODELISATION DU PROCESSUS PHOTOCHROMIQUE GLOBAL	130
4. CONCLUSION	131
5. REFERENCE	133

Dans le chapitre précédent, l'effet de l'épaisseur des films de polymère avec et sans le SP, l'effet de la concentration en SP, et l'effet d'étirement des films de polyuréthane sur leurs propriétés photochromiques ont été décrits. Ce chapitre présente la modélisation de ces données expérimentales concernant le Tecoflex-EG100A contenant SP. Seules les données expérimentales correspondant au domaine de variation linéaire de la concentration de SP sur l'absorbance sont exploitées afin de baser le modèle sur la loi de Beer-Lambert. Il s'agit d'une modélisation basée sur les modèles employés dans la littérature. Elle est construite en cinq étapes dont les trois étapes principales sont:

- Le développement d'un modèle linéaire pour prévoir l'absorbance en fonction du rapport massique de SP quand les films de polymère ne sont pas irradiés.
- L'emploi d'un modèle pour montrer l'effet du temps d'irradiation sur la réponse photochromique de ce polymère.
- L'établissement d'un modèle décrivant la cinétique de décoloration des films irradiés de polymère étiré ou non que l'étirement soit réalisé après ou avant irradiation.

Les modèles obtenus peuvent être correctement appliqués dans tous les cas (avec et sans irradiation, avec et sans étirement), en particulier pour tout rapport massique de SP et pour toute épaisseur de films.

1. INTRODUCTION

La recherche sur la cinétique des transformations photochromiques des spiropyranes est importante pour expliquer le mécanisme de photo-coloration et de photo-décoloration. Un intérêt particulier a été porté à la cinétique de la relaxation thermique de la forme photo-induite de MC à l'état initiale de SP [1]. En ce travail on va montrer la modélisation du processus photochromiques global de PU (Tecoflex-EG100A) contenant du SP. Il y a quatre aspects originaux dans cette structure de modélisation dont une nouveauté concernant la modalisation de l'effet d'étirement sur les propriétés photochromiques.

Dans ce chapitre nous employons la majeure partie des données expérimentales qui ont été présentées dans le chapitre 3. Ces données sont obtenues en utilisant des films de Tecoflex-EG100A contenant la SP sous forme dispersée par dissolution du PU et du SP dans le chloroforme. Plusieurs rapports massiques de SP sont employés: 0, 0.0033, 0.0067, 0.0133, 0.0167, 0.02, et 0.0317. Des échantillons de dimension de 60 * 15 * épaisseur (0.037-0.08) mm ont été utilisés. Ces échantillons sont irradiés pour différentes durées (30, 60, 120, 240, 360, et 480 secondes) ce qui conduit à une activation du composé photochromique (SP) dans la matrice de polymère (PU). La mesure de l'absorbance a été réalisée en balayant la plage de longueur d'onde 400 à 800 nm à la température ambiante. Les spectres d'absorbance des films de Tecoflex-EG100A étirés ou non, sont enregistrés. Selon les résultats de notre étude, on

constate que l'absorbance maximum dans la zone visible (400-800 nm) est obtenue à 577 nm. Nous ne constatons aucun effet de l'épaisseur sur l'absorbance de polymère pur. L'absorbance des PU photochromiques est la somme des absorbances dus au SP et au polyuréthane pur.

Nous avons étudié l'effet du temps d'irradiation, du rapport massique de SP, et de l'épaisseur de film sur l'absorbance maximum. L'effet de tous ces facteurs est non linéaire et l'absorbance s'accroît avec leurs augmentations. Généralement, en augmentant l'étirement des films PU-SP, l'absorbance est diminuée et ce, de façon significative lorsque les films sont étirés après irradiation. L'effet de l'étirement sur l'orientation de la mérocyanine et son retour au SP induit une réduction de l'absorbance, et ceci se produit seulement quand les films sont étirés après irradiation.

Les courbes de décoloration avant et après l'étirement de films irradiés ont été mesurées pour présenter la cinétique de décoloration du Tecoflex-EG100A. Les résultats ont prouvé que les films à tous les pourcentages d'étirement (0%, 15%, 30%, 50%, et 150%) se comportent de la même manière en ce qui concerne la diminution de l'absorbance maximum en fonction du temps, et plus d'une heure est nécessaire pour obtenir une décoloration complète quel que soit le taux d'étirement. La valeur d'absorbance au temps infini de décoloration correspond à l'absorbance du film sans irradiation au même taux d'étirement.

Notre modélisation est basée sur les modèles présentés dans la littérature [2-8]. Nous en avons étudié plusieurs en détails (voir chapitre 1 section 4) afin de choisir la structure de notre modèle la plus appropriée. La modélisation de l'absorbance sans irradiation, du processus de décoloration, et de la cinétique de coloration a été effectuée. Finalement, la validation de cette modélisation est réalisée en utilisant 183 données expérimentales et deux tests statistiques (Student et Fischer-Snedecor).

Notre modèle prend en compte la valeur moyenne d'absorbance maximum pour les films de polyuréthane pur quelle que soit leur épaisseur. Dans tous les cas, nous avons employé la loi de Beer-Lambert [9, 10] pour simuler l'effet de l'épaisseur de film et des rapports massiques de SP et MC sur l'absorbance maximum. Ce modèle doit donc être capable de prédire la concentration en MC en toutes circonstances. En conséquence, nous pouvons déterminer le coefficient d'absorption du SP et l'effet de l'étirement des films de polyuréthane sur leurs propriétés photochromiques, l'étirement étant réalisé dans deux cas différents : avant et après irradiation.

2. CHOIX DE LA STRUCTURE DU MODELE

Pour la modélisation du taux de décoloration, nous avons étudiés plusieurs modèles d'évolution du taux de décoloration des polymères présentés dans le chapitre 1 section 4.1. Ainsi, nous avons choisi l'équation (1.4) présenté dans le chapitre 1 section 4.1.2 qui est classiquement employée pour la décoloration photochromique. Pour la modélisation de la coloration par irradiation, la plupart des travaux sont conduits pour les solutions photochromiques. Il y a deux types de modélisation expliqués dans le chapitre 1 section 4.2,

et nous avons choisi le plus simple (équation 1.10). En conclusion, la structure de notre modèle simplifié se compose de la loi de Beer-Lambert pour la prédiction de l'absorbance sans irradiation, d'équation (1.10) pour la coloration par irradiation, et d'équation (1.4) pour le processus de décoloration.

3. RESULTATS DE LA MODELISATION

Pour la validation de notre modèle au cours cette étude, nous avons appliqué deux tests statistiques.

- Le premier test est le test de Student qui est employé pour évaluer les capacités de prédiction du modèle. Ceci conduit à la détermination de l'intervalle de confiance pour estimer l'incertitude sur les expériences simulées en employant les valeurs de Student avec un risque de 10%. L'identification paramétrique permet d'estimer les valeurs numériques des paramètres du modèle. Cependant, et malgré l'importance de ces valeurs, les erreurs qui leur sont associées empêchent de faire coïncider parfaitement les prédictions du modèle mathématique et les mesures expérimentales. Les intervalles de confiance s'imposent alors comme une information indispensable en particulier du fait des erreurs de mesure à l'estimation de la précision des paramètres. De plus, la représentation (graphique) des intervalles de confiance permet de déceler les éventuelles corrélations entre les paramètres. L'intervalle de confiance est le domaine défini par les limites (inférieure et supérieure) dans lequel on peut estimer la valeur du paramètre avec une probabilité donnée.
- Le deuxième test qui sera effectué sur notre modèle est le test de Fisher-Snedecor. Le test de Fisher-Snedecor permet de déterminer le rapport des variances (expériences utilisées pour l'identification, expériences utilisées pour la validation).

3.1. Relation entre l'épaisseur et l'étirement du film de PU

Avant toute chose, il s'agit de modéliser le lien entre l'épaisseur du film et le taux d'étirement, compte tenu de l'importance de leurs effets sur l'absorbance. Ainsi, nous avons réalisé des films de TecoflexEG100A d'une épaisseur de 80 μm , qui sont étirés à des taux d'étirement différents (0%, 15%, 30%, 50%, 100% et 150%) pour modifier l'épaisseur de 0.08 mm (à 0% d'étirement) à 38 μm (à 150% d'étirement). Afin de simuler la relation entre l'épaisseur et l'étirement de film, nous considérons le film de PU d'épaisseur h , de largeur l et de longueur L . Après étirement les dimensions du film ont changé pour être h_{str} pour l'épaisseur, l_{str} pour la largeur et L_{str} pour la longueur. Le taux d'étirement du film est donné par :

$$\chi = \frac{L_{str} - L}{L} \quad (4.1)$$

Il faut garder à l'esprit qu'il n'y a aucune modification dans la masse ou de la densité du film de PU après l'étirement. Ainsi le volume du film est constant avant et après l'étirement et par conséquent nous obtenons :

$$L_{str} l_{str} h_{str} = L l h \quad (4.2)$$

Par ailleurs, la réduction de la taille de la section de film est isotrope dans la section, ainsi nous pouvons écrire $\frac{l_{str}}{l} = \frac{h_{str}}{h}$, puis :

$$\frac{l h}{l_{str} h_{str}} = \frac{L_{str}}{L} = \left(\frac{h}{h_{str}} \right)^2 = 1 + x \quad (4.3)$$

Enfin nous obtenons :

$$h_{str} = \frac{h}{\sqrt{1+x}} \quad (4.4)$$

L'équation (4.4) est employée pour calculer l'épaisseur prévue, et la comparaison entre les épaisseurs mesurées et simulés est présentée sur la figure 1. Pour identifier le paramètre h , 4 données sont tirées au sort parmi 6. Les 2 données restantes sont pour la validation de modèle. Toutes ces données sont obtenues par étirement des films aux différents taux (de 0%, 15%, 30%, 50%, 100%, et 150 %). La mesure de l'épaisseur est réalisée en utilisant un micromètre (Vernier). La valeur obtenue de h est égale à 0.082 mm et cette valeur est très proche de la valeur mesurée du film non étiré (0.08 mm).

Sur la figure 4.1, les cercles pleins correspondent aux données utilisées pour l'identification paramétrique, les carrés correspondent aux données pour la validation. Les lignes continues supérieures et inférieures indiquent l'intervalle de confiance obtenu par le test de Student avec la probabilité de 0.9 (risque d'erreurs positives = risque d'erreurs négatives = 0.05). Nous pouvons voir que toutes les données expérimentales sont dans l'intervalle de confiance.

Nous appliquons le test de Fisher-Snedecor avec la probabilité de 0.9 (risque de rapport proche de zéro = risque de grand rapport = 0.05) ou rapport de la variance des erreurs de validation à la variance des erreurs d'identification. La variance des erreurs de prédiction obtenues à partir de l'ensemble de données d'identification est égal à $1.526 \cdot 10^{-6}$ avec un nombre de degré de liberté de 3. En outre, la variance des erreurs de prédiction obtenues à partir de l'ensemble de données de validation est égale à $0.190 \cdot 10^{-6}$ avec un nombre de degré de liberté de 2. Le rapport de la variance de validation à la variance d'identification est égal à 0.124. Tous ces résultats sont présentés dans le tableau 4.1.

Il est évident que le rapport des variances est situé entre les deux limites du test de Fisher-Snedecor, et c'est une indication de la qualité du modèle. En considérant les résultats des deux tests statistiques (Student et Fisher-Snedecor), il est clair que la corrélation entre le modèle (par l'utilisation d'équation (4.4)) et les données expérimentales est bonne.

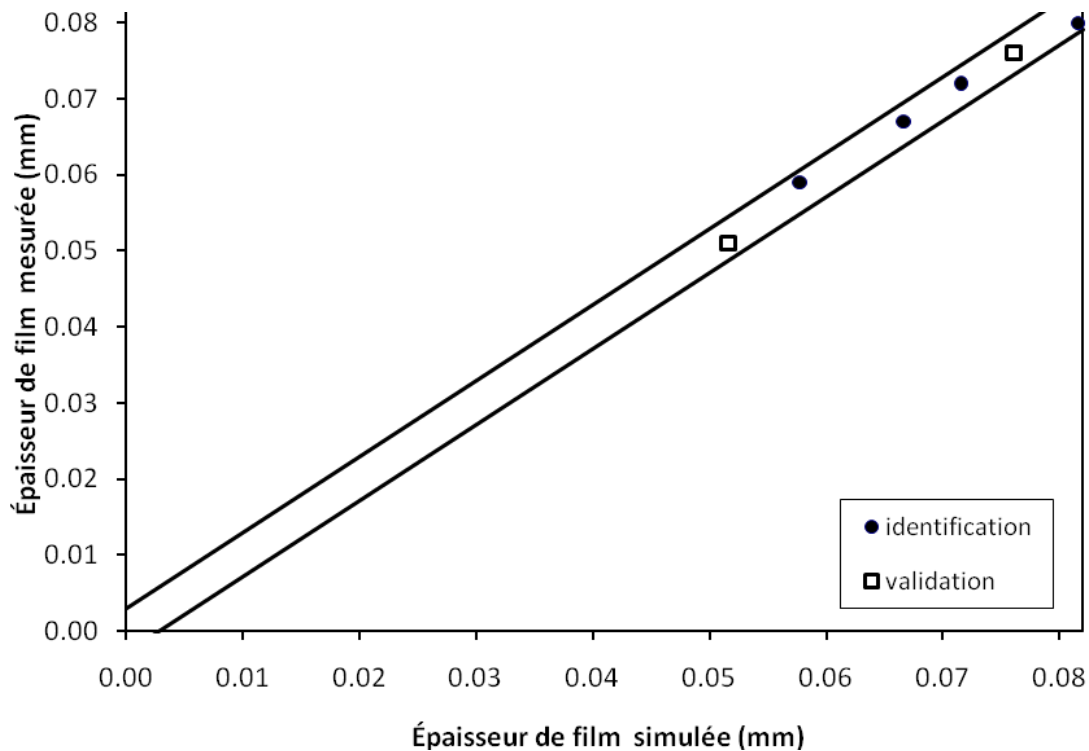


Figure 4.1 : Comparaison entre les épaisseurs mesurées et simulées. Les cercles et les carrés correspondent aux données utilisées pour l'identification et la validation paramétriques respectivement. Les deux lignes continues représentent l'intervalle de confiance des mesures.

1/ FS(0,95; 3; 2)	Variance de validation / Variance d'identification	FS(0,95; 2; 3)
0.052	0.124	9.55

Tableau 4.1 : Test de Fisher-Snedecor pour la modélisation de l'épaisseur de film de PU en fonction du taux d'étirement.

3.2. Modélisation des données d'absorbance sans irradiation

Dans le chapitre 3, nous avons étudié l'influence de l'épaisseur de films de TecoflexEG100A qui ne contiennent pas le SP sur l'activité d'absorbance. Les résultats prouvent qu'il n'y a aucune variation des valeurs mesurées d'absorbance maximum pour tous les films qu'ils soient étirés ou non en considérant la variation de l'épaisseur. En outre, l'absorbance maximum, pour des films non irradiés, est la somme des absorbances du polyuréthane pur et du SP à 577 nm. L'effet du rapport massique de SP est clairement linéaire dans le domaine choisi des faibles concentrations de SP (un rapport massique de SP de 0.0317 au maximum). Il est noté par quelques auteurs [10] que cet effet peut être attribué au phénomène de solvatochromisme. Cependant, pour la modélisation, nous considérons que cet effet correspond à la loi de Beer-Lambert. A la fin, nous pouvons écrire :

$$A^0 = A_{PU} + \varepsilon_{SP} w_{SP0} h \quad (4.5)$$

où, A^0 est l'absorbance de film sans irradiation; A_{PU} est l'absorbance du polyuréthane pur; ε_{SP} est le coefficient d'absorption de SP; w_{SP0} est le rapport massique initial de SP et h est l'épaisseur de film.

La figure 4.2 présente l'absorbance mesurée en fonction de l'épaisseur multipliée par le rapport massique initial de SP pour 33 données expérimentales des films étirés et non étirés. Les 33 données sont séparées par tirage au sort en 22 données pour l'identification paramétrique et 11 données pour la validation du modèle. Sur la figure 4.2, les cercles pleins correspondent aux données utilisées pour l'identification paramétrique et les carrés correspondent aux données pour la validation. La modélisation indique que l'absorbance du polyuréthane pur (A_{PU}) est égale à 0.107 et la valeur du coefficient d'absorption de SP (ε_{SP}) est 35.3 mm^{-1} . Les lignes supérieures et inférieures indiquent l'intervalle de confiance obtenu par le test de Student avec la probabilité de 0.9. Comme il est présenté sur la figure 4.2, il y a seulement 3 données qui sont dans l'extérieur de l'intervalle de confiance.

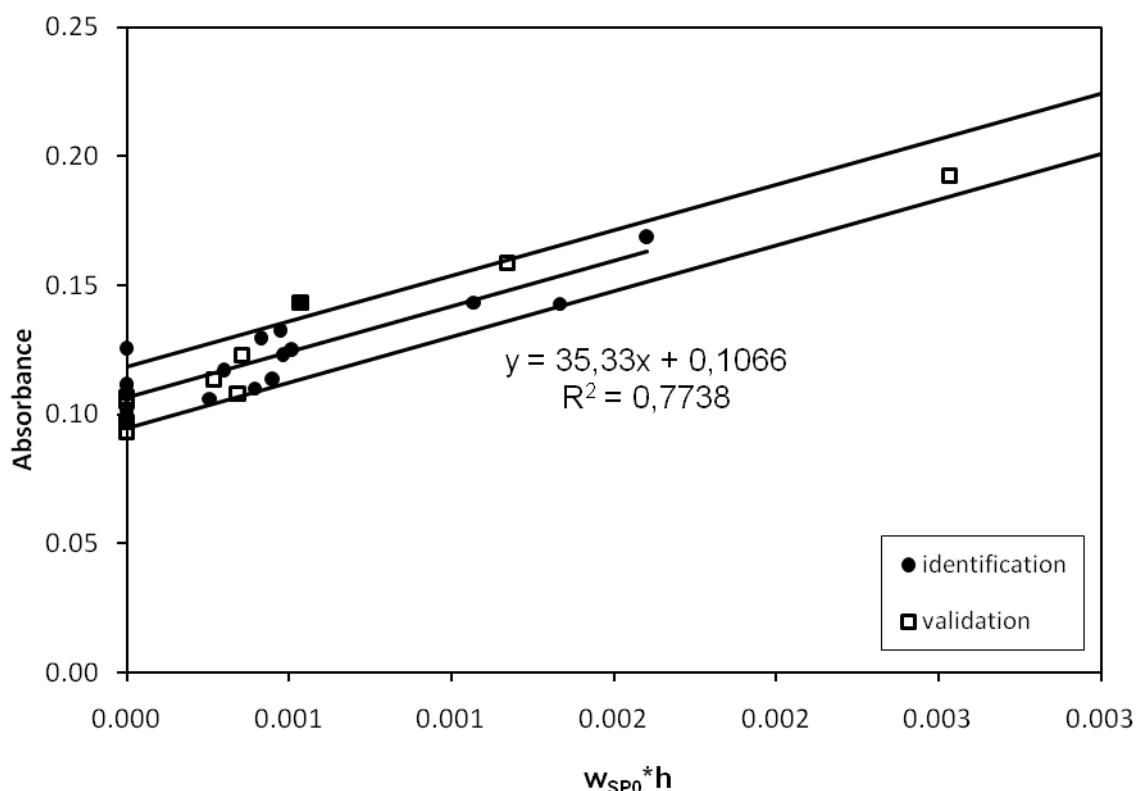


Figure 4.2 : Absorbance mesurée versus épaisseur multipliée par le rapport massique de SP. Les cercles pleins et les carrés correspondent aux données utilisées pour l'identification et la validation respectivement. La ligne courte centrale indique l'équation de modélisation. Les lignes supérieures et inférieures représentent l'intervalle de confiance des mesures.

La variance des erreurs de prédiction obtenues pour les données d'identification est égal à $8 \cdot 10^{-5}$ avec un nombre de degré de liberté de 20. En outre, la variance des erreurs de prédiction obtenues pour les données de validation est égal à $7.67 \cdot 10^{-5}$ avec un nombre de degré de liberté de 11. Le rapport de la variance de validation à la variance d'identification est égal à 0.959. Afin de valider notre modèle, nous appliquons le test de Fisher-Snedecor avec la probabilité de 0.9.

Selon le tableau 4.2, nous pouvons considérer que le modèle est validé. Compte tenu des résultats des tests de Student et de Fisher-Snedecor, il est évident que la modélisation correspondante à l'équation (4.5) est en bonne concordance avec les données expérimentales. Les quelques points qui sortent de l'intervalle de confiance peuvent être expliqués par les faibles valeurs de l'absorbance mesurées par rapport à l'erreur de mesure. Ils sont d'ailleurs peu nombreux par rapport au nombre important de mesures.

1/ FS(0,95; 20; 11)	Variance de validation / Variance d'identification	FS(0,95; 11; 20)
0.377	0.959	2.31

Table 4.2: Test de Fisher-Snedecor pour la modélisation des films non irradiés.

3.3. Modélisation du taux de coloration

Plusieurs films de TecoflexEG100A avec 80 μm d'épaisseur, et avec divers rapports massiques de spiropyranne (0.0033, 0.0067, 0.0133, 0.0167, 0.02, et 0.0317), ont été irradiés pendant différentes périodes (30, 60, 120, 240, 360, et 480 secondes). L'absorbance du film est la somme de l'absorbance due au PU pur, au spiropyranne, à la mérocyanine comme il est montré dans l'équation (4.6) conformément à la loi de Beer-Lambert. Nous avons confirmé qu'il n'y a aucune influence d'irradiation sur l'absorbance des films de polyuréthane purs.

$$A = A_{PU} + \varepsilon_{SP} w_{SP} h + \varepsilon_{MC} w_{MC} h \quad (4.6)$$

Où A est l'absorbance de film après irradiation; A_{PU} est l'absorbance du polyuréthane pur; ε_{SP} est le coefficient d'absorption de SP; ε_{MC} est le coefficient d'absorption de mérocyanine; w_{SP} est le rapport massique de SP; w_{MC} est le rapport massique de MC; h est l'épaisseur de film. La réaction photochromique ayant des coefficients stœchiométriques égaux à 1, nous avons :

$$w_{SP0} = w_{SP} + w_{MC} \quad (4.7)$$

Où w_{SP0} est le rapport massique initial de SP. Compte tenu de l'équation (4.7), l'équation (4.6) devient :

$$A = A_{PU} + \varepsilon_{SP} (w_{SP0} - w_{MC}) h + \varepsilon_{MC} w_{MC} h = A_{PU} + \varepsilon_{SP} w_{SP0} h + (\varepsilon_{MC} - \varepsilon_{SP}) w_{MC} h \quad (4.8)$$

Si nous notons A_{MC}^{irrd} la contribution spécifique de la mérocyanine à l'absorbance, nous obtenons, en tenant compte de l'équation (4.5) :

$$A = A^0 + A_{MC}^{irrd} \quad (4.9)$$

L'équation finale d'absorbance (4.10) est obtenue à l'aide des équations (1.10) du chapitre 1, section 4.2.2, et (4.9) :

$$A = A^0 + (A^\infty - A^0)(1 - e^{-kt_{irrd}}) \quad (4.10)$$

Où A^∞ est l'absorbance du film à temps infini d'irradiation; t_{irrd} est le temps d'irradiation; et k est la constante cinétique de photo-réaction. La contribution spécifique de MC s'écrit :

$$A_{MC}^{irrd} = A_{MC}^\infty (1 - e^{-kt_{irrd}}) = (\varepsilon_{MC} - \varepsilon_{SP})w_{MC}h \quad (4.11)$$

Où A_{MC}^∞ est l'absorbance spécifique de MC à l'état photostationnaire correspondant au temps infini d'irradiation :

$$A_{MC}^\infty = A^\infty - A^0 = A^\infty - A_{PU} - \varepsilon_{SP}w_{SP0}h \quad (4.12)$$

En pratique A_{MC}^∞ et k sont en fonction du rapport massique initial de SP et l'épaisseur de film. Dans la première étape de cette modélisation, nous avons choisi la relation entre la constante cinétique de photo-réaction et l'épaisseur de film multipliée par le rapport massique initial de SP :

$$k = \alpha + \beta w_{SP0}h \quad (4.13)$$

Dans la deuxième étape, nous avons choisi la relation entre l'absorbance spécifique de MC à temps d'irradiations infinies et l'épaisseur de film multipliée par le rapport massique initial de SP :

$$A_{MC}^\infty = \gamma(w_{SP0}h)^\sigma \quad (4.14)$$

La fonction puissance a été choisie parce qu'il n'y a aucune production de MC pour des films sans SP :

$$si \ w_{SP0} = 0 \ \text{donc} \ A_{MC}^\infty = 0 \quad (4.15)$$

Les valeurs des paramètres A_{PU} et ε_{SP} sont fixées aux valeurs obtenues en section 3.2. Les valeurs des paramètres α , β , γ , et σ sont déterminées par la minimisation de la somme des carrés des écarts entre les valeurs d'absorption simulées et mesurées. Pour cette proposition, nous avons employé 23 données choisies par tirage au sort à partir de 31 données. Le reste des 8 données sont employées pour la validation modèle. Toutes ces données (voir chapitre 3)

sont obtenues, en addition des films de TecoflexEG100A avec 0.08 mm d'épaisseur à différentes concentrations en SP, à partir de films étirés et non étirés de TecoflexEG100A avec 0.0067 de rapport massique initial de SP, et à diverses épaisseurs (0.038, 0.045, 0.062, 0.071, et 0.08 mm). Ces films sont irradiés à différentes périodes allant de 30 s à 240 s. Les paramètres optimisés sont donnés dans le tableau 4.3.

Paramètre	α	β	γ	ζ
Valeur identifiée	0.0078	0.909	4.19	0.04

Tableau 4.3 : Valeurs identifiées des paramètres α , β , γ , et σ .

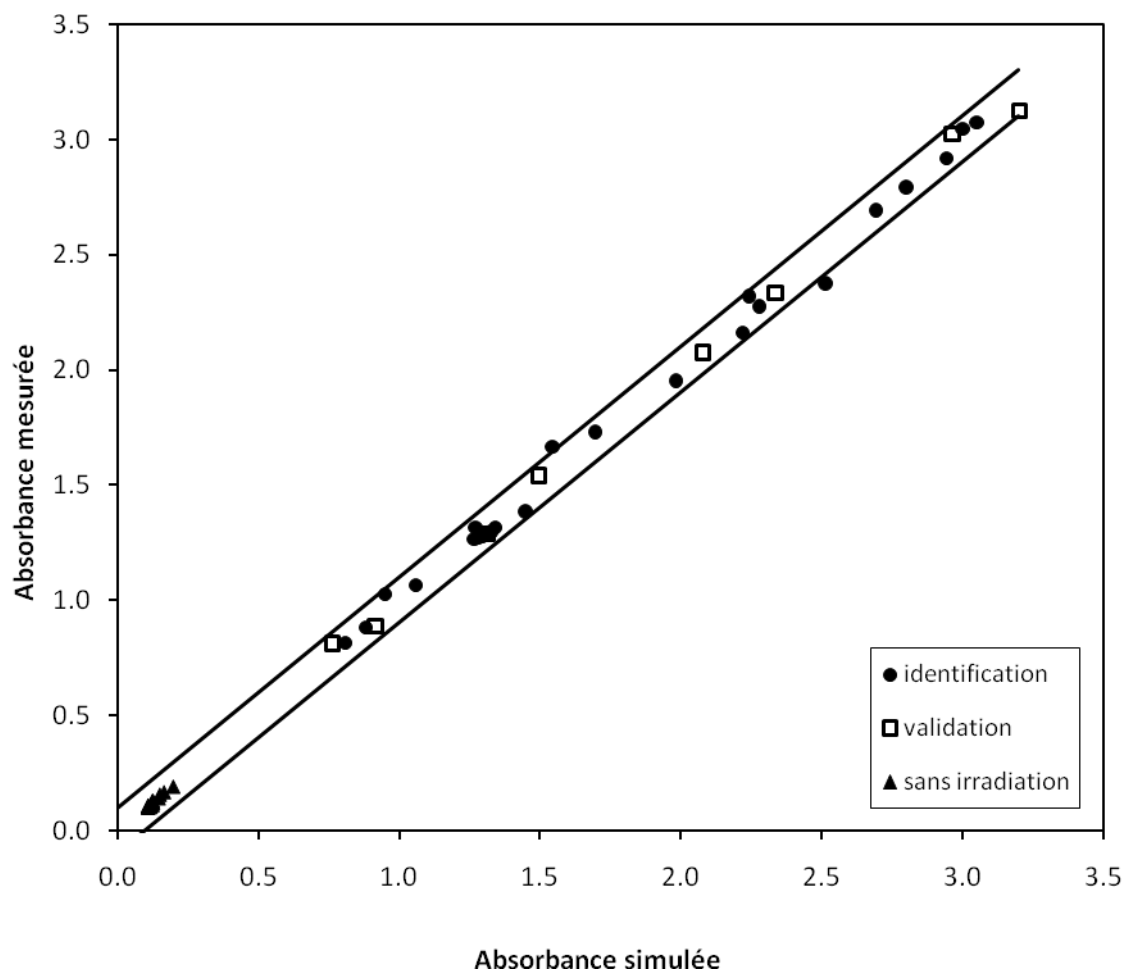


Figure 4.3 : Comparaison entre les données mesurées et prédites de l'absorbance. Les cercles pleins correspondent aux données utilisées pour l'identification paramétrique et les carrés correspondent aux données pour la validation. Les triangles pleins correspondent aux données sans irradiation. Les lignes supérieures et inférieures indiquent l'intervalle de confiance.

Afin de valider les résultats de modélisation nous comparons l'absorbance mesurée avec l'absorbance simulée qui est calculée par l'utilisation de l'équation (4.9). Cette comparaison

est montrée figure 4.3. Dans cette figure les cercles pleins correspondent aux données utilisées pour l'identification paramétrique, les carrés correspondent aux données de validation, et les triangles pleins correspondent aux données précédentes sans irradiation présentées en section 3.2. Les lignes supérieures et inférieures indiquent l'intervalle de confiance obtenu par le test de Student avec la probabilité de 0.9. Il y a seulement deux données qui n'sont pas incluses dans l'intervalle de confiance comme montré figure 4.3.

Des données expérimentales utilisées pour l'identification, la variance des erreurs de prédiction est égale à 0.00333 avec un nombre de degré de liberté de 19, tandis que la variance des erreurs de prédiction obtenues pour l'ensemble de données de validation est égale à 0.00202 avec un nombre de degré de liberté de 8. Le rapport de la variance de validation à la variance d'identification est égal à 0.607. Par l'application du test de Fisher-Snedecor avec la probabilité de 0.9, nous constatons, tableau 4.4, que le modèle de coloration est validé.

1/ FS(0,95; 19; 8)	Variance de validation / Variance d'identification	FS(0,95; 8; 19)
0.316	0.607	2.48

Tableau 4.4 : Test de Fisher-Snedecor pour la modélisation de la coloration.

Compte tenu des deux tests statistiques (Student et Fisher-Snedecor), il est clair que la modélisation correspond à l'équation (4.9). Une bonne concordance entre les valeurs mesurées et prédites est notée, excepté pour un point correspondant au film ayant le rapport massique initial de SP le plus élevé (0.032), irradié pendant 120 s. Pour ce point, la valeur d'absorbance mesurée est nettement petite par comparaison avec les valeurs simulées correspondantes à 60 et 240 s de temps d'irradiation.

3.4. Modélisation du taux de décoloration

Nous avons réalisé des films de Tecoflex-EG100A avec 0.0067 de rapport massique initial de SP, étirés à différents pourcentages (0, 50, 100 et 150%) avant irradiation à 60 s, afin d'étudier la cinétique de décoloration. Les résultats sont mesurés à différents temps de décoloration à partir de 4 minutes jusqu'à 1 heure (voir chapitre 3).

En employant les équations (1.4) du chapitre 1, section 4.1.2, et (4.9) nous avons obtenu l'équation suivante :

$$A = A^0 + A_{MC}^{irrd} e^{-k_2 t_{deco}} \quad (4.16)$$

C'est-à-dire :

$$A = A^0 + A_{MC}^{\infty} (1 - e^{-k_1 t_{irrd}}) e^{-k_2 t_{deco}} \quad (4.17)$$

Où k_2 est la constante de cinétique de la décoloration, t_{irrd} est le temps d'irradiation et t_{deco} est le temps de décoloration.

Nous avons employé 50 données pour des films ayant un rapport massique initial de SP de 0.0067 et 18 données pour des films avec un rapport massique initial de SP de 0.032. Parmi ces données, 44 données sont choisies par tirage au sort pour l'identification paramétrique et 24 données sont choisies pour la validation du modèle. La valeur de k_2 obtenue par minimisation de variance est égale à 0.0007 s^{-1} .

L'équation (4.17) est employée pour la prédiction de l'absorbance des films. Les valeurs mesurées de l'absorbance sont comparées avec les valeurs simulées comme présenté figure 4.4. Dans cette figure les cercles pleins correspondent aux données utilisées pour l'identification paramétrique et les carrés correspondent aux données pour la validation. Les lignes supérieures et inférieures indiquent l'intervalle de confiance obtenu par le test de Student avec la probabilité de 0.9 (risque d'erreurs positives = de risque d'erreurs négatives = 0.05). Il y a seulement 6 données qui sont hors de l'intervalle de confiance comme il est montré sur la figure 4.4.

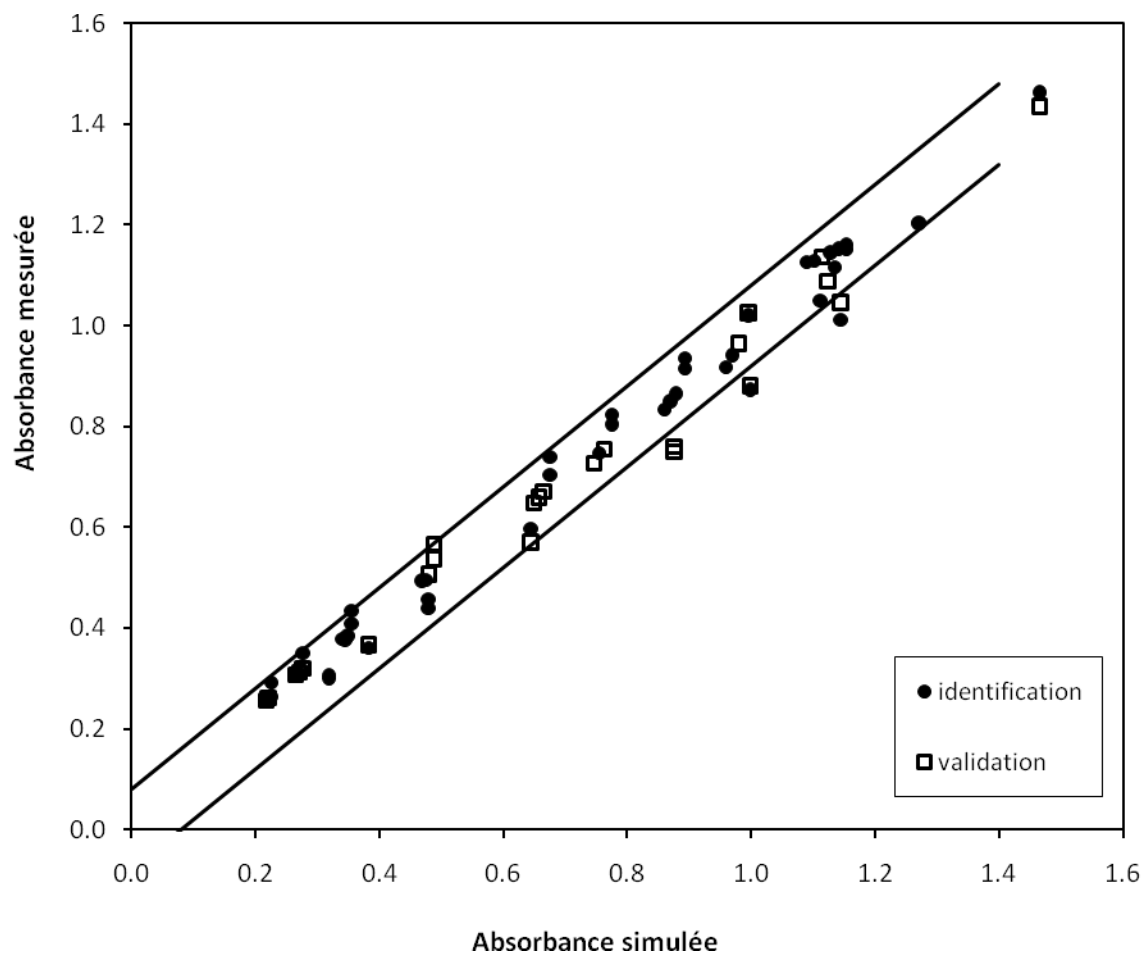


Figure 4.4 : Comparaison entre les valeurs d'absorbance mesurées et simulées pour les films décolorés. Les cercles pleins et les carrés symbolisent des expériences utilisées pour l'identification et la validation respectivement. Les lignes continues supérieures et inférieures indiquent l'intervalle de confiance.

La variance des erreurs de prédiction obtenues pour l'ensemble de données d'identification est égale à 0.00227, avec un nombre de degré de liberté de 43. De la même manière, la variance des erreurs de prédiction obtenues pour l'ensemble de données de validation est égale à 0.00335 avec un nombre de degré de liberté de 24. Le rapport de la variance de validation à la variance d'identification est égal à 1.472. Afin de valider notre modèle, nous appliquons le test de Fisher-Snedecor avec la probabilité de 0.9 (risque de rapport proche de zéro = risque de grand rapport = 0.05). Tous ces résultats sont présentés dans le tableau 4.5.

1/ FS(0,95; 43; 24)	Variance de validation / Variance d'identification	FS(0,95; 24; 43)
0.531	1.472	1.775

Tableau 4.5 : Test de Fisher-Snedecor pour la modélisation de la décoloration.

Il est évident que le rapport des variances donne une valeur entre les deux valeurs de limites du test de Fisher-Snedecor, et c'est une indication de la validation modèle. Selon les résultats des deux tests statistiques (Student et Fisher-Snedecor), nous pouvons noter que la modélisation correspond bien à l'équation (4.17) et le degré de corrélation entre les données simulées et les données expérimentales est très bon.

3.5. Modélisation de l'absorbance des films étirés après irradiation

Dans le chapitre 3, nous avons étudié l'influence de l'étirement des films de PU après irradiation sur leurs réponses photochromiques. Afin de modéliser ces résultats, nous nous appuyons sur les équations (4.11) et (4.17). Si nous faisons l'hypothèse que la fraction massique de MC n'est pas modifiée par l'étirement après irradiation, nous pouvons calculer l'absorbance dans ces conditions, puisque la contribution de la MC à l'absorbance ne dépend plus que de l'épaisseur du film. Ces simulations sont présentées figure 4.5 sous la forme de carrés blanc, ce qui permet de les comparer aux résultats expérimentaux correspondant aux carrés noirs.

Ces résultats prouvent que l'étirement après irradiation réduit la fraction massique de MC, ce qui correspond à la rotation des molécules de mérocyanine qui retournent à la forme non colorée de SP pendant l'étirement. Par conséquent, notre modèle doit prendre en compte ce phénomène. De ce fait, l'équation (4.9) devient :

$$A = A^0 + A_{MC}^{str} \quad (4.18)$$

Où A_{MC}^{str} est la contribution spécifique de la MC à l'absorbance, directement après l'étirement du film. Cette contribution spécifique s'écrit :

$$A_{MC}^{str} = (\varepsilon_{MC} - \varepsilon_{SP}) w_{MC}^{str} h_{str} \quad (4.19)$$

Où w_{MC}^{str} et h_{str} sont le rapport massique de MC et l'épaisseur du film, respectivement, directement après l'étirement.

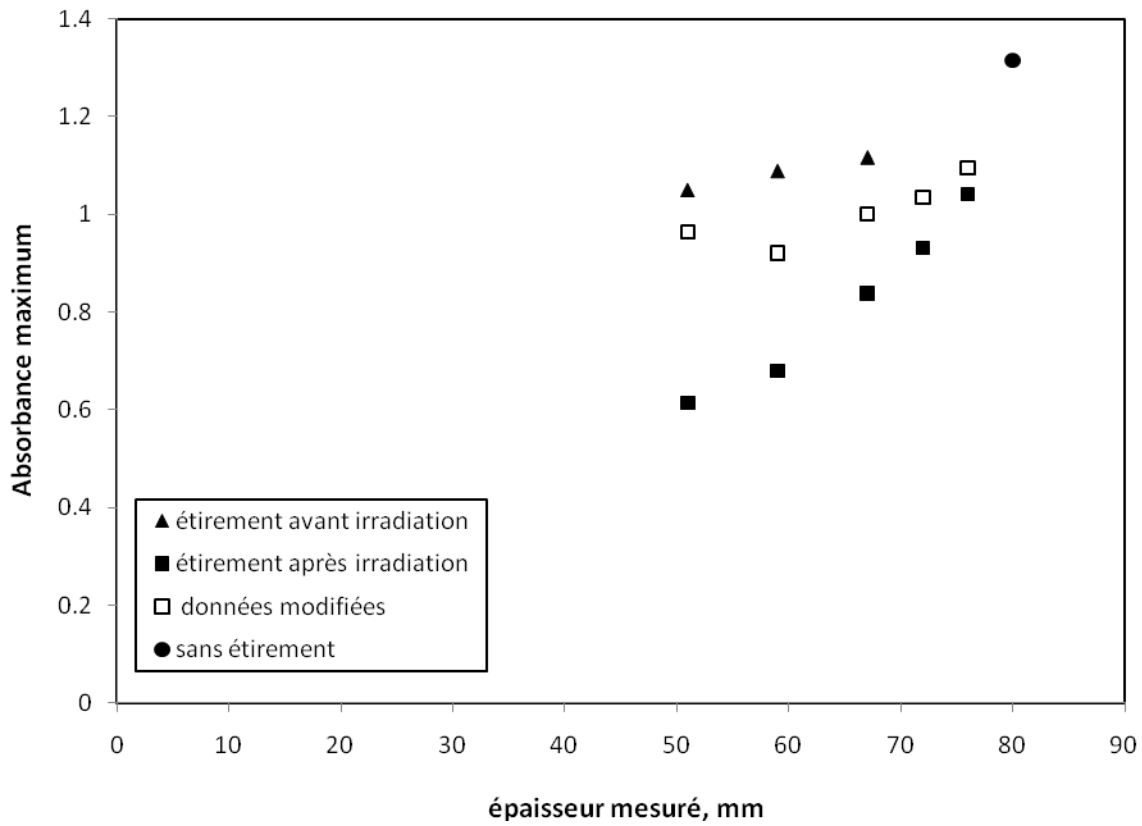


Figure 4.5: Effet de l'étirement sur les spectres d'absorbance après (premier cas) et avant (deuxième cas) irradiation. Les données modifiées (deuxième cas) sont obtenues par simulation à partir de l'équation (4.14).

Au cours de l'étirement, nous considérons que le rapport massique de MC varie selon une cinétique du premier ordre en fonction du taux d'étirement (par souci de simplification).

$$\frac{d\bar{w}_{MC}}{dx} = -k_{str}(\bar{w}_{MC} - w_{MC}^{\infty}) \quad (4.20)$$

Où $\bar{w}_{MC}$ est le rapport massique de MC en cours d'étirement, et w_{MC}^{∞} est le rapport massique minimum de MC à étirement maximum. k_{str} est la constante de décoloration due à l'étirement et x est le taux d'étirement déterminé par l'équation (4.1). Quand $x = 0$ nous avons $\bar{w}_{MC} = w_{MC}$, le rapport massique de MC après irradiation et avant étirement (équations 4.6 à 4.11), et pour un taux d'étirement x donné, le rapport massique de MC en fin d'étirement est $\bar{w}_{MC} = w_{MC}^{str}$. L'intégration de l'équation (4.20) donne l'équation (4.21).

$$w_{MC}^{str} = w_{MC}^{\infty} + (w_{MC} - w_{MC}^{\infty})e^{-k_{str}x} \quad (4.21)$$

En employant les équations (4.11) et (4.19) nous obtenons :

$$\frac{A_{MC}^{str}}{A_{MC}^{irrd}} = \frac{(\varepsilon_{MC} - \varepsilon_{SP}) w_{MC}^{str} h_{str}}{(\varepsilon_{MC} - \varepsilon_{SP}) w_{MC} h} = \frac{w_{MC}^{str} h_{str}}{w_{MC} h} \quad (4.22)$$

Les équations (4.21) et (4.22) nous donnent :

$$\frac{w_{MC}^{str}}{w_{MC}} = \frac{w_{MC}^{\infty}}{w_{MC}} + \left(1 - \frac{w_{MC}^{\infty}}{w_{MC}}\right) e^{-k_{str} x} = \frac{A_{MC}^{str} h}{A_{MC}^{irrd} h_{str}} \quad (4.23)$$

Par supposition, nous considérons que le rapport massique minimum de MC, w_{MC}^{∞} , est proportionnel au rapport massique de MC après irradiation et avant étirement, w_{MC} :

$$w_{MC}^{\infty} = \delta w_{MC} \quad (4.24)$$

Les équations (4.23) et (4.24) donnent l'équation (4.25) :

$$A_{MC}^{str} = A_{MC}^{irrd} \frac{h_{str}}{h} [\delta + (1 - \delta) e^{-k_{str} x}] \quad (4.25)$$

Ainsi l'équation (4.17) peut être écrite sous la forme suivante:

$$A = A^0 + A_{MC}^{\infty} (1 - e^{-k t_{irrd}}) \frac{h_{str}}{h} [\delta + (1 - \delta) e^{-k_{str} x}] e^{-k_2 t_{deco}} \quad (4.26)$$

Les paramètres A^0 , A_{MC}^{∞} , k et k_2 sont définis dans les sections 3.2, 3.3 et 3.4. Les valeurs des paramètres δ et k_{str} sont déterminées par la minimisation de l'erreur de modélisation. À cette fin, nous avons employé 25 données choisies par tirage au sort à partir de 37 données et le reste de 12 données est employé pour valider le modèle. Nous avons obtenu ces données en employant des films de TecoflexEG100A contenant un rapport massique de SP de 0.0067. Les films sont étirés aux différents taux (0%, 15%, 30%, 50%, 100%, et 150 %) directement après irradiation pendant 60 s. L'épaisseur de film change avec l'étirement, de 0.08 mm (sans étirement) à 0.038 mm (à 150% d'étirement). Les résultats sont mesurés à différents temps de décoloration à partir de 4 minutes jusqu'à 1 heure. Nous ne pouvons pas mesurer l'effet d'étirement avant 4 minutes après irradiation parce que ces 4 minutes sont nécessaires pour étirer le film, pour le mettre dans le spectrophotomètre UV-Vis, et également pour exécuter le programme de la mesure. La valeur optimisée de δ est égale à 0.8 et celle de k_{str} est égale à 2.3.

Afin de valider les résultats de modélisation, nous comparons l'absorbance mesurée avec l'absorbance prédite par le modèle et calculée par l'équation (4.26). Cette comparaison est présentée sur la figure 4.6. Dans cette figure les cercles pleins correspondent aux données utilisées pour l'identification paramétrique, les carrés correspondent aux données pour la validation. Les lignes supérieures et inférieures indiquent l'intervalle de confiance obtenu par

le test de Student avec la probabilité de 0.9 (risque d'erreurs positives = risque d'erreurs négatives = 0.05). Il y a seulement une donnée qui sort de l'intervalle de confiance, figure 4.6.

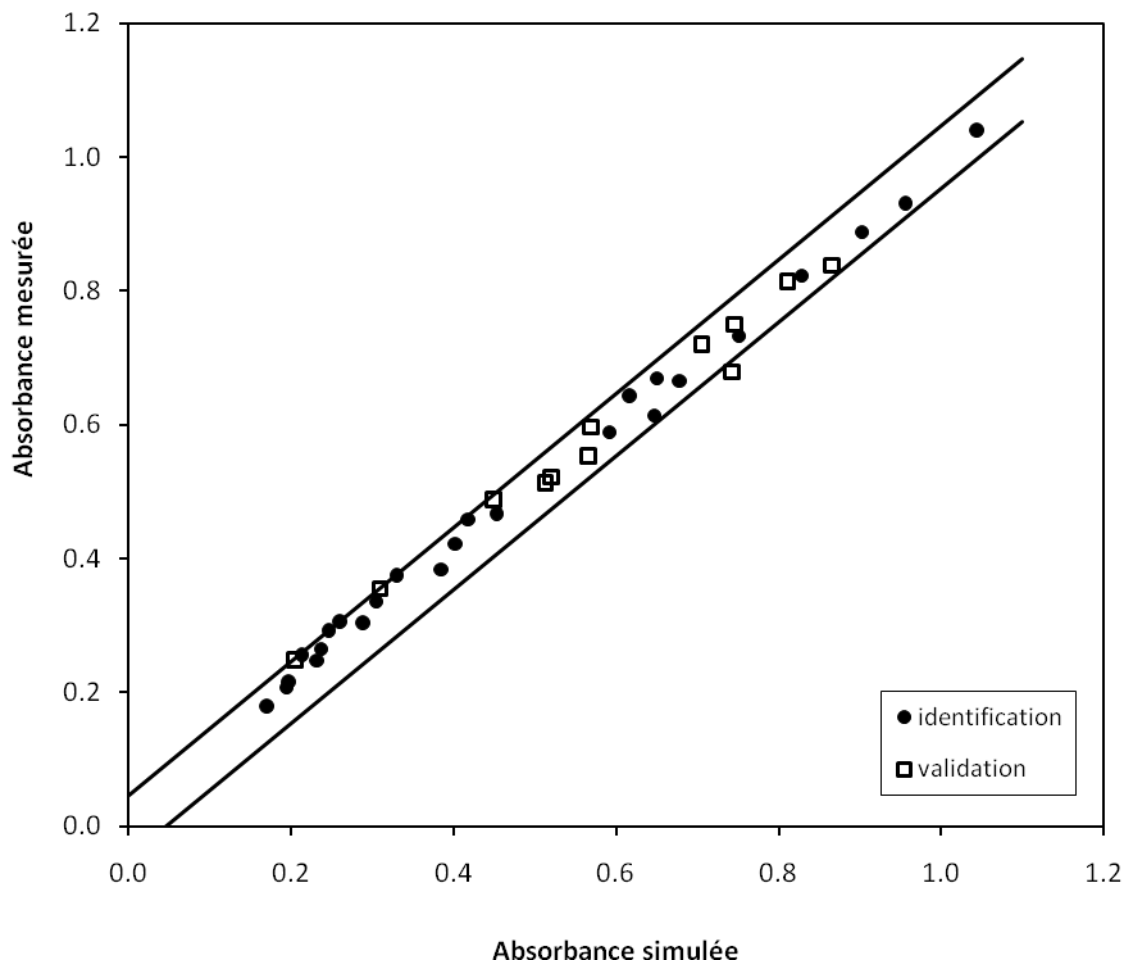


Figure 4.6: Comparaison entre les données d'absorbance mesurées et prévues. Les cercles pleins et les carrés symbolisent les données utilisées pour l'identification et la validation respectivement. Les deux lignes continues représentent l'intervalle de confiance des mesures.

Pour appliquer le test de Fisher-Snedecor avec la probabilité de 0.9, la variance d'erreur de prédiction est déterminée pour l'ensemble des données d'identification et est égale à 0.00074 pour un nombre de degrés de liberté de 23. En outre, la variance d'erreur de prédiction est déterminée en utilisant l'ensemble des données de validation, ce qui donne 0.00095 avec un nombre de degrés de liberté de 12. Le rapport de la variance de validation à la variance d'identification donne une valeur qui se trouve entre les deux limites du test de Fisher-Snedecor comme présenté dans le tableau 4.6. En conséquence, nous pouvons considérer que le modèle est validé.

1/ FS(0,95; 23; 12)	Variance de validation / Variance d'identification	FS(0,95; 12; 23)
0.398	1.292	2.20

Tableau 4.6 : Test de Fisher-Snedecor dans le cas des films étirés après irradiation

Selon les résultats des tests de Student et de Fisher-Snedecor, il est noté que la modélisation correspondant à l'équation (4.26) donne une bonne concordance entre les valeurs mesurées et les valeurs prédites.

3.6. Modélisation du processus photochromique global

Dans le procédé d'identification, nous avons employé 114 données pour la détermination de 9 paramètres (A_{PU} , ε_{SP} , α , β , γ , ζ , k_2 , δ , et k_{str}). Nous avons employé 55 données pour la validation du modèle. Pour la validation finale, nous avons employé 14 données supplémentaires. L'absorbance mesurée est comparée avec celle prédite, qui est calculée à l'aide de l'équation (4.26) pour les films étirés après irradiation, et l'équation (4.17) pour les autres cas. Cette comparaison est montrée figure 4.7. Dans cette figure les cercles pleins correspondent aux données utilisées pour l'identification paramétrique et les carrés correspondent aux données de validation. Les lignes supérieures et inférieures indiquent l'intervalle de confiance obtenu par le test de Student avec la probabilité de 0.9. Comme montré figure 4.7, il y a seulement 10 données qui sont à l'extérieur de l'intervalle de confiance sur 128. Cependant, ces 10 données sont très proches de cet intervalle de confiance.

Il est nécessaire de confirmer la validité du modèle employé pour simuler le processus photochromique global. Pour réaliser cet objectif, la variance des erreurs de prédiction obtenues à partir de l'ensemble des données d'identification est 0.00173, avec un nombre de degrés de liberté de 105. De la même façon, la variance des erreurs de prédiction obtenues pour l'ensemble des données de validation est 0.00185, avec un nombre de degré de liberté de 69. Afin de valider notre modèle, le test de Fisher-Snedecor avec la probabilité de 0.9 est effectué sur le modèle actuel et les résultats sont présentés dans le tableau 4.7.

Nous pouvons noter que le rapport des variances (variance de validation/variance d'identification) donne une valeur entre les deux limites du test de Fisher-Snedecor, ce qui constitue une confirmation de la validité modèle. En considérant les résultats des tests de Student et de Fisher-Snedecor, il est clair que la modélisation du processus photochromique global correspond bien à l'équation (4.26) pour les films étirés après irradiation et à l'équation (4.17) pour les autres cas. Une bonne concordance entre les valeurs mesurées et les valeurs prédites est observée, et ainsi nous pouvons dire que notre modèle peut être appliqué avec précision pour le processus photochromique global.

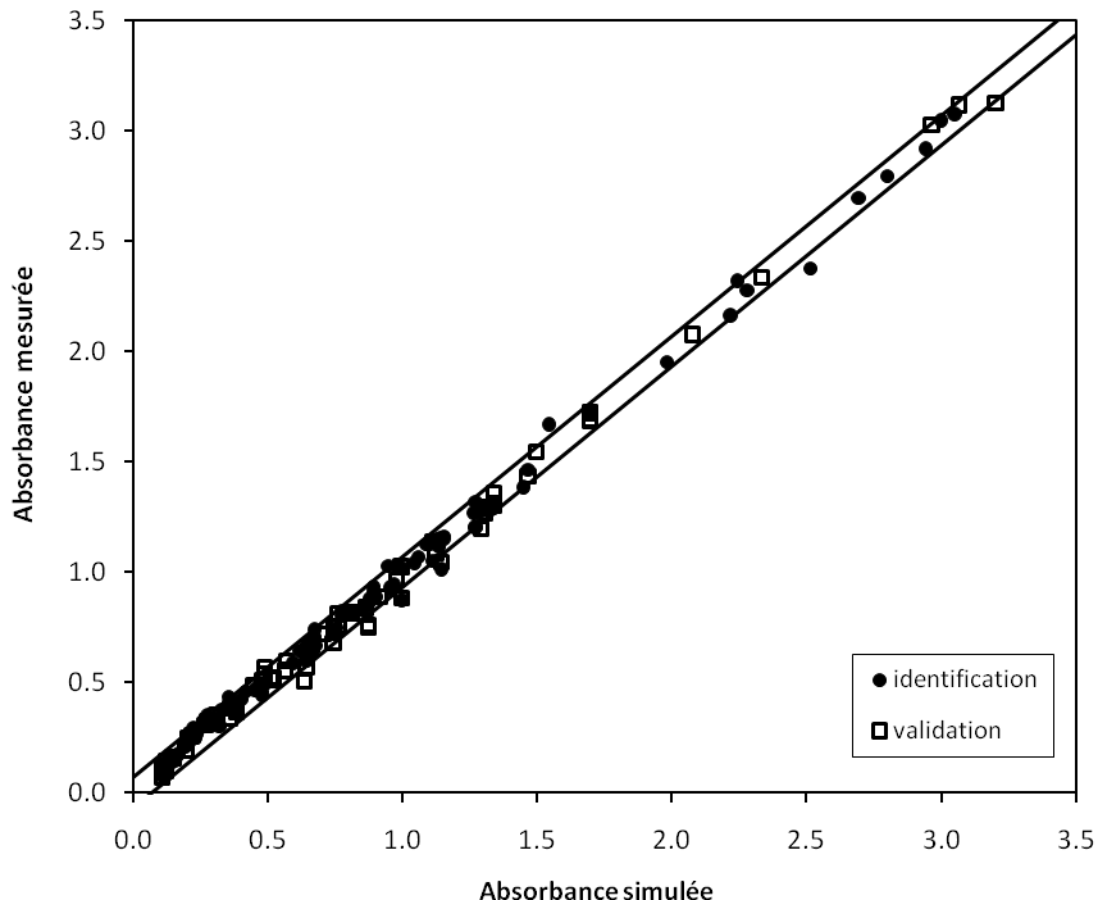


Figure 4.7 : Comparaison d'absorbance mesurée et prévue pour le processus photochromique global. Les cercles pleins et les carrés symbolisent les données utilisées pour l'identification et la validation respectivement. Les deux lignes continues représentent l'intervalle de confiance des mesures.

$1/FS(0,95; 105; 69)$	Variance de validation / Variance d'identification	$FS(0,95; 69; 105)$
0.69	1.065	1.43

Tableau 4.7 : Test de Fisher-Snedecor pour la modélisation de processus photochromique globale

4. CONCLUSION

Le but de ce travail est d'établir un modèle capable de bien décrire l'activité photochromique du Tecoflex-EG100A contenant du spiropyranne, et prenant en compte l'effet de l'épaisseur du film, le rapport massique de SP, le temps d'irradiation, et le taux d'étirement du film. Notre modèle du processus photochromique global a été construit selon cinq étapes de modélisation. Pour chaque étape de modélisation, les deux tests statistiques de Student et de Fisher-

Snedecor avec la probabilité de 0.9 sont appliqués pour valider le modèle. Au début, la relation entre l'épaisseur et le taux d'étirement du film est simulée et vérifiée. La deuxième étape concerne la modélisation des mesures d'absorbance sans irradiation (relation absorbance- rapport massique de SP). La troisième étape correspond à la modélisation du taux de coloration (relation absorbance-temps d'irradiation couplée au rapport massique de SP). Dans la quatrième étape, la modélisation du taux de décoloration (relation absorbance-taux d'étirement couplée au temps de décoloration) pour des films étirés avant irradiation est établie. Enfin, dans la cinquième étape, l'absorbance des films étirés après irradiation est simulée. Les résultats de l'ensemble des cinq étapes de modélisation montrent une bonne corrélation entre les données mesurées et les données prédites. Pour identifier le processus photochromique global, nous avons employé 114 données pour déterminer 9 paramètres (A_{PU} , ϵ_{SP} , α , β , γ , ζ , k_2 , δ , et k_{str}) et 69 données sont employées pour la validation du modèle. Le test de Student avec la probabilité de 0.9 permet de déterminer l'intervalle de confiance. Finalement, seulement 10 données sortent de cet intervalle. Cependant, ces 10 données sont très proches des limites de cet intervalle. Afin de valider notre modèle, le test de Fisher-Snedecor avec la probabilité de 0.9 est appliqué. Des résultats des tests de Student et de Fisher-Snedecor, nous pouvons conclure que notre modèle peut être appliqué avec une bonne précision au processus photochromique global. Nous devons remarquer que cette structure de modélisation ne prend pas en considération l'inhomogénéité de la concentration de MC à travers l'épaisseur du film. Cette non homogénéité de concentration de MC est due à la variation de l'énergie absorbée à travers l'épaisseur du film, en provenance de la source d'irradiation, et à la diffusion négligeable de la MC dans la matrice polymère par comparaison avec une solution de SP et de ce polymère.

Il y a quatre aspects originaux dans cette structure de modélisation :

- l'absorbance du polyuréthane pur
- la relation entre l'absorbance et le rapport massique de SP qui n'est pas linéaire
- l'absorbance dans un film irradié quand ce film est sous étirement à la température ambiante
- l'absorbance des films étirés après irradiation

En employant les équations (4.17) et (4.26) nous pouvons déterminer le taux d'étirement en mesurant seulement 4 valeurs d'absorbance (deux mesures d'absorbance à deux temps de décoloration différents pour des films irradiés sans étirement et deux autres mesures d'absorbance aux mêmes temps de décoloration pour le film irradié et étiré). Cette méthode simple de la détermination du taux d'étirement ouvre la porte à l'estimation de la compression locale (contention) à partir de mesures photochromiques. Il existe diverses applications potentielles, en particulier les textiles à applications biomédicales, y compris les bas de contention (traitement de la thrombose profonde des veines). Une autre application est rendue possible par le développement récent de l'habillement sportif spécial, permettant d'améliorer la récupération après des efforts violents.

5. REFERENCE

1. Barachevsky VA. Synthetic and natural organic photochromic systems for optic application. *Int J Photoenergy* 1999;1(3):191-195.
2. Richert R. Merocyanine-spiropyran photochemical transformation in polymers probing effects of random matrices. *Macromolecules* 1988;21(4):923-929.
3. Samoladas A, Bikiaris D, Zorba T, Paraskevopoulos KM, Jannakoudakis A. Photochromic behavior of spiropyran in polystyrene and polycaprolactone thin films - Effect of UV absorber and antioxidant compound. *Dyes and Pigments* 2008;76(2):386-393.
4. Tork A, Boudreault F, Roberge M, Ritcey AM, Lessard RA, Galstian TV. Photochromic behavior of spiropyran in polymer matrices. *Applied Optics* 2001;40(8):1180-1186.
5. Wilson DG, Drickamer HG. High pressure studies on spiropyran. *J Chem Phys* 1975;63(8):3649-3655.
6. Lyubimov AV, Zaichenko NL, Marevtsev VS. Photochromic network polymers. *J Photochem Photobiol, A* 1999;120(1):55-62.
7. Atabekyan LS, Zakharova GV, Chibisov AK. Photochromic transformations of spiro compounds: 1. A new approach to determining the photocoloration quantum yield. *High Energy Chemistry (Translation of Khimiya Vysokikh Energii)* 2001;35(5):349-354.
8. Lin J-S, Chiu H-T. Photochromic Behavior of Spiropyran and Fulgide in Thin Films of Blends of PMMA and SBS. *Journal of Polymer Research* 2003;10(2):105-110.
9. Galli C. Modeling systematic errors: polychromatic sources of Beer-Lambert deviations in HPLC/UV and nonchromatographic spectrophotometric assays. *J Pharm Biomed Anal* 2001;25(5-6):803-809.
10. Serra F, Terentjev EM. Nonlinear dynamics of absorption and photobleaching of dyes. *J Chem Phys* 2008;128(22):224510/224511-224510/224516.

CHAPITRE 5

Chapitre 5 :

Propriétés mécaniques des polyuréthanes

1. ANALYSE MECANIQUE DYNAMIQUE (DMA) DES POLYURETHANES	139
1.1. POLYURETHANES PURS	140
1.2. INFLUENCE DE SP	143
2. TEST MECANIQUE PAR VIDEO TRACTION.....	146
2.1. COMPORTEMENT CONTRAINTE VRAIE - DEFORMATION VRAIE POUR LES POLYURETHANES PURS	146
2.2. INFLUENCE DU SP SUR LA COURBE CONTRAINTE VRAIE - DEFORMATION VRAIE	148
3. MODELISATION DE COMPORTEMENT CONTRAINTE VRAIE-DEFORMATION VRAIE DES POLYURETHANES	149
3.1. MODELE DNLR	149
3.2. IDENTIFICATION DES PARAMETRES DU MODELE DNLR POUR LES POLYURETHANES PURS	151
3.3. IDENTIFICATION DES PARAMETRES POUR LE TECOFLEX-EG100A CONTENANT DU SPIROPYRANNE	152
3.4 MODELISATION DE L'INFLUENCE DU RAPPORT MASSIQUE DE SPIROPYRANNE SUR LES VALEURS DES PARAMETRES DU MODELE DLNR.....	153
4. CONCLUSION	155
5. REFERENCES	157

Dans ce chapitre, le comportement mécanique des différents types de polyuréthane et plus particulièrement la relation contrainte vraie-déformation vraie de ces polymères sera étudiée. L'établissement de corrélations entre les propriétés mécaniques et les propriétés photochromiques qui sont fonction du taux d'étirement fourniront des outils précieux pour les nouvelles applications.

La première partie sera consacrée à l'analyse mécanique dynamique (DMA). L'analyse DMA, en mode traction-compression, soumet un film suspendu à une contrainte oscillatoire. L'échantillon est étiré et relaxé à une fréquence donnée pendant qu'il est chauffé à une vitesse donnée. Cette méthode est utilisée pour déterminer le module de conservation E' , le module de perte E'' et la tangente de perte $\tan \delta$. Il s'agit de discuter de l'influence du spiropyranne (SP) sur la valeur de la tangente de perte ($\tan \delta$) et la position de son maximum qui a été considérée comme égale à la température de transition vitreuse (T_g) du polymère. La détermination de T_g est très importante car les propriétés photochromiques en sont fortement dépendantes.

La deuxième partie présente le comportement contrainte-allongement des différents types de polyuréthane à température ambiante à l'aide d'un dispositif d'essais mécanique à pilotage vidéo-métrique (Vidéo Traction). L'objectif de l'étude du comportement contrainte-allongement est d'établir une relation entre ce comportement et l'influence de l'étirement du film sur la réponse photochromique du polyuréthane. L'influence du spiropyranne sur le comportement contrainte-allongement du TecoflexEG100A est aussi abordée dans ce présent mémoire.

La troisième partie de ce chapitre traite de la modélisation du comportement contrainte-allongement des différents types de polyuréthane à température ambiante, dite DNLR. Cette modélisation considère une élasticité instantanée, et une élasticité retardée de type élastomère. Ces deux contributions sont reliées par l'intermédiaire d'un rapport constitutif viscoélastique non linéaire. En pratique, l'ensemble complet d'équations constitutives contient 4 paramètres ajustables, qui ont été identifiés pour les 6 types différents de polyuréthanes, et 3 titres massiques de SP dans le cas du Tecoflex-EG100A.

Dans la dernière partie, l'influence de titre massique en SP sur la valeur des 4 paramètres de modèle DNLR sera modélisée à l'aide de polynômes.

1. ANALYSE MECANIQUE DYNAMIQUE (DMA) DES POLYURETHANES

L'analyse mécanique dynamique (DMA) est une technique qui mesure les modules de rigidité et d'amortissement (dissipation d'énergie) des matériaux quand ils sont déformés sous contrainte périodique. Les matériaux polymères, qui sont viscoélastiques par nature, sont soumis au cours du temps à des actions de compression et de traction, à fréquence donnée et à température variable.

1.1. Polyuréthanes purs

L'analyse mécanique dynamique (DMA) est capable de fournir des données utiles telles que la température de transition α , le niveau du plateau caoutchoutique pour chaque type de polyuréthane. En effet, les modifications structurales de faible amplitude des matériaux ont une influence notable sur la valeur des températures de transition (T_α) [1]. Les températures de transition (T_α) pour les différents types de polyuréthane ont été déterminées au LEMTA par DMA (chapitre 2, § 2.6). On a mesuré la déformation à contrainte imposée en fonction de la température. Les données enregistrées sont le module d'Young aussi que la tangente δ . Lors des mesures, un balayage de température est effectué entre -100 °C et 150 °C avec une vitesse de chauffe de 4 °C/min, la fréquence d'analyse étant de 20 Hz.

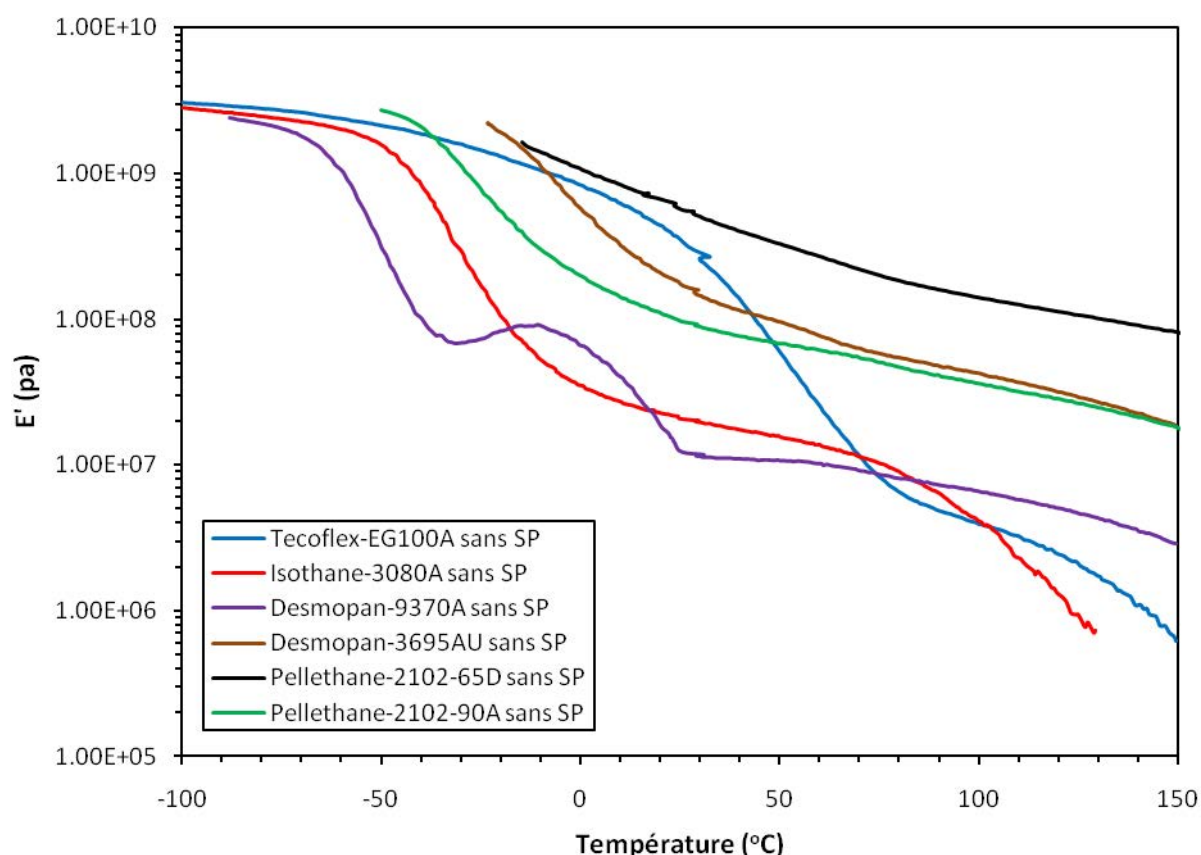


Figure 5.1 : Variation du module de conservation E' en fonction de la température pour les six différents types de polyuréthane.

La température de transition vitreuse (T_g) est proche de la température de transition mécanique (T_α), l'écart entre les deux étant généralement de l'ordre de 10 à 15 °C. Dans notre travail, nous négligerons cet écart et considérerons la T_g égale à la T_α . De ce fait, la température de transition vitreuse (T_g) correspond au maximum de la tangente de perte ($\tan \delta$) enregistrée.

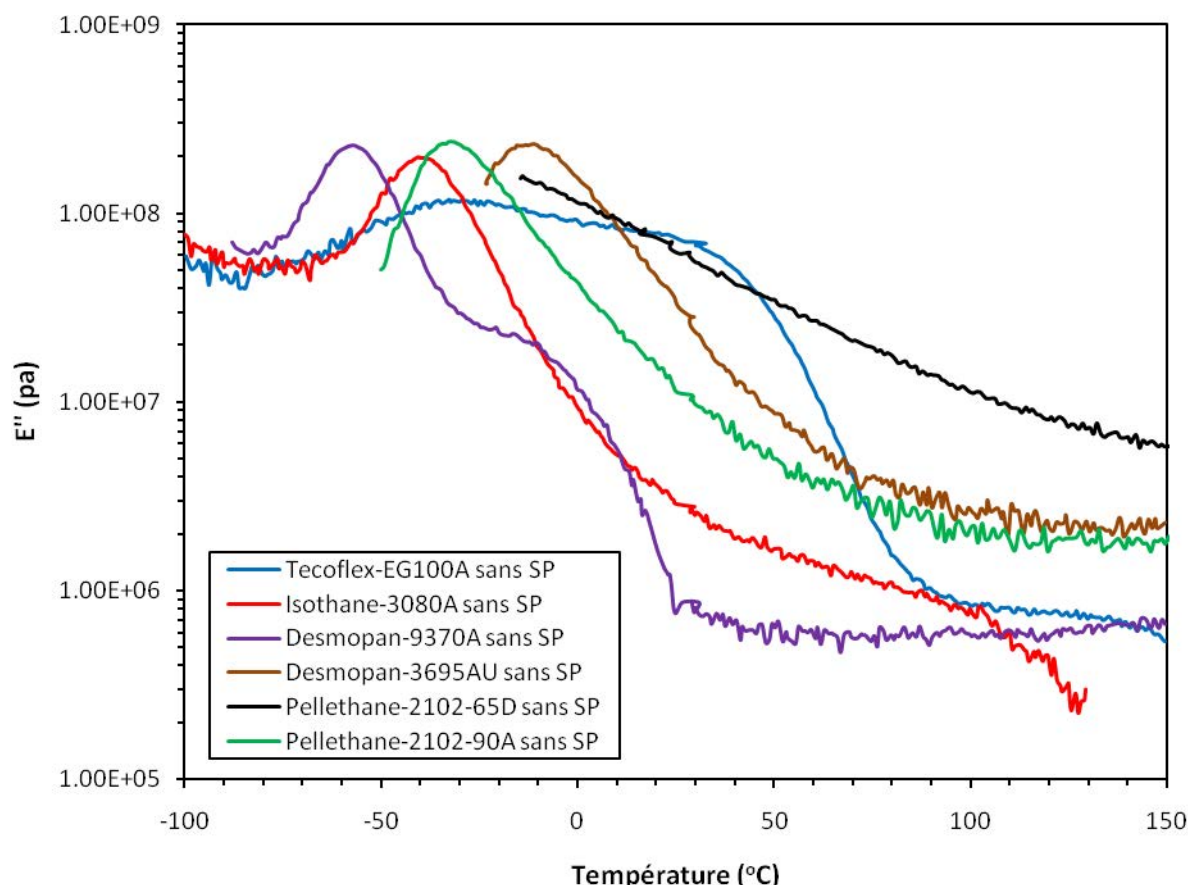


Figure 5.2 : Variation du module de perte E'' en fonction de la température pour les six différents types de polyuréthane

Les résultats de l'analyse mécanique dynamique, plus particulièrement les modules de conservation E' et les modules de perte E'' des différents types de polyuréthane, sont présentés figure 5.1 et figure 5.2, respectivement. On peut constater que le Tecoflex-EG100A montre un comportement différent des autres grades de PU. En effet, les courbes du Tecoflex-EG100A traversent l'ensemble des autres courbes, alors que ces dernières ne se coupent pas, ou peu, et présentent une structure hiérarchisée. En ce qui concerne le module E' (figure 5.1), la courbe du Pellethane-2102-65D se situe, pour l'essentiel, au dessus de celle du Desmopan-3695AU, qui, elle-même, est au dessus de celle du Pellethane-2102-90A. D'une manière plus générale, les courbes sont hiérarchisées de la façon suivante : Pelletane2102-65D > Desmopan-3695AU > Pelletane2102-90A > Isothane-3080A = Desmopan-9370A. Les courbes de l'Isothane-3080A et du Desmopan-9370A se coupent à plusieurs reprises, et nous ne pouvons pas dire que l'une est globalement au dessus de l'autre. Ceci est du au comportement particulier du Desmopan-9370A qui présente un maximum relatif de E' au voisinage de -15°C .

En ce qui concerne le module E'' (figure 5.2), la courbe du Pellethane-2102-65D se situe également au dessus de celle du Desmopan-3695AU, qui, elle-même, est au dessus de celle du Pellethane-2102-90A. D'une manière plus générale, les courbes sont hiérarchisées de la façon suivante : Pelletane2102-65D > Desmopan-3695AU > Pelletane2102-90A > Isothane-

3080A > Desmopan-9370A. La hiérarchie est ici complète, excepté pour le Tecoflex-EG100A qui a un comportement autre.

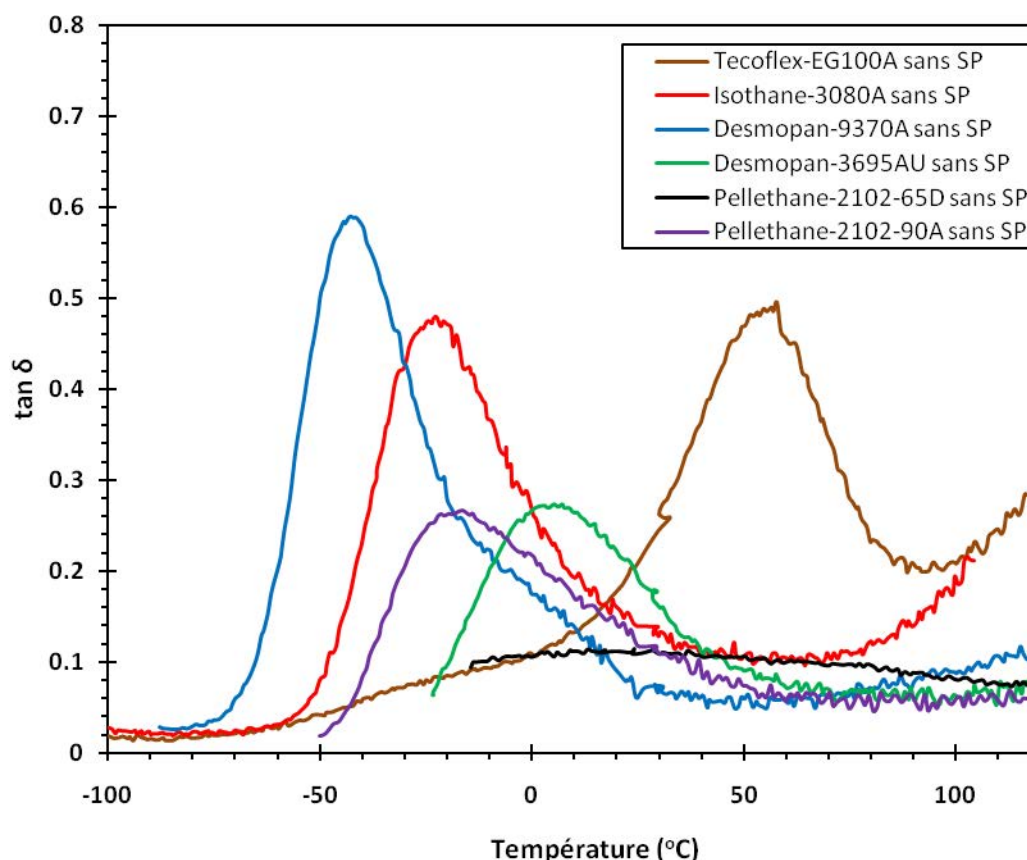


Figure 5.3 : Variation de la $\tan \delta$ en fonction de la température pour les six différents types de polyuréthane.

Les spectres isochrones de $\tan \delta$ des différents types de polyuréthane sollicités en traction - compression à 20 Hz, sont reportés sur la figure 5.3. Tous les grades de PU montrent des pics bien formés de $\tan \delta$ sauf pour le pelletane2102-65D qui présente un pic très large. La variation de $\tan \delta$ représente la transition α et son maximum donne approximativement la température de transition vitreuse qui varie selon le type de PU comme montré dans le tableau 5.1.

Type	Tecoflex	Isothane	Pellethane		Desmopan	
Grade	EG100A	3080A	2102-65D	2102-90A	9370A	3695AU
Température de transition vitreuse (T_g , °C)	57	-22.5	9	-17	-43	5

Tableau 5.1 : Température de transition vitreuse des différents grades de PU.

D'après ces résultats, les valeurs de T_g pour les différents types de PU sont hiérarchisées de la même façon que pour E'' . Cependant, le Tecoflex-EG100A se situe désormais au dessus des autres polyuréthanes avec une T_g de 57 °C. Ainsi, il apparait une hiérarchie complète :

Tecoflex-EG100A > Pelletane2102-65D > Desmopan-3695AU > Pelletane2102-90A > Isothane-3080A > Desmopan-9370A. Les valeurs maximales des pics de $\tan \delta$ aussi bien que les valeurs de T_g de polymères sont sensibles à la composition du PU *i.e.* la proportion de partie rigide et de partie souple. Quand la proportion de partie dure augmente la valeur maximale du pic de $\tan \delta$ diminue et la température de transition vitreuse (T_g) augmente. Cette tendance est liée à l'augmentation du taux de cristallinité. L'augmentation de la concentration en segment rigide du polymère a comme conséquence la formation de plus grands domaines microcristallins, qui limitent le mouvement moléculaire des segments souples, engendrant une augmentation de la température de transition vitreuse. La hauteur du pic de $\tan \delta$ est liée positivement à la proportion de phase amorphe du polymère [2].

1.2. Influence de SP

Pour l'étude de l'influence du SP sur les propriétés thermomécaniques de polyuréthannes, nous avons choisi les deux PU les plus performants (voir § 1.1), le Tecoflex-EG100A et le Pellethane-2102-65D, ainsi que l'un des moins performants, l'Isothane-3080A. De ce fait, de nouveaux films de Tecoflex-EG100A, de Pellethane-2102-65D, et d'Isothane-3080A, ayant les mêmes dimensions que celles des polymères sans SP, ont été réalisés. L'évaluation de l'effet du spiropyranne sur les propriétés thermomécaniques de ces polymères, et plus particulièrement sur la T_g , a été faite en utilisant le viscoanalyseur Metravib VA 2000. Nous avons choisi une concentration de SP correspondant à un rapport massique de 0.0067, parce qu'il s'agit de celle qui a été la plus étudiée au chapitre 3.

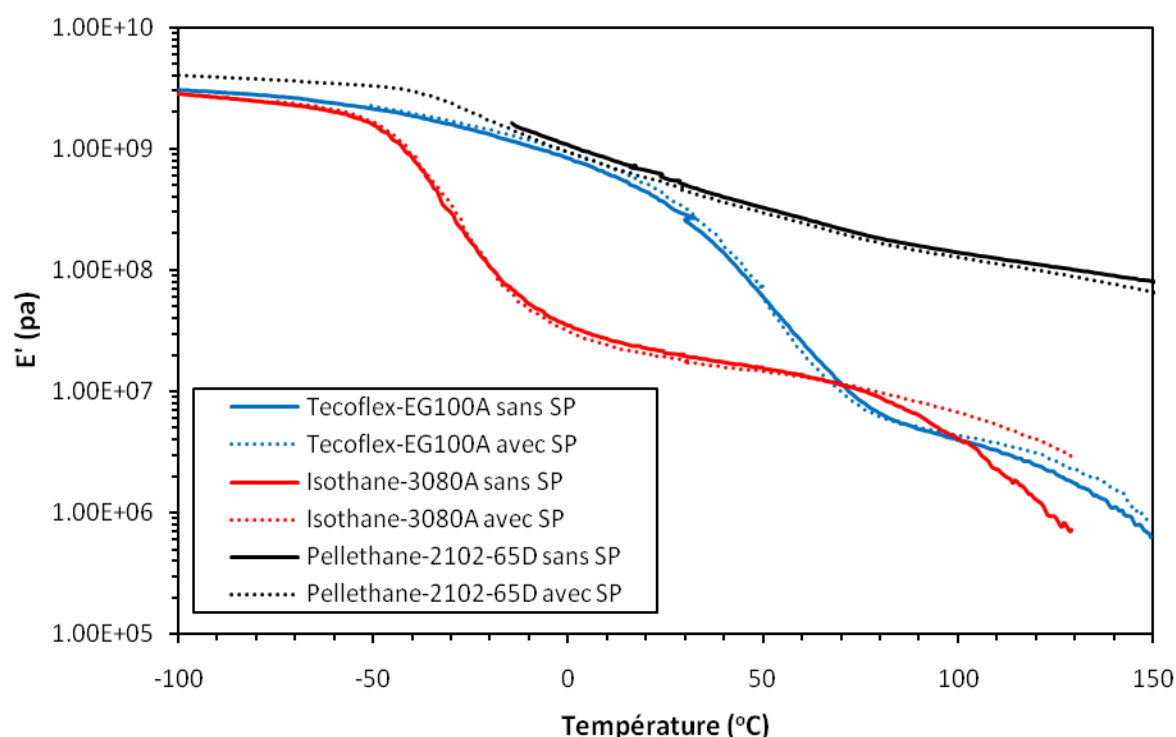


Figure 5.4 : Variation de E' en fonction de la température pour les Tecoflex-EG100A, Isothane-3080A et Pellethane-2102-65D purs (lignes pleines), ainsi qu'avec un rapport massique de SP de 0.0067 (lignes pointillées).

Les résultats concernant les modules de conservation E' et les modules de perte E'' pour le Tecoflex-EG100A, le Pellethane-2102-65D, et l'Isothane-3080A, contenant ou non du SP, sont montrés figure 5.4 et figure 5.5, respectivement. Nous constatons, figure 5.4, que l'influence de la présence du SP est négligeable sur les modules de conservation E' . De même, figure 5.5, nous pouvons noter que l'influence de SP sur les modules de perte E'' est très faible et peut être négligé, parce que probablement de l'ordre des erreurs de mesures.

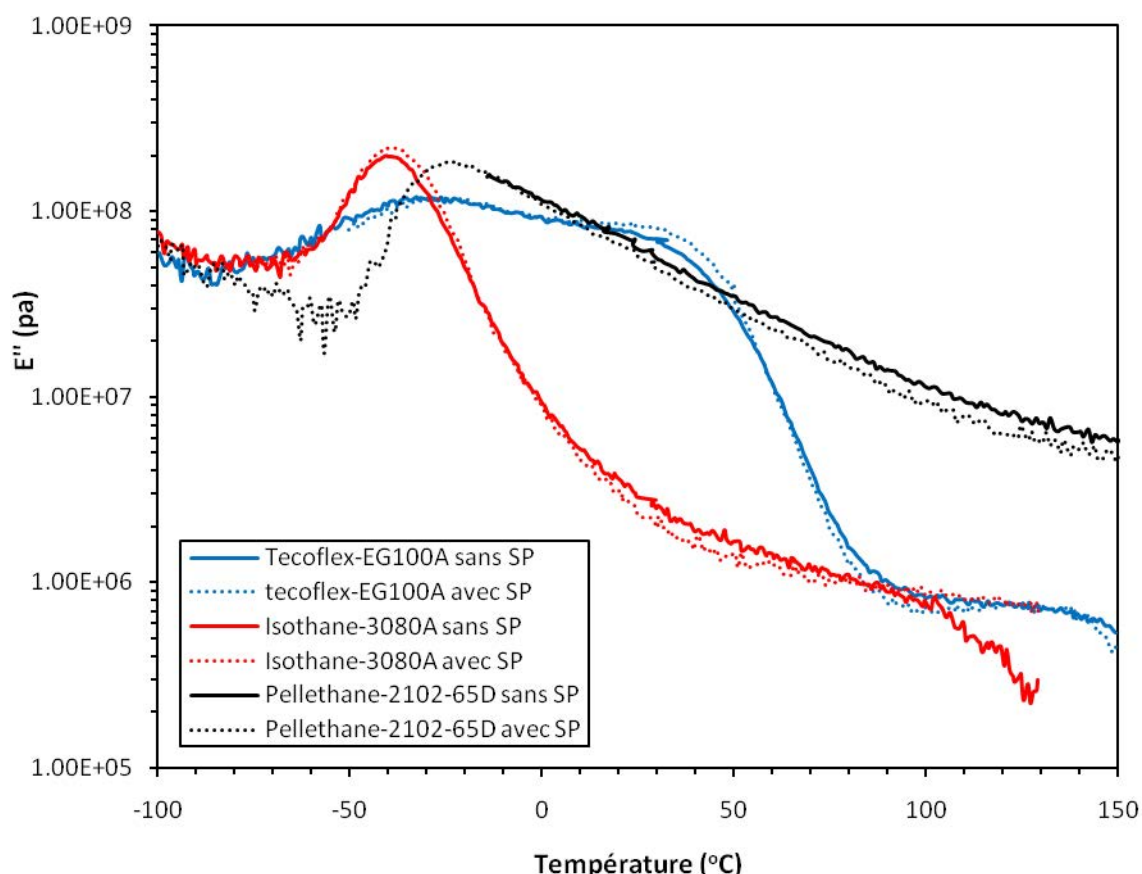


Figure 5.5 : Variation de E'' en fonction de la température pour les Tecoflex-EG100A, Isothane-3080A et Pellethane-2102-65D purs (lignes pleines), ainsi qu'avec un rapport massique de SP de 0.0067 (lignes pointillées).

La figure 5.6 présente l'influence du SP sur la variation de $\tan \delta$ en fonction de la température, pour le Tecoflex-EG100A, le Pellethane-2102-65D, et l'Isothane-3080A. Les Tecoflex-EG100A, Pellethane-2102-65D, et Isothane-3080A sans SP possèdent une température de transition vitreuse de 57 °C, 9 °C, et -22.5 °C respectivement, alors qu'après addition d'un rapport massique de SP de 0.0067 ces températures diminuent jusqu'à 54.5 °C, 8 °C et -24 °C respectivement. L'ensemble de ces valeurs est indiqué au tableau 5.2. Ce décalage de T_g montre bien que le SP exerce un effet de plastification sur ces grades de polyuréthane. Cette observation est contraire à celle faite par Lin [3], qui a étudié l'effet de l'interaction dipôle-dipôle entre le SP et certains polymères (PMMA et SBS) et a constaté une augmentation de leur T_g . Cependant, nos résultats sont en accord avec ceux de Lawrie et Samoladas [4,5], qui ont constatés la plastification de différents polymères par des molécules

photochromiques. On peut voir aussi, sur la figure 5.6, que la hauteur des pics de $\tan \delta$ augmente après addition de SP pour les trois grades de polyuréthane choisis.

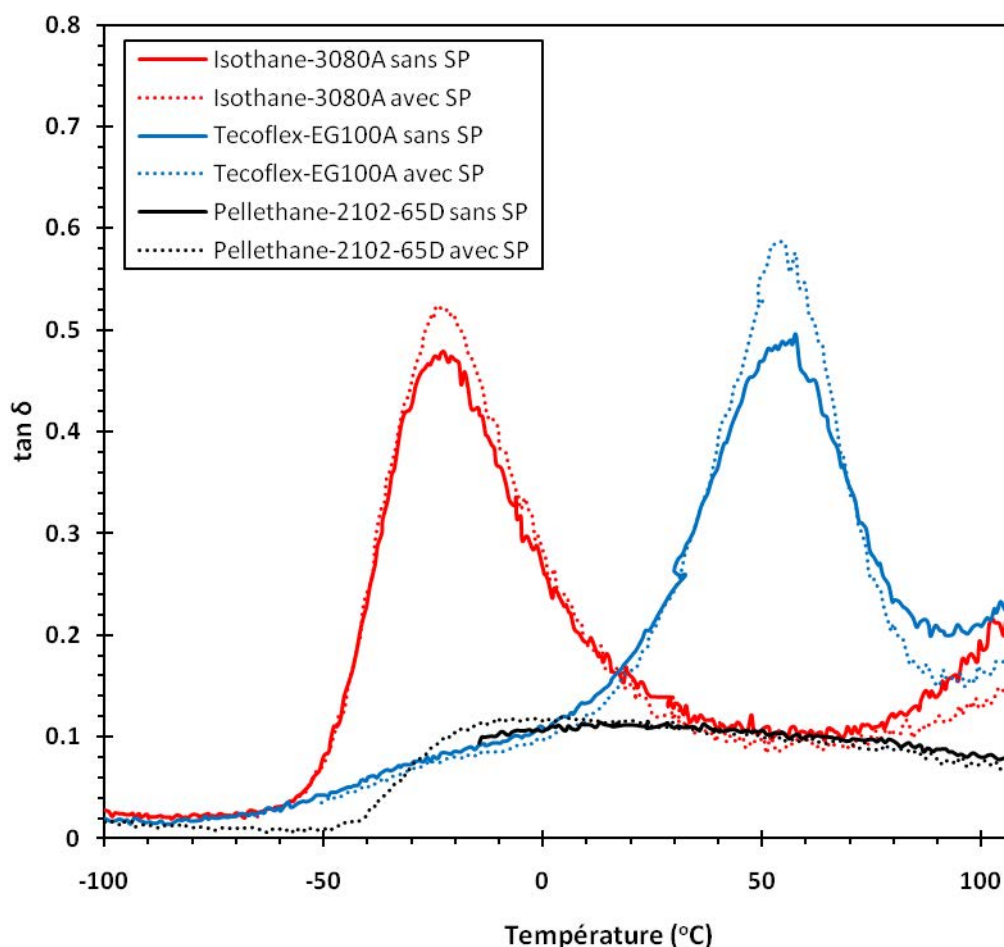


Figure 5.6 : Variation du $\tan \delta$ en fonction de température pour les Tecoflex-EG100A, Isothane-3080A et Pellethane-2102-65D purs aussi bien que avec rapport massique du SP de 0.0067.

Type	Tecoflex	Isothane	Pellethane
Grade	EG100A	3080A	2102-65D
Température de transition vitreuse (T_g , °C)	57 (54.5)	-22.5 (-24)	9(8)

Tableau 5.2 : Température de transition vitreuse des Tecoflex-EG100A, Isothane-3080A et Pellethane-2102-65D purs, et avec un rapport massique de SP de 0.0067 (valeurs entre parenthèses).

2. TEST MECANIQUE PAR VIDEO TRACTION

Les tests mécaniques ont été réalisés sur une machine de traction servo-hydraulique MTS 810 Load Frame, modèle 312.21, série 485 au LMTA. Ces tests ont été effectués pour les différents types de polyuréthane mentionnés dans cette étude, à savoir le Tecoflex-EG100A, le Pelletane2102-65D, le Pelletane2102-90A, le Desmopan-3695AU, le Desmopan-9370A, et l'Isothane-3080A. Avec les échantillons utilisés (la section transversale minimum est un carré de $6.1 \times 6.1 \text{ mm}^2$), la déformation est localisée dans la partie centrale. Avec le système vidéo utilisé, les variables mécaniques sont déterminées en analysant les déplacements de 7 marqueurs imprimés au préalable sur la face principale (voir chapitre 2). Cinq marqueurs sont alignés le long de l'axe de traction longitudinal et trois marqueurs sont alignés selon l'axe transversal (voir chapitre 2). La position de chaque point est évaluée à travers les coordonnées (transversale, longitudinale) par rapport à son centre de gravité. Les variables suivantes sont simultanément déterminées pendant que l'échantillon est étiré : la déformation axiale vraie, la déformation transversale vraie, la vitesse de déformation axiale vraie et la contrainte vraie.

2.1. Comportement contrainte vraie - déformation vraie pour les polyuréthanes purs

La mesure expérimentale de la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie est déterminée à la température ambiante, avec une vitesse de déformation égale à 10^{-3} s^{-1} , en utilisant la vidéo traction pour les six différents types de polyuréthane purs. La déformation vraie correspond à la déformation longitudinale, qui est égale à L/L_0 , la longueur longitudinale de l'échantillon après traction sur la longueur longitudinale de l'échantillon avant traction, à chaque instant. Toutes les courbes de contrainte vraie-déformation vraie, pour tous les types de polyuréthanes, sont montrées figure 5.7. D'après cette figure, chaque courbe est divisée en trois parties :

- La première partie est caractérisée par l'élasticité instantanée, qui peut être représentée par le module d'Young. Cette partie de courbe est très courte et la pente à l'origine permet de déterminer une estimation du module d'Young (module d'élasticité), qui est une mesure de rigidité. Ceci correspond à la théorie de l'élasticité développée par Hooke (1976). Ce comportement élastique est caractérisé par le fait que, après décharge de la structure, il ne reste aucune déformation résiduelle. Le comportement est parfaitement réversible. L'état de la déformation est indépendant du trajet de chargement et il existe un potentiel d'élasticité [6].
- La deuxième partie de la courbe est caractérisée par un comportement viscoélastique. Tous les liquides présentent des propriétés visqueuses. Par contre, une structure relativement complexe comme les polyuréthanes présente également un comportement visqueux en plus des propriétés élastiques. Alors, le terme de viscoélasticité sera défini comme caractérisant un comportement mécanique particulier intermédiaire entre le comportement d'un solide idéal dit hookéen et celui d'un liquide idéal dit newtonien. En élasticité, le temps n'intervient pas. Or, un comportement visqueux est caractérisé par l'intervention du temps. En conséquence, les polyuréthanes viscoélastiques possèdent une loi de comportement qui est

réversible, mais dans laquelle le temps est pris en compte (spectre de temps de relation issus de cinétiques linéaires). Après décharge, il ne subsiste pas de déformation résiduelle, mais sous charge constante la déformation évolue. A déformation constante la contrainte varie, et plus généralement celle-ci dépend de la vitesse de déformation, de son accélération, et éventuellement de dérivées par rapport au temps d'ordre supérieur [6,7].

- La troisième et dernière partie de la courbe montre l'hyperélasticité caoutchoutique. Sur la zone caoutchoutique la température est suffisante pour que la chaîne balaie spontanément toutes ses conformations possibles, en un temps très court devant le temps représentatif de la sollicitation. Par contre, la température est trop faible pour autoriser le désenchevêtrement des chaînes à grande échelle. Macroscopiquement, les chaînes apparaissent donc souples, mais l'écoulement est interdit. Le matériau devient progressivement hyper élastique, en fait visco-hyperélastique, s'il n'est pas réticulé. Un polymère semi-cristallin, tel le polyuréthane, peut être utilisé au-dessus de sa transition α , tandis qu'un polymère amorphe, tel le PS, sera limité à son plateau vitreux. Pour utiliser un polymère amorphe au-delà de sa transition vitreuse il faut le réticuler, c'est le cas des élastomères [8].

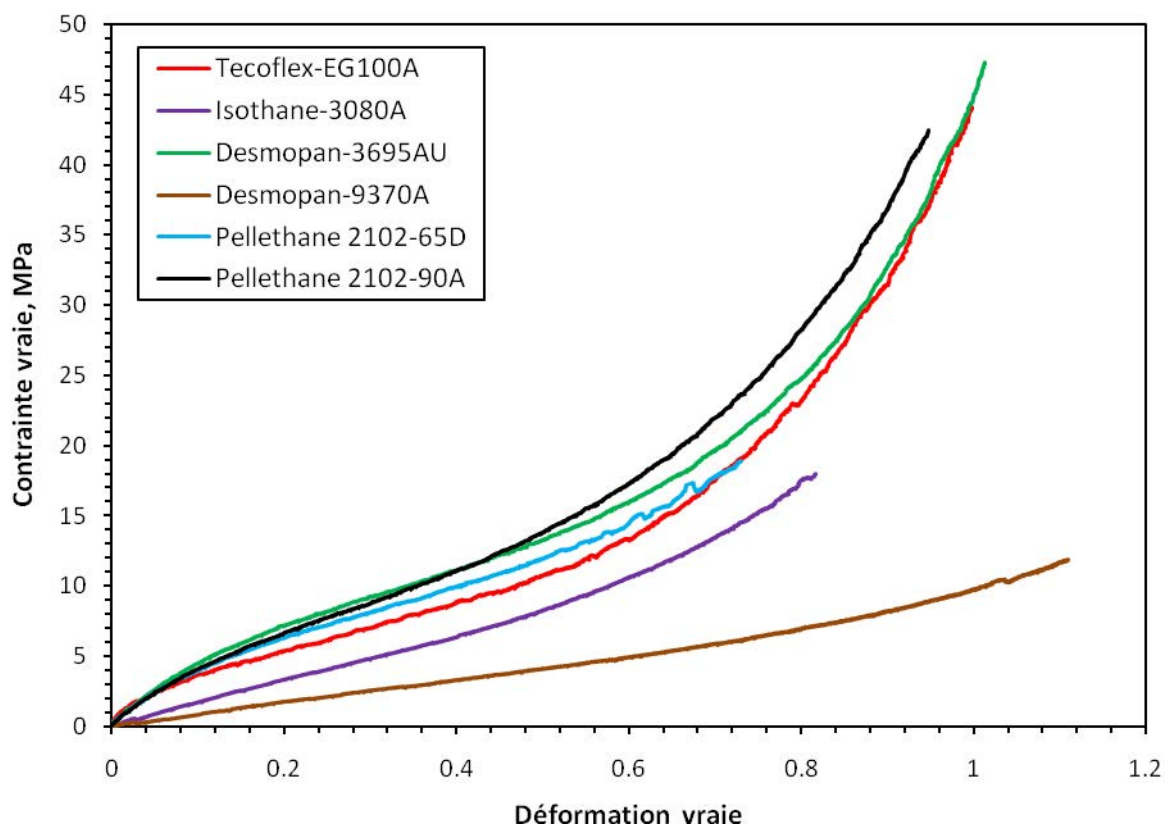


Figure 5.7: Variation de la contrainte vraie en fonction de la déformation Vraie pour les six différents types de polyuréthane purs.

Nous constatons, figure 5.7, que les effets élastiques et visqueux sont bien différenciés pour le Desmopan-3695AU, le Pellethane-2102-90A, le Pellethane-1202-65D, et le Tecoflex-EG100A. Nous voyons également l'effet hyperélastique au-delà d'une déformation vraie de 0.6. En ce qui concerne le Desmopan-9370A et le l'Isothane-3080A les effets visqueux et hyperélastiques sont peu marqués.

2.2. Influence du SP sur la courbe contrainte vraie - déformation vraie

On a choisi le Tecoflex-EG100A pour étudier l'effet du SP sur le comportement mécanique, parce que c'est le type de PU qui a déjà été choisi pour étudier différents propriétés photochromique au chapitre 3. De plus, la modélisation de ces propriétés photochromiques a été exclusivement réalisée pour ce grade de PU. C'est aussi le Tecoflex-EG100A qui présente la T_g la plus grande (tables 5.1 et 5.2).

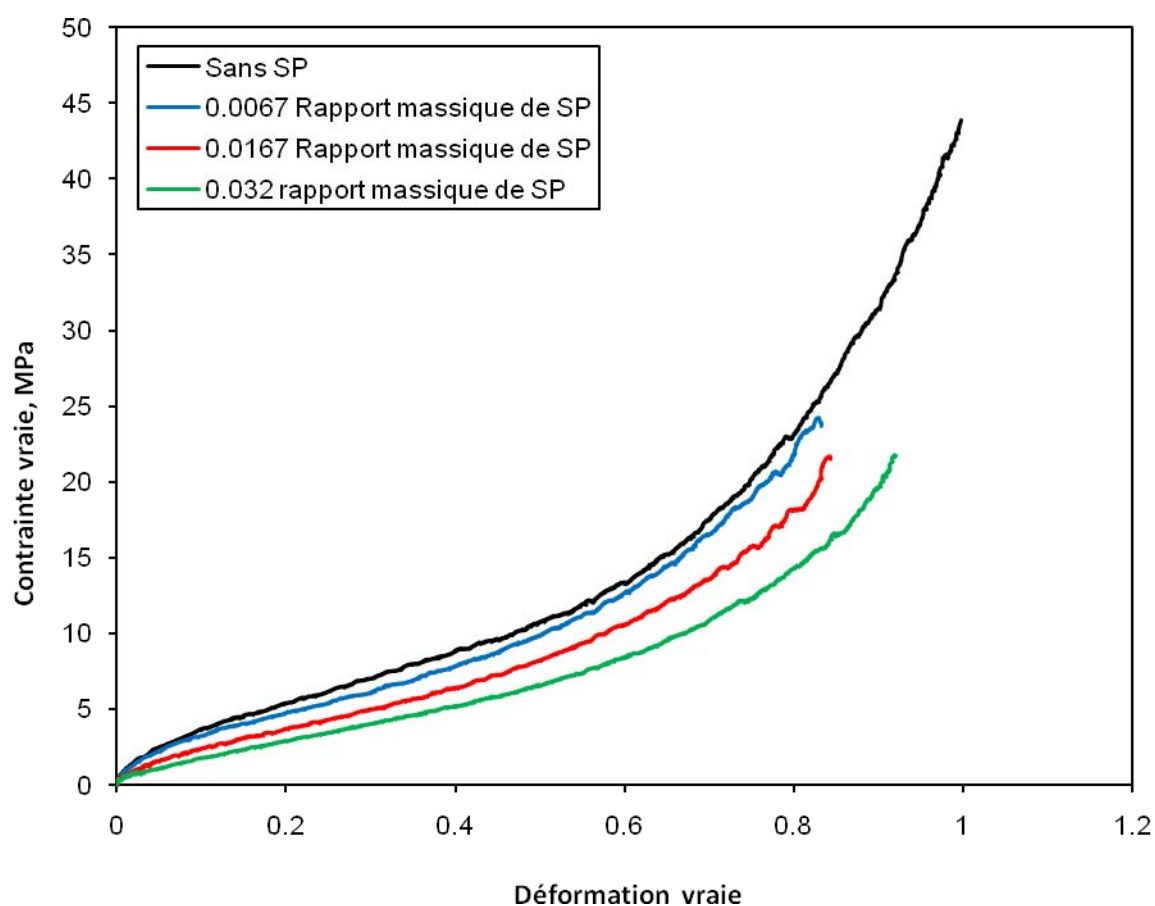


Figure 5.8: Influence du SP sur la variation de la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie pour le Tecoflex-EG100A

Les résultats concernant la variation de la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie, pour des éprouvettes de Tecoflex-EG100A avec différentes concentrations de SP (rapports massiques de SP de 0, de 0.0067, de 0.0167, et de 0.032), sont déterminés à la température ambiante avec une vitesse de déformation égale à 10^{-3} s^{-1} , c'est à dire la même condition que celle appliquée aux polyuréthanes purs. Figure 5.8, on peut voir que la contrainte vraie en

fonction de la déformation vraie diminue avec l'augmentation de la concentration en SP. Ces résultats peuvent être expliqués grâce à l'effet plastifiant du SP. Il peut être aussi observé que la présence du SP (dispersé dans le Tecoflex-EG100A) ne change pas la forme de la courbe de contrainte vraie en fonction de la déformation, celle-ci étant toujours divisée en trois parties : élasticité instantanée, comportement viscoélastique, et hyperélasticité caoutchoutique.

3. MODELISATION DE COMPORTEMENT CONTRAINTE VRAIE-DEFORMATION VRAIE DES POLYURETHANES

L'objectif de cette section est double. Il s'agit d'abord d'extraire les paramètres caractéristiques des effets élastique, viscoélastique, et d'hyperélasticité caoutchoutique des différents polyuréthanes, et plus particulièrement du Tecoflex-EG100A à différentes concentrations de SP. Ceci sera réalisé à l'aide d'un modèle global de comportement mécanique, appelé DNLR. Dans le cas du Tecoflex-EG100A, il faudra également modéliser l'évolution de ces paramètres en fonction de la concentration en SP.

3.1. Modèle DNLR

Le comportement mécanique dans le cas d'une contrainte élevée a été modélisé à l'aide des équations d'état hors équilibre, basées sur une distribution des relaxations non linéaires (DNLR). Ce modèle a été proposé initialement par Cunnat [9,10], et développé pour beaucoup de matériaux (par exemple HDPE semi-cristallin, [11]). L'approche est basée sur une modélisation thermodynamique générale de l'évolution hors équilibre d'un volume élémentaire représentatif. Selon la généralisation de la relation de Gibbs proposée par [12,13], et étendue aux phénomènes de relaxation par [14], un potentiel thermodynamique peut être défini en fonction des variables d'état et des variables microstructurales internes. Les relations d'Onsager déduites peuvent être écrites en termes d'analyse modale dans l'espace de dissipations [15].

Conformément au principe d'équipartition de l'entropie créée [16], Cunnat [9,10] a constaté que les poids initiaux P_j liés à chaque mode de dissipation sont reliés à leur temps de relaxation initial τ_j selon le spectre suivant :

$$P_j = \frac{\sqrt{\tau_j}}{\sum_{i=1}^N \sqrt{\tau_i}} \quad (5.1)$$

Cela vérifie la condition

$$\sum_{i=1}^N P_j = 1 \quad (5.2)$$

Où N représente le nombre de modes de dissipation.

Dans la pratique, le spectre continu est correctement simulé par une discrétisation distribuée sur l'échelle logarithmique des temps. Dans le travail actuel, nous avons employé N=50 modes également distribués sur D=6 décades de temps.

Le modèle prend en compte l'élasticité instantanée (paramètre modèle = E, module d'Young), la viscoélasticité (spectre de temps de relaxation issus de cinétiques linéaires, caractérisé par un temps maximum de relaxation τ_{max} et un nombre de décades D), et l'hyperélasticité caoutchoutique décrite à travers la description d'un état relaxé issu des considérations microscopiques du comportement caoutchoutique $\zeta^r = f(\varepsilon, G, \mu)$ (voir ci-dessous). La modélisation de l'état relaxé fait intervenir deux nouveaux paramètres: G , module hyperélastique et μ , exposant correctif (voir ci-dessous). Le paramètre ε représente la déformation vraie.

Le modèle est décrit par un jeu d'équations différentielles ordinaires non couplées, exprimées en termes de composants modaux ζ_j de la réponse globale d'effort ζ vraie :

$$\begin{cases} \dot{\sigma} = \sum_{j=1}^N \dot{\sigma}_j \\ \text{et} \\ \dot{\sigma}_j = P_j E \dot{\varepsilon} - \left(\frac{\sigma_j - P_j \sigma^r}{\tau_j} \right) \end{cases} \quad (5.3)$$

L'état relaxé est décrit par

$$\sigma^r = G(\lambda^{2+\mu} - \lambda^{-(1+\mu)}) \quad (5.4)$$

Avec

$$\lambda = e^\varepsilon = e^{\dot{\varepsilon}t} \quad (5.5)$$

Notons que lorsque $\mu = 0$, le modèle est celui du comportement de l'élasticité entropique décrit par les travaux de Treolar [17] puis Haward & Thackray [18]. La distribution des poids associée à chacun des "modes" viscoélastiques τ_j est issue de l'approche DNLR des cinétiques de relaxation développée au LEMTA, comme indiqué plus haut, avec

$$\tau_j = \tau_{max} \left(\frac{\tau_{min}}{\tau_{max}} \right)^{\frac{N-j}{N-1}} \quad (5.6)$$

Où

$$\tau_{min} = \tau_{max} 10^{-D} \quad (5.7)$$

Notons que :

$$\begin{aligned} \sigma_j = & P_j E \dot{\varepsilon} \tau_j \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_j}} \right) + \frac{P_j G}{1 + (2 + \mu) \dot{\varepsilon} \tau_j} \left(e^{(2+\mu)\dot{\varepsilon}t} - e^{-\frac{t}{\tau_j}} \right) \\ & + \frac{P_j G}{-1 + (1 + \mu) \dot{\varepsilon} \tau_j} \left(e^{-(1+\mu)\dot{\varepsilon}t} - e^{-\frac{t}{\tau_j}} \right) \end{aligned} \quad (5.8)$$

Certains paramètres sont fixés *a priori* comme D et N (D=6, N=50), un autre correspond au réglage de la machine de vidéo traction. Il s'agit de la vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ qui a été choisie égale à 10^{-3} s^{-1} .

3.2. Identification des paramètres du modèle DNLR pour les polyuréthanes purs

Les paramètres du modèle DNLR ont été identifiés en utilisant les courbes de contrainte vraie en fonction de la déformation vraie, obtenues à la température ambiante sous tension uniaxiale pour toutes les expériences. Pour bien modéliser le comportement mécanique des polyuréthanes, 4 paramètres doivent être identifiés : le module d'Young (E), le temps maximum de relaxation (τ_{max}), le module hyperélastique (G), et l'exposant correctif (μ). Le modèle DNLR décrit au-dessus a été appliqué aux résultats expérimentaux (courbes contrainte vraie-déformation vraie) pour les six types différents de polyuréthane pur, afin de déterminer ces 4 paramètres. L'identification paramétrique a été réalisée à l'aide d'un estimateur des moindres carrés non linéaire, associé à un algorithme de Levenberg-Marquardt [19-21]. Les valeurs de ces paramètres sont présentées dans le tableau 5.3.

Paramètre identifié	Grade de polyuréthane					
	Tecoflex-EG100A	Isothane-3080A	Desmopan-3695AU	Desmopan-9370A	Pellethane-2102-65D	Pellethane-2102-90A
E, MPa	79	22.3	73.7	9.76	73.4	71.6
τ_{max} , s	132	850	420	5400	275	257
G, MPa	1.1	1.4	0.629	0.528	1.3	1.9
μ , sans dim.	1.75	1.36	2.38	1.18	1.36	1.29

Tableau 5.3 : Valeurs identifiées des 4 paramètres du modèle DNLR pour les différents types de polyuréthane

Nous constatons que les valeurs du module d'Young (E) du Desmopan-9370A et de l'Isothane-3080A sont nettement inférieures à celle des autres polyuréthanes. Ceci correspond à la remarque concernant la figure 5.7 (section 2.1) : de faibles valeurs du module d'Young induisent un effet élastique peu marqué, qui est masqué par l'effet visqueux. Par ailleurs, ces deux polyuréthanes présentent des valeurs de temps maximum de relaxation beaucoup plus élevés que les autres.

Il faut noter que, dans tous les cas, les valeurs simulées de contrainte vraie en fonction de la déformation vraie, obtenues à l'aide du modèle DNLR, se superposent parfaitement aux données expérimentales. La figure 5.9 montre un exemple de la relation entre les valeurs simulées et les valeurs expérimentales de contrainte vraie pour le Tecoflex-EG100A pur. Au vu de cette figure, il apparaît clairement que la corrélation entre les valeurs simulées et les données expérimentales est très bonne.

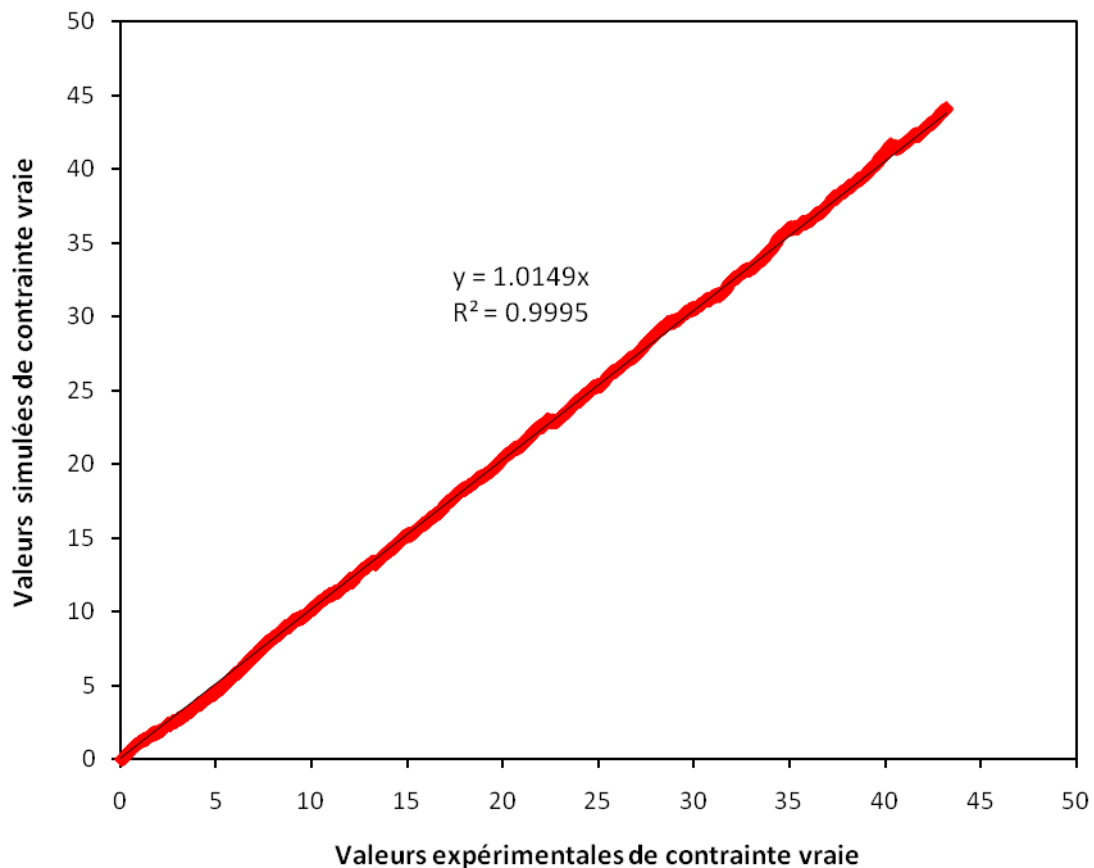


Figure 5.9 : Comparaison entre les données de contrainte vraie mesurées et simulées pour le TecoflexEG100A pur.

3.3. Identification des paramètres pour le Tecoflex-EG100A contenant du spiropyranne

Nous avons choisi le Tecoflex-EG100A pour présenter l'influence du SP sur le comportement mécanique sous la forme d'une relation contrainte vraie-déformation vraie. En effet, comme nous l'avons déjà noté, le Tecoflex-EG100A a été utilisé dans notre étude pour montrer l'influence de plusieurs paramètres, comme le temps d'irradiation, la concentration en SP et l'étirement sur le comportement photochromique des films. De plus, ce type de PU a aussi la T_g la plus élevée et montre un comportement mécanique différent de celles des autres types. Nous avons préparé de nouvelles éprouvettes de Tecoflex-EG100A contenant différents rapports massiques de SP : 0, 0.0067, 0.0167, et 0.02. Le modèle DNLR a été appliqué aux résultats expérimentaux de la section 2.2 (courbes contrainte vraie-déformation vraie) afin de déterminer les 4 paramètres de ce modèle. L'identification paramétrique a été réalisée comme précédemment, et les valeurs des paramètres obtenus sont indiquées tableau 5.4. Il faut préciser que, pour toutes les concentrations en SP, les valeurs simulées de contrainte vraie en fonction de la déformation vraie, obtenues à l'aide du modèle DLNR, se superposent parfaitement aux données expérimentales.

D'après le tableau 5.4, la valeur de module d'Young (E) diminue avec l'augmentation de la concentration de SP. Cette diminution de E peut être attribuée à l'effet de plastification du au

SP sur ce grade de PU. Du fait de ce même effet, les valeurs du module hyperélastique (G) augmentent en fonction du rapport massique de SP dans les éprouvettes, jusqu'à 0.0167. Au delà de cette concentration en SP les valeurs de G diminuent. *A contrario*, l'exposant correctif (μ) diminue en fonction du rapport massique de SP dans les éprouvettes, jusqu'à 0.0167, puis augmente. En ce qui concerne le temps maximum de relaxation (τ_{max}), nous constatons une diminution de sa valeur jusqu'à un rapport massique de SP de 0.0067, puis une augmentation allant en se stabilisant.

Paramètre identifié	Rapport massique de spiropyranne			
	0.0	0.0067	0.0167	0.02
E, MPa	79	66.5	29.3	25
τ_{max}, s	132	90	150	160
G, MPa	1.1	2.1	2.3	1.5
μ, sans dim.	1.75	0.95	0.7	0.95

Tableau 5.4 : Influence du rapport massique de spiropyranne sur les valeurs des paramètres du modèle DLNR

3.4 Modélisation de l'influence du rapport massique de spiropyranne sur les valeurs des paramètres du modèle DLNR

Afin de rendre compte de l'influence de la teneur en spiropyranne sur le comportement mécanique du Tecoflex-EG100A, les valeurs des 4 paramètres du modèle DNLR ont été corrélées avec le rapport massique du SP, à l'aide d'un polynôme du second degré.

L'équation permettant de prédire le module d'Young (E) en fonction du rapport massique de SP (w_{SP}) est :

$$E = -34552 (w_{SP})^2 - 2201 w_{SP} + 80.1 \quad (5.9)$$

La relation entre le module hyperélastique (G) et le rapport massique du SP (w_{SP}) est représenté par l'équation suivante :

$$G = -10873 (w_{SP})^2 + 245.3 w_{SP} + 1.06 \quad (5.10)$$

En ce qui concerne le temps maximum de relaxation (τ_{max}), l'équation est :

$$\tau_{max} = 484386 (w_{SP})^2 - 7659.8 w_{SP} + 128.5 \quad (5.11)$$

Enfin, la relation entre l'exposant correctif (μ) et la concentration en SP est :

$$\mu = 6155.2 (w_{SP})^2 - 164.4 w_{SP} + 1.76 \quad (5.12)$$

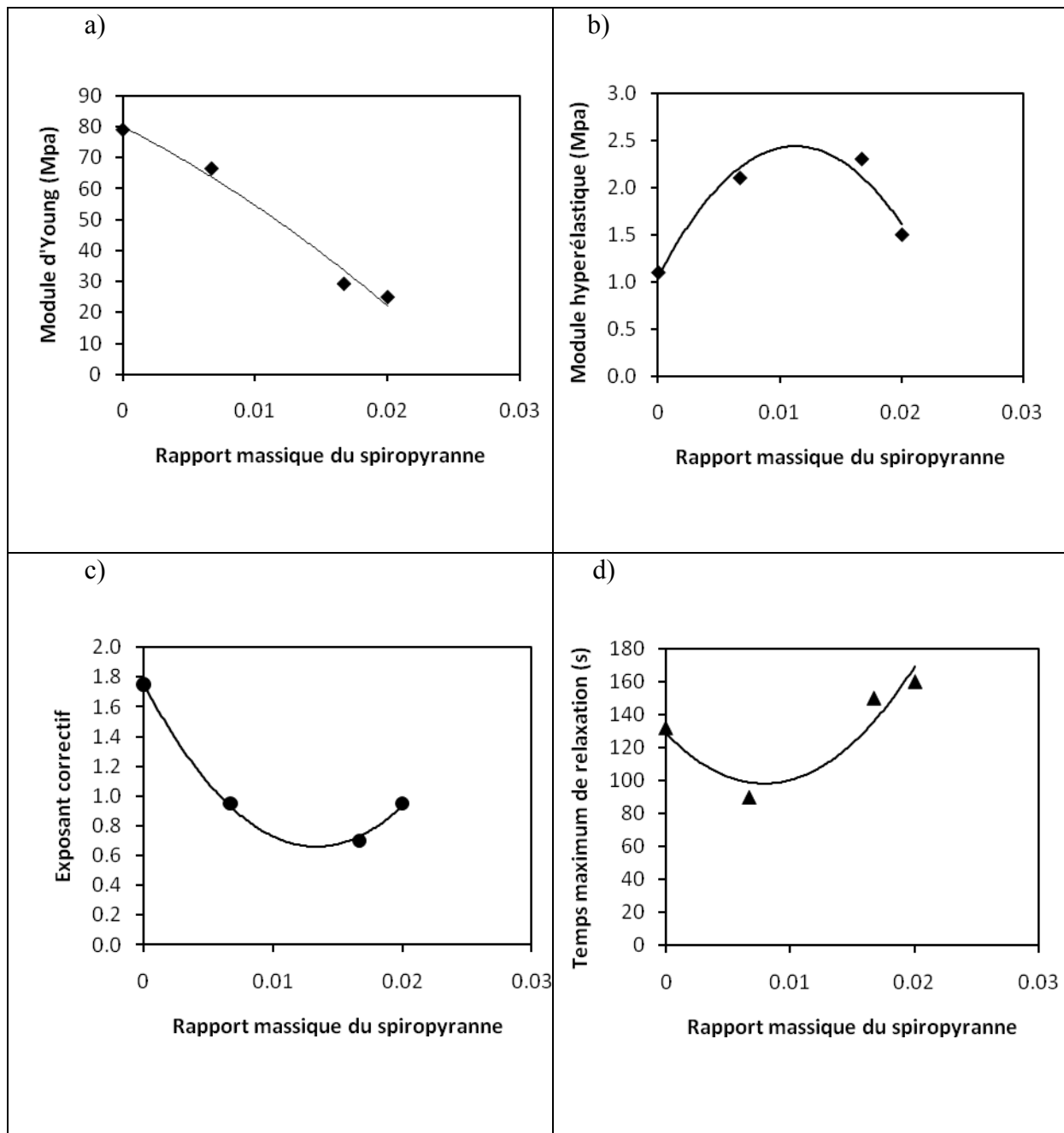


Figure 5.10 : Paramètres mécaniques en fonction du rapport massique de SP, a) module d'Young, b) module hyperélastique, c) exposant correctif, d) temps maximum de relaxation.

Il faut remarquer que les quatre paramètres du modèle DLNR sont bien modélisés comme le montre la figure 5.10. Les coefficients de corrélation entre les valeurs simulées et estimées à partir des données expérimentales sont :

- 0.992 pour le module d'Young (E),
- 0.967 pour le module hyperélastique (G),
- 0.999 pour l'exposant correctif (μ) et
- 0.932 pour le temps maximum de relaxation (τ_{max}).

Les valeurs élevées de ces 4 coefficients de corrélation confirment l'efficacité de la modélisation. Néanmoins, le temps maximum de relaxation est le moins bien prédit.

4. CONCLUSION

La première partie de ce chapitre a été consacrée à l'analyse mécanique dynamique (DMA) pour les six types différents de Polyuréthane. Les résultats de DMA concernant les modules de conservation E' et les modules de perte E'' des différents types de polyuréthane, sont enregistrés. D'après ces résultats, on peut voir que le Tecoflex-EG100A montre un comportement différent de celui des autres grades de PU. En effet, les courbes du Tecoflex-EG100A traversent l'ensemble des autres courbes, alors que ces dernières ne se coupent pas, ou peu, et présentent une structure hiérarchisée. En ce qui concerne le module E' , d'une manière plus générale, les courbes sont hiérarchisées de la façon suivante : Pelletane2102-65D > Desmopan-3695AU > Pelletane2102-90A > Isothane-3080A = Desmopan-9370A. En outre, en ce qui concerne le module E'' , les courbes sont hiérarchisées de la façon suivante : Pelletane2102-65D > Desmopan-3695AU > Pelletane2102-90A > Isothane-3080A > Desmopan-9370A. La hiérarchie est ici complète, excepté pour le Tecoflex-EG100A qui a un comportement autre. La variation de $\tan \delta$ représente la transition α et son maximum donne approximativement la température de transition vitreuse. D'après les résultats concernant les spectres de $\tan \delta$ des différents types de polyuréthane, les valeurs de T_g pour les différents types de PU sont hiérarchisées de la même façon que pour E'' . Cependant, le Tecoflex-EG100A se situe désormais au dessus des autres polyuréthanes avec une T_g de 57 °C. Nous avons également étudié l'influence du spiropyranne sur le module de conservation E' , le module de perte E'' et la tangente de perte $\tan \delta$ pour trois type de PU ; Tecoflex-EG100A, Pellethane-2102-65D, et Isothane-3080A. Nous avons noté que l'influence du SP (avec un rapport massique de 0.0067) sur les modules de conservation E' et les modules de perte E'' du PU est négligeable. Cependant, il ya une petite influence du SP sur la valeur et la hauteur du pic de $\tan \delta$. La présence du SP augmente la hauteur du pic et diminue un peu la valeur de T_α (proche de la T_g). Ce décalage de T_g montre bien que le SP exerce un effet de plastification sur le polyuréthane.

La deuxième partie de ce chapitre correspond à l'étude du comportement contrainte vraie - déformation vraie. La mesure expérimentale de ce comportement est effectuée à la température ambiante, avec une vitesse de déformation égale à 10^{-3} s^{-1} , en utilisant la vidéo traction pour les six différents types de polyuréthane purs. Les résultats montrent que chaque courbe de contrainte vraie en fonction de la déformation vraie est divisée en trois parties : la première partie est caractérisée par l'élasticité instantanée, qui peut être représentée par le module d'Young, la deuxième partie de la courbe est caractérisée par un comportement viscoélastique, et la troisième et dernière partie de la courbe montre l'hyperélasticité caoutchoutique. Nous constatons que les effets élastiques et visqueux sont bien différenciés pour le Desmopan-3695AU, le Pellethane-2102-90A, le Pellethane-1202-65D, et le Tecoflex-EG100A. Nous voyons également l'effet hyperélastique au-delà d'une déformation vraie de 0.6. En ce qui concerne le Desmopan-9370A et l'Isothane-3080A les effets visqueux et hyperélastiques sont peu marqués. On a choisi le Tecoflex-EG100A pour étudier l'effet de la présence du spiropyranne sur le comportement mécanique. Nous avons noté que la contrainte

vraie en fonction de la déformation vraie diminue avec l'augmentation de la concentration en SP. Ces résultats peuvent être expliqués grâce à l'effet plastifiant du SP. Il peut être aussi observé que la présence du SP ne change pas la forme de la courbe de contrainte vraie en fonction de la déformation, celle-ci étant toujours divisée en trois parties : élasticité instantanée, comportement viscoélastique, et hyperélasticité caoutchoutique.

La troisième partie de ce chapitre est consacré à la modélisation de la relation contrainte vraie-déformation vraie des polyuréthanes, à l'aide d'un modèle global de comportement mécanique, appelé DNLR. Grâce à ce modèle, nous avons extrait les paramètres caractéristiques des effets élastique, viscoélastique, et d'hyperélasticité caoutchoutique des différents polyuréthanes purs, mais également du Tecoflex-EG100A à différentes concentrations de SP. Il faut noter que, dans tous les cas, les valeurs simulées de contrainte vraie en fonction de la déformation vraie, obtenues à l'aide du modèle DNLR, se superposent parfaitement aux données expérimentales.

Nous avons choisi le Tecoflex-EG100A pour présenter l'influence du SP sur la relation contrainte vraie-déformation vraie. La variation des valeurs du module d'Young (E), du module hyperélastique (G), du temps maximum de relaxation ($\tau_{\max}$), et de l'exposant correctif (μ) en fonction de la concentration en SP est déterminé à l'aide de l'indentification paramétrique en employant le modèle DNLR. Généralement cette variation peut être attribuée à l'effet de plastification de SP sur le Tecoflex-EG100A. Des modèles simples ont ensuite été établis pour prédire les valeurs des paramètres mécaniques en fonction du rapport massique de spiropyranne.

5. REFERENCES

1. Sanchez-Adsuar MS, Martin-Martinez j, M.Papon E, Villenave JJ. Analyse mécanique dynamique d'élastomères thermoplastiques polyuréthane. *European Polymer Journal* 1998;34(11):1599-1604.
2. Crawford DM, Bass RG, Haas TW. Strain effects on thermal transitions and mechanical properties of thermoplastic polyurethane elastomers. *Thermochim Acta* 1998;323(1-2):53-63.
3. Lin J-S. Interaction between dispersed photochromic compound and polymer matrix. *European Polymer Journal* 2003;39(8):1693-1700.
4. Samoladas A, Bikiaris D, Zorba T, Paraskevopoulos KM, Jannakoudakis A. Photochromic behavior of spiropyran in polystyrene and polycaprolactone thin films - Effect of UV absorber and antioxidant compound. *Dyes and Pigments* 2008;76(2):386-393.
5. Lawrie NG, North AM. Internal rotation in molecular dispersed in polymer matrices, *European polymer journal* 1973;9:345-355.
6. François D. Lois de comportement des métaux (Elasticité. Viscoélasticité), *Technique de l'ingénieur M 4* 151.
7. Carrot C, Guillet J. Viscoélasticité linéaire des polymères fondus. *Technique de l'ingénieur AM 3* 620.
8. Krawczak P. Essais mécaniques des plastiques-caractéristiques instantanées. *Technique de l'ingénieur AM 3* 510.
9. Cunat C. Thermodynamic treatment of relaxation in frozen-in systems. "Universality" of the distribution law for relaxation times. *Zeitschrift fuer Physikalische Chemie (Muenchen, Germany)* 1988;157(1): 419-23.
10. Cunat C. Thermodynamic relaxation. A contribution to constitutive laws for complex materials. *Revue Generale de Thermique* 1996;35(418-419):680-685.
11. Mrabet K, Rahouadj R, Cunat C. An irreversible thermodynamic model for semicrystalline polymers submitted to multisequence loading at large strain. *Polymer Engineering and science* 2005; 45:42-51.
12. De Donder T. *Leçons de Thermodynamique et de Chimie Physique*. Gauthier-Villars et Cie, Paris 1920.
13. De Donder T. *L'affinité*. Gauthier-Villars et Cie, Paris 1936.
14. De Groot S, Mazur P. *Non Equilibrium Thermodynamics*. Amsterdam, North Holland 1963.

15. Meixner J. Thermodynamics and relaxation phenomena. *Zeitschrift fuer turforschung* 1949; 9(4a): 594-600.
16. Prigogine I. Introduction à la thermodynamique des processus irréversibles. Dunod, Paris 1968.
17. Treloar LRG. The physics of rubber elasticity. Oxford University Press, Third edition 2005.
18. Haward RN, Thackray G. Use of a mathematical model to describe isothermal stress-strain curves in glassy thermoplastics. *Proceedings of the Royal Society of London, Series A Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 1967: 302(1471):453-72.
19. Marquardt D. An algorithm for least squares estimation of non-linear parameters. *J Soc Ind Appl Math* 1963:431–441.
20. Walter E, Pronzato L. Identification of parametric models from experimental data, springer, communications and control engineering series. Londres 1997.
21. Kisi Ö. Multi-layer perceptrons with Levenberg-Marquardt training algorithm for suspended sediment concentration prediction and estimation / Prévission et estimation de la concentration en matières en suspension avec des perceptrons multi-couches et l'algorithme d'apprentissage de Levenberg-Marquardt. *Hydrological Sciences Journal* 2004:49(6):1025-1040.

CHAPITRE 6

Chapitre 6 :

Contribution à l'application de l'effet photochromique de polyuréthanes

1. IMPREGNATION DES FILMS DE PU PAR LE SP	163
1.1 .CINETIQUE D'IMPREGNATION	164
1.2. INFLUENCE DU TEMPS D'IRRADIATION.....	168
1.3. INFLUENCE DE L'ETIREMENT DES FILMS	173
1.4. CINETIQUE DE DECOLORATION	175
1.5 .CONCLUSION CONCERNANT LE MODE DE REALISATION DES FILMS DE PU	180
2. EVALUATION IN SITU DE L'ETIREMENT	181
3. EVALUATION DES PROPRIETES PHOTOCHROMIQUES PAR COLORIMETRIE	183
4. CONCLUSION	187
5. RÉFÉRENCES	190

L'objectif de ce chapitre est d'évaluer la possibilité d'application des polyuréthanes photochromiques dans le domaine médical. Il s'agit à terme, pour les personnels médicaux, de déposer d'un outil de mesure *in situ* de la pression exercée sur la peau par des bas ou collants de contention. Pour ceci, nous proposons d'utiliser les propriétés photochromiques pour évaluer les propriétés mécaniques. Cependant, il convient, en premier lieu, de disperser le matériau photochromique (spiropyranne) dans le polyuréthane de façon homogène. De ce fait, la première partie de ce chapitre portera sur l'étude de l'imprégnation du polyuréthane par le spiropyranne. La deuxième partie sera consacrée à l'évaluation *in situ* de l'étirement d'un film par mesure optique, et la troisième à l'évaluation des propriétés photochromiques par colorimétrie.

Au chapitre 3 nous avons présenté une étude détaillée des propriétés photochromiques de films de polyuréthane contenant du spiropyranne, obtenus par la technique simple de solvatation. La première partie de ce chapitre 6 abordera l'étude de la réponse photochromique de films de polyuréthane imprégnés de SP, ceux-ci ayant été réalisés par solvatation dans le chloroforme, ou par extrusion. La comparaison de ces différents résultats a permis de montrer l'influence du mode de production des films. La deuxième partie de ce chapitre s'appuie sur la modélisation effectuée au chapitre 4 pour proposer une procédure d'évaluation de l'étirement à partir d'une mesure d'absorbance. Finalement, ce chapitre présente, dans sa troisième partie, une comparaison entre les résultats obtenus à l'aide du spectrophotomètre UV-Vis et les mesures de couleur réalisées à l'aide du colorimètre, pour des films de Tecoflex-EG100A à différentes concentrations de SP.

1. IMPREGNATION DES FILMS DE PU PAR LE SP

Notre objectif étant de préparer une sonde photochromique réalisée à l'aide d'un polymère, ou un textile, contenant du spiropyranne, capable d'indiquer la valeur de pression exercée sur la peau, nous devons envisager les moyens les plus adéquats de production de cette sonde. En effet, pour produire de grandes quantités de textiles ou de films photochromiques à l'échelle industrielle, la meilleure méthode consiste en une imprégnation des textiles ou des films de polymère par le photochrome. C'est pourquoi, dans ce chapitre, nous utiliserons cette méthode d'imprégnation pour préparer des films photochromique de polyuréthane, pour ensuite caractériser leurs activités photochromiques. L'imprégnation du photochrome dans les matrices polymères est une technique très connue [1-6] pour préparer des polymères photochromique. Dans notre étude, l'imprégnation du SP a été employée sur des films de PU réalisés par deux techniques différentes. La première correspond à la technique simple de solvatation du PU dans un solvant convenable, les films étant obtenus après évaporation de ce solvant et séchage dans un four à haute température (chapitre 2, section 5.1). La deuxième technique utilisée pour la réalisation des films de PU correspond à l'extrusion de ces films par un microcompounder (DSM Xplore), tel que présenté au chapitre 2, section 3.4. Le module d'extrusion de films est une nouvelle technique pour réaliser des films de polymère. Il s'agit d'une technique simple et rapide de fabrication de films à épaisseurs contrôlées par la vitesse d'extrusion. En outre, cette technique permet de produire de grandes quantités de films ou de fils de polymère. On applique également cette technique pour étudier s'il y a une influence de la technique de préparation des films sur le comportement photochromique des polyuréthanes

imprégnés par le SP (ou non). On a choisi le Tecoflex-EG100A qui a la T_g (57 °C) la plus élevée et le Desmopan-9370A qui a la T_g (-43 °C) la plus basse pour réaliser des films par le module d'extrusion et caractériser leurs propriétés photochromiques après imprégnation par le SP. De plus, il faut aussi noter que les activités photochromiques de ces deux types de polyuréthanes contenant du SP sont très sensibles à l'irradiation, et à l'étirement des films.

1.1. Cinétique d'imprégnation

L'imprégnation des films de polyuréthanes par le spiropyranne est réalisée à l'aide d'une solution de 10 mg de spiropyranne dans 100 ml d'éthanol, en laissant baigner les films pendant 48 heures dans la solution. Afin d'évaluer la cinétique de l'imprégnation des films de Tecoflex-EG100A par le SP nous avons d'abord effectué un étalonnage permettant de déterminer la relation entre l'absorbance maximum et la concentration de SP en mg par millilitre d'éthanol (solvant). La courbe d'étalonnage de SP en solution dans l'éthanol est montrée figure 6.1. A l'aide de cette figure, et pour la zone linéaire seulement, on peut calculer la concentration de SP en solution dans l'éthanol par :

$$\text{Concentration en SP (mg/ml)} = \frac{\text{absorbance maximum}}{58.04} \quad (6.1)$$

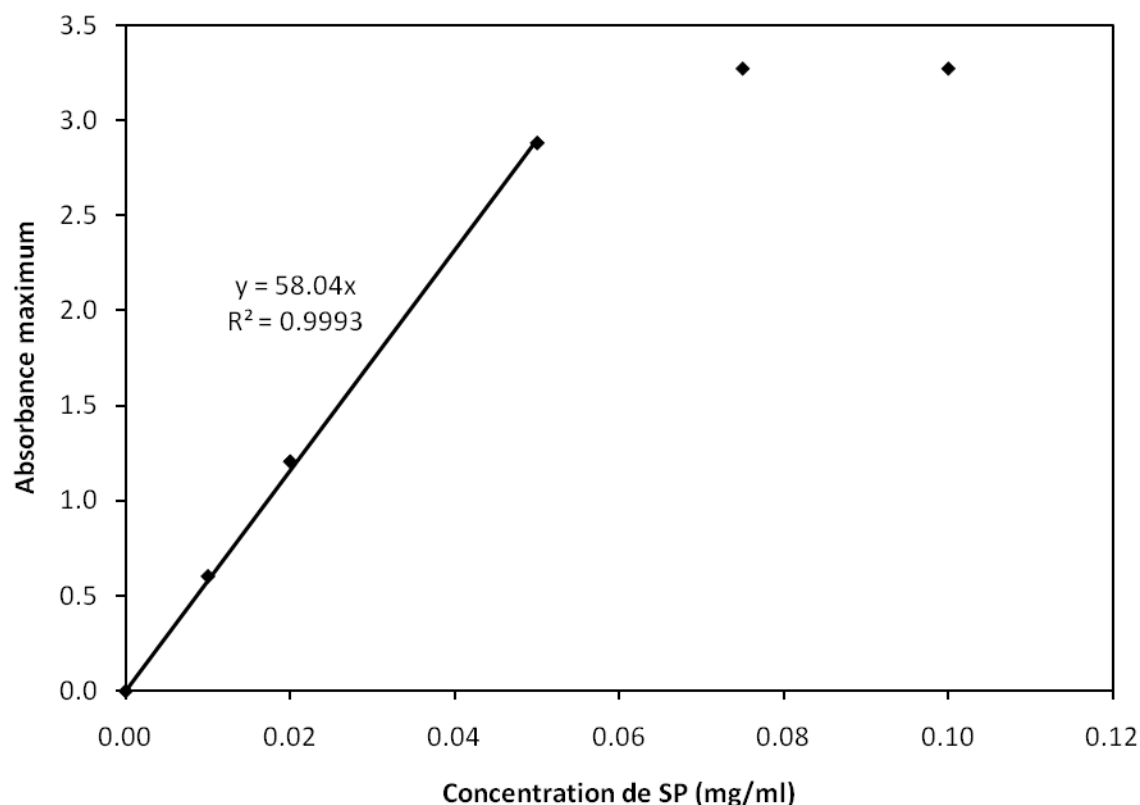


Figure 6.1 : Courbe d'étalonnage pour le SP dissous dans l'éthanol.

Nous avons commencé l'imprégnation pour des films de TecoflexEG100A réalisés par solvatisation. Ces films ont un poids de 600 mg et l'épaisseur, la largeur, et la longueur sont 0.08 mm, 15 mm et 7 cm respectivement. La figure 6.2 montre la cinétique de l'imprégnation par le SP pour des films de TecoflexEG100A réalisés par la technique simple de solvatisation.

Dans cette figure on a tracé la concentration de SP dissous dans 100 ml d'éthanol contre le temps d'imprégnation. Nous remarquons que la diminution de l'absorbance du SP qui est en solution dans l'éthanol en fonction du temps est rapide du début jusqu'à 10 heures, mais après cette période la vitesse d'absorbance diminue et nous avons arrêté l'imprégnation après 48 heures. Nous avons modélisé nos données à l'aide d'un modèle simple de premier ordre. L'équation de l'imprégnation peut être présentée comme :

$$C_{SP} - C_{SP\infty} = (C_{SP0} - C_{SP\infty})e^{-k_3 t_{imp}} \quad (6.2)$$

Où C_{SP} est la concentration de SP en mg/ml dans la solution d'éthanol au temps d'imprégnation t_{imp} . C_{SP0} et $C_{SP\infty}$ sont les concentrations de SP en mg/ml dans la solution d'éthanol au début et à temps infini d'imprégnation respectivement, et k_3 est une constante représentant la vitesse de l'imprégnation du SP dans les matrices de polyuréthane. L'identification paramétrique basée sur les données expérimentales et l'équation (6.2) a donné les valeurs présentées tableau 6.1

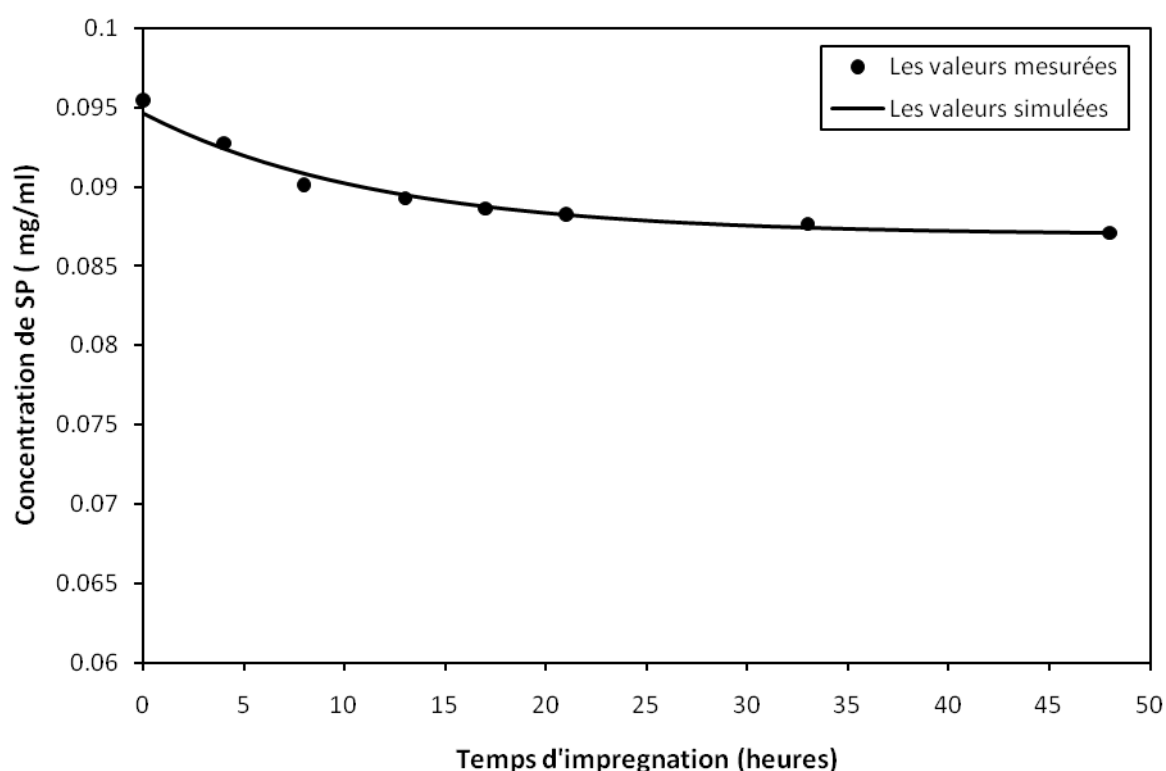


Figure 6.2 : Comparaison entre les concentrations de SP mesurées et simulées en fonction du temps d'imprégnation pour le Tecoflex-EG100A réalisé par solvation. Les cercles pleins correspondent aux valeurs mesurées et la ligne continue représente les valeurs simulées.

Paramètre	C_{SP0} (mg/ml)	$C_{SP\infty}$ (mg/ml)	k_3 (hr ⁻¹)
Valeur estimée	0.09462	0.087	0.0855

Tableau 6.1 : Valeurs estimées des paramètres de C_{SP0} , k_3 et $C_{SP\infty}$ correspondant à l'imprégnation par le SP des films de Tecoflex-EG100A réalisés par solvation

D'après la figure 6.2, nous constatons que les valeurs mesurées et les valeurs simulées de concentration de SP en fonction de temps d'imprégnation sont en bonne concordance. Il faut noter que la valeur de $C_{SP\infty}$ est très proche de la valeur mesurée (0.0871) à la fin de l'imprégnation à 48 heures. La quantité de SP absorbée dans le film de Tecoflex-EG100A au bout de 48 heures (8^{ème} prélèvement) a été calculée à l'aide du bilan suivant :

$$V_0 C_{SP0} = M_7 + V_7 C_{SP7} + \sum_{i=0}^6 C_{SPi} (V_i - V_{i+1}) \quad (6.3)$$

Où i est le numéro du $(i+1)^{\text{ème}}$ prélèvement, C_{SPi} est la concentration en SP dans le solvant mesurée au $(i+1)^{\text{ème}}$ prélèvement (en mg/ml), V_i est le volume de solvant avant le $(i+1)^{\text{ème}}$ prélèvement, et M_7 est la masse de SP absorbée dans le PU au moment du 8^{ème} prélèvement. Le volume initial de solvant est de 100 ml, et le volume prélevé pour chaque mesure est de 1 ml.

La masse de SP absorbée dans le PU (obtenu par solvation) au bout de 48 heures est de 0.813 mg. Alors, le rapport massique de SP dans le film est égal à $0.813/600 = 0.00136$ où 600 est la masse en mg de PU dans lequel le SP a été imprégné. Le rapport massique maximum de SP dans le film, que l'on obtiendrait au bout d'un temps infini d'imprégnation est de 0.00137.

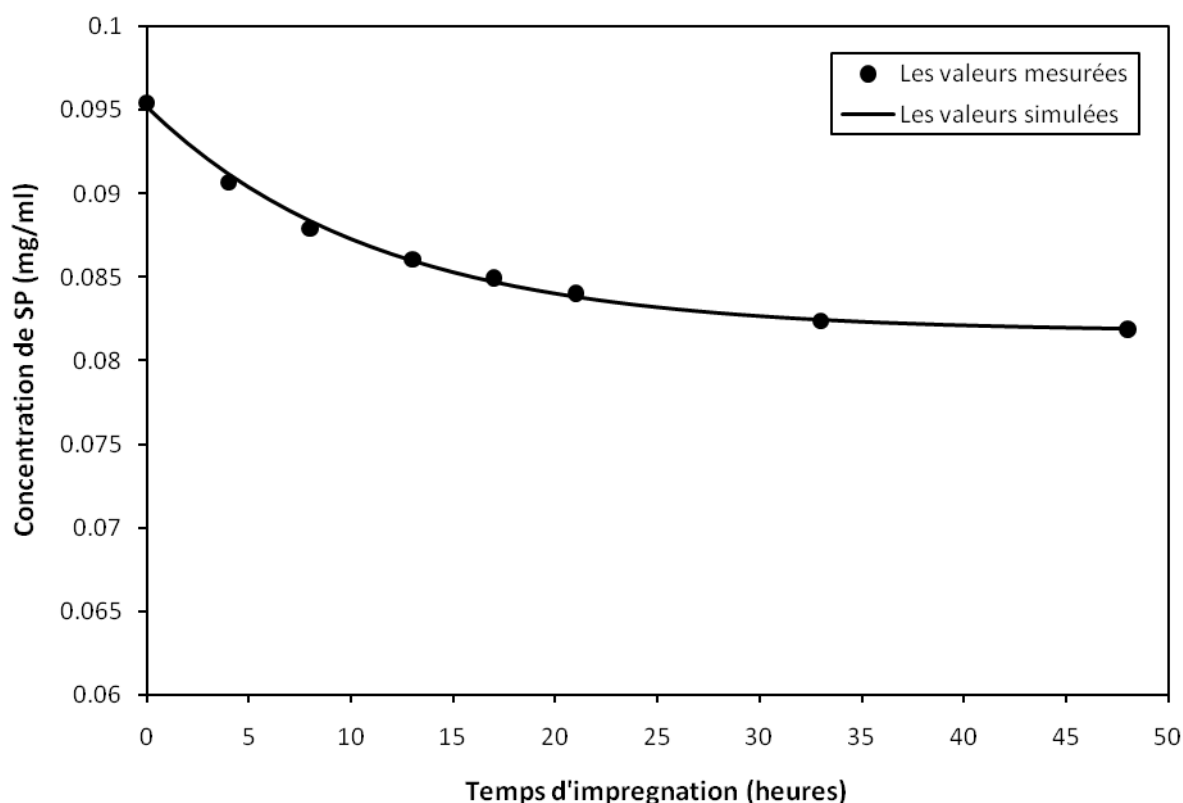


Figure 6.3 : Comparaison entre les concentrations de SP mesurées et simulées en fonction du temps d'imprégnation pour le Tecoflex-EG100A réalisé par l'extrusion. Les cercles pleins correspondent aux valeurs mesurées et la ligne continue représente les valeurs simulées.

Pour l'imprégnation des films de Tecoflex-EG100A fabriqués par le module d'extrusion, on a utilisé la même méthode d'imprégnation que celle décrite précédemment pour les films de Tecoflex-EG100A réalisés par solvatation. Le poids des films utilisé pour l'imprégnation est égale de 1.076 g, et l'épaisseur, la largeur, et la longueur des films sont 0.34 mm, 2.4 cm, et 7 cm respectivement.

La cinétique de l'imprégnation du Tecoflex-EG100A par le SP est présentée dans la figure 6.3. Dans cette figure nous observons que le taux d'imprégnation est rapide au début de l'imprégnation, jusqu'à 15 heures. Après cette période, ce taux diminue jusqu'à la fin de l'imprégnation, qui a été arrêtée après 48 heures. Après modélisation de nos données à l'aide du modèle simple décrit précédemment par l'équation (6.2), les valeurs estimées des paramètres C_{SP0} , k_3 et $C_{SP\infty}$ ont été obtenues, et sont montrées tableau 6.2.

Paramètre	C_{SP0} (mg/ml)	$C_{SP\infty}$ (mg/ml)	k_3 (hr ⁻¹)
Valeur estimée	0.09525	0.0817	0.0855

Tableau 6.2 : Valeurs estimées des paramètres de C_{SP0} , k_3 et $C_{SP\infty}$ correspondant à l'imprégnation par le SP des films de Tecoflex-EG100A réalisés par extrusion.

La quantité de SP absorbé dans les films de Tecoflex-EG100A a été calculée en utilisant l'équation (6.3) et la masse de SP absorbée dans le PU (obtenu par extrusion) au bout de 48 heures est de 1.319 mg. Alors, le rapport massique de SP dans le film est égal à $1.319/1076 = 0.00123$ où 1076 est la masse en mg de PU dans lequel le SP a été imprégné. Le rapport massique maximum de SP dans le film, que l'on obtiendrait au bout d'un temps infini d'imprégnation est de 0.00124.

Nous pouvons voir que, le rapport massique de SP à la fin de l'imprégnation pour des films de Tecoflex-EG100A réalisés soit par solvatation ou soit par extrusion, est quasiment le même (0.00136 et 0.00123 respectivement). Par ailleurs, les constantes cinétiques, k_3 , sont rigoureusement égales (0.0855 hr⁻¹). Donc nous constatons que la cinétique d'imprégnation des films de polyuréthane par du spiropyranne ne dépend pas de la façon de fabriquer ces films.

En ce qui concerne les films de Desmopan-9370A réalisés par extrusion, leur poids est égal à 0.9741 g et l'épaisseur, la largeur, et la longueur de ces films sont 0.36 mm, 2.3 cm, et 7 cm respectivement. Pour ce type de polyuréthane, nous n'avons pas déterminé la courbe de cinétique d'imprégnation, mais nous avons simplement mesuré l'absorbance du SP dans l'éthanol au début et à la fin de l'imprégnation, c'est à dire après 48 heures, (1.1081 et 0.6523 respectivement). Les concentrations de SP en mg par millilitre d'éthanol au début et à la fin de l'imprégnation (0.0955 et 0.0567 respectivement) ont été calculées en utilisant l'équation 6.1. La quantité de SP absorbée dans les films de Desmopan-9370A a été calculée en utilisant l'équation (6.3) comme suit :

$$\text{Quantité absorbé de SP} = 100 (C_{SP0} - C_{SP}) = 100(0.0955 - 0.0567) = 3.926 \text{ mg} \quad (6.4)$$

Où C_{SP} est la concentration en SP (mg/ml) après 48 heures d'imprégnation. Le rapport massique de SP absorbé par les films de Desmopan-9370A à la fin d'imprégnation est égal $3.926/974.1 = 0.00403$ où 974.1 est la masse en mg de PU dans lequel le SP a été imprégné. Nous constatons que le Desmopan-9370A absorbe plus de SP par comparaison au Tecoflex-EG100A après 48 heures d'imprégnation.

1.2. Influence du temps d'irradiation

Sur les films de Tecoflex-EG100A réalisés par la technique simple de solvation et imprégnés par un rapport massique de 0.00136 de SP, l'influence du temps d'irradiation sur les spectres d'absorption a été étudiée. L'irradiation est effectuée sur les films pendant 0, 30, 60, 120, 240, 360, et 480 s comme présenté dans la figure 6.4. Toutes les valeurs d'absorbance maximum sont obtenues à une longueur d'onde de 577 nm, après balayage du spectre entre 400 et 800 nm. D'une manière générale, l'absorbance maximum augmente rapidement avec l'augmentation du temps d'irradiation, à partir de 0 s jusqu'à 60 s. Après 60 s, l'effet de la croissance du temps d'irradiation sur l'absorbance est moindre est l'absorbance maximum de 0.662 est atteinte après irradiation à 480 s. En outre, on peut voir que pour tous temps d'irradiation les valeurs d'absorbance maximum sont petites par comparaison avec celles des films préparés par solvation de PU et SP dans le chloroforme (chapitre 3, section 3.2). Aussi, il a été observé que jusqu'à 480 sec d'irradiation la valeur d'absorbance maximum inférieure à la valeur d'absorbance maximum du spectrophotomètre (3.27). Cependant, les courbes pour les deux types de films contenant le SP, soit par imprégnation ou soit par solvation, sont semblables en forme.

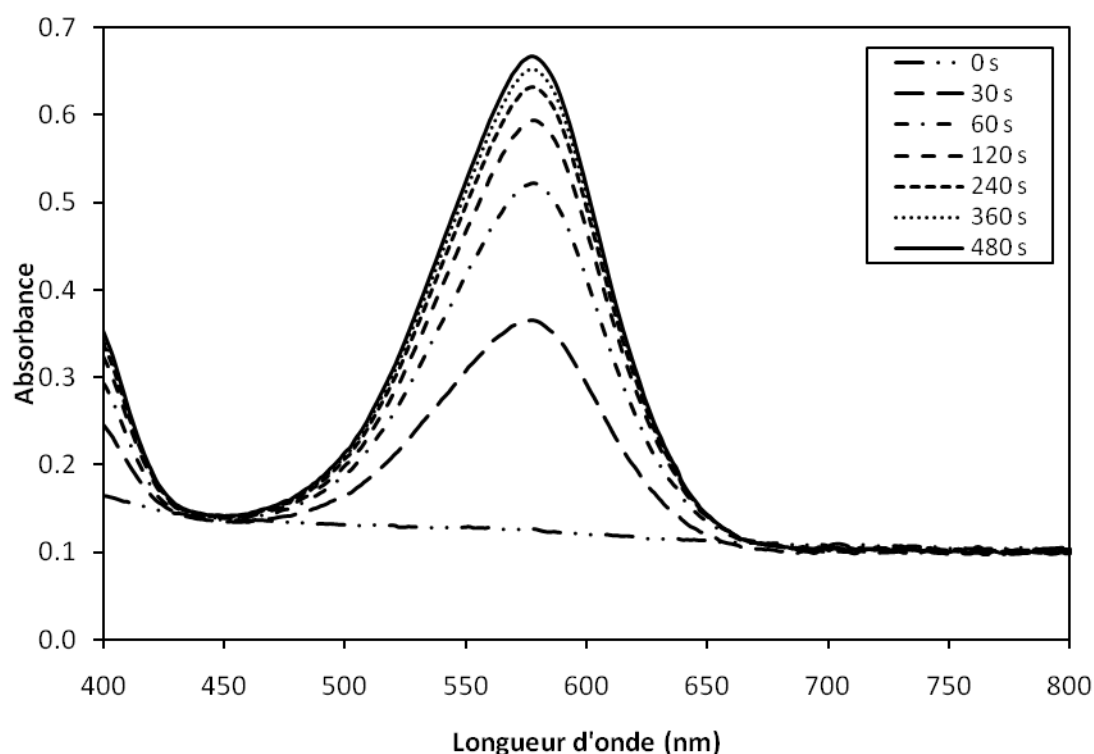


Figure 6.4 : Spectres d'absorbance des films de TecoflexEG100A réalisés par solvation et imprégnés avec un rapport massique de SP de 0.00136 après des temps d'irradiation différents.

Pour les films de Tecoflex-EG100A et de Desmopan-9370A fabriqués à l'aide du module d'extrusion et imprégnés par un rapport massique de 0.00123 et de 0.00403 de SP respectivement, l'influence du temps d'irradiation sur leurs réponses photochromiques a été étudiée. L'irradiation des films est obtenue en utilisant une lampe néon de 12 watts qui donne une longueur d'onde UV spécifique (365 nm). L'irradiation est effectuée pendant différentes durées (30, 60, 120, 240, 360, et 480 s) sur les films. Le balayage du spectre entre 400 et 800 nm est effectué.

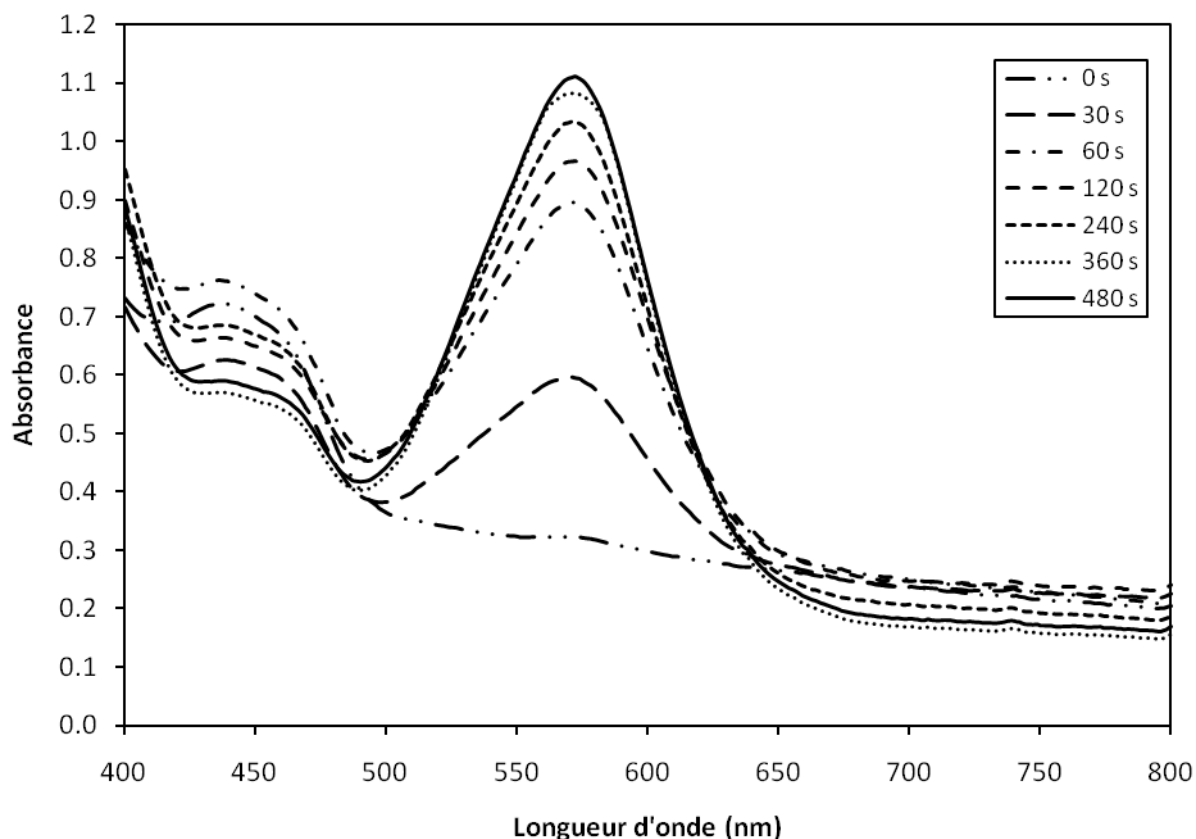


Figure 6.5 : Spectres d'absorbance des films de Tecoflex-EG100A réalisés par extrusion et imprégnés avec un rapport massique de SP de 0.00123 après des temps d'irradiation différents.

Les résultats d'irradiation sont présentés figures 6.5 pour le Tecoflex-EG100A. Comme de manière générale, l'absorbance maximum augmente rapidement avec l'augmentation de temps d'irradiation à partir de 0 s jusqu'à 60 s. Après 60 s, l'effet de la croissance du temps d'irradiation sur l'absorbance diminue et l'absorbance maximum de 1.122 est atteinte après irradiation à 480 s en comparaison de 0.662 pour les films simplement préparés par solvation et imprégné par SP. Il est clair que tous les spectres d'absorbance dans la gamme de longueur d'onde de 400-500 nm sont différents et ont des valeurs d'absorbance élevées par rapport aux valeurs des autres films, soit imprégnés par SP ou soit contenant le SP par la solvation. Cette différence apparaît soit à cause d'une petite contamination incorporée dans le polyuréthane au cours d'extrusion des films ou soit du changement de l'histoire thermique du polyuréthane en utilisant la technique d'extrusion. Dans cette technique le Tecoflex-EG100A est fondu à 190 °C et reste environ 4-5 minutes à cette température pour être bien

mélangé avant sortir pour réaliser les films. Cette opération change l'histoire thermique du polyuréthane et par suite le comportement photochromique dans la zone 400-500 nm. L'histoire thermique d'un polymère influence le comportement photochromique de ce polymère comme indiqué par Eisenbach [7]. De plus, l'absorbance maximum est obtenue à 571 nm et non à 577 nm comme les autres films réalisés par la technique simple de solvation.

Pour expliquer l'influence de l'irradiation sur l'absorbance des films de Tecoflex-EG100A réalisés soit par solvation ou soit par extrusion, on va appliquer sur nos données expérimentales le modèle développé dans le chapitre 4, section 3.3, capable de prédire le taux de coloration des films de PU/SP obtenus par solvation. La figure 6.6 présente les résultats de la modélisation concernant l'effet du temps d'irradiation sur l'absorbance. Les triangles et carrés pleins correspondent aux données mesurées et prédites respectivement des films de Tecoflex-EG100A réalisés par solvation. Les triangles et carrés vides correspondent aux données mesurées et prédites respectivement des films de Tecoflex-EG100A réalisés par extrusion.

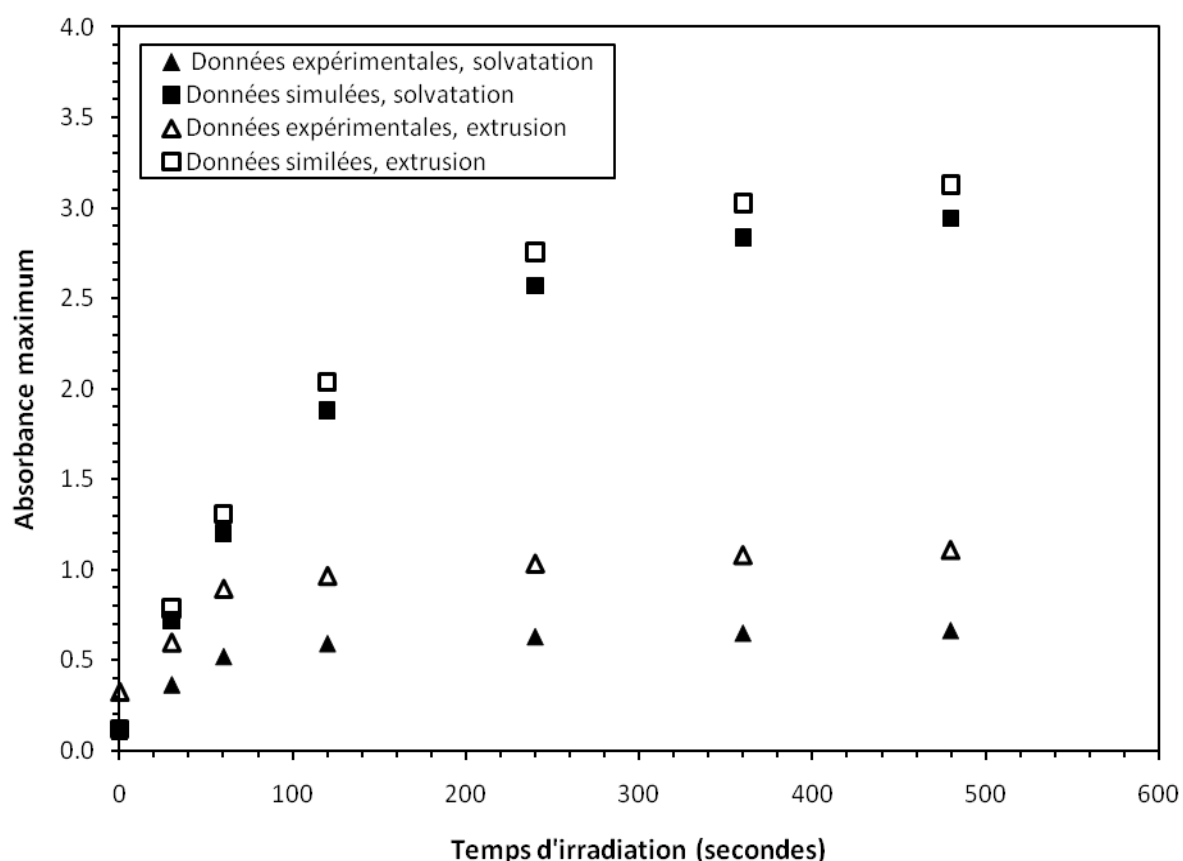


Figure 6.6 : Comparaison entre les données mesurées et prédites de l'absorbance maximum en fonction du temps d'irradiation. Les triangles et carrés pleins correspondent aux données mesurées et prédites respectivement des films de Tecoflex-EG100A réalisés par solvation. Les triangles et carrés vides correspondent aux données mesurées et prédites respectivement des films de Tecoflex-EG100A réalisés par extrusion.

Pour les films non irradiés de Tecoflex-EG100A réalisés par solvataion, l'absorbance maximum mesurée et prédite donne presque la même valeur. Cette égalité de l'absorbance mesurée et prédite sans irradiation est logique par comparaison avec les résultats correspondant à la modélisation du taux de coloration des films de Tecoflex-EG100A contenant le SP par solvataion (chapitre 4, section 3.3). C'est parce que les films de Tecoflex-EG100A contenant le SP soit par solvataion ou soit par imprégnation ont la même épaisseur et que le SP n'a pas été stimulé par l'irradiation. Mais pour les films irradiés de Tecoflex-EG100A réalisés par solvataion et contenant le SP par imprégnation, l'absorbance maximum prédite à chaque temps d'irradiation est plus élevée que la valeur mesurée. Cette déviation entre les valeurs mesurées et prédites augmente avec le temps d'irradiation. Cette déviation apparaît à cause de la petite quantité (un rapport massique de SP de 0.00136) de SP imprégné dans les matrices par comparaison à la concentration de SP (un rapport massique de SP de 0.0067) incorporé dans les films de PU par solvataion. À cause de cette petite concentration du SP nous sortons de la limite minimum de concentration en SP (0.0033) utilisée pour effectuer la modélisation du taux de coloration au chapitre 4. Il est très important de noter que nous sortons ici du domaine de validation du modèle. Par ailleurs, cette déviation peut être également attribuée à la non homogénéité du SP dans les films de PU dans lesquels le SP a été incorporé par l'imprégnation. En effet, le profil de concentration est dû à la diffusion du SP dans le PU, alors que le modèle suppose un profil uniforme.

En ce qui concerne les films de Tecoflex-EG100A réalisés par extrusion, sans irradiation la valeur d'absorbance mesurée est plus grande que la valeur prédite (voir figure 6.6). Cette augmentation de la valeur mesurée est due à l'épaisseur plus grande des films (0.34 mm en comparaison de 0.08 mm pour les films contenant le SP par solvataion). Pour une épaisseur plus grande des films purs de PU, ceux ci absorbent plus de lumière (de lampe de mesure) et la proportion de lumière réfléchiée diminue. Nous constatons que pour les films purs de Tecoflex-EG100A d'épaisseur très fine (moins que 0.08 mm) il n'y a pas d'absorbance dans leurs matrices. Par contre, les films purs de Tecoflex-EG100A d'épaisseur grande présentent une absorbance dans leurs matrices. C'est pour ça que les absorbances mesurées et prédites pour les films épais de Tecoflex-EG100A réalisés par extrusion sont élevées par rapport aux absorbance mesurées et prédites pour les films fins de Tecoflex-EG100A réalisés par solvataion, bien que ces deux types de films de Tecoflex-EG100A contiennent la même concentration en SP obtenue par imprégnation. Nous pouvons constater finalement que ces différences de résultat pour les films imprégnés par le SP sont attribuées à la faible concentration en SP, la non homogénéité de cette concentration et à l'influence de l'épaisseur. Par contre, il n'y a aucune influence de la méthode de réalisation des films (par solvataion ou par le module d'extrusion) sur les résultats d'absorbance concernant les films imprégnés par le SP.

La figure 6.7 montre l'influence du temps d'irradiation sur la réponse photochromique du Desmopan-9370A imprégné par un rapport massique de SP de 0.00403. L'absorbance maximum a été déterminée quelque soit le temps d'irradiation à 577 nm. Cette dernière valeur est un peu élevée par rapport à la valeur de longueur d'onde ($\lambda_{\text{max}} = 571$) à laquelle le maximum absorbance a été déterminé pour le même grade de PU dans lequel le SP a été incorporé par la technique simple de solvataion (voir chapitre 3, section 3.2). D'une façon

générale, l'absorbance maximum augmente quand le temps d'irradiation augmente. Nous observons que ce type de PU est très sensible et l'influence de l'irradiation sur la croissance de l'absorbance maximum reste fort jusqu'à 480 s, en donnant une valeur maximum d'absorbance de 1.9.

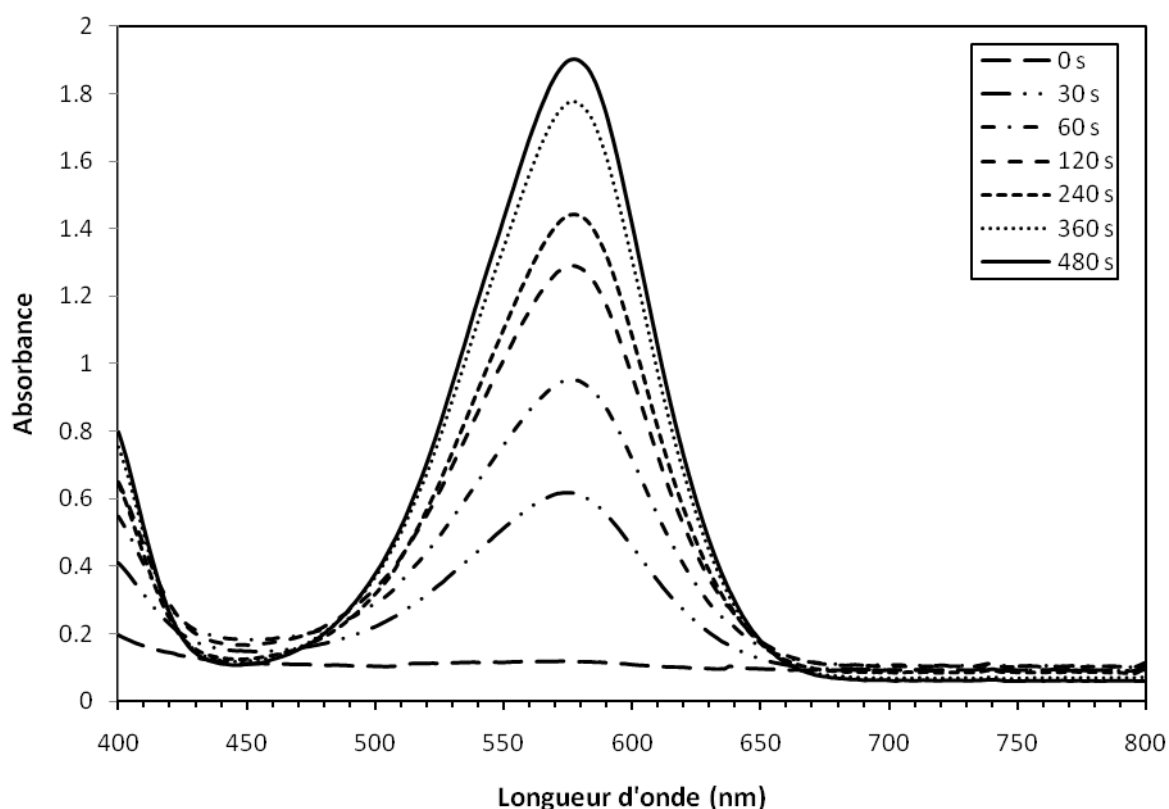


Figure 6.7 : Spectres d'absorbance des films de Desmopan-9370A réalisés par extrusion et imprégnés avec un rapport massique de SP de 0.00403 après irradiation pendant des durées différentes.

Desmopan-9370A contenant de SP par	Absorbance maximum à différents temps d'irradiation						
	0 s	30 s	60 s	120 s	240 s	360 s	480 s
Solvatation	0.180	0.459	0.732	1.134	1.531	1.816	2.030
Imprégnation	0.118	0.618	0.952	1.292	1.443	1.775	1.900

Tableau 6.3 : Influence du temps d'irradiation sur l'absorbance maximum pour le Desmopan-9370A chargé en SP soit par solvatisation, soit par imprégnation.

Il faut remarquer que le Desmopan-9370A imprégné par le SP contient un rapport massique de SP (0.00403) plus petit que le rapport massique de SP (0.0067) dans le cas du Desmopan-9370A dans lequel le SP a été incorporé par solvatisation. Malgré la petite concentration de SP dans le cas du Desmopan-9370A imprégné, leurs valeurs d'absorbance maximum sont proches de celles du Desmopan-9370A dans lequel le SP a été incorporé par solvatisation, comme présenté tableau 6.3. Ces résultats d'absorbance dans le cas du Desmopan-9370A

imprégné par le SP peuvent être attribués à la très grande valeur de l'épaisseur de film (0.36 mm) par comparaison à 0.078 mm pour le Desmopan-9370A dans lequel le SP a été incorporé par solvation. Donc il faut prendre en compte l'effet de l'épaisseur des films sur l'absorbance. De plus, nous savons qu'il y a nette influence du type d'incorporation du SP : l'incorporation du SP dans les films de PU par solvation donne une dispersion homogène, alors que l'imprégnation de SP conduit à une dispersion non homogène.

1.3. Influence de l'étirement des films

Nous avons étudié l'influence de l'étirement des films de Tecoflex-EG100A réalisés par solvation et imprégnés par un rapport massique de 0.00136 de SP sur leurs activités photochromiques. L'étirement des films a été réalisé après 60 s d'irradiation. Le temps nécessaire à l'étirement étant au maximum de 4 minutes, la première mesure d'absorbance est donc faite 4 minutes après irradiation. Afin d'éviter tout risque de rupture du film, nous avons limité l'étirement à 150%. La figure 6.8 montre la variation de l'absorbance maximum avec la variation du pourcentage d'étirement (0%, 50%, 100% et 150%). La tendance générale est que l'absorbance maximum diminue lorsque le pourcentage d'étirement augmente. L'effet de l'étirement est important à faible valeur (50%) et reste élevé jusqu'à 150%. Comme montré au chapitre 3 (section 3.5.1), ce phénomène peut être dû au changement appréciable de configuration du photochrome (spiropyranne), par exemple la rotation d'une partie de la molécule par rapport à l'autre. Cette rotation conduit à la réaction réversible de décoloration de la mérocyanine. Ainsi, pendant l'étirement, une partie de la mérocyanine est transformée en spiropyranne, ce qui induit la diminution de la concentration en MC ainsi que celle de l'absorbance. Cette dernière diminution s'ajoute à celle due à la variation d'épaisseur liée à l'étirement.

La figure 6.9 montre les résultats de l'influence de l'étirement sur l'absorbance des films de Tecoflex-EG100A réalisés par le module d'extrusion et imprégnés par un rapport massique de 0.00123 de SP. Comme indiqué précédemment, ces résultats sont obtenus après un temps d'attente de 4 minutes, compté directement après l'irradiation de 60 s. Il faut noter que l'étirement des films a été effectué à la température ambiante directement après l'irradiation. Les films sont étirés à différents taux ; 0%, 50%, 100%, et 150%. L'étirement entraîne la diminution de l'absorbance maximum. Cette diminution à 150% d'étirement, et après un temps d'attente de 4 minutes, a été calculée à 47% ce qui reste un peu faible par comparaison à celle enregistrée pour les films de Tecoflex-EG100A fabriqués par la technique simple de solvation (54%). Les absorbances maximum pour les films non étirés sont obtenues à 571 nm de longueur d'onde, mais pour les films étirés à 50%, 100% et 150%, les absorbances maximum sont obtenues à 570 nm, 564 nm, et 564 nm successivement. Donc on voit que l'augmentation de l'étirement des films diminue la valeur de la longueur d'onde à laquelle les absorbances maximum sont déterminées.

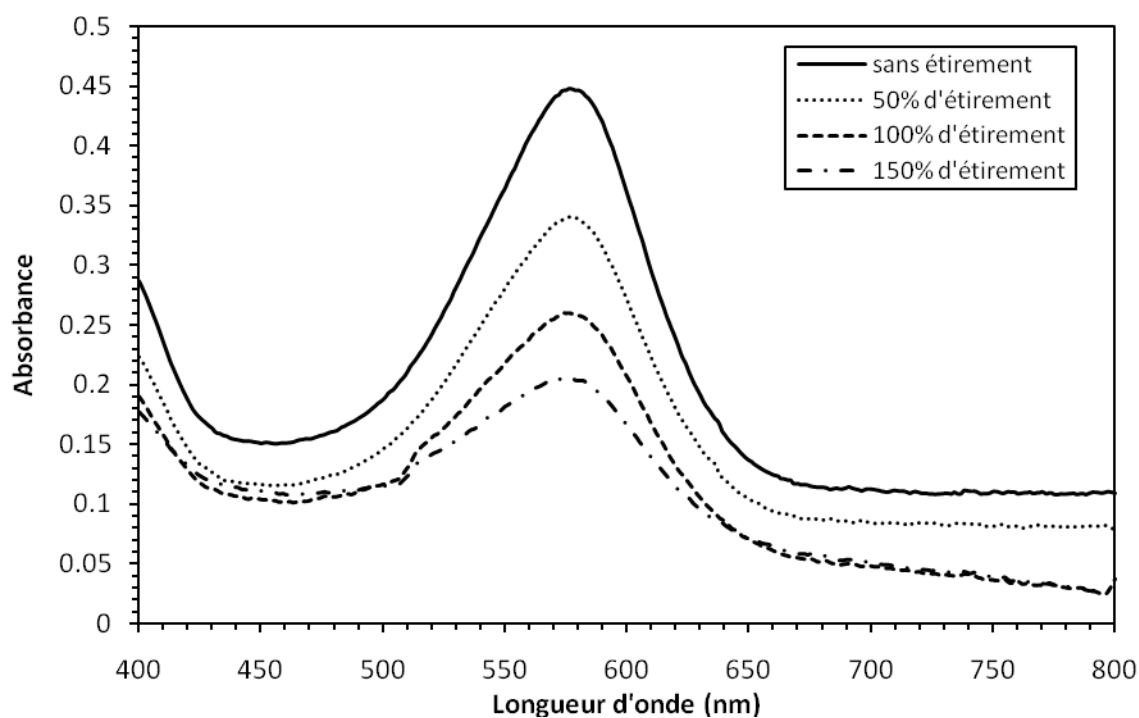


Figure 6.8: Effet de l'étirement sur l'absorbance du Tecofex-EG100A réalisé par solvation et imprégné par un rapport massique de 0.00136 de SP, après irradiation pendant 60 s, et après un temps d'attente de 4 minutes.

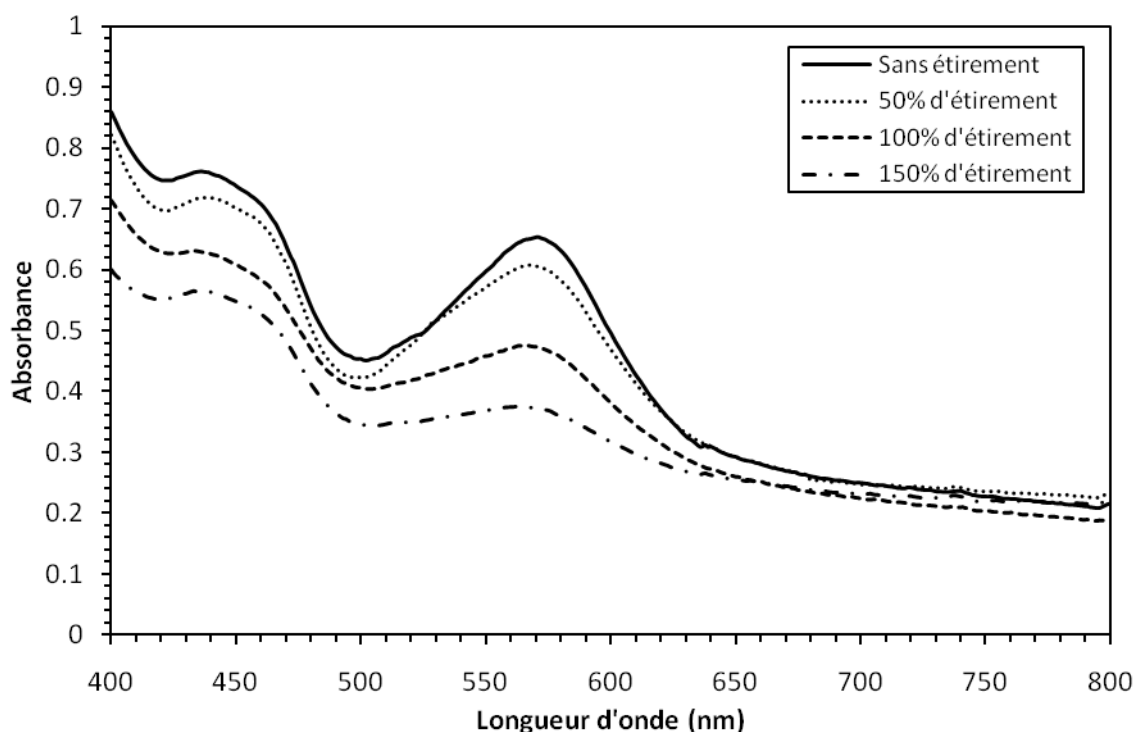


Figure 6.9: Effet de l'étirement sur l'absorbance des films du Tecofex-EG100A réalisés par le module d'extrusion et imprégné par un rapport massique de 0.00122 de SP, après irradiation à 60 s et après un temps d'attente de 4 minutes.

Dans les mêmes conditions que celles indiquées ci dessus pour les films de Tecoflex-EG100A réalisés par le module d'extrusion, et imprégné par le SP, nous avons étudié l'influence de l'étirement sur la réponse photochromique du Desmopan-9370A, pour des films réalisés par le module d'extrusion et imprégnés par un rapport massique de 0.00403 de SP. Les résultats sont présentés figure 6.10. L'étirement des films entraîne la diminution de l'absorbance maximum, et cette influence de l'étirement a été noté à faible pourcentage d'étirement et reste forte jusqu'à 150%. L'effet de l'étirement à 150%, et après temps d'attente de 4 minutes après irradiation du Desmopan-9370A imprégné par le SP, a été calculé à 46.8% par comparaison à 48% pour le même type de PU incorporé en SP par solvation (voir chapitre 3, section 3.5.1). Il est donc clair que l'effet de l'étirement, en diminuant l'absorbance maximum est presque la même pour le Desmopan-9370A contenant du SP incorporé soit par solvation ou soit par imprégnation. Il faut préciser également qu'il n'y a pas d'influence de l'étirement sur la valeur de la longueur d'onde à laquelle l'absorbance maximum a été déterminée et qui est toujours égale à 577 nm pour les films de Desmopan-9370A étirés ou non.

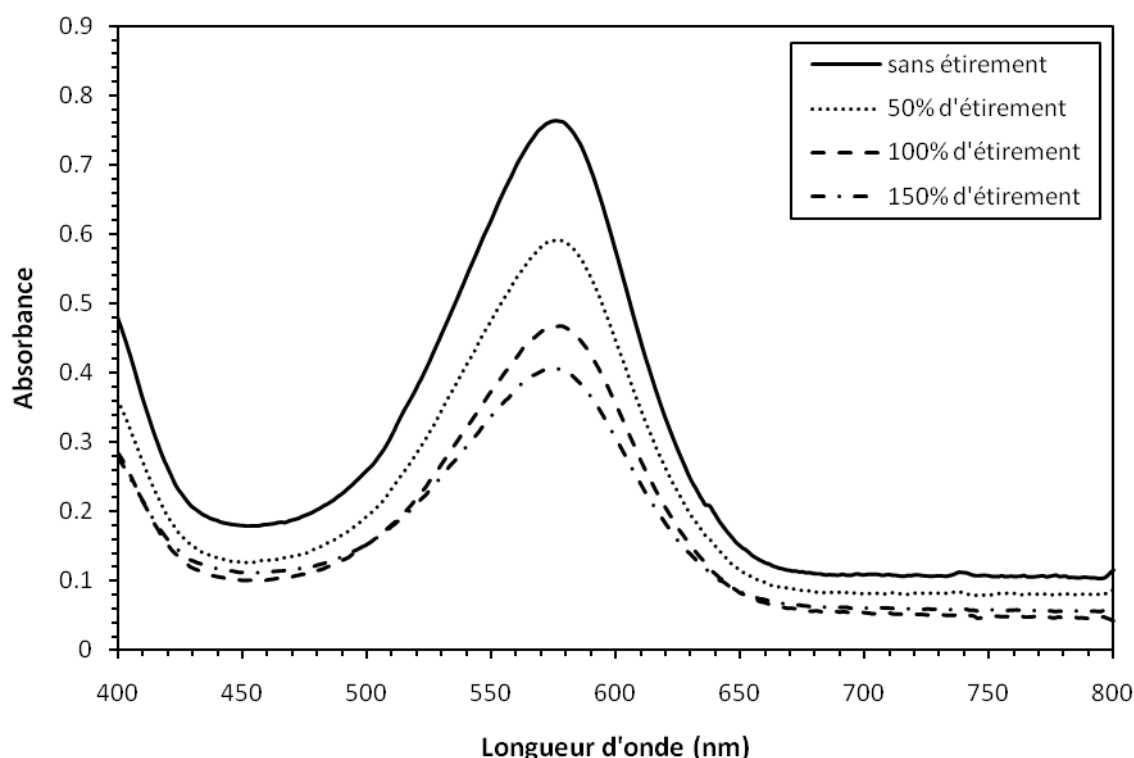


Figure 6.10: Effet de l'étirement sur l'absorbance des films de Desmopan-9370A réalisés par le module d'extrusion, et imprégné par un rapport massique de 0.00403 de SP, après irradiation pendant 60 s, et après un temps d'attente de 4 minutes.

1.4. Cinétique de décoloration

La cinétique de décoloration des films de Tecoflex-EG100A réalisés par solvation et imprégnés par un rapport massique de SP de 0.00136 est montrée figure 6.11. Les résultats de décoloration sont obtenus pour des films étirés à différent taux d'étirement (0%, 50%, 100%, et 150%) directement après 60 s d'irradiation. Comme nous le constatons, toutes les courbes de décoloration des films étirés et non étirés ne suivent pas la même forme, ce qui indique

que les constantes cinétiques de décoloration varient et que la vitesse de décoloration augmente en fonction du taux d'étirement jusqu'à 100% comme indiqué au tableau 6.4. La constante cinétique de $13.1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ déterminée à 100% d'étirement ne change pas en augmentant le taux d'étirement et donne presque la même valeur de $13.2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ à 150% d'étirement. Nous pouvons voir aussi que les valeurs des constantes cinétiques aux différents pourcentages d'étirement sont élevées en comparaison avec la valeur moyenne de $5.8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ pour les films de Tecoflex-EG100A contenant d'un rapport massique de 0.0067 de SP obtenus par la technique simple de solvation (voir chapitre 3, section 3.6.2). Toutes les courbes de décoloration n'atteignent pas leur asymptote au bout de 60 minutes, ainsi ce type de polyuréthane a besoin de plus des temps pour décolorer complètement. L'effet de l'étirement a été observé dans la diminution de l'absorbance maximum et cette diminution égale 54% après 150% d'étirement et après 4 minutes d'attente après irradiation en comparaison de 47% pour les films préparés par solvation de SP.

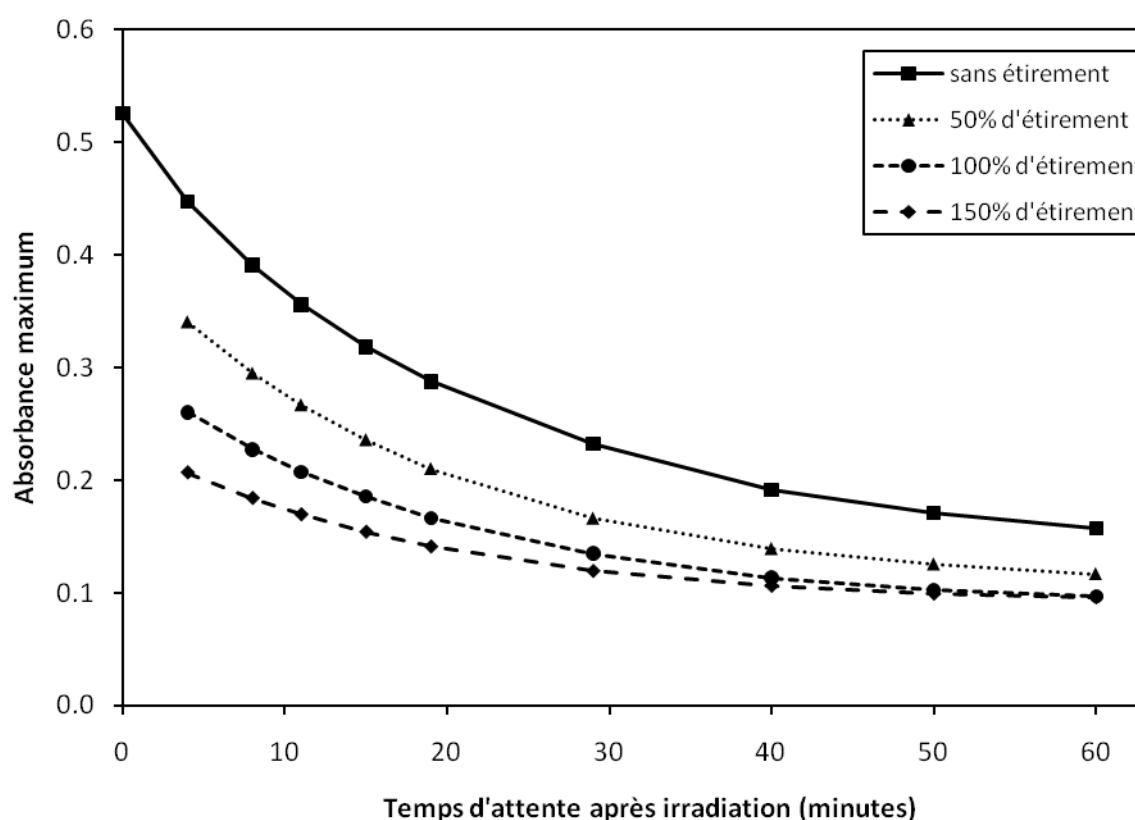


Figure 6.11 : Effet de l'étirement sur la cinétique de décoloration des films de Tecoflex-EG100A réalisés par solvation et imprégnés avec un rapport massique de SP de 0.00136 après 60 s d'irradiation.

Taux d'étirement	0%	50%	100%	150%
$k_2 (*10^4 \text{ s}^{-1})$	7.1	10.8	13.1	13.2

Tableau 6.4 : Influence de l'étirement des films de Tecoflex-EG100A réalisés par solvation et imprégnés avec un rapport massique de SP de 0.00136 sur la constante cinétique de décoloration.

La figure 6.12 montre les courbes des cinétiques de décolorations pour les films de Tecoflex-EG100A qui contiennent un rapport massique de SP de 0.00123 et réalisés par le module d'extrusion de film. L'étirement des films est effectué à différents taux (0%, 50%, 100%, et 150%) directement après irradiation à 60 s. Les comportements de décoloration de toutes les courbes sont différents et fonction du taux d'étirement, c.à.d. qu'ils n'ont pas la même constante cinétique. Le tableau 6.5 présente les valeurs des constantes cinétiques de décoloration obtenues à partir du modèle exponentiel. On voit que la valeur de la constante cinétique augmente quand le taux d'étirement augmente. Les valeurs des constantes cinétiques sont très proches de celles des films de Tecoflex-EG100A réalisés par solvation au même taux d'étirement sauf que l'effet d'étirement continue jusqu'à 150% et ne s'arrête pas à 100%. Comme le montre la figure 6.12, au début les films décolorent très rapidement jusqu'à 30 s, mais après ce temps d'attente toutes les courbes décolorent très légèrement en donnant des valeurs d'absorbances presque constantes. Ce comportement de décoloration est très différent de celui des films réalisés par la technique simple de solvation. Ce comportement est particulier pour le Tecoflex-EG100A, et peut être que la technique utilisée pour la réalisation de ces films est responsable de ce fait.

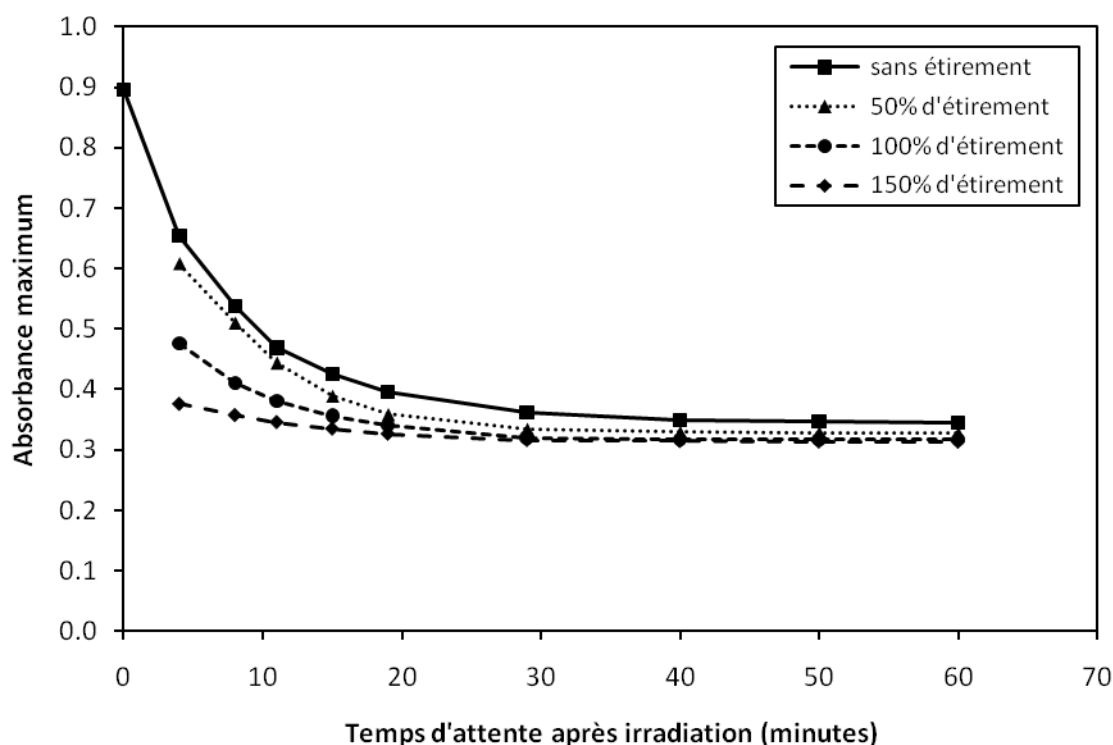


Figure 6.12 : Effet de l'étirement sur la cinétique de décoloration des films de Tecoflex-EG100A réalisés par extrusion et imprégnés avec un rapport massique de SP de 0.00123 après irradiation à 60 s. de SP de 0.00123 sur la constante cinétique de décoloration.

Nous constatons que les valeurs des tableaux 6.4 et 6.5, correspondant aux deux modes de réalisation des films, sont proches sauf pour un étirement de 150%. Ceci indique que l'influence du mode de production des films (solvation et extrusion) sur la cinétique de décoloration est faible.

Taux d'étirement	0%	50%	100%	150%
k_2 ($\cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$)	9	9.2	12.9	18.1

Tableau 6.5 : Influence de l'étirement des films de Tecoflex-EG100A réalisés par extrusion et imprégnés avec un rapport massique

Pour faire la comparaison entre les résultats des cinétiques de décoloration de films de Tecoflex-EG100A contenant le SP par solvation et ceux qui contenant le SP par imprégnation, nous avons appliqué le modèle développé dans le chapitre 4, section 3.5, prédisant le taux de décoloration des films de PU/SP obtenus par solvation, à nos données expérimentales. Les résultats de cette modélisation sont présentés Figure 6.13. Les triangles et carrés pleins correspondent aux données mesurées et prédites respectivement des films de Tecoflex-EG100A réalisés par solvation. Les triangles et carrés vides correspondent aux données mesurées et prédites respectivement des films de Tecoflex-EG100A réalisés par extrusion.

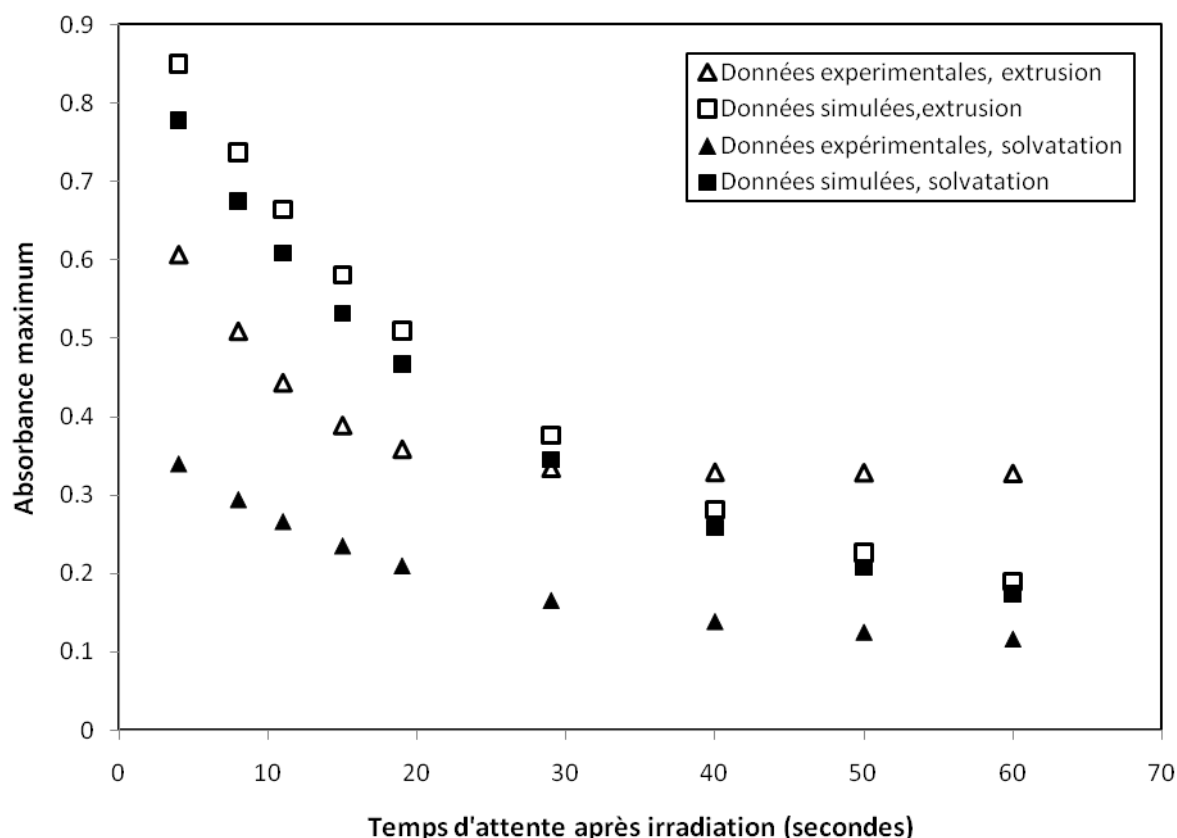


Figure 6.13 : Comparaison entre les données mesurées et prédites de l'absorbance maximum en fonction du temps de décoloration. Les triangles et carrés pleins correspondent aux données mesurées et prédites respectivement des films de Tecoflex-EG100A réalisés par solvation. Les triangles et carrés vides correspondent aux données mesurées et prédites respectivement des films de Tecoflex-EG100A réalisés par extrusion.

D'après la figure 6.13, à cause de la faible concentration en SP pour les films de Tecoflex-EG100A réalisé par solvataion, nous observons un grand décalage entre les valeurs d'absorbance mesurées et prédites et ce décalage va décroissant avec la croissance du temps de décoloration. À temps infini nous nous attendons à ce que la valeur mesurée d'absorbance maximum donne la même valeur que l'absorbance prédite. C'est effectivement ce que l'on observe pour les films obtenus par solvataion. Les valeurs d'absorbance atteintes correspondent à celles des films non irradiés.

Par contre pour les films de Tecoflex-EG100A réalisé par extrusion, nous remarquons que les deux courbes de décoloration mesurée et prédite se croisent après un temps de décoloration entre 30 et 40 minutes. Ce point d'intersection était prévisible à cause de la grande épaisseur des films qui montrent une absorbance plus élevée que celles des films de Tecoflex-EG100A d'épaisseur de 0.08 mm. À temps infini de décoloration, il est évident que la valeur d'absorbance prédite n'arrive pas à la même valeur que l'absorbance mesurée. Cette augmentation de la valeur mesurée à la fin de la décoloration est due à l'épaisseur plus grande des films (0.34 mm par comparaison avec 0.08 mm pour les films contenant le SP par solvataion). Rappelons que l'incorporation du SP dans le PU par imprégnation conduit à un profil de concentration non homogène alors que le modèle suppose une dispersion homogène de SP (ce qui est le cas pour une incorporation par solvataion).

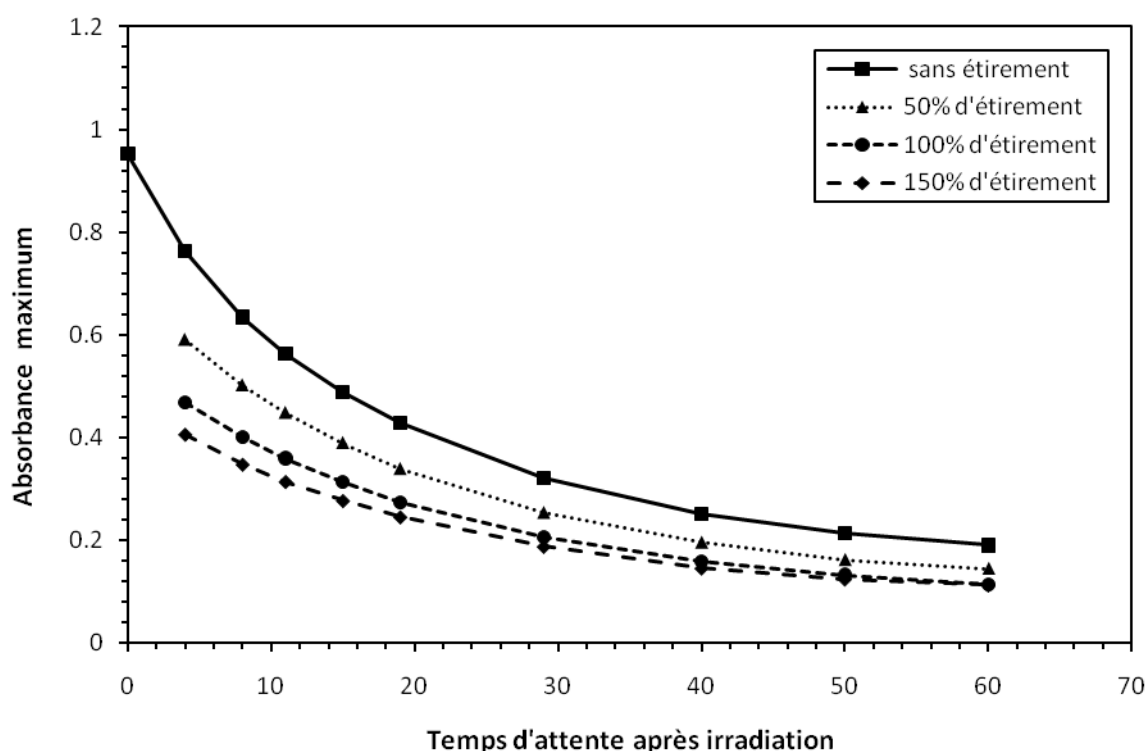


Figure 6.14 : Effet d'étirement sur la cinétique de décoloration des films du Desmopan-9370A réalisés par extrusion et imprégnés avec un rapport massique de SP de 0.00403, après irradiation à 60 s.

En ce qui concerne le Desmopan-9370A, la figure 6.14 montre la cinétique de décoloration pour les films réalisés par le module d'extrusion et incorporés par imprégnation d'un rapport

massique de SP de 0.00403. Les résultats des courbes de décoloration sont obtenus après l'étirement du film à 0%, 50%, 100%, 150%, effectué directement après irradiation à 60 s et à température ambiante. Comme déjà indiqué, pour les films étirés, ces résultats sont obtenus à partir d'un temps d'attente de 4 minutes compté directement après irradiation. D'après la figure 6.14, aucune courbe de décoloration n'atteint son asymptote avant 60 minutes, de ce fait, ce type de polyuréthane a besoin de plus de temps pour être complètement décoloré. Il est logiquement admis que la valeur d'absorbance à la fin de la décoloration correspond à celle qui est obtenue sans irradiation. Nous pouvons voir que l'absorbance au tout début de la décoloration diminue avec l'augmentation du taux d'étirement.

Toutes les courbes de décoloration des films étirés et non étirés ne prennent pas la même forme et ceci signifie que les cinétiques de décoloration de tous ces films sont différentes selon le pourcentage d'étirement. Le tableau 6.6 présente les valeurs des constantes cinétiques de décoloration obtenue à partir du modèle exponentiel. D'une façon générale, la constante cinétique de décoloration augmente lorsque le taux d'étirement augmente jusqu'à 100% d'étirement. Après ce pourcentage d'étirement, la constante cinétique ne change pas et donne une valeur de $14.7 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ pour l'étirement à 150%, comme le montre le tableau 6.6.

Taux d'étirement	0%	50%	100%	150%
k_2 ($\cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$)	6.7	8.5	14.9	14.7

Tableau 6.6 : Influence du taux d'étirement sur la constante cinétique de décoloration pour le Desmopan-9370A imprégné par un rapport massique de 0.004 de SP.

Donc après l'étude de la cinétiques de décoloration pour tous les films imprégnés par le SP, quelque soit le grade de PU (Tecoflex-EG100A ou Desmopan-9370A) et quelque soit la technique utilisée pour réaliser les films (technique simple de solvation ou la module d'extrusion), il est notable que la constante cinétique augmente avec le taux d'étirement. Par contre, nous ne trouvons pas ce phénomène pour les films de six grades différents de PU qui contiennent le SP par solvation. Dans ce dernier cas, la constante cinétique reste toujours identique, ce qui indique que l'étirement n'entraîne aucune influence sur le taux de décoloration.

1.5. Conclusion concernant le mode de réalisation des films de PU

Des résultats précédemment indiqués pour les films de Tecoflex-EG100A, réalisés selon deux technique différentes (soit par solvation ou soit par extrusion) et imprégnés de SP, nous pouvons déduire l'effet du mode de réalisation des films sur leurs activités photochromiques. En premier lieu, il n'y a pas d'influence notable du mode de réalisation des films sur la quantité de SP imprégné. Nous pouvons également constater qu'il n'y a pas d'effet direct du mode de réalisation des films sur leurs propriétés photochromiques après irradiation. Par contre il existe un effet indirect de l'épaisseur des films. En ce qui concerne les résultats correspondant à l'effet de l'étirement sur l'activité photochromique et la cinétique de

décoloration des films de PU/SP, nous constatons qu'il y a très peu d'effet du mode de réalisation des films.

Pour le Tecoflex-EG100A et le Desmopan-9370A, il faut savoir qu'il y a une nette influence du type d'incorporation du SP. L'incorporation du SP dans les films de PU par solvation donne des films dans lesquels le SP est dispersé de manière homogène. Par contre, les films de PU imprégnés de SP sont tels que le SP a été absorbé à partir des surfaces extérieures de ces films, et de ce fait présentent un profil de concentration non homogène. En général, il faut remarquer que il y a peu ou pas d'influence du type de réalisation du film de PU (par solvation ou par extrusion) et une nette influence du type d'incorporation du SP dans ces films (par solvation ou par imprégnation) sur leurs activités photochromiques.

2. EVALUATION IN SITU DE L'ETIREMENT

Comme nous avons déjà dit, notre objectif est d'étudier la faisabilité d'une sonde photochromique réalisée à l'aide d'un polymère, ou d'un textile, contenant du spiropyranne, capable d'indiquer la valeur de pression exercée sur la peau. Nous pouvons arriver à ce but par la détermination du taux d'étirement en mesurant seulement 4 valeurs d'absorbance. Les deux premières mesures d'absorbance s'effectuent à deux temps de décoloration différents pour des films irradiés sans étirement. Nous n'avons pas besoin du patient pour obtenir ces deux mesures. En présence du patient, les deux autres mesures d'absorbance aux mêmes temps de décoloration sont effectuées pour le film irradié et étiré. Dans la partie suivante on va présenter la modélisation correspondant à la détermination de l'étirement du film de PU/SP à partir de ces quatre mesures photochromiques.

Nous avons montré dans la première partie de ce chapitre 6 les limites du modèle développé au chapitre 4. Néanmoins nous nous appuyerons sur ce modèle pour démontrer la possibilité d'évaluation du taux d'étirement à partir de 4 mesures d'absorbance. Nous pensons qu'un ajustement du modèle à des conditions expérimentales élargies par rapport à celles décrite au chapitre 3 ne modifiera pas de façon importante les termes de cette démonstration. Bien entendu la connaissance du taux d'étirement ne suffit pas, et il faut relier ce taux d'étirement à la pression exercée localement. Nous n'avons pas pu aller jusque là au cours de notre travail, et nous avons du nous contenter d'une modélisation DLNR des propriétés mécaniques des films. Néanmoins nous pensons que ce lien existe et qu'il pourra être établi au cours d'un travail complémentaire.

Ainsi au cours du développement du modèle du chapitre 4, nous avons vu que l'absorbance était une fonction de w_{SP0} , t_{irrd} , t_{deco} , h et h_{str} :

$$A(w_{SP0}, t_{irrd}, t_{deco}, h, h_{str}) = A_{PU} + \varepsilon_{SP} w_{SP0} h_{str} + A_{MC}^{str}(w_{SP0}, t_{irrd}, h) \frac{h_{str}}{h} e^{-k_2 t_{deco}} \quad (6.5)$$

Où A est l'absorbance du film après irradiation et A_{PU} est l'absorbance du polyuréthane pur. w_{SP0} est le rapport massique initial de SP; et t_{irrd} et t_{deco} sont les temps d'irradiation et de décoloration respectivement. h et h_{str} sont l'épaisseurs de film non étiré et étiré respectivement; et k_2 est la constante cinétique de décoloration. A_{MC}^{str} est la contribution spécifique de la mérocyanine à l'absorbance après l'étirement.

Ainsi, nous effectuons 4 mesures d'absorbance, 2 sans étirement ($h_{str} = h$) et 2 avec un taux d'étirement x ($h_{str} = \frac{h}{\sqrt{1+x}}$) à 2 temps de relaxation, t_{deco1} et t_{deco2} , chacune. Pour les 4 mesures, le temps d'irradiation est le même.

Nous avons :

$$A(w_{SP0}, t_{irrd}, t_{deco1}, h, h) - A(w_{SP0}, t_{irrd}, t_{deco2}, h, h) = A_{MC}^{str}(w_{SP0}, t_{irrd}, h)(e^{-k_2 t_{deco1}} e^{-k_2 t_{deco2}}) \quad (6.6)$$

$$A(w_{SP0}, t_{irrd}, t_{deco1}, h, h_{str}) - A(w_{SP0}, t_{irrd}, t_{deco2}, h, h_{str}) = A_{MC}^{str}(w_{SP0}, t_{irrd}, h)(e^{-k_2 t_{deco1}} e^{-k_2 t_{deco2}}) \frac{h_{str}}{h} \quad (6.7)$$

Et donc :

$$\frac{A(w_{SP0}, t_{irrd}, t_{deco1}, h, h) - A(w_{SP0}, t_{irrd}, t_{deco2}, h, h)}{A(w_{SP0}, t_{irrd}, t_{deco1}, h, h_{str}) - A(w_{SP0}, t_{irrd}, t_{deco2}, h, h_{str})} = \frac{h}{h_{str}} = \sqrt{1+x} \quad (6.8)$$

Finalement le taux d'étirement est estimé par :

$$x = \left[\frac{A(w_{SP0}, t_{irrd}, t_{deco1}, h, h) - A(w_{SP0}, t_{irrd}, t_{deco2}, h, h)}{A(w_{SP0}, t_{irrd}, t_{deco1}, h, h_{str}) - A(w_{SP0}, t_{irrd}, t_{deco2}, h, h_{str})} \right]^2 - 1 \quad (6.9)$$

Cette méthode a l'avantage d'être indépendante du type de PU et de la longueur d'onde utilisée.

Il apparait donc qu'on peut déterminer l'étirement de films de PU à l'aide de 4 mesures d'absorbance, comme présenté dans l'équation (6.9). Notre étude a été faite en utilisant des films de polyuréthanes mais cette étude peut être transposée au cas d'un tissu afin de réaliser un textile photochromique capable de déterminer la pression exercée sur la peau d'un patient. C'est pour cela que, dans les perspectives de notre étude concernant le cas d'un textile, nous proposons les étapes de travail suivantes :

- Etude des propriétés photochromiques du tissu étiré ou non, et irradié ou non
- Etude du lien entre une mesure d'absorbance et une mesure de couleur
- Etude de l'évolution des contraintes en fonction de l'étirement.
- Etude de la relaxation des contraintes pendant et après l'étirement : cette étude peut être réalisée à l'aide du dispositif d'essais mécanique à pilotage vidéo-métrique (Vidéo Traction) qui a déjà été employé pour évaluer le comportement contrainte-allongement des différents types de polyuréthane à température ambiante (chapitre 5, section 2).
- Modélisation concernant la transformation des contraintes en pression.

3. EVALUATION DES PROPRIETES PHOTOCHROMIQUES PAR COLORIMETRIE

En pratique, la mesure d'absorbance UV-Visible n'est pas utilisable in situ, sur la jambe d'un patient. Nous devons donc proposer un autre type de mesure optique lié de façon connue à la mesure d'absorbance.

La colorimétrie est une technique autre que celle utilisant le spectrophotomètre UV-Vis pour mesurer les propriétés photochromique des films de polymères. Cette technique est très simple et chaque personne, non spécialisée, peut l'employer. L'appareil utilisé est petit et on peut le porter facilement. C'est pour cela que nous avons étudié l'influence de l'étirement des films de PU sur leurs propriétés photochromiques en utilisant cette technique et nous espérons des résultats semblables à ceux obtenus avec le spectrophotomètre. La colorimétrie CIE $L^*a^*b^*$ est déjà employée pour la classification de vins rouges [8-11], mais aussi dans d'autres applications [12-16]. On a mesuré la couleur en utilisant CIE (Commission Internationale d'Eclairage) $L^*a^*b^*$ et on a fait la comparaison avec les mesures d'absorbance UV-Vis. Conceptuellement il est assez facile de comprendre l'espace réel de CIE $L^*a^*b^*$. Chaque point peut être défini en termes de trois coordonnées tracées le long de leur axe correspondant. Les paramètres de CIE $L^*a^*b^*$ pour localiser chaque couleur sont:

L^* : luminance, qui va de 0 (noir) à 100% (blanc)

a^* : composant rouge-vert. Le nombre négatif est plus vert, celui positif est plus rouge

b^* : composant bleu-jaune. Le nombre négatif est plus bleu, celui positif est plus jaune

La différence de couleur déterminée par CIE $L^*a^*b^*$, entre deux couleurs dans le CIE espace, est la distance entre les positions de couleurs. Cette distance peut être exprimée comme delta E CIE $L^*a^*b^*$, où:

$$DE^* = (DL^{*2} + Da^{*2} + Db^{*2})^{1/2} \quad (6.10)$$

DL^* étant la différence de luminance avec une mesure appelée « blanc ».

Da^* étant différence rouge/verte avec une mesure appelée « blanc ».

Db^* étant différence jaune/bleue avec une mesure appelée « blanc ».

Il y a beaucoup d'auteurs qui ont étudié les propriétés photochromiques des polymères en mesurant leur couleur, comme Vikova M. [17, 18]. Leur travail est largement identifié en tant que créateur de la base de connaissance fondamentale pour le développement de nouveaux matériaux, en particulier pour la réalisation de sondes applicables aux structures textiles ou non-tissées. Certains de ces matériaux exploitent des propriétés barrière contre l'irradiation UV-Visible.

Nous essayons dans cette partie de ce mémoire de trouver un rapport entre le changement de couleurs et l'étirement. Également, nous rechercherons un rapport entre les résultats obtenus par le spectrophotomètre UV-Vis et les résultats obtenus par le colorimètre pour les films étirés et non étirés du TecoflexEG100A.

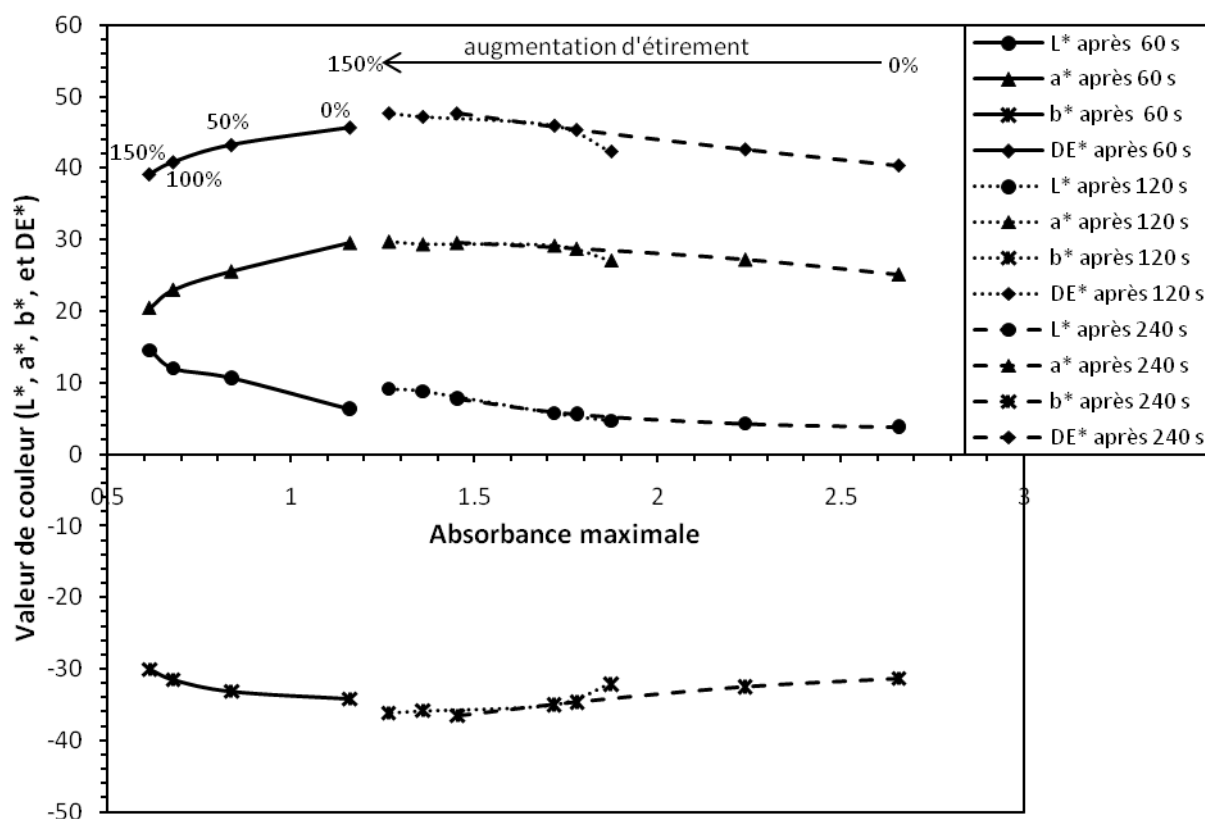


Figure 6.15 : Relation entre l'absorbance maximum (obtenue par l'appareil UV-Vis) et la valeur de couleur pour le Tecoflex-EG100A avec un rapport massique de SP de 0.0067 après 60,120 et 240 s d'irradiation. Les films sont étirés à 0, 50, 100, et 150%.

Les figures 6.15 à 6.18 montrent le rapport entre l'absorbance UV-Vis et les mesures de couleur en employant le CIE $L^*a^*b^*$ à différents pourcentages d'étirement (0%, 50%, 100%, et 150%) et après irradiation pendant 60 s, 120 sec et 240 s pour les films étirés et non étirés de Tecoflex-EG100A. Nous avons réalisé des films avec différentes concentrations (des rapports massiques de 0.0067, 0.0133, 0.02, et 0.0317) de SP pour montrer l'influence de cette concentration. Il faut noter que les films de PU/SP sont réalisés par solvation de Tecoflex-EG100A et le SP dans le chloroforme. Comme présentée dans les figures 6.15 à 6.18) après irradiation pendant 60 s pour toutes les concentrations de SP, les valeurs mesurées de a^* et DE^* diminuent mais les valeurs de L^* et b^* augmentent avec l'augmentation de l'étirement. Ce comportement change après irradiation pendant 120 s et 240 s. Pour les films ayant une petite quantité de SP (0.0067 et 0.0133 de rapport massique), les valeurs de a^* et DE^* augmentent légèrement tandis que b^* diminue légèrement avec l'augmentation de l'étirement. Mais pour les films contenant des quantités plus élevées de SP (0.02, et 0.0317 de rapport massique), les valeurs de a^* et DE^* augmentent légèrement et la valeur de b^* est diminuée légèrement jusqu'à 50%. Par contre, après 50% d'étirement il n'y a aucun effet de l'étirement sur les valeurs de couleur de a^* , b^* , et DE^* , qui sont approximativement constantes en fonction du taux d'étirement. La surprise est que la valeur de L^* augmente toujours avec l'augmentation du taux d'étirement, à tous les temps d'irradiations.

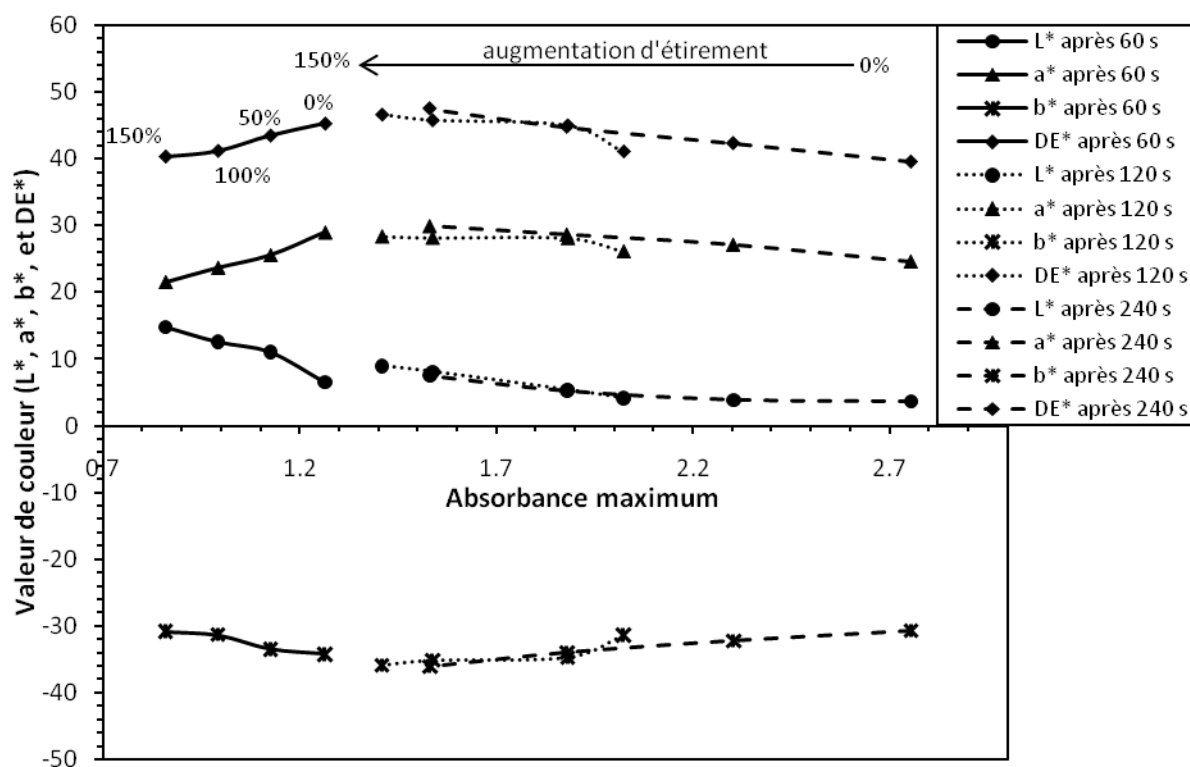


Figure 6.16 : Relation entre l'absorbance maximum (obtenue par l'appareil UV-Vis) et la valeur de couleur pour le Tecoflex-EG100A avec un rapport massique de SP de 0.0133 après irradiation à 60,120 et 240 s. Les films sont étirés à 0, 50, 100, et 150%.

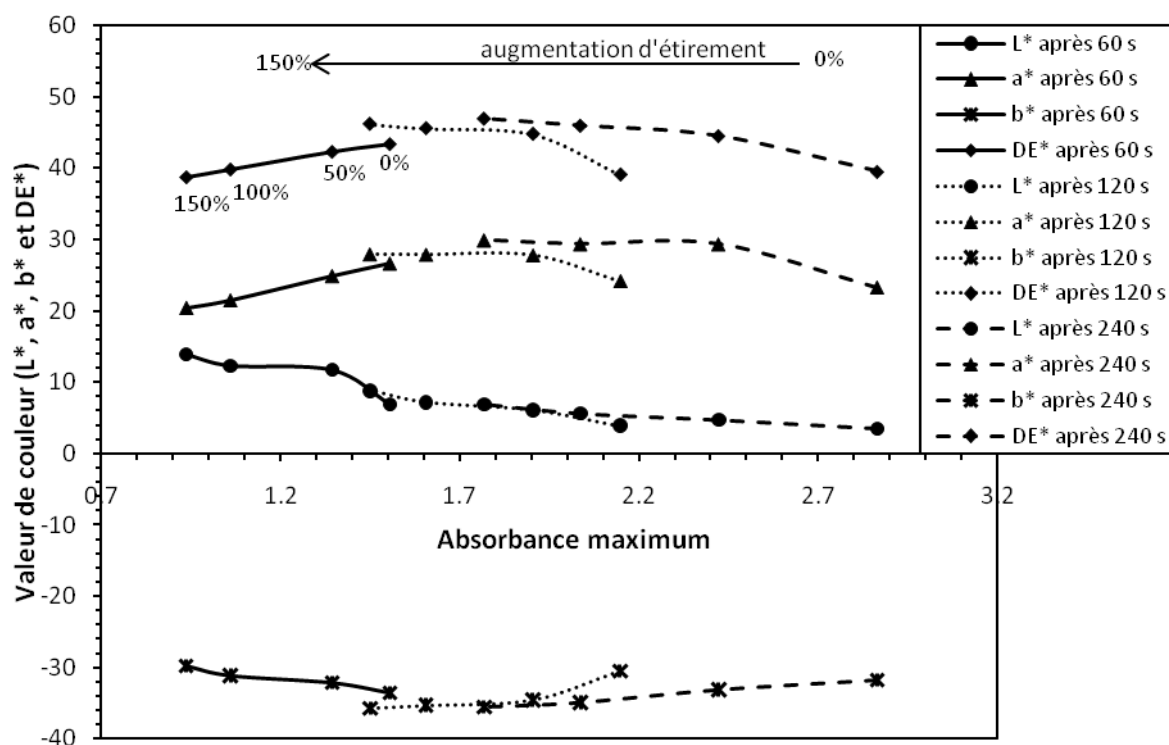


Figure 6.17 : Relation entre l'absorbance maximum (obtenue par l'appareil UV-Vis) et la valeur de couleur pour le Tecoflex-EG100A avec un rapport massique de SP de 0.02 après irradiation à 60,120 et 240 s. Les films sont étirés à 0, 50, 100, et 150%.

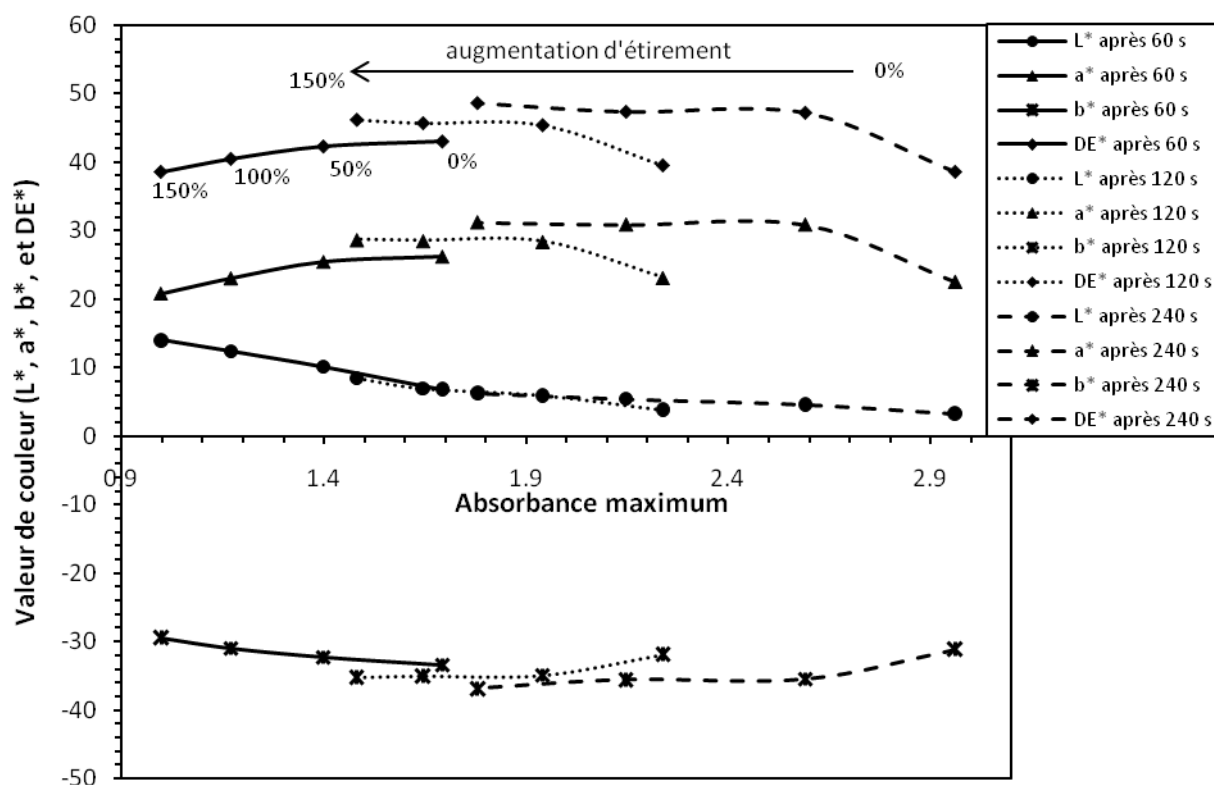


Figure 6.18 : Relation entre l'absorbance maximum (obtenue par l'appareil UV-Vis) et la valeur de couleur pour le Tecoflex-EG100A avec un rapport massique de SP de 0.0317 après irradiation à 60,120 et 240 s. Les films sont étirés à 0, 50, 100, et 150%.

Les résultats montrent qu'il n'y a pas de tendance générale de l'influence de l'étirement sur le changement de couleurs sauf dans le cas où les films sont irradiés pendant un temps court (60 s). C'est pour cela que nous conseillons d'irradier les films de PU/SP pendant un temps d'irradiation court afin de déterminer les 4 mesures d'absorbance (2 mesures pour des films irradiés et non étirés et les autres 2 mesures pour des films irradiés et étirés) qui vont être utilisées pour déterminer le taux d'étirement, et ensuite la pression exercée sur la peau. Cependant, nous n'observons que l'évolution de la valeur de L^* est toujours liée à l'évolution des valeurs d'absorbance maximum déterminées en fonction de l'étirement. Cette relation entre la valeur de L^* et l'absorbance maximum existe quelque soit le temps d'irradiation et quelque soit le taux d'étirement, comme présenté dans la figure 6.19. À partir de cette relation, et avec les autres valeurs de a^* et b^* déterminées par la colorimétrie pour les films étirés ou non étirés, il est possible de déterminer les valeurs correspondant à l'absorbance maximum. Cet objectif de transformer des valeurs de couleur (L^* , a^* et b^*) en valeurs correspondantes d'absorbance peut être atteint à l'aide d'un modèle. Ce modèle est indiqué dans nos perspectives car il permettrait de compléter notre étude et ouvrir le champ à de nouvelles applications. Il pourrait faire appel à un estimateur d'état, ou un outil de fusion de données, permettant le calcul de l'absorbance la plus probable à partir des différentes valeurs issues de la mesure de colorimétrie. Après la détermination des quatre mesures d'absorbance précédemment décrites à partir des mesures de couleur par une colorimétrie en situ, nous pouvons calculer le taux d'étirement en utilisant les équations indiquées en section 2 de ce

hapitre. Par la suite à l'aide d'une modélisation complexe (aussi dans nos perspectives), la pression exercée sur la peau peut être évaluée.

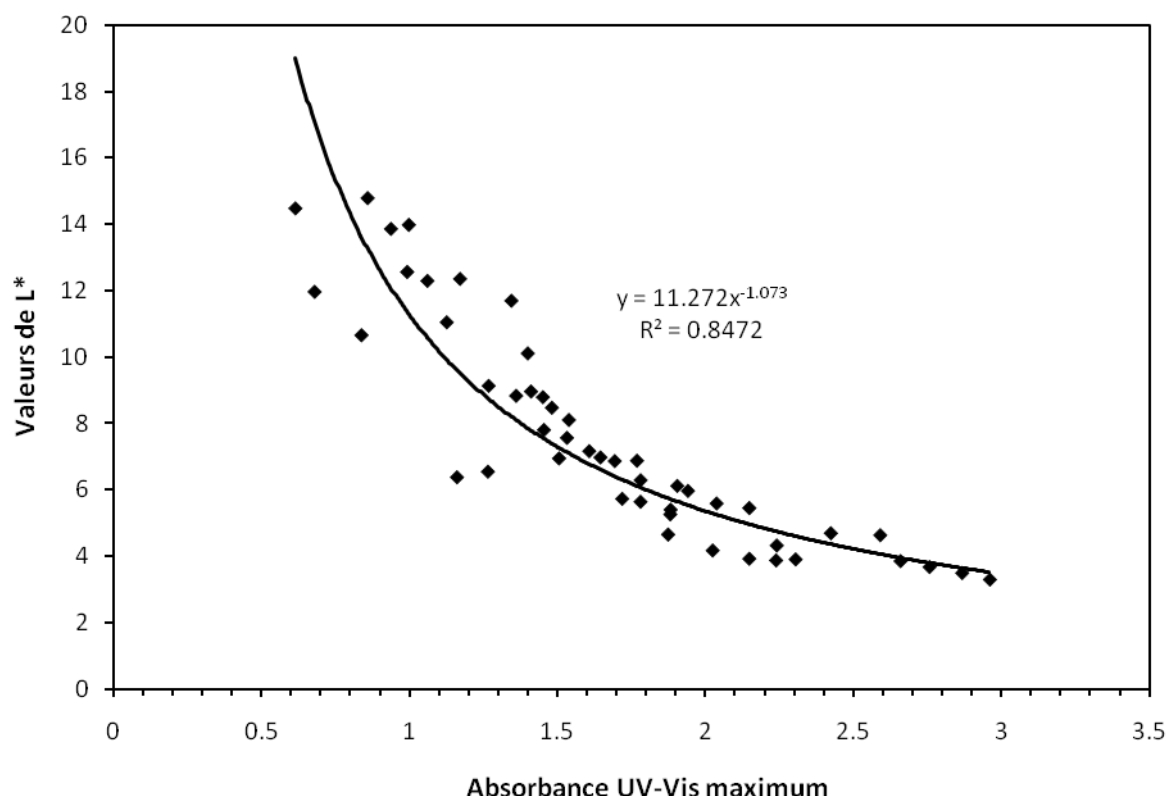


Figure 6.19 : Relation entre que les valeurs de L* et les valeurs d'absorbance maximum déterminées en fonction de l'étirement après l'irradiation des films de Tecoflex-EG100A/SP pendant différents temps d'irradiation (60 s, 120 s, et 240 s)

4. CONCLUSION

La première partie de ce chapitre représente la caractérisation de l'absorption UV-Vis des films de polyuréthane chargés en spiropyranne par l'imprégnation de deux différents types de films. Le premier type correspond aux films de PU préparés par la technique simple de solvation et le deuxième type correspond aux films de PU réalisés à l'aide du module d'extrusion. Parmi les six types différents de polyuréthane, nous avons choisi le Tecoflex-EG100A et le Desmopan-9370A pour cette étude. A la fin de l'imprégnation (après 48 heures) du Tecoflex-EG100A par le SP, la quantité de SP adsorbée est petite ; un rapport massique de SP de 0.00136 pour les films réalisés par solvation et un rapport massique de SP de 0.00123 pour les films réalisés par extrusion. Nous remarquons que les deux types de films de Tecoflex-EG100A sont été imprégnés des rapports massiques de SP proches. Par conséquent, nous constatons que l'imprégnation des films de polyuréthane par du spiropyranne ne dépend pas de la façon de fabriquer ces films. En ce qui concerne le Desmopan-9370A, les films sont réalisés en employant le module d'extrusion seulement et ces films sont été imprégnés par un rapport massique de SP de 0.00403 à la même période

d'imprégnation de 48 heures. Pour augmenter la quantité adsorbée de SP par le PU, il faut augmenter la concentration de SP (plus de 0.1 mg/ml) dans la solution de SP/méthanol utilisée au début de l'imprégnation. Cependant, nous avons préféré caractériser l'influence du temps d'irradiation et de l'étirement sur les réponses photochromiques des films contenant une petite quantité de SP, pour connaître plus particulièrement leur sensibilité à l'étirement. Ce choix a été fait parce que la procédure utilisée pour synthétiser le spiropyranne est difficile et très longue. De plus ce photochrome (SP) coûte cher à l'achat.

L'influence du temps d'irradiation sur la réponse photochromique des films de Tecoflex-EG100A réalisés par les deux techniques différentes (solvation et module d'extrusion) et des films de Desmopan-9370A réalisé par le module d'extrusion après l'imprégnation par le SP a été étudiée. L'irradiation des films est effectuée pendant différentes durées (30, 60, 120, 240, 360, et 480 s). D'une manière générale, pour les deux types de films de Tecoflex-EG100A, l'absorbance maximum augmente rapidement avec l'augmentation du temps d'irradiation à partir de 0 s jusqu'à 60 s. Après 60 s, l'effet de la croissance du temps d'irradiation sur l'absorbance diminue. L'absorbance maximum de 1.122 pour les films réalisés par le module d'extrusion arrive après irradiation à 480 s en comparaison de 0.662 pour les films préparés par solvation. Ces différences de résultats sont expliquées à la lumière de l'influence de l'épaisseur des films seulement parce que les deux types de films contiennent quasiment la même concentration en spiropyranne. Il a été observé également que jusqu'à 480 s d'irradiation la valeur d'absorbance maximum pour tous les films de Tecoflex-EG100A imprégnés par le SP était inférieure à la valeur d'absorbance maximum du spectrophotomètre (3.27). Ces résultats peuvent être attribués à la faible concentration de SP absorbé au cours de l'imprégnation. Il faut noter qu'il n'y a aucune influence notable de la technique employée pour la réalisation des films (soit par solvation ou soit par le module d'extrusion) sur l'activité photochromique de ces films. Le Desmopan-9370A imprégné par un rapport massique de SP de 0.00403 est très sensible à l'irradiation et l'influence de l'irradiation sur la croissance de l'absorbance maximum reste forte jusqu'à 480 s, avec une valeur maximum d'absorbance de 1.9.

Nous avons étudié également l'influence de l'étirement sur les activités photochromiques des films de Tecoflex-EG100A préparés selon les deux techniques différentes (solvation et module d'extrusion) et de Desmopan-9370A réalisé par le module d'extrusion et imprégnés de SP. L'étirement de tous ces films est effectué à différents taux (0%, 50%, 100%, et 150%) directement après irradiation pendant 60 s. La tendance générale est que l'absorbance maximum diminue lorsque le pourcentage d'étirement augmente. L'effet de l'étirement est important aux faibles valeurs. La diminution de l'absorbance maximum due à l'étirement égale 54% après 150% d'étirement, et après 4 minutes d'attente après irradiation dans le cas des films de Tecoflex-EG100A préparés par solvation, en comparaison de 43% pour les films préparés par le module d'extrusion. Par ailleurs, cette diminution d'absorbance dans les mêmes conditions pour les films de Tecoflex-EG100A réalisés par solvation, avec un rapport massique de SP de 0.0067, n'est pas loin de cette dernière valeur et égale 47%. En ce qui concerne le Desmopan-9370A imprégné par le SP, la diminution d'absorbance à cause de l'étirement à 150%, et après un temps d'attente de 4 minutes après irradiation, a été calculé à 46.8% en comparaison de 48% pour le même type de PU contenant le SP par solvation. Il

est clair que l'effet d'étirement, en diminuant l'absorbance maximum, est presque le même pour le Desmopan-9370A chargé en SP, soit par solvation, soit par imprégnation.

Une étude cinétique concernant la décoloration des films de Tecoflex-EG100A et de Desmopan-9370A imprégnés de SP, a été réalisée. Pour des films de Tecoflex-EG100A, réalisés soit par solvation, soit par extrusion, la décoloration varie en fonction du taux d'étirement, et la valeur de constante cinétique augmente quand le taux d'étirement augmente. Les valeurs de constantes cinétiques déterminées au même taux d'étirement pour les deux types de films de Tecoflex-EG100A sont très proches. Pour les films de Tecoflex-EG100A réalisé par solvation, toutes les courbes de décoloration aux différents taux d'étirement n'atteignent pas leurs asymptotes au bout de 60 minutes, et ainsi ce type de PU imprégné par le SP a besoin de plus de temps pour complètement décolorer. Par contre les films de Tecoflex-EG100A réalisés à l'aide du module d'extrusion, et imprégné par le SP, présentent un comportement différent de décoloration. Au début, les films décolorent très rapidement jusqu'à 30 s mais après toutes les courbes décroissent très légèrement en donnant des valeurs d'absorbances presque égaux. Les courbes de décoloration pour les films étirés et non étirés ne suivent pas la même forme et indiquent que les constantes cinétiques sont différentes. D'une façon générale, la constante cinétique de décoloration augmente lorsque le taux d'étirement augmente, jusqu'à 100% d'étirement. Mais après ce pourcentage d'étirement, la constante cinétique ne change pas. En général, il faut remarquer que il y a peu ou pas d'influence du type de réalisation du film de PU (par solvation ou par extrusion) et une nette influence du type d'incorporation du SP dans ces films (par solvation ou par imprégnation) sur leurs activités photochromiques.

La deuxième partie de ce chapitre a été consacrée à la modélisation concernant l'évaluation de l'étirement à partir de 4 mesures d'absorbance. Les deux premières mesures d'absorbance s'effectuent à deux temps de décoloration différents pour des films irradiés sans étirement. Les deux autres mesures d'absorbance aux mêmes temps de décoloration sont effectuées pour le film irradié et étiré. Une modélisation concernant la transformation des contraintes en pression fait partie de nos perspectives afin de faciliter l'évaluation de la pression exercée sur la peau d'un patient dans le cadre de nouvelles applications.

En troisième partie de ce dernier chapitre, nous avons étudié le changement de couleur évalué à l'aide d'un colorimètre en fonction de l'étirement. A l'aide de cette colorimétrie nous pouvons mesurer *in situ* les paramètres de CIE $L^*a^*b^*$ (L^* , a^* , et b^*) utilisés ensuite pour caractériser la couleur. Cet appareil est petit, pratique, et on peut le porter facilement. Enfin, nous avons essayé de trouver un rapport entre les résultats obtenus par le spectrophotomètre UV-Vis et les résultats obtenus par le colorimètre pour les films étirés et non étirés de TecoflexEG100A contenant un rapport massique de SP de 0.0067, 0.0133, 0.02, et 0.0317. Il faut noter que ces films ont été obtenus seulement par la technique simple de solvation. Les résultats montrent qu'il n'y a pas de tendance générale de l'influence de l'étirement sur le changement de couleurs, sauf dans le cas où les films sont irradiés pendant un temps court (60 s). Cependant, nous n'observons que la valeur de L^* est toujours en bonne relation avec les valeurs d'absorbance maximum déterminées en fonction de l'étirement. À partir de cette relation et avec les autres valeurs de a^* et b^* déterminées par la colorimétrie pour les films

étirés ou non étirés, il est possible de déterminer les valeurs correspondant de l'absorbance maximum. Après la détermination des quatre mesures d'absorbance (2 mesures pour des films irradiés et non étirés et les autres 2 mesures pour des films irradiés et étirés) à partir des mesures de couleur par une colorimétrie *in situ*, nous pouvons calculer le taux d'étirement en utilisant les équations qui sont indiquées en section 2 de ce chapitre. Par la suite, à l'aide d'une modélisation complexe (aussi dans nos perspectives), la pression exercée sur la peau peut être évaluée.

5. RÉFÉRENCES

1. Baillet G, Tardiau P, Maisonnier S, Perrut M, Francais E. Latex impregnated with colorants or photochromic materials for optical purposes and its production using a supercritical fluid. Application: FR: (Essilor International - Compagnie Generale d'Optique, Fr.). 2000. p. 21 pp.
2. Chopoorian JA, Loeffler KO. Impregnated porous photochromic glass. Application: US: (American Cyanamid Co.). 1966. p. 3 pp.
3. Glagolev NN, Solov'eva AB, Kotova AV, Shashkova VT, Zapadinskii BI, Zaichenko NL, Kol'tsova LS, Shienok AI, Timashev PS, Bagratashvili VN. The photochromic properties of indoline spirooxazine-thermoplastic polymer systems obtained by supercritical fluid impregnation. Russ J Phys Chem A 2009;83(5):861-867.
4. Gupta A, Blum RD, Iyer VS. Impregnation of plastic substrates with photochromic additives. Application: US: (Innotech, Inc., USA). 1998. p. 9 pp.
5. Schomburg C, Wark M, Rohlfing Y, Schulz-Ekloff G, Wohrle D. Photochromism of spiropyran in molecular sieve voids: effects of host-guest interaction on isomer status, switching stability and reversibility. J Mater Chem 2001;11(8):2014-2021.
6. Welch CN. Photochromic plastics and their preparation. Application: DE: (PPG Industries, Inc., USA). 1986. p. 38 pp.
7. Eisenbach CD. New aspects of photochromism in bulk polymers. Photogr Sci Eng 1979;23(4):183-190.
8. Almela L, Javaloy S, Fernandez-Lopez JA, Lopez-Roca JM. Comparison between the tristimulus measurements Y_{xy} and $L^*a^*b^*$ to evaluate the color of young red wines. Food Chem 1995;53(3):321-327.
9. Almela L, Javaloy S, Fernandez-Lopez JA, Lopez-Roca JM. Varietal classification of young red wines in terms of chemical and color parameters. J Sci Food Agric 1996;70(2):173-180.
10. Han F-L, Zhang W-N, Pan Q-H, Zheng C-R, Chen H-Y, Duan C-Q. Principal component regression analysis of the relation between CIELAB color and monomeric anthocyanins in young Cabernet Sauvignon wines. Molecules 2008;13(11):2859-2870.

11. Perez-Magarino S, Gonzalez-SanJose ML. Application of absorbance values used in wineries for estimating CIELAB parameters in red wines. *Food Chem* 2003;81(2):301-306.
12. Esteller MS, Orlandi de Lima AC, Lannes SCdS. Color measurement in hamburger buns with fat and sugar replacers. *LWT--Food Sci Technol* 2005;39(2):184-187.
13. Gonnet J-F. Color effects of co-pigmentation of anthocyanins revisited - 1. A colorimetric definition using the CIELAB scale. *Food Chem* 1998;63(3):409-415.
14. Gonnet J-F. Color effects of co-pigmentation of anthocyanins revisited-2. A colorimetric look at the solutions of cyanin co-pigmented by rutin using the CIELAB scale. *Food Chem* 1999;66(3):387-394.
15. Gonnet J-F. Colour effects of co-pigmentation of anthocyanin revisited-3. A further description using CIELAB differences and assessment of matched colours using the CMC model. *Food Chem* 2001;75(4):473-485.
16. Weatherall IL, Coombs BD. Skin color measurements in terms of CIELAB color space values. *J Invest Dermatol* 1992;99(4):468-473.
17. Vikova M. Textile photo chromic sensors for protective textile. *Vlakna Text* 2003;10(2):82-85.
18. Vikova M, Vik M. Color shift photochromic pigments in color space CIE L*a*b*. *Mol Cryst Liq Cryst* 2005;431:403-415.

Conclusion Finale et Perspectives

L'objectif de ce travail est d'introduire dans un matériau élasthanne (polyuréthane) un photochrome (spiropyranne) permettant d'évaluer les contraintes exercées par une mesure optique (UV, visible), et de caractériser chimiquement et physiquement le matériau obtenu. Cet objectif peut être atteint grâce à l'influence de l'étirement des films de PU/SP sur leurs absorbances dans la zone visible (400-800 nm) après irradiation à temps choisi. Il est très important aussi de lier l'étirement avec les propriétés mécaniques de ce type de polymère. Il s'agit plus particulièrement de caractériser les propriétés photochromiques avant et après l'étirement des films de polyuréthane/spiropyranne afin d'évaluer l'étirement. Il faut savoir que l'étirement des films de PU/SP a été réalisé par deux techniques différentes. Le premier consiste en l'étirement des films après irradiation, alors que dans le deuxième cas les films ont été étirés directement avant irradiation. Ceci a abouti à proposer un modèle capable de décrire correctement l'activité photochromique du polyuréthane contenant du SP et prenant en compte l'effet de l'épaisseur de film, du rapport massique de SP, du temps d'irradiation, et du taux d'étirement du film.

Le *chapitre 1* est une étude bibliographique qui a permis de comprendre le phénomène de photochromisme selon les différents types de composés photochromiques et de mettre en évidence le mécanisme photochromique des spiropyranes. Elle a aussi mis en évidence l'effet des groupes terminaux sur le comportement photochromique des spiropyranes, et les applications des spiropyranes dans l'industrie et dans la recherche scientifique. Le comportement photochromique du spiropyranne en films minces et les méthodes employées pour incorporer le composé photochromique à l'intérieur de la matrice polymère ont été montrés. Les modélisations concernant les cinétiques de photocoloration et de décoloration ont été présentées. Notre modélisation, développée au chapitre 4, est basée sur les modèles présentés dans ce chapitre. Enfin, l'intérêt et le potentiel des polyuréthanes comme support pour la préparation d'un polymère photochromique ont été présentés à travers quelques exemples d'applications industrielles.

Le *chapitre 2* a été dévolu à la présentation des principales techniques d'analyses utilisées, notamment pour la caractérisation du spiropyranne et des six types différents de polyuréthane:

- la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier,
- la résonance magnétique nucléaire, afin de déterminer les spectres RMN ^1H et RMN ^{13}C pour tous les matériaux intermédiaires et le produit final, pendant la synthèse du spiropyranne,
- la chromatographie par exclusion de taille (SEC), pour la détermination des masses molaires moyennes en nombre et en poids pour les différents types de polyuréthane,
- la spectrophotométrie UV-Vis, pour mesurer l'absorbance des films photochromiques de PU/SP,
- le Datacolor 200 (modèle colorimétrique $L^*a^*b^*$), pour la mesure colorimétrique des films de PU/SP,

- le viscoanalyseur, pour réaliser l'analyse mécanique dynamique (DMA) des polyuréthanes afin de mesurer le module d'Young ainsi que la tangente δ (qui est un indice de la température vitreuse) de chaque type de polyuréthane,
- la machine de vidéo traction MTS 810 pour déterminer le comportement contrainte-allongement des différents types de polyuréthane à température ambiante.

Ce chapitre contient également la description détaillée des dispositifs expérimentaux utilisés dans cette thèse :

- la machine à traction pour étirer les films de PU/SP,
- le microcompoundeur, presse à injecter et module extrusion de film pour réaliser des éprouvettes et des films de différent type de PU.

Dans la suite de ce chapitre, la synthèse du spiropyranne [1-hexyle-3,3-diméthyle-6'-nitrospiro (indoline-2',2'-benzopyranne)] a été présentée en détail. Cette synthèse a été réalisée en deux étapes à partir de la 2, 3,3 triméthylindolénine (TMI), qui est un produit commercial. Dans une première étape, une chaîne hydrocarbonée en C6 est fixée sur l'azote hétérocyclique par quaternisation à l'aide du 1-iodohexane. La seconde étape correspond à la génération de la « base de Fischer » qui réagit par la suite avec le nitrosalicylaldéhyde pour donner le produit final, le spiropyranne.

La dernière partie de ce chapitre a été consacrée aux méthodes expérimentales utilisées pour la réalisation des films de PU/SP, soit par la simple technique de solvation de PU et SP, soit par l'imprégnation du spiropyranne dans des films de PU. Dans cette partie, les techniques expérimentales utilisées pour réaliser les mesures photochromiques des polyuréthanes contenant du SP et les mesures de couleur par colorimétrie (datacolor2000) ont été indiquées.

Le chapitre 3 a regroupé l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus afin de caractériser l'activité photochromique des films de polyuréthane contenant des quantités croissantes d'une sonde photochromique, le spiropyranne. Nous avons utilisé 6 types différents de PU: Tecoflex-EG100A, Isothane-3080A, Desmopan-9370A, Desmopan-3695AU, Pellethane-2102-90A et Pellethane-2102-65D. Dans ce chapitre les effets de l'épaisseur des films, de la concentration en spiropyranne (SP) et du temps d'irradiation sur l'absorbance UV-visible, en utilisant le spectrophotomètre UV-Vis, sont étudiés. Ensuite, ce qui constitue l'originalité de notre travail, l'influence de l'étirement des films de PU/SP à température ambiante sur leurs propriétés photochromiques a été abordé.

Des expériences préliminaires ont permis d'évaluer l'absorbance sans irradiation de la matrice pure de polyuréthane ou des films de PU/SP. Ces dernières peuvent être considérées comme des expériences blanches. Les résultats montrent que l'absorbance maximum augmente linéairement avec la fraction massique de spiropyranne dans les faibles valeurs de concentration de photochrome, l'ordonnée à l'origine correspondant à l'absorbance maximum du polyuréthane pur. Néanmoins, et comme prévu, on a observé une déviation de la loi de Beer-Lambert pour des

fractions beaucoup plus hautes de la fraction massique de spiropyranne (> 0.08). Ces premiers résultats ont constitué une base pour l'étude du comportement photochromique après irradiation.

Dans la suite de ce chapitre, nous avons analysé les propriétés photochromiques des films de PU/SP après irradiation dans diverses conditions expérimentales. Il y a plusieurs paramètres expérimentaux qui affectent l'absorbance maximum telle que le temps d'irradiation, le rapport massique de SP, l'épaisseur de film et le taux d'étirement. Le temps d'irradiation a dû être limité à 60 secondes pour obtenir des absorbances maximum raisonnables, en général moins de 1.5. L'influence de la concentration en SP sur l'absorbance maximum a semblé plus complexe qu'avant irradiation et n'a pas pu être expliquée par la loi simple de Beer-Lambert. L'absorbance maximum a varié linéairement avec l'épaisseur du film de PU/SP dans la gamme de l'étude (40 à 80 μm), mais l'ordonnée à l'origine correspondante nous a semblé sans signification. L'influence de l'étirement du polymère sur l'absorbance maximum était assez forte quand l'étirement a été réalisé après irradiation par comparaison avec celui qui a été effectué avant irradiation. Dans tous les cas, l'étirement du polymère a induit une diminution de l'absorbance maximum, principalement due à la diminution correspondante de l'épaisseur du film. Néanmoins pour les films étirés après irradiation, l'étirement a été également responsable d'un stress mécanique sur les formes ouvertes de mérocyanine. Ce stress mécanique a facilité la photo conversion de la mérocyanine en spiropyranne. Donc, pour les films étirés directement après irradiation, les deux phénomènes (diminution de l'épaisseur du film et le stress mécanique sur la MC) ont contribué par la suite à la diminution globale de l'absorbance.

En ce qui concerne l'étude de la décoloration, des résultats expérimentaux ont été obtenus aussi bien lorsque l'étirement a été réalisé avant irradiation, que lorsque l'irradiation a été réalisée après étirement. Néanmoins, conformément aux résultats déjà montrés, l'effet de l'étirement sur l'absorbance est plus faible si l'étirement a été réalisé avant irradiation. Les deux types de Pellethane présentent une faible évolution de l'absorbance au cours du temps, alors que le Desmopan-9370A montre, au contraire, une évolution très rapide. Les trois autres polyuréthanes ont une courbe de décoloration aisément modélisable (pente modérée), cependant l'influence du taux d'étirement est plus importante dans le cas du Tecoflex-EG100A que dans ceux de l'Isothane-3080A et du Desmopan-3695AU. C'est pourquoi nous choisisons le Tecoflex-EG100A pour effectuer la modélisation de nos résultats, au chapitre 4.

Le chapitre 4 a ensuite été dédié à la modélisation des résultats expérimentaux du chapitre 3 qui concernent seulement le type de PU le plus sensible à l'irradiation, *i.e.* TecoflexEG100A. Le but de cette modélisation est d'établir un modèle qui a la possibilité de décrire correctement l'activité photochromique du Tecoflex-EG100A contenant du SP, et prenant en considération les effets de l'épaisseur du film, du rapport massique de SP, du temps d'irradiation, et du taux d'étirement du film. Dans le cadre de cette modélisation nous avons employé les résultats de décoloration de films étirés aussi bien avant qu'après irradiation.

Notre modèle du processus photochromique global est construit selon cinq étapes de modélisation. Ces cinq étapes ont été abordées pour modéliser la relation épaisseur - taux d'étirement de film, la modélisation des mesures d'absorbance sans irradiation (relation absorbance - rapport massique de SP), le taux de coloration (relation absorbance - temps

d'irradiation couplée avec le rapport massique de SP), le taux de décoloration (relation absorbance-taux d'étirement couplée avec le temps de décoloration) pour des films étirés avant ou après irradiation. Pour chaque étape de modélisation, les deux tests statistiques de Student et de Fisher-Snedecor avec la probabilité de 0.9 sont appliqués pour valider notre modèle. Les résultats montrent une bonne corrélation entre les données mesurées et les données prédites par le modèle. Enfin, on peut conclure que notre modèle peut être appliqué et être en bonne concordance avec le processus photochromique global dans le domaine étudié.

Il y a quatre nouveautés présentes dans cette structure de modélisation :

- la prise en compte de l'absorbance du polyuréthane pur,
- la relation non linéaire entre l'absorbance et le rapport massique de SP,
- l'absorbance des films irradiés, quand le film est sous étirement à la température ambiante,
- l'absorbance des films étirés après irradiation.

Le chapitre 5 a été consacré à l'exploitation des données expérimentales obtenues pour étudier les propriétés mécaniques des différents grades de polyuréthane et pour modéliser ces propriétés, surtout le comportement contrainte vraie-déformation vraie.

L'analyse mécanique dynamique (DMA) pour les six types différents de Polyuréthane a été étudiée au début de ce chapitre. En ce qui concerne le module E' et le module E'' , d'une manière plus générale, les courbes sont hiérarchisées de la façon suivante : Pelletane2102-65D > Desmopan-3695AU > Pelletane2102-90A > Isothane-3080A > Desmopan-9370A. Par contre, le Tecoflex-EG100A montre un comportement différent des autres grades de PU. En effet, les courbes du Tecoflex-EG100A traversent l'ensemble des autres courbes, alors que ces dernières ne se coupent pas, ou peu, et présentent une structure hiérarchisée. Les valeurs de T_g pour les différents types de PU sont hiérarchisées de la même façon que pour E' et E'' . Cependant, le Tecoflex-EG100A se situe désormais au dessus des autres polyuréthanes avec une T_g de 57 °C. Il est noté que l'influence du SP (un rapport massique de 0.0067) sur les modules de conservation E' et les modules de perte E'' de PU est très petit et peut être négligeable. Cependant, il existe une petite influence du SP sur la valeur et la hauteur du pic de $\tan \delta$. L'existence du SP augmente la hauteur du pic et diminue un peu la valeur de T_α , qui est proche de la T_g . Ce décalage de T_g montre bien que le SP exerce un effet de plastification sur le polyuréthane.

La deuxième partie de ce chapitre correspond à l'étude du comportement contrainte vraie - déformation vraie en utilisant la vidéo traction pour les six différents types de polyuréthane purs. Les résultats montrent que chaque courbe (contrainte vraie - déformation vraie) est divisée en trois parties : la première partie est caractérisée par l'élasticité instantanée, qui peut être représentée par le module d'Young, la deuxième partie de la courbe est caractérisée par un comportement viscoélastique, et la dernière partie montre l'hyperélasticité caoutchoutique. Nous constatons que les effets élastiques et visqueux sont bien différenciés pour le Desmopan-

3695AU, le Pellethane-2102-90A, le Pellethane-1202-65D, et le Tecoflex-EG100A. Nous voyons également l'effet hyperélastique au-delà d'une déformation vraie de 0.6. En ce qui concerne le Desmopan-9370A et le l'Isothane-3080A les effets visqueux et hyperélastiques sont peu marqués. Le Tecoflex-EG100A a été choisi pour étudier l'effet du SP sur le comportement contrainte vraie - déformation vraie. Il est noté que la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie diminue avec l'augmentation de la concentration en SP. Ces résultats peuvent être expliqués grâce à l'effet plastifiant du SP. Par ailleurs, la présence du SP ne change pas la forme de la courbe de contrainte vraie en fonction de la déformation, celle-ci étant toujours divisée en trois parties : élasticité instantanée, comportement viscoélastique, et hyperélasticité caoutchoutique.

La troisième partie de ce chapitre est consacré à la modélisation du comportement contrainte vraie-déformation vraie des polyuréthanes à l'aide d'un modèle global de comportement mécanique, appelé DNLR. Grâce à ce modèle, nous avons extrait les paramètres caractéristiques des effets élastique, viscoélastique, et d'hyperélasticité caoutchoutique des différents polyuréthanes purs, et plus particulièrement du Tecoflex-EG100A à différentes concentrations de SP. Dans le cas du Tecoflex-EG100A, nous avons également modélisé l'évolution de ces paramètres en fonction de la concentration en SP. Il faut noter que, dans tous les cas, les valeurs simulées de contrainte vraie en fonction de la déformation vraie, obtenues à l'aide du modèle DNLR, se superposent parfaitement aux données expérimentales. La variation des valeurs du module d'Young (E), du module hyperélastique (G), du temps maximum de relaxation ($\tau_{\max}$), et de l'exposant correctif (α) en fonction de la concentration en SP peut être attribuée à l'effet de plastification de SP sur le Tecoflex-EG100A.

Le chapitre 6 a été consacré à l'exploitation des données expérimentales obtenues pour étudier :

- les réponses photochromiques des films de PU imprégné par le SP,
- la modélisation correspondant à l'évaluation en situ de l'étirement des films de PU/SP à partir de quatre mesures photochromiques,
- la comparaison entre les résultats obtenus par le spectrophotomètre UV-Vis et les données de couleur obtenues par colorimétrie pour des films de PU/SP étirés ou non après irradiation à différents temps.

En effet, notre objectif est d'étudier la faisabilité d'une application médicale des films ou fibres de PU/SP. Nous avons commencé ce chapitre par l'étude cinétique d'imprégnation des films du Tecoflex-EG100A réalisés par deux techniques différentes (solvation et module d'extrusion) après l'imprégnation par le SP. À la fin de l'imprégnation (après 48 heures) de Tecoflex-EG100A par le SP, la quantité de SP absorbée est petite. Les deux types de films de Tecoflex-EG100A ont été imprégnés par des rapports massiques de SP proches, et par conséquent nous constatons que l'imprégnation des films de polyuréthane par du spiropyranne ne dépend pas de la façon de fabriquer ces films. Ensuite, l'influence du temps d'irradiation sur la réponse photochromique des films de Tecoflex-EG100A réalisés par les deux techniques

différentes (solvatation et module d'extrusion), et des films de Desmopan-9370A réalisés par le module d'extrusion, après l'imprégnation par le SP, a été étudiée. D'une manière générale, pour les deux types de films de Tecoflex-EG100A, l'absorbance maximum augmente rapidement avec l'augmentation du temps d'irradiation à partir de 0 s jusqu'à 60 s. Après 60 s, l'effet de la croissance du temps d'irradiation sur l'absorbance diminue. L'absorbance maximum de 1.122 pour les films réalisés par le module d'extrusion est obtenue après irradiation à 480 s en comparaison de 0.662 pour les films préparés par solvatation. Ces différences de résultats sont expliquées par l'influence de l'épaisseur des films du fait que les deux types de films contiennent quasiment la même concentration en spiropyranne. Il a été observé également que, jusqu'à 480 s d'irradiation, la valeur d'absorbance maximum pour tous les films de Tecoflex-EG100A imprégnés par le SP était inférieure à la valeur d'absorbance maximum du spectrophotomètre (3.27). Ces résultats peuvent être attribués à la faible concentration de SP absorbé au cours de l'imprégnation. Il faut noter qu'il n'y a aucune influence notable de la technique employée pour la réalisation des films (soit par solvatation ou soit par le module d'extrusion) sur l'activité photochromique de ces films. Le Desmopan-9370A, imprégné par un rapport massique de SP de 0.00403, est très sensible à l'irradiation, et l'influence de l'irradiation sur la croissance de l'absorbance maximum reste forte jusqu'à 480 s, avec une valeur maximum d'absorbance de 1.9.

Nous avons étudié également l'influence de l'étirement sur les activités photochromiques des films de Tecoflex-EG100A préparés selon les deux techniques différentes et de Desmopan-9370A réalisé par le module d'extrusion et imprégnés de SP. La tendance générale montre que l'absorbance maximum diminue lorsque le pourcentage d'étirement augmente. La diminution de l'absorbance maximum due à l'étirement égale 54% après 150% d'étirement, et après 4 minutes d'attente après irradiation, dans le cas des films de Tecoflex-EG100A préparés par solvatation, en comparaison de 43% pour les films préparés par le module d'extrusion. Par ailleurs, cette diminution d'absorbance, dans les mêmes conditions pour les films de Tecoflex-EG100A réalisés par solvatation, avec un rapport massique de SP de 0.0067, n'est pas loin de cette dernière valeur et égale 47%. Par contre, l'effet d'étirement, en diminuant l'absorbance maximum, est presque le même pour le Desmopan-9370A chargé en SP, soit par solvatation, soit par imprégnation. Une étude cinétique, concernant la décoloration des films de Tecoflex-EG100A et de Desmopan-9370A imprégnés de SP, a été réalisée. Les courbes de décoloration, pour les films étirés et non étirés, ne suivent pas la même forme, et indiquent que les constantes cinétiques sont différentes. D'une façon générale, la constante cinétique de décoloration augmente lorsque le taux d'étirement augmente, jusqu'à 100% d'étirement. Mais après ce pourcentage d'étirement, la constante cinétique ne change pas. En général, il faut remarquer qu'il y a peu ou pas d'influence du type de réalisation du film de PU (par solvatation ou par extrusion), et une nette influence du type d'incorporation du SP dans ces films (par solvatation ou par imprégnation) sur leurs activités photochromiques. Il faut noter que nous ne pouvons pas appliquer la modélisation décrite en chapitre 4, qui concerne l'influence du temps d'irradiation et la cinétique de décoloration, sur les données expérimentales des films de Tecoflex-EG100A imprégnés par le SP. Ceci est attribué à la faible concentration de SP qui sort de la limite minimum de notre modélisation, à la non homogénéité du SP au sein des films, et à l'effet de la grande épaisseur dans le cas du Tecoflex-EG100A réalisés par extrusion.

La deuxième partie de ce chapitre a été consacrée à la modélisation concernant l'évaluation de l'étirement à partir de 4 mesures d'absorbance. Les deux premières mesures d'absorbance s'effectuent à deux temps de décoloration différents pour un film irradié sans étirement. Les deux autres mesures d'absorbance aux mêmes temps de décoloration sont effectuées pour le film irradié et étiré. Le modèle du chapitre 4 nous permet de déterminer une expression simple, capable de prédire l'étirement du film à partir des 4 mesures d'absorbance décrites ci-dessus. L'évaluation des contraintes exercées, et plus encore de la pression (cas des bas de contention), fait partie de nos perspectives.

En troisième partie de ce dernier chapitre, nous avons étudié le changement de couleur évalué à l'aide d'un colorimètre en fonction de l'étirement. En effet, la mesure de l'absorbance n'est pas possible directement sur le patient, il faut la remplacer par une autre, facile à mettre en œuvre. A l'aide de la colorimétrie nous pouvons mesurer *in situ* les paramètres de CIB $L^*a^*b^*$ (L^* , a^* , et b^*) utilisés ensuite pour caractériser la couleur. Cet appareil est petit, pratique, et on peut le porter facilement. Enfin, nous avons essayé de trouver un rapport entre les résultats obtenus par le spectrophotomètre UV-Vis et ceux indiqués par le colorimètre pour les films étirés et non étirés de TecoflexEG100A contenant un rapport massique de SP de 0.0067. Il faut noter que ces films ont été obtenus seulement par la technique simple de solvation. Les résultats montrent une tendance générale complexe de l'influence de l'étirement sur le changement de couleurs, sauf dans le cas où les films sont irradiés pendant un temps court (60 s). En effet, nous observons que la valeur de L^* est toujours bien corrélée avec les valeurs d'absorbance maximum déterminées en fonction de l'étirement. À partir de cette relation et avec les autres valeurs de a^* et b^* déterminées par la colorimétrie pour les films étirés ou non étirés, il est possible de déterminer les valeurs correspondant à l'absorbance maximum. Après la détermination des quatre mesures d'absorbance (2 mesures pour des films irradiés et non étirés et les autres 2 mesures pour des films irradiés et étirés) à partir des mesures de couleur par une colorimétrie *in situ*, nous pouvons calculer le taux d'étirement en utilisant les équations qui sont indiquées en section 2 de ce chapitre. Par la suite, à l'aide d'une modélisation complexe, la pression exercée sur la peau pourra être évaluée.

Ce travail n'est cependant pas une fin en soi et il est clair que plusieurs aspects abordés pourraient encore être améliorés. Ainsi, des études supplémentaires pourraient être menées sur :

- La généralisation du modèle du chapitre 4 à un plus large domaine de variation de l'épaisseur des films, des concentrations plus faibles en SP, et à l'inhomogénéité du SP au sein des films. Il est probable que la structure du modèle doivent être remise en cause, une étude spécifique serait donc nécessaire.
- L'étude des propriétés photochromiques du tissu étiré ou non, et irradié ou non. La encore il faudra développer un modèle d'absorption adapté.
- L'étude du lien entre une mesure d'absorbance et une mesure de couleur. Comme l'erreur sur les mesures de colorimétrie est très élevée, il faudra, pour minimiser l'erreur finale sur l'estimation de la pression, utiliser soit un outil de fusion de données, soit un estimateur d'état ou un filtre estimateur, à partir des valeurs de L^* , a^* et b^* . L'efficacité de cet outil devra être vérifié dans le cas d'un tissu.

- L'étude de l'évolution des contraintes en fonction de l'étirement pour des films et des tissus. Les travaux réalisés au cours de cette thèse concernent l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation, uniquement pour des films, et dans le cas d'un allongement continu à vitesse constante. Il faut donc, dans le futur transposer ceci au cas statique, où l'étirement est fixé et constant, ce qui nécessite en plus une étude de relaxation.
- L'étude de la relaxation des contraintes pendant et après l'étirement pour des films et des tissus : cette étude peut être réalisée à l'aide du dispositif d'essais mécanique à pilotage vidéo métrique (Vidéo-Traction) qui a déjà été employé pour évaluer le comportement contrainte - allongement des différents types de polyuréthane à température ambiante (chapitre 5, section 2). Il faudra ensuite modéliser la phase de relaxation pour obtenir la relation contrainte – étirement en conditions statique et relaxée.
- La modélisation concernant la transformation des contraintes en pression. Cette modélisation est complexe, surtout dans le cas des tissus, et nécessite un effort de recherche important.

C'est l'ensemble des travaux de recherche présents et futurs qui permettra, à terme, l'évaluation de la pression exercée localement sur la peau d'un patient par un bas, ou un collant, de contention, à partir de mesures de colorimétrie, dont certaines seront directement effectuées sur le patient. A ce moment là, le personnel médical pourra choisir le vêtement adapté, et vérifier, sur le membre malade, si la pression exercée localement est bien celle préconisée. D'autres applications sont envisageables, en particulier dans le secteur sportif.

Annexe 1:
Cinétique de décoloration de
films étirés avant irradiation

Cette annexe contient les résultats de la cinétique de décoloration de deux types de polyuréthane (Tecoflex-EG100A et Desmopan-3695AU), étirés avant irradiation pendant 60s. l'étirement des films a été réalisé aux différents taux (50%, 100%, et 150%) à la température ambiante.

Figures 1 et 2 montrent les résultats de cinétiques de décoloration des Tecoflex-EG100A et Desmopan-3695AU respectivement. Nous pouvons observer que l'influence de l'étirement sur la réponse photochromique des films PU/SP est inférieure au cas où l'étirement a été réalisé après irradiation. Ces résultats peuvent être expliqués en considérant l'épaisseur des films sur lesquels l'irradiation est appliquée dans les deux cas (voir chapitre 3, section 3.5.3). On peut remarquer également qu'aucune courbe de décoloration n'atteint son asymptote avant 60 minutes, de ce fait, ces types de polyuréthane ont besoin de plus de temps pour être complètement décolorés. Donc les Tecoflex-EG100A et Desmopan-3695AU étirés avant irradiation montrent le même phénomène de ceux type de PU étirés après irradiation (voir chapitre 3, section 3.6.2).

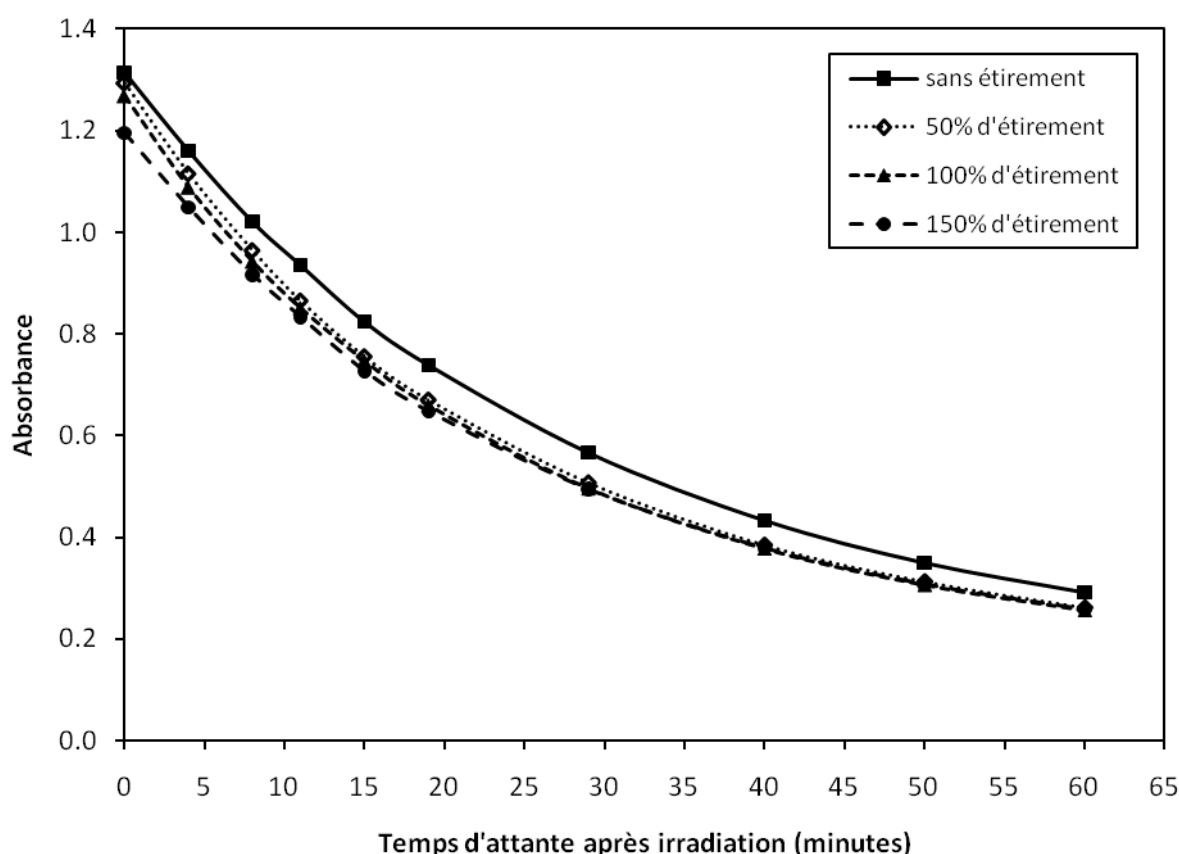


Figure 1: Effet de l'étirement sur la décoloration de films de Tecoflex-EG100A, ayant un rapport massique de SP de 0.0067, avant irradiation pendant 60 s

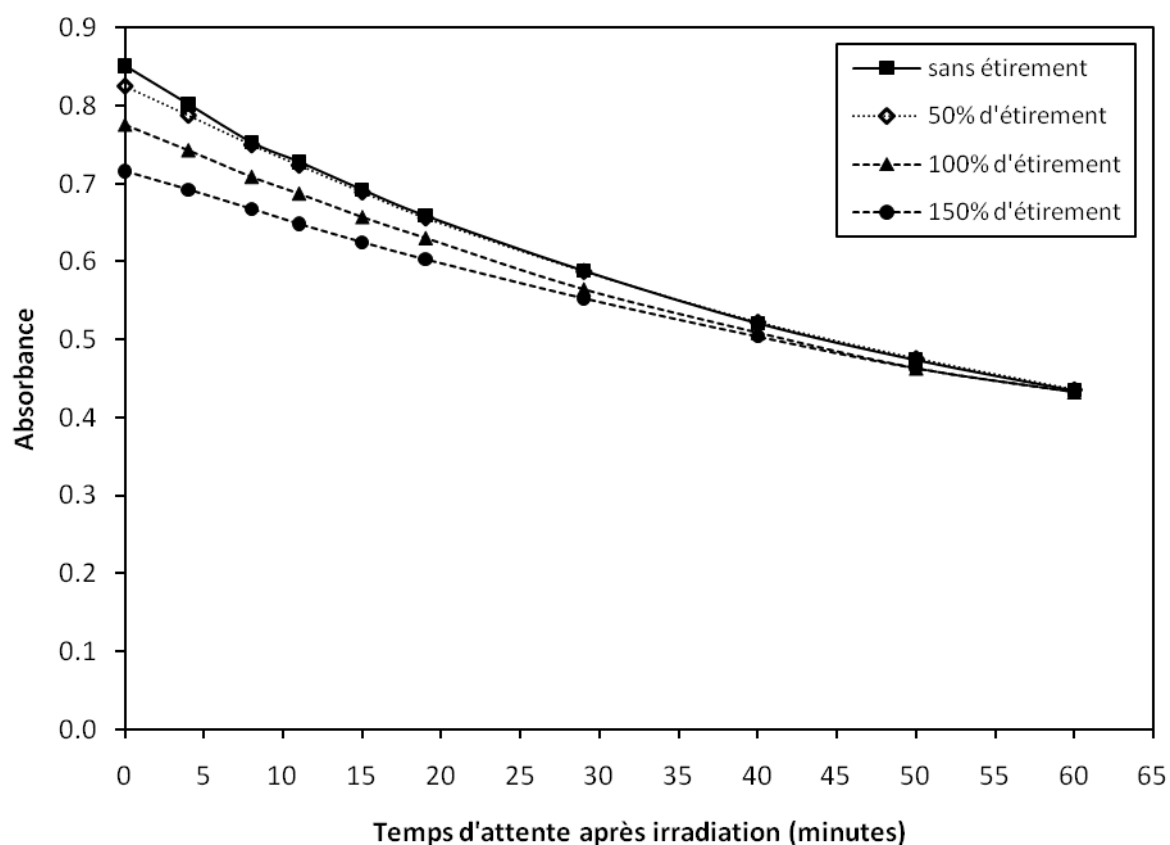


Figure 2: Effet de l'étirement sur la décoloration de films de Desmopan-3695AU, ayant un rapport massique de SP de 0.0067, avant irradiation pendant 60 s

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur Jean-Jacques ROBIN, Professeur, Université Montpellier II

Monsieur Christophe SERRA, Professeur, Université de Strasbourg

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur BHRAN Ahmed Abd El Kader Abdo

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Etude de la fonctionnalisation de polyuréthanes : Effet du spiropyranne sur leurs
propriétés optiques et mécaniques. "**

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDOEUVRE CEDEX

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « Génie des Procédés et des Produits »

Fait à Vandoeuvre, le 01 avril 2011

Le Président de l'IN.P.L.,

F. LAURENT



Résumé

De nos jours, des fibres et films photochromiques sont tournés vers le développement des matériaux intelligents qui sont appliqués pour évaluer, signaler et réagir à un changement de couleur et de spectre d'absorbance. Dans ce travail, l'activité photochromique de six différents types commerciaux de polyuréthane contenant de petites quantités de spiropyranne [1-hexyle-3,3-diméthyle-6'-nitrospiro (indoline-2',2'-benzopyranne)] a été étudiée. Les effets d'épaisseur du film, du temps d'irradiation, et de la concentration en SP sur la réponse photochromique des films de PU/SP ont été étudiés et également leurs interactions. En outre, le comportement photochromique de ces films sous étirement et leurs cinétiques de décoloration ont été abordés. La cinétique et la caractérisation des systèmes photochromiques de spiropyranne incorporé dans le polyuréthane et irradié avec la lumière monochromatique ont été modélisées. Les modèles obtenus peuvent être correctement appliqués dans tous les cas (avec et sans irradiation, avec et sans étirement), en particulier pour tous les rapports massique de SP et pour toute l'épaisseur de film. Le comportement mécanique des polyuréthanes et sa relation avec leurs propriétés photochromiques ont été étudiés et modélisés. Ce modèle est capable de déterminer le taux d'étirement qui peut être traduit en compression locale à partir de quatre mesures photochromiques, et ceci ouvre la porte à des applications potentielles. Un intérêt particulier dans ce contexte, peut être porté aux textiles utilisés pour des applications biomédicales, y compris les bas de contention destinés à empêcher ou traiter la thrombose profonde des veines. Une autre application possible est le développement récent de l'habillement sportif pour améliorer la récupération après des efforts violents.

Mots-Clefs : polymères photochromiques, spiropyranne, photo cinétiques, et polyuréthane

Abstract

Nowadays, photochromic fibers and films are turned towards the development of intelligent “smart” materials which are applied to evaluate, signalize and react to a change in color and absorbance spectra. In this work, the photochromic activity of six commercial grades of polyurethane that contains small quantities of spiropyran [1-hexyle-3,3-diméthyle-6'-nitrospiro (indoline-2',2'-benzopyran)] has been studied. The effects of film thickness, irradiation time, and SP concentration on the photochromic response of PU/SP films have been studied and also their couplings. Furthermore, the photochromic behaviors of these films under stretching and their decoloration kinetics have been investigated. The kinetics and characterization of the photochromic system of spiropyran incorporated into polyurethane and irradiated with monochromatic light was modeled. The obtained models can be correctly applied in all cases (with and without irradiation, with and without stretching), in particular for all SP mass ratios and for all film thickness. The mechanical behavior of polyurethanes and its relation with the photochromic properties is studied and modeled. This model has the capability to determine the stretching ratio which can be translate to the local compression by employing only four photochromic measurements and this open the way for a wide range of potential applications. Of particular interest in this context are the textiles used for biomedical applications, including graduated compression stockings for preventing or treating deep vein thrombosis. Another related application is the recent development of special sport clothing for improving recovery after strong efforts.

Keywords: photochromic polymers, spiropyran, photokinetics, and polyurethane