

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

**Développement d'un nouveau matériau composite thermoplastique
polyuréthane écoresponsable**

HÉLOÏSE SAUQUET

Département de génie mécanique

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*

Génie mécanique

Août 2024

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Ce mémoire intitulé :

Développement d'un nouveau matériau composite thermoplastique polyuréthane écoresponsable

présenté par **Héloïse SAUQUET**

en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

Jason Robert TAVARES, président

Eduardo RUIZ, membre et directeur de recherche

Marwan AZZI, membre

DÉDICACE

A mes parents, pour leur soutien et amour inconditionnels

REMERCIEMENTS

Durant tout mon parcours à Polytechnique Montréal, j'ai eu l'occasion de rencontrer bon nombre de personnes qui m'ont aidée et soutenue dans mon cheminement. Tout d'abord, je tiens à remercier Eduardo Ruiz. J'ai eu l'immense chance de vous avoir comme professeur en arrivant en projet intégrateur 1 à l'automne 2019. Vous avez su éveiller ma curiosité pour les composites et m'avez conseillée de ne pas suivre une carrière, mais un mentor, quelqu'un qui m'inspire : le choix m'a semblé évident. J'ai ensuite pu travailler dans votre équipe en tant que PI3 puis en maîtrise. Vous avez toujours cru en moi, su me guider, me rassurer et me faire grandir. J'ai tellement appris sur les matériaux, les méthodologies de travail mais aussi sur moi-même. Merci infiniment.

Au professeur Leonel Chiacchierelli de l'Institut Technologique de Buenos Aires (ITBA), les mots ne suffisent pas à exprimer combien vos connaissances, vos conseils, votre implication, votre travail et votre soutien ont été précieux pour moi. Votre arrivée dans mon projet a été un véritable tournant et je suis extrêmement honorée d'avoir pu travailler à vos côtés.

Je tiens à remercier Catherine Billotte, avec qui j'ai pu commencer à m'initier à la recherche en m'encadrant en tant que PI3. C'est grâce à votre soutien pour ma candidature auprès d'Eduardo que j'ai pu en arriver là aujourd'hui. Merci.

Un grand merci à Edith Roland Fotsing pour toutes tes réponses aux milliers de questions que j'ai pu te poser, toutes les formations dispensées, ton temps, ta patience et ta gentillesse.

À Christian-Charles Martel, pour votre disponibilité, votre dévouement envers votre travail et les étudiants, ainsi que votre capacité à trouver des solutions à tous les problèmes du monde, merci beaucoup.

À Matthieu Gauthier et Claire Cerclé. De la réparation de machine à la dizaine de formations que vous m'avez dispensées en passant par tous les petits conseils et l'aide pour divers problèmes, j'ai toujours su que je pouvais compter sur vous et votre immense bienveillance. Merci d'avoir toujours été présents quand j'en ai eu besoin.

Ce projet n'aurait jamais pu aboutir sans l'aide précieuse des étudiantes du projet intégrateur 3 et des stagiaires. Alors je tiens sincèrement à remercier Zainab Ikrimah, Sabrina Mastromonaco, Jiaan Yu et Nicolas Gautier. J'espère que vous avez pris autant de plaisir à travailler avec moi que j'en ai eu avec vous. Je vous souhaite tout le meilleur pour la suite.

En arrivant en maîtrise, j'ai eu l'immense chance de travailler avec Antony Belzile. Tu m'as formée sur tous les équipements, présentée à toutes les personnes importantes pour le bon déroulement d'un projet, tu as répondu à mes questions et tu m'as aidée dans les débuts mouvementés d'une maîtrise. Merci d'avoir vécu cette aventure avec moi.

À Mehrnoosh Kazeruni, qui m'a soutenue tous les jours, avec qui j'ai pu échanger, rire, me plaindre et créer une véritable amitié, merci d'avoir été un soutien indéfectible.

À Jason Robert Tavares et Marwan Azzi, membres du jury qui ont pris le temps de lire et corriger ce travail, merci pour votre temps, votre disponibilité et votre patience.

RÉSUMÉ

Le Canada vise à la carboneutralité d'ici 2050. La société doit donc prendre en compte qu'un changement majeur au niveau de la consommation et donc la capacité à produire doit rapidement être revue sur toutes les sphères. Presque la totalité des produits plastiques utilisés aujourd'hui sont à base de combustible fossile, une ressource en voie de disparition et très polluante. Le temps est arrivé pour le remplacer par des produits plus respectueux de l'environnement, comme ceux à base de plantes, dits biosourcés. De nombreux produits agricoles et forestiers répondent bien à cet impératif, tels que le palmier, les algues, l'amidon, les déchets agricoles ou encore le maïs et le soja, deux grains hautement utilisés de nos jours. Cette recherche vise l'étude des matériaux à partir de ces deux grains. 460 millions de tonnes de plastiques sont produits annuellement à l'échelle mondiale, et parmi eux le polyuréthane est dans les premiers rangs. Ce polymère, utilisé dans les literies, les emballages, l'isolation, les chaussures, les roues, les vêtements, le médical ou encore l'automobile, pour ne citer que quelques exemples, se décline sous 3 formes : une mousse, un thermodurcissable ou un thermoplastique. Ce dernier a la capacité d'être recyclé facilement car, en le chauffant, il se ramolli et une nouvelle forme peut lui être donnée.

Ce projet a pour objectif de développer une formulation de polyuréthane thermoplastique (TPU) biosourcé pour applications industrielles pour l'impression 3D. Cette recherche a été réalisée en collaboration avec l'Institut Technologique de Buenos Aires ayant une grande expertise dans le domaine. Ce matériau est composé d'un polyol d'huile de maïs, d'un isocyanate aromatique, d'un allongeur de chaîne à base d'huile de maïs, de glycérine végétal, d'un polyol à base d'huile de soja et d'un catalyseur. Au total, 8 formulations sont développées en faisant varier 4 facteurs : le taux de glycérine, le taux de polyol de soja et la post-cuisson. Le bio-TPU développé a été micro-caractérisé en calorimétrie différentielle à balayage et en spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier, et macro-caractérisé, avec des essais de flexion 3 points en analyse mécanique dynamique et des essais de traction et les essais de dureté Shore D.

Les bio-TPUs ont un pourcentage biosourcé variant de 50 à 65%, un pourcentage de segments rigides variant entre 45 et 58%, avec des duretés Shore D entre 20 et 50. La température de fusion des segments rigides est en moyenne de 163°C avec une température de transition vitreuse avoisinant en moyenne les 92°C. Ils présentent une structure semi-cristalline, bien que la température de cristallisation des segments rigides soit absente en raison de l'asymétrie de la structure moléculaire de l'isocyanate. L'ajout de 2,50% wt. de glycérine rigidifie le polyuréthane thermoplastique en créant des liaisons covalentes hydrogène dans le domaine des segments rigides, augmentant ainsi la contrainte ultime à la traction de +70%, diminuant

l'élongation à la rupture de -29%, augmentent la température de fusion de +5% et la température de transition vitreuse de +13%, comparativement à une formulation sans glycérine. L'index isocyanate varie la proportion de segments rigides et révèle qu'un excès d'isocyanate rend le matériau résistant, peu élastique et plus difficile à fondre alors qu'un excès de polyol s'exprime par un manque de liaisons covalentes qui se traduit par des propriétés thermo-chimico-mécaniques très faibles ; un index isocyanate égale à 1 balance au mieux l'ensemble des propriétés. L'ajout de polyol de soja, agissant comme plastifiant dans le domaine des segments souples, réduit la force des liaisons covalentes, donne une plus grande flexibilité au matériau, le rendant plus résistant en contrainte à la flexion et en traction, mais plus élastique ; la température de fusion et la température de transition vitreuse sont sensiblement plus faibles de -3%, mais demandent -40% de moins d'énergie lors de la fusion. Enfin, la post-cuisson permet de terminer la polymérisation complète du thermoplastique polyuréthane, rendant les bio-TPUs moins élastique mais plus résistants en traction et flexion. Ils demandent en moyenne +250% de plus d'énergie pour fondre et ont une augmentation de +17% de la température de fusion et de +16% de la température de transition vitreuse, indiquant un désordonnement du domaine des segments rigides et une augmentation du nombre de liaisons covalentes.

Ces résultats sont comparables aux TPU biosourcés (à base de d'huile de ricin, de biomasse, de maïs, de soja) présents dans la littérature. Néanmoins, comparativement au marché, les bio-TPUs développés dans cette étude sont 9 fois plus résistants à la contrainte en traction et flexion mais également 9 fois moins élastiques. Afin d'être en mesure de concurrencer le marché, un travail sur la formulation de base ainsi que l'utilisation du polyol de soja pourrait être davantage explorée.

ABSTRACT

Canada is aiming for carbon neutrality by 2050. Society must therefore take into account that a major change in consumption and therefore production capacity must rapidly be reviewed in all spheres. Almost all plastic products in use today are based on fossil fuels, a resource that is becoming extinct and highly polluting. The time has come to replace them with more environmentally-friendly products, such as plant-based bio-sourced products. Many agricultural and forestry products are well suited to this imperative, such as palm, algae, starch, agricultural waste or even corn and soya, two highly-used grains today. The aim of this research is to study materials based on these two grains. 460 million tons of plastics are produced worldwide every year, and polyurethane is at the top of the list. This polymer, used in bedding, packaging, insulation, footwear, wheels, clothing, medical and automotive applications, to name but a few, comes in 3 forms: a foam, a thermoset or a thermoplastic. The latter can be easily recycled, as heating softens it and gives it a new shape.

The aim of this project was to develop a biosourced thermoplastic polyurethane (TPU) formulation for industrial applications in 3D printing. The research was carried out in collaboration with the Instituto Tecnológico de Buenos Aires, which has extensive expertise in the field. The material consists of a corn oil polyol, an aromatic isocyanate, a corn oil chain extender, vegetable glycerin, a soy oil polyol and a catalyst. A total of 8 formulations were developed, varying 4 factors: glycerin content, isocyanate index, soy polyol content and post-cure. The bio-TPU developed was micro-characterized in differential scanning calorimetry and in Fourier transform infrared spectroscopy, and macro-characterized, with dynamic mechanical analysis 3-point bending tests, tensile tests and Shore D hardness testing.

Bio-TPUs have a biobased percentage ranging from 50 to 65%, a percentage of rigid segments varying between 45 and 58%, with Shore D hardnesses between 20 and 50. The melting temperature of the rigid segments averages 163°C, with a glass transition temperature averaging around 92°C. They have a semi-crystalline structure, although the crystallization temperature of the rigid segments is absent due to the asymmetry of the isocyanate's molecular structure. The addition of 2.50% wt. glycerin stiffens TPU by creating covalent hydrogen bonds in the domain of the rigid segments, thereby increasing ultimate tensile stress by +77%, decreasing elongation at break by -29%, increasing the melting temperature by +5% and the glass transition temperature by +13%, compared to a formulation without glycerin. The isocyanate index varies the proportion of rigid segments and reveals that an excess of isocyanate makes the material resistant, not very elastic and more difficult to melt, while an excess of polyol is expressed by a lack of covalent bonds,

resulting in very poor thermo-chemical-mechanical properties; an isocyanate index equal to 1 balances all properties at best. The addition of soy polyol, acting as a plasticizer in the soft segment field, reduces the strength of covalent bonds, giving the material greater flexibility, making it more resistant to bending stress and tension, but more elastic; melting temperature and glass transition temperature are significantly lower by -3%, but require -40% less energy during melting. Finally, post-cure completes the polymerization of the TPU, making bio-TPUs less elastic but more resistant to tensile and flexural stress. They require on average +250% more energy to melt and have a +17% increase of the melting temperature and +16% increase of the glass transition temperature, indicating a disordered domain of rigid segments and an increase in the number of covalent bonds.

These results are comparable to the biosourced TPUs (based on castor oil, biomass, corn and soy) reported in the literature. Nevertheless, compared with the market, the bio-TPUs developed in this study are 9 times more resistant to tensile and flexural stress, but also 9 times less elastic. In order to compete with the market, further work on the base formulation and the use of soy polyol could be explored.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	iv
RÉSUMÉ	v
ABSTRACT	vii
TABLE DES MATIÈRES	ix
LISTE DES FIGURES	xiii
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	xvi
LISTE DES ANNEXES	xviii
CHAPITRE 1 INTRODUCTION	1
1.4 Contexte et cadre de l'étude	1
1.5 Vision et objectifs à long terme	1
1.6 Structure du document	2
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE	4
2.4 Les composites : définition et histoire	4
2.4.1 Les thermodurcissables	5
2.4.2 Les thermoplastiques	7
2.5 Le polyuréthane	9
2.5.1 Histoire et propriétés	9
2.5.2 Le polyuréthane biosourcé	13
2.5.3 Synthèse des polyuréthanes biosourcés	18
2.6 Analyse de cycle de vie du polyol de soja	20
2.7 Les méthodes de caractérisation	22
2.7.1 La calorimétrie différentielle à balayage ou DSC	22
2.7.2 La spectroscopie FTIR	26

2.7.3	Essais mécaniques.....	32
2.7.3.1	Essais de traction.....	33
2.7.3.2	Essais de flexion.....	34
2.7.3.3	Essais d'analyse mécanique dynamique ou DMA	35
2.7.3.4	Essais de dureté Shore D.....	37
2.8	Conclusion de la revue de littérature.....	37
CHAPITRE 3 OBJECTIFS DE RECHERCHE ET MÉTHODOLOGIE		39
3.4	Objectifs et sous-objectifs de recherche.....	39
3.5	Méthodologie de recherche	40
CHAPITRE 4 ARTICLE 1: THE ROLE OF SOYBASED CROSSLINKERS AND ISOCYANATE INDEX ON THE THERMOMECHANICAL PROPERTIES OF A CORN-BASED THERMOPLASTIC POLYURETHANE.....		61
4.4	Mise en contexte de l'article	61
4.5	Introduction.....	64
4.6	Experimental	65
4.6.1	Materials and methods	65
4.7	Synthesis of biobased TPU	66
4.8	Material Characterization.....	68
4.8.1	Modulated Differential Scanning Calorimetry (MDSC)	68
4.8.2	Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR).....	69
4.8.3	Mechanical testing	69
4.8.4	Hardness shore D	70
4.9	Results and discussion.....	70
4.9.1	Micro-characterization	70
4.9.1.1	MDSC	70
4.9.1.2	FTIR Analyses	75

4.9.2	Mechanical testing	81
4.9.2.1	Tensile tests	81
4.9.2.2	DMA Analyses	87
4.10	Conclusions	89
4.11	References	91
CHAPITRE 5 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS		94
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES		99
ANNEXES		107

LISTE DES TABLEAUX

Table 2.1. Extrait de la table d'identification des liaisons covalentes lors d'une FTIR par absorption [74]	30
Table 3.1. Propriétés du TPU commercial, à base de pétrole	39
Table 3.2. Extrait du tableau résumant de la revue de littérature	43
Table 3.3. Produits utilisés dans cette recherche pour l'étude du bio-TPU	46
Table 3.4. Plan d'expériences réalisé pour l'étude du bio-TPU	57
Table 3.5. Formulations étudiées des TPU biosourcés	58
Table 3.6. Formulations faisant varier le pourcentage de glycérine	59
Table 3.7. Formulations faisant varier le NCO_{index}	59
Table 3.8. Formulations faisant varier le pourcentage de polyol de soja	60
Table 5.1. Tableau comparatif des propriétés d'un TPU à base de pétrole avec les bio-TPUs de cette recherche	94
Table 5.2. Conclusion des études de ce mémoire sur le bio-TPU	96

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1. Dessin d'un exemple de composite	4
Figure 2.2. Module d'élasticité d'un thermodurcissable en fonction de la température	6
Figure 2.3. Module d'élasticité d'un thermoplastique en fonction de la température	7
Figure 2.4. Pièce thermoplastique faite par injection [27].....	8
Figure 2.5. Températures de polymères semi-cristallins	9
Figure 2.6. Isocyanate aliphatique (HDI)	10
Figure 2.7. Réaction lors de la synthèse de polyuréthane [41]	11
Figure 2.8. Structure chimique du TPU.....	12
Figure 2.9. Résistance à l'abrasion de TPU [44].....	12
Figure 2.10. Exemple de structure moléculaire d'un TPU [46]	13
Figure 2.11. Fabrication de l'isocyanate.....	14
Figure 2.12. Fabrication du PDO et du PO3G [51].....	14
Figure 2.13. L'effet du ratio molaire [-NCO]/[OH] sur le polyuréthane [55].....	16
Figure 2.15. Schéma de la polymérisation par étape/site [8].....	19
Figure 2.16. Schéma des limites du système de production du polyol à partir de soja [92]	21
Figure 2.17. Photo de la DSC Q2000 de TA Instruments	23
Figure 2.18. Schéma théorique d'un thermogramme de DSC [62]	24
Figure 2.19. Fonctionnement de la DSC : du four au courbe [66]	24
Figure 2.20. Fonctionnement interne de la DSC [68].....	25
Figure 2.21. Photographie d'une Nicolet 6700 FT-IR de Thermo Fisher Scientific	26
Figure 2.22. Schéma du mécanisme de la FTIR [72]	27
Figure 2.23. Description de l'interféromètre de Michelson	28
Figure 2.24. Traitement du signal FTIR [72]	29
Figure 2.25. Graphique FTIR d'un polyol bio-sourcé de maïs (ECOTRION H2000).....	31

Figure 2.26. Schéma du fonctionnement de l'ATR-FTIR.....	32
Figure 2.27. Courbe d'essai de traction pour un matériau ductile	33
Figure 2.28. Éprouvette ASTM D638 Type IV [81]	34
Figure 2.29. Schéma d'un essai en flexion configuration 3 points	35
Figure 2.30. Courbes d'essais de flexion [84]	35
Figure 2.31. Courbes de DMA [86]	36
Figure 3.1 Données d'analyse de cycle de vie de l'ECOTRIONH2000, fournies par le fabricant (ANNEXE C).....	44
Figure 3.2. Mixer à haut cisaillement	48
Figure 3.3. Agitateur mécanique	48
Figure 3.4. Système de chauffage à l'eau	48
Figure 3.5. Pompe à vide	49
Figure 3.6. Indicateur de pression dans le conteneur.....	49
Figure 3.7. Processus de synthèse du TPU biosourcé	50
Figure 3.10. Photo du moule des échantillons de traction ASTM D638 type IV dogbones ASTM D638	52
Figure 3.11. Schéma d'un échantillon des essais de traction	52
Figure 3.12. Photo d'un essai de traction en cours (a) et lors de la rupture (b).....	53
Figure 3.15. Schéma d'un échantillon des essais de flexion 3 points	53
Figure 3.16. Photo d'un essai de flexion 3 points dans la DMA	54
Figure 3.21. Duromètre Rex modèle 1600 shore D [97]	55
Figure 5.1 Radar chart des résultats des formulations TPU_1, TPU_4, TPU_5, TPU_8	97
Figure 5.2. Page 1 de la table d'identification des liaisons covalentes lors d'une FTIR par absorption [74]	108
Figure 5.3. Page 2 de la table d'identification des liaisons covalentes lors d'une FTIR par absorption [74]	109
Figure 5.4. Page 3 de la table d'identification des liaisons covalentes lors d'une FTIR par absorption [74]	110
Figure 5.5. Page 4 de la table d'identification des liaisons covalentes lors d'une FTIR par absorption [74]	111
Figure 5.6. Tableau intégral de la revue de littérature	112
Figure 5.7. Références de la revue de littérature	113

Figure 5.8. Fiche technique du Lupranate 5143	114
Figure 5.9. Fiche technique de ECOTRION H2000	115
Figure 5.10. Fiche technique du polyol de soja	116
Figure 5.11. Fiche technique du bio-PDO.....	117
Figure 5.12. Fiche technique de la glycérine.....	118
Figure 5.13. Fiche technique du DBTDL	119
Figure 5.14. Procédure de synthèse du TPU	121

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

°C	Degrés Celsius
3D	3 dimensions
A ₀	Aire initiale
ACV	Analyse de cycle de vie
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATR	Réflectance totale atténuée (« <i>Attenuated Total Reflection</i> »)
CO ₂	Dioxyde de carbone
DBTDL	Dilaurate de dibutylétain
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage (« <i>Differential scanning calorimetry</i> »)
ε	Déformation
E	Module de Young ou module d'élasticité
E'	Module de conservation
E''	Module de perte
EW	Poids équivalent (« <i>equivalent weight</i> »)
F	Force
FTIR	Transformée de Fourier ou spectroscopie (« <i>Fourier Transform InfraRed</i> »)
HS	Segment rigide (« <i>hard segment</i> »)
ISO	Organisation internationale de normalisation
ITBA	Institut Technologique de Buenos Aires
L	Longueur
L ₀	Longueur initiale
MDI	4,4'-diisocyanate de diphenylméthylène

MTS	Materials Test Systems
NCO	Groupe isocyanate
OH	Groupe hydroxyle
PDO	1,3-Propanediol
PO3G	Polytriméthylène éther
PU	Polyuréthane thermodurcissable
RPM	Révolution par minute
SS	Segment souple (« <i>soft segment</i> »)
σ	Contrainte
σ_Y	Contrainte ultime
$\tan(\delta)$	Coefficient d'amortissement
T_c	Température de cristallisation
T_g	Température de transition vitreuse (« <i>glass temperature</i> »)
T_m	Température de fusion (« <i>melting temperature</i> »)
T_p	Température de polymérisation
TPU	Thermoplastique polyuréthane

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE A : Table FTIR Complète	107
ANNEXE B : Tableau intégral de revue de littérature dans la méthodologie de recherche	112
ANNEXE C : Fiche technique des réactifs	114
ANNEXE D : Procédure de synthèse du TPU	121
ANNEXE E : Graphiques de DSC	122
ANNEXE F : Graphiques de FTIR	130
ANNEXE G : Graphiques des essais de traction.....	131
ANNEXE H : Graphiques des essais de flexion.....	132
ANNEXE I : Graphiques des essais de DMA	133
ANNEXE J : Graphiques des essais de dureté Shore D	138

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.4 Contexte et cadre de l'étude

Dans le contexte écologique actuel, le Canada a pris l'initiative de mettre en place un plan de réduction des émissions de CO₂ d'ici 2030 et un plan de carboneutralité d'ici à 2050 [1]. Pour parvenir à cet objectif, différents angles d'approche sont ciblés comme celui d'abaisser les coûts en énergie dans les maisons et immeubles, aider les usagers à utiliser davantage les véhicules électriques ou encore aider les industries à développer et à adopter des technologies propres [1]. La mise en place de ces initiatives écologiques passe notamment par le fait d'utiliser moins de combustibles fossiles comme le pétrole. Étant actuellement une des matières premières des plastiques, il paraît donc évident qu'il faut qu'elle soit remplacée par une autre matière première plus écologique, voire végétale, c'est-à-dire biosourcé. Aujourd'hui, 460 millions de tonnes de plastique sont produites annuellement dans le monde [2]. Le plastique, décrit comme étant un matériau miraculeux dans les années 60, est aujourd'hui recyclés seulement à 9%, 12% sont incinérés et 79% sont enfouis ou déversés dans les océans, à l'échelle mondiale [3]. Rien qu'au Canada, 40 00 tonnes de plastiques se retrouvent dans la nature tous les ans [4]. Avec un temps de décomposition variant de 100 à 1 000 ans [5], l'enfouissement est de toute évidence à bannir et il faut donc trouver une solution alternative. La revalorisation de matière semble être l'approche à adopter. Elle s'articule notamment autour du recyclage et de la régénération. Le recyclage des thermoplastiques est particulièrement efficace, car ces matériaux ont l'avantage de redevenir malléables lorsqu'ils sont chauffés, leur permettant ainsi d'être réutilisés.

1.5 Vision et objectifs à long terme

Actuellement, le monde de la recherche se tourne de plus en plus vers le développement de matériaux biosourcés. L'idéal serait de remplacer tous les matériaux qui sont aujourd'hui à base de pétrole, par des matériaux biosourcés afin de réduire leur empreinte écologique. Toutefois, il est important de souligner que, bien que l'utilisation de produits biosourcés soit plus respectueuse de l'environnement, elle constitue une solution imparfaite. Les techniques de l'industrie pétrochimique sont, en effet, très avancées sur le plan technologique. Bien que les méthodes de culture et de

transformation des produits végétaux soient aussi avancées, les technologies liées aux matériaux végétaux restent un pas en arrière de l'industrie du pétrole. Ce décalage se traduit par des analyses de cycle de vie des plastiques issus du pétrole et de ceux à base de produits biosourcés qui sont à peu près équivalentes. Néanmoins, il est raisonnable de penser que les techniques liées aux produits biosourcés s'amélioreront avec le temps, en réponse à une demande croissante.

L'idée est donc dans ce projet de synthétiser un TPU biosourcé. Ce projet est voué à évoluer et, une fois la phase de développement terminée, être commercialisé. Les objectifs de ce projet de recherche sont la création d'un matériau :

- Thermoplastique polyuréthane, donc avec une structure chimique semi-cristalline
- Aux propriétés thermo-chimico-mécaniques semblables aux TPU à base de pétrole
- Extrudé avec une extrudeuse à double vis pour créer des filaments d'impression 3D
- Imprimé en impression 3D avec des fibres naturelles de lin pour créer un composite biosourcé
- Qui puisse avoir le label de biosourcé (donc un minimum de 25% de masse de composantes bio-sourcées [6] sur l'ensemble du composite)

Davantage de travail devra être d'abord fait sur le thermoplastique, comme la mesure de l'indice de fluidité (MFI « *melt flow index* ») indispensable pour utiliser l'extrudeuse, l'amélioration des propriétés thermomécaniques, l'élimination des microporosités, avant de passer à l'étape d'incorporation des fibres de lin puis la création de filaments d'impression 3D avec l'extrusion et enfin l'impression 3D.

1.6 Structure du document

Ce mémoire se présente de la manière suivante :

- CHAPITRE 1 : Il s'agit de la mise en contexte du projet et de la raison de cette recherche, à savoir la volonté de créer un nouveau thermoplastique biosourcé pour répondre aux enjeux écologiques de notre société. Il évoque également les objectifs et sous-objectifs ainsi que le plan du document.

- CHAPITRE 2 : Ce chapitre couvre la revue de littérature relative aux projets, dont les thermodurcissables, thermoplastiques, polyuréthanes, techniques de micro et macro-caractérisation utilisées (DSC, FTIR, essais de traction, flexion, DMA).
- CHAPITRE 3 : Seront présentés dans ce chapitre la méthodologie de recherche, avec les matériaux utilisés, les formulations développées, le processus de synthèse de la résine, puis toutes les procédures de caractérisation relatives aux essais.
- CHAPITRE 4 : L'article scientifique, nommé "The role of soybased crosslinkers and isocyanate index on the thermomechanical properties of a corn-based thermoplastic polyurethane" présente les bio-TPUs développés ainsi que les résultats et analyses des essais de caractérisation.
- CHAPITRE 5 : Ce dernier chapitre porte sur les conclusions et limites de cette recherche et des recommandations sont apportées pour la suite du projet.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

2.4 Les composites : définition et histoire

Dans un premier temps, il est bon de rappeler que le composite se définit comme un matériau composé d'au minimum 2 éléments, non miscibles, dont la combinaison des propriétés uniques de chacun va permettre de créer un nouveau matériau. La Figure 2.1 montre un exemple d'un matériau composite constitué de 2 parties : la matrice et le renfort. Des additifs ou des charges peuvent éventuellement être ajoutés pour améliorer le composite en lui donnant en plus des propriétés telles que la résistance à l'abrasion, aux huiles et encore l'ignifugation, pour ne citer que quelques exemples. Les domaines d'application des composites sont très nombreux : aérospatiale, transport, biomédical, construction, énergies renouvelables... Par exemple, 55% du poids de l'avion Boeing 787 est constitué de composite, dont 53% se trouve être du stratifié de carbone [7].

Ce projet a pour objectif à long terme de créer une matrice faite en polymère (le polyuréthane) avec un renfort fait de fibres courtes (fibre de lin). Mais dans un premier temps, il s'agit synthétiser une matrice de thermoplastique polyuréthane.

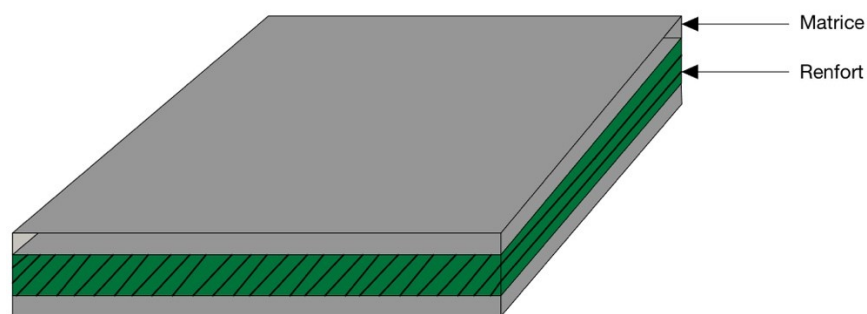


Figure 2.1. Dessin d'un exemple de composite

Le tout premier matériau composite fut vraisemblablement utilisé par les Égyptiens dans la construction et consistait en de la paille et de la boue [8]. Par la suite, des explorateurs retrouvèrent dans la civilisation Maya des balles de jeu pour enfants faites en caoutchouc naturel et en vigne. En 1823, Charles Macintosh invente chimiquement la matière imperméable avec du coton et du caoutchouc [9]. Puis en 1836, Dubus-Bonnel brevète le tissage de fils de verre, qui est le prédécesseur de la fibre de verre [10]. Trois ans plus tard, Charles Goodyear découvre alors la vulcanisation ; celle-ci est utilisée dans la fabrication des pneus (avec l'ajout de noir de carbone),

qui a alors inspiré l'entreprise Goodyear, bien qu'il n'y ait jamais eu de lien direct entre la firme et l'inventeur [11]. En 1892, François Hennebique fait breveter le béton armé, un mélange de béton et d'acier [12]. Curieusement, c'est à Léo Baekeland, qui a synthétisé une résine de formaldéhyde de phénol thermodurcissable nommé par la suite bakélite en 1907, qui est associé au premier inventeur des composites [13]. C'est le contexte de la 2^{ème} guerre mondiale qui a permis à la bakélite de se développer. En effet, elle est très présente dans la construction de pistolets mitrailleurs MP-38 et MP-40. Comme c'est souvent le cas en période de guerre, la recherche scientifique s'accélère. Durant la Guerre Froide et la course à la conquête spatiale, les Russes découvrent les nanotubes de carbone en 1952. Plus tard, en 1961, des chercheurs japonais parviennent à produire des fibres de carbone à partir de polyacrylonitrile (PAN)[8]. Quatre ans plus tard, Stephanie Kwolek [14] crée accidentellement le Kevlar, fibre 5 fois plus résistante que l'acier et bien plus légère ; il est notamment utilisé dans les gilets pare-balles.

La société évoluant très rapidement, de nombreux chercheurs s'intéressent maintenant aux composites avec des composantes biologiques ou même compostables. C'est le cas d'Antony Belzile avec ses travaux sur le développement d'un préimprégné de fibre de lin avec une résine de thermodurcissable de polyuréthane faite à partir d'huile de soja [15], ou encore Corcuera et al. avec la fabrication d'un thermoplastique polyuréthane à base d'huile de ricin [16].

2.4.1 Les thermodurcissables

Les thermodurcissables sont des « matières plastiques qui sous l'action de la chaleur, se durcissent progressivement pour atteindre un état solide irréversible » [17]. Leurs liaisons intramoléculaires sont très fortes, irréversibles et incassables [18]. Un thermodurcissable se dégrade avant qu'il ne fonde. Les températures de dégradation sont élevées, ce qui donne la possibilité d'utiliser ces matériaux dans des conditions atmosphériques extrêmes (l'espace, les océans...). La Figure 2.2 présente le comportement du module d'élasticité d'un thermodurcissable en fonction de la température.

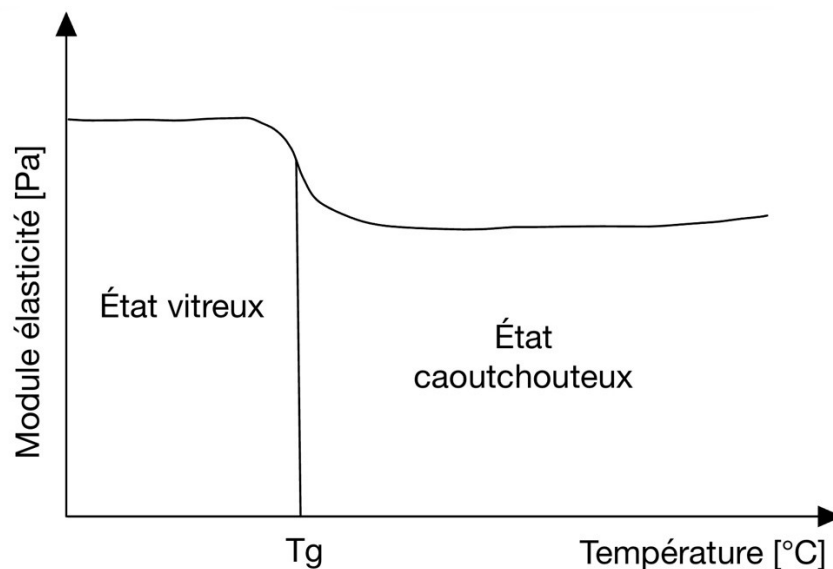


Figure 2.2. Module d'élasticité d'un thermodurcissable en fonction de la température

Parmi les thermodurcissables, on retrouve les époxy, polyester, silicone, polytétrafluoroéthylène ou encore le polyuréthane thermodurcissable (PU) [19]. Ils possèdent un certain nombre d'avantages comme le fait d'être très résistants à la corrosion dans des environnements difficiles comme dans les océans (durée de vie de plus de 30 ans). Les résines thermodurcissables sont légères, avec une faible viscosité, ce qui rend leur mise en forme relativement facile [19]. Ils peuvent être liquides à température ambiante et s'écoulent bien dans les moules. Ils sont également résistants à l'eau, sont des bons isolants électriques, ont une faible conductivité et d'excellentes propriétés mécaniques. La grande majorité de ces polymères est à base de naphta de pétrole et des études sont faites pour trouver de nouvelles formulations pour des résines plus écoresponsables comme c'est le cas pour Armanasco et al. qui ont travaillé sur une nouvelle formulation de PU à base d'huile de soja [20].

2.4.2 Les thermoplastiques

Les thermoplastiques « des matières plastiques qui se ramollissent sous l'action de la chaleur et se durcissent en se refroidissant de manière réversible » [21]. Une pièce en thermoplastique peut donc être refondue et recyclée pour lui redonner une autre forme, une seconde vie. Néanmoins, il est important de prendre en compte que, bien que les propriétés chimiques restent inchangées, les propriétés mécaniques changent à chaque fois que le thermoplastique est refondu en raison du changement de la structure moléculaire (chaînes moléculaire réorganisées, coupées, raccourcies). La Figure 2.3 présente le comportement du module d'élasticité d'un thermoplastique en fonction de la température.

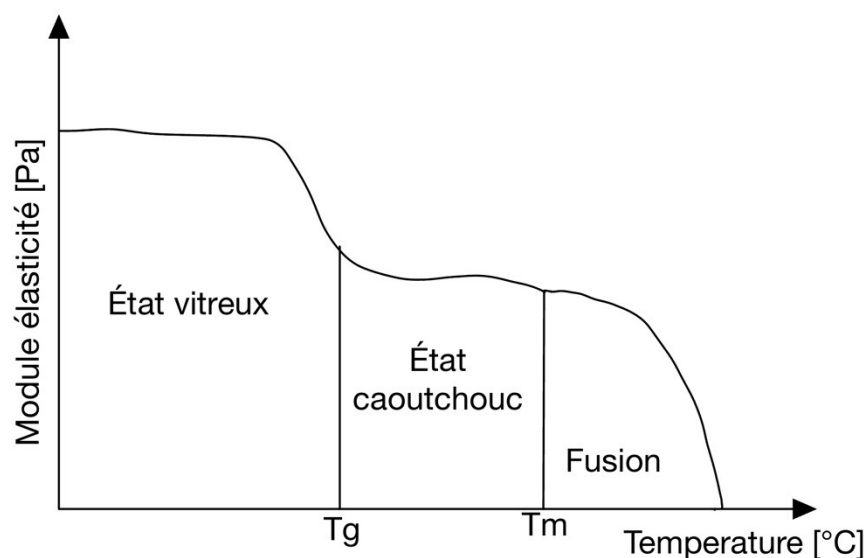


Figure 2.3. Module d'élasticité d'un thermoplastique en fonction de la température

Parmi les thermoplastiques, les plus répandus sont le polypropylène (PP), le polyéthylène (PE), le polychlorure de vinyle (PVC), le polystyrène, le polyéthylène téréphtalate (PET), le polycarbonate ou encore le polyuréthane thermoplastique (TPU) [22]. Ils possèdent de nombreux avantages comme celui d'être solides à température ambiante, résistants à la corrosion, plus résistants aux attaques chimiques que les thermodurcissables avec des coûts de fabrication plus faibles [23]. Par ailleurs, le processus de mise en forme utilisé est souvent celui de l'injection, comme on peut le voir à la Figure 2.4, ce qui requiert chaleur et pression mais qui est relativement facile à faire, surtout à grande échelle de production. Par les applications industrielles, on les

retrouve dans les bouteilles de shampoing, d'eau, les CDs, les verres des lunettes, des jouets pour enfants, différents pièces automobiles ou encore des équipements de sport [24][25][26].

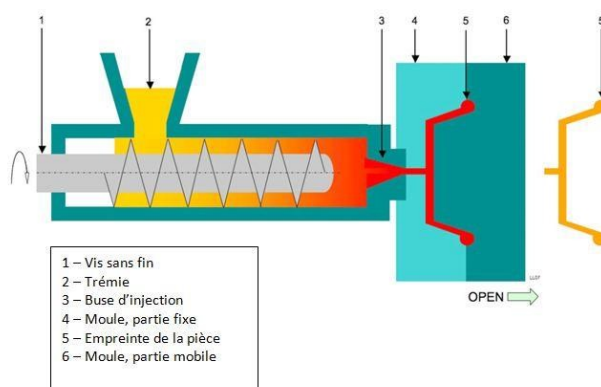


Figure 2.4. Pièce thermoplastique faite par injection [27]

Néanmoins, ils sont généralement plus chers que les thermodurcissables et ne conviennent pas à toutes les applications industrielles étant donné leurs propriétés à ramollir lorsque la température augmente.

Il est bon de savoir qu'il existe 2 types de thermoplastiques : les polymères semi-cristallins et les polymères amorphes. Une des principales différences entre les 2, c'est que les semi-cristallins ont une température de fusion alors que les amorphes n'en ont pas. Les semi-cristallins ont une organisation régulière dans les chaînes moléculaires alors que les amorphes n'en ont aucune [28].

Les polymères semi-cristallins ont d'abord une température de transition vitreuse, T_g , qui correspond à la température à laquelle un matériau passe de l'état dur, vitreux à un état plus caoutchouteux [29][30]. Cette température est primordiale dans la détermination du domaine d'utilisation d'un matériau. Elle est déterminable par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ou par analyse mécanique dynamique (DMA).

La température à laquelle le matériau commence à avoir suffisamment d'énergie pour passer d'une configuration cristalline, c'est-à-dire faite de cristaux ordonnés, à une configuration amorphe, c'est-à-dire désorganisée, est la température de cristallisation, T_c . Elle répond par ailleurs à l'équation

$$T_c = \frac{8}{9} T_m (1)$$

avec T_m , la température de fusion [31]. En faisant un essai de DSC, la T_c est reconnaissable car c'est une transition énergétique endothermique, c'est-à-dire qu'elle absorbe de l'énergie.

En chauffant encore le matériau, il est alors possible de parvenir à la température de fusion, T_f , ou encore T_m , pour « *melting temperature* ». A cette température, le matériau fond, a une configuration complètement désorganisée et est reconnaissable lors d'un essai de DSC car c'est une transition énergétique endothermique [31].

Enfin, si la température augmente encore, le matériau finira par se dégrader, c'est-à-dire que les chaînes moléculaires seront endommagées définitivement : c'est la température de dégradation T_d .

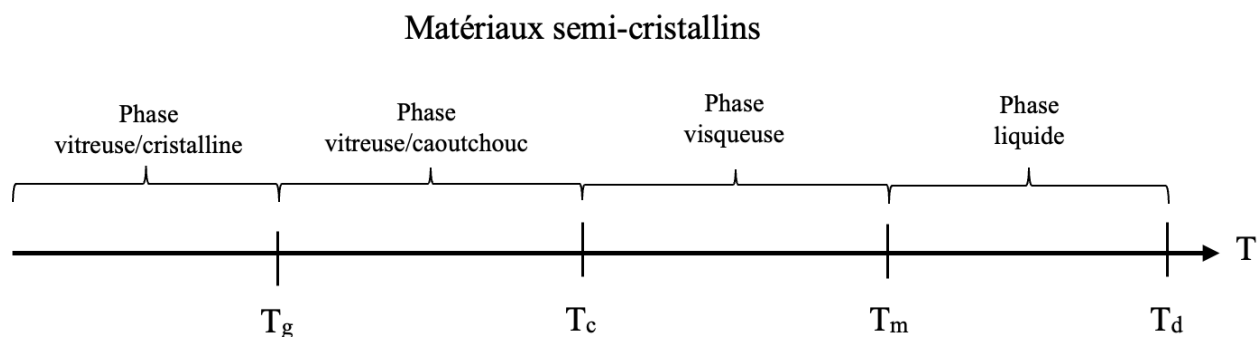


Figure 2.5. Températures de polymères semi-cristallins

2.5 Le polyuréthane

Ce mémoire se concentre sur la création d'un polyuréthane thermoplastique biosourcé qui est un polymère semi-cristallin. Les prochaines sections traiteront de l'histoire et des propriétés de ce matériau, puis de la version biosourcée de ce polymère et enfin de sa synthèse.

2.5.1 Histoire et propriétés

C'est en 1937 que le Professeur Otto Bayer [32] s'intéresse pour la première fois à la réaction entre le diisocyanate et le polyol diol. Puis durant la Seconde Guerre mondiale, il est utilisé pour remplacer du plastique notamment dans le revêtement d'avions ou de vêtements. En 1941, il est utilisé comme adhésif dans le verre, le métal ou encore le plastique [33] et quelques années plus

tard, on en voit une première application comme isolant. Par la suite, dans les années 50 [34], il est toujours utilisé comme adhésif, comme élastomère mais aussi comme mousse flexible (tapisserie, matelas) et rigide (éléments structuraux légers). En 1953, on l'utilise dans les semelles de chaussures comme dans le cuir synthétique, puis en 1958, en tant que fibre dans les vêtements [34]. Le premier brevet de polyuréthane, au numéro CA 519919 [35], a été publié en décembre 1955. Puis en 1959, la NASA fabrique une combinaison spatiale avec une doublure en polyuréthane [34]. Aujourd'hui, le polyuréthane est présent dans la majorité des sphères de la vie, dans l'isolation des bâtiments, réfrigérateurs, fournitures, chaussures, dans les voitures ou encore les revêtements, les adhésifs, dans les pneus, les tapisseries ou matelas sous forme de mousses flexibles ou sous la forme d'éléments structuraux légers sous forme de mousses rigides. À partir de 2004 [34], on en retrouve aussi dans les ventricules de cœurs artificiels. Airbus décide quant à eux d'utiliser du polyuréthane en tant que revêtement dans plus de 10 000 avions. On estime aujourd'hui qu'une maison isolée avec du polyuréthane peut voir sa consommation d'énergie diminuée d'environ 75% comparativement à une maison avec une isolation classique [36]. C'est la polyvalence de ce polymère qui fait de lui un matériau très populaire : en 2020, le marché mondial était d'environ 55 milliards USD et serait de 87,5 milliards USD en 2029 [37].

Le polyuréthane, qui peut être soit un thermoplastique (TPU) soit un thermodurcissable, est un polymère organique qui est le résultat de la réaction entre un diisocyanate et un autre groupe difonctionnel, le polyol. Le diisocyanate est la somme de 2 groupes isocyanates qui se définit par les éléments chimiques suivants : $\text{O} = \text{C} = \text{N} - \text{R} - \text{N} = \text{C} = \text{O}$, (R qui est le reste des éléments chimiques, N pour l'azote, C le carbone et O l'oxygène) [38]. Il existe 2 grands familles d'isocyanates : les aromatiques et les aliphatiques. Parmi les aliphatiques, on retrouve notamment le 1,6-diisocyanatohexane (1,6-HDI) ou l'isophorone diisocyanate (IPDI) et parmi les aromatiques, on trouve le toluène diisocyanate (TDI) ou le 4,4 méthylène diphényle diisocyanate (4,4-MDI) [39]. Les aliphatiques sont moins réactifs et plus chers que les aromatiques de par leur absence d'anneau benzénique, comme le montre la figure ci-dessous :

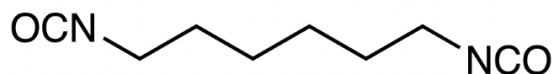


Figure 2.6. Isocyanate aliphatique (HDI)

Le polyol, quant à lui, est un composé organique caractérisé par la présence du groupe hydroxyle – OH. Il existe alors des diols, des triols et des tétraols en fonction de si le composé possède respectivement 2, 3 ou 4 groupes hydroxyles. Dans le cas de la synthèse du polyuréthane, le diol est utilisé. Il existe 2 grands types de polyols dans la fabrication de polyuréthane : les polyéthers et les polyesters [40]. Le groupe ester se caractérise par $R_1 - C - O - R_2$ et éther par



Lors de la synthèse, il y a création de groupe uréthane : $R_1 - N - C - O - R_2$.

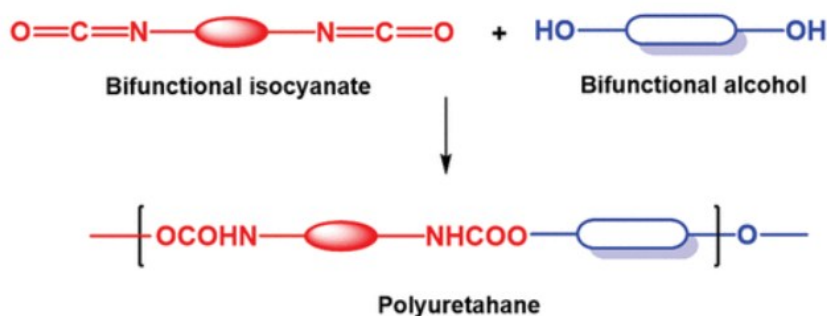


Figure 2.7. Réaction lors de la synthèse de polyuréthane [41]

Le TPU est fait d'un polyol linéaire, d'une grande masse molaire et une faible fonctionnalité (autour de 2) alors que le polyuréthane thermodurcissable a un polyol aromatique, une faible masse molaire et une grande fonctionnalité (autour de 2.7) [40]. Plus la fonctionnalité est grande, plus de liens chimiques se créent. Le polyol est responsable de l'élasticité du polymère : il correspond au segment souple (SS pour « *soft segment* ») du polymère. C'est grâce à cette partie qu'un matériau peut être un thermoplastique et donc redevenir souple sous l'action de la chaleur [40]. Le diisocyanate est quant à lui responsable de la rigidité. Ajouté à un allongeur de chaînes (ou « *chain extender* »), il correspond au segments rigides (HS ou « *hard segment* »). Comme son nom l'indique, c'est cette partie qui est responsable de la rigidité du matériau et de son degré de polymérisation. Les liaisons covalentes sont des liaisons chimiques dans lesquelles 2 atomes se partagent des électrons [42]. Enfin, un catalyseur sert à accélérer la réaction chimique.

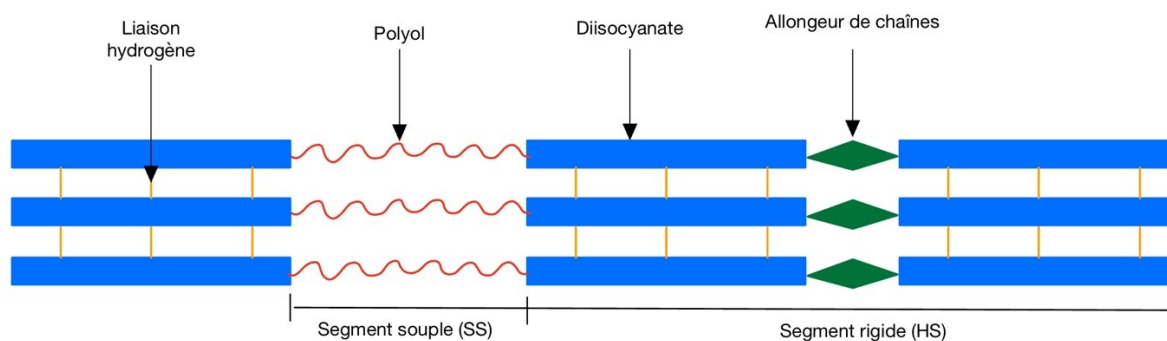


Figure 2.8. Structure chimique du TPU

Le TPU est notamment réputé pour être résistant à l'abrasion, raison pour laquelle on le retrouve dans les parties inférieures des voitures ou même les câbles. Le graphique ci-dessous montre que le TPU est plus de trois fois plus résistant à l'abrasion que le nylon 11, près de 170 fois plus que le PVC plastifié, près de 150 fois plus que le caoutchouc naturel, ou encore près de 260 fois plus que le néoprène [43].

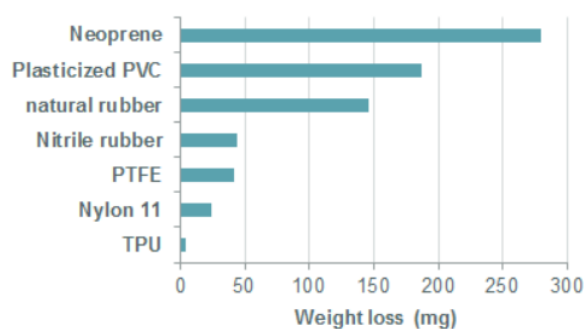


Figure 2.9. Résistance à l'abrasion de TPU [44]

Il est par ailleurs résistant aux rayons UV, très élastique, a une excellente résistance aux chocs, une bonne flexibilité sur une large plage de températures, a une bonne résistance aux radiations, aux conditions environnementales ainsi qu'aux huiles et graisses [45]. De plus, le fait qu'il soit un thermoplastique le rend recyclable, puisqu'il est remodelable lorsqu'on le chauffe. La figure ci-dessous présente la structure moléculaire d'un TPU.

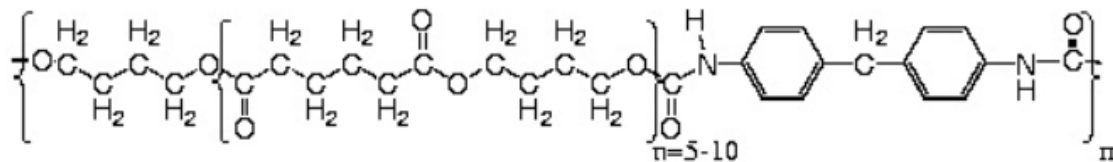


Figure 2.10. Exemple de structure moléculaire d'un TPU [46]

La synthèse du polyuréthane est rapide, peu onéreuse et le contrôle de qualité est quant à lui simple et peu coûteux. Il peut se faire par un contrôle de la pureté des composants, des contrôles réguliers sur les paramètres de synthèse (vitesse et température du mélange) ou encore des tests de dureté, de résistance en traction et flexion ou encore des tests d'abrasion. Les polyuréthanes sont inflammables, notamment parce que le polyol et l'isocyanate sont majoritairement à base de pétrole [45]. Un des enjeux de ce mémoire est justement d'utiliser du polyol biosourcé.

2.5.2 Le polyuréthane biosourcé

Le polyuréthane est donc constitué d'un macrodiol, le polyol, et d'un diisocyanate. Par ailleurs, seulement un catalyseur sera ajouté pour un thermodurcissable, alors qu'un « *chain extender* » sera également ajouté en plus du catalyseur dans un thermoplastique.

Certains produits tels que le catalyseur organoétain (dibutyltin dilaurate) ne peuvent pas être biosourcés. Bien qu'il existe des catalyseurs biologiques (comme les enzymes), la réaction dans la fabrication d'un TPU devant être très réactive pour permettre une polymérisation la plus complète possible, un catalyseur biologique n'est pas suffisamment réactif pour répondre aux exigences voulues.

Concernant le diisocyanate, le problème est plus complexe : il y a des tentatives de création d'isocyanates biosourcés. Mais la présence du groupe amine (-NH) rend la tâche difficile. Néanmoins, elles ne sont pas commercialisées et sont créées uniquement dans un cadre académique [47]. Il paraît peu probable qu'un isocyanate biologique soit commercialisé dans l'immédiat. Il existe également des polyuréthanes faits sans isocyanate (NIPU, « Non-Isocyanate Polyuréthanes »). Ils sont synthétisés à partir de triglycérides [48] et sont encore en recherche. Actuellement, le MDI (isocyanate utilisée dans cette recherche) est issu du naphta de pétrole, un raffinage du pétrole brut. Celui-ci est ensuite reformé, distillé, passé sous forme de vapeur, dont on extrait que les

aromatiques, et cela donne alors le benzène [49]. Par ajout d'éléments chimiques comme de l'hydrogène et d'un hydrocarbure (également dérivé du pétrole et contenant une double liaison carbone) entre 0 et 5°C, le benzène se transforme en aniline [50] qui est qualifiée de pure MDI. Le MDI qu'on utilise par la suite (Lupranate 5143) contient en plus un agent réticulant, du polycarbodiimides. Ce processus de fabrication est résumé à la figure Figure 2.11.

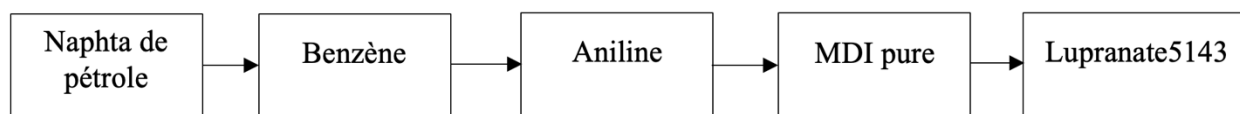


Figure 2.11. Fabrication de l'isocyanate

Les polyols biosourcés sont déclinés en 3 catégories [42] :

- les polyols polyester à base de lipides comme les huiles végétales (huile de palmier, de soja, de graines de tournesol ou de colza) ou à base d'algues
- les polyols polyéther à base de polysaccharides comme l'amidon, la chitine, l'alginate ou des déchets agricoles
- les polyols aromatiques faits à base de biomasse de lignocellulose ou de tanin

Dans le cas de cette étude, il s'agit d'un polyol polyester époxydé d'huile de soja, fabriqué à Buenos Aires [42], et d'un polyol polyéther d'huile de maïs, le polytriméthylène éther ou PO3G, fabriqué en Corée du Sud. Ce dernier est fabriqué à partir de maïs. Le glucose est d'abord extrait du maïs, puis fermenté, ce qui donne le 1,3-propanediol, aussi appelé PDO. C'est d'ailleurs ce même bio-PDO qui est utilisé dans la fabrication du TPU de cette étude. Par la suite, ce PDO est polymérisé jusqu'à donner le PO3G [51].

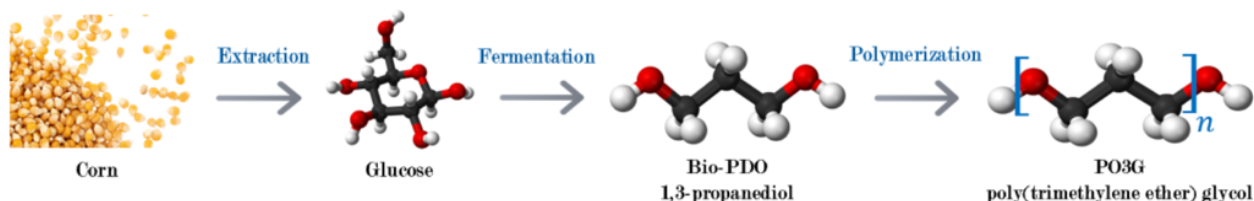
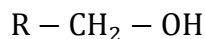


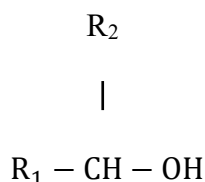
Figure 2.12. Fabrication du PDO et du PO3G [51]

Le marché de la fabrication et commercialisation des bio-polyols est actuellement en pleine expansion : il représentait 4,4 milliards de dollars US en 2021 et projette d'atteindre les 6,9 milliards de dollars US en 2027 à l'échelle mondiale [52].

Il est également intéressant de savoir que les groupes hydroxyles OH sont primaires sur le polyol de maïs ; cela signifie que « l'atome de carbone fonctionnel est relié à un seul radical organique », c'est-à-dire s'il est en début ou fin de chaîne [53] :



En ce qui concerne le polyol de soja, ses groupes hydroxyles OH sont secondaires, c'est-à-dire « relié à 2 radicaux organiques, ce qui veut dire qu'ils sont dans la chaîne carbonée » [53] :



Par ailleurs, la glycérine possède trois groupes hydroxyles OH dont 2 primaires et 1 secondaire [54].

Une réaction non-catalysée entre isocyanate et polyol à 25°C, les hydroxyles primaires ont une réactivité de 2,5 alors que les hydroxyles secondaires ont une réactivité de 0,75 [40]. Donc les hydroxyles primaires sont plus de 3 fois plus réactifs que les hydroxyles secondaires. En effet, une réactivité trop faible ne permettra pas une polymérisation complète mais une réactivité trop grande ne permettra pas d'avoir suffisamment de temps pour mouler tous les échantillons voulus.

Un autre point important à connaître est celui du ratio molaire $[NCO]/[OH]$. Dans la fabrication du polyuréthane, le ratio molaire optimal $\frac{NCO}{OH}$, entre l'isocyanate (dont le groupe chimique caractéristique est le -NCO) et le polyol (dont le groupe chimique caractéristique est le -OH) se trouve autour de 1 ; en effet, lorsque ce ratio est autour de 1, la masse moléculaire est à son maximum. Lorsqu'il est inférieur à 1, il y a un excès de polyol, et lorsqu'il est supérieur à 1, alors il y a un excès d'isocyanate. Autour de 1, le taux de conversion des groupes -NCO et -OH en groupe uréthanes et donc une polymérisation plus aboutie, est le plus optimal [55], telle que l'indique la Figure 2.13.

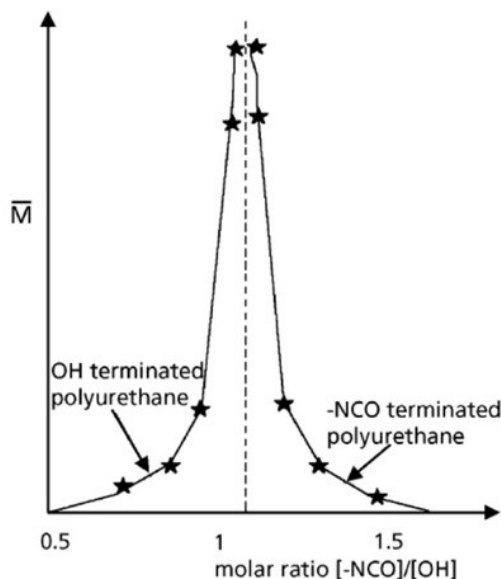


Figure 2.13. L'effet du ratio molaire $[-NCO]/[OH]$ sur le polyuréthane [55]

La synthèse du polyuréthane demande de respecter un certain nombre de ratios molaires comme celui de $\frac{NCO}{OH}$. Seulement, dans la synthèse du TPU, il y a également de la glycérine, du PDO (et un catalyseur). Le PDO est composé de groupes hydroxyles OH tout comme la glycérine. Il faut donc considérer le poids équivalent (nommé EW pour « *equivalent weight* »), qui réunit les réactifs partageant des groupes chimiques équivalents (OH ici) [42] et ayant la formule suivante :

$$EW = \frac{M_w}{f} \quad (2)$$

avec M_w qui est la masse moléculaire et f , la fonctionnalité du réactif.

La fonctionnalité du réactif, définie comme le nombre de fonctions réactives d'une molécule et déterminée avec la formule de Flory qui dit que

$$p = \frac{2}{f} \quad (3)$$

avec p , le degré de polymérisation moyen en nombre au point de gel [56]. Lorsque des réactifs ont des fonctionnalités autour de 2, ils vont avoir tendance à allonger les chaînes moléculaires ; c'est le cas du polyol, de l'isocyanate, et du PDO utilisés dans la fabrication de ce TPU.

La réticulation est définie comme « la transformation d'un polymère linéaire en polymère tridimensionnel par la création de liaisons transversales » [57]. Lorsque la fonctionnalité est autour

de 3, comme dans le cas de la glycérine, alors les réactifs jouent le rôle d'agent de réticulation, créent des liaisons covalentes, « *crosslinked* », ce qui renforce par la suite les propriétés mécaniques du matériau [42].

Quant aux équations, elles reviennent à :

$$EW(\text{polyol}) = \frac{56\,100}{\#OH} \quad (4)$$

$$EW(\text{isocyanate}) = \frac{4\,200}{\#NCO} \quad (5)$$

$$EW(\text{PDO}) = \frac{76,06}{\#OH} \quad (6)$$

$$EW(\text{glycérine}) = \frac{56\,100}{\#OH} \quad (7)$$

Le nombre hydroxyle (#OH) et le nombre isocyanate (#NCO) se trouvent dans les fiches techniques des produits et correspondent respectivement à une mesure de la concentration des groupes hydroxyles OH sur le polyol et à une mesure de la concentration des groupes isocyanates NCO sur l'isocyanate [58]. Puis il s'agit de calculer :

$$OH_{eq} = \frac{Masse_{polyol}[g]}{EW(polyol)} + \frac{Masse_{PDO}[g]}{EW(PDO)} + \frac{Masse_{glycérine}[g]}{EW(glycérine)} \quad (8)$$

$$NCO_{eq} = \frac{Masse_{iso}[g]}{EW(NCO)} \quad (9)$$

Enfin, on a $NCO_{index} = \frac{NCO_{eq}}{OH_{eq}}$, qui doit donc être autour de 1 [42].

Un autre facteur important à calculer est celui du pourcentage de segments rigides (HS). Il est calculé de la manière suivante [42] :

$$\frac{Masse_{glycérine} + Masse_{isocyanate} + Masse_{allongeur\ de\ chaînes}}{Masse_{totale}} \times 100 \quad (10)$$

Le HS, représentant la partie alliant l'isocyanate, l'allongeur de chaîne et l'agent réticulant, doit en moyenne être égale 50% ; si le nombre est trop faible, alors la polymérisation ne peut pas se compléter ou bien le matériau est tellement faible qu'il ne résiste même pas à la tension des

mors. Mais si ce nombre est trop élevé, alors il perd sa capacité de thermoplastique à se ramollir lors d'une chauffe [42].

Enfin, dans le cas d'un TPU biosourcé, il est intéressant de connaître le pourcentage biosourcé du produit et il se calcule de la manière suivante :

$$\frac{(\% \text{ bio du PO3G}) \cdot \text{Masse}_{\text{PO3G}} + (\% \text{ bio du polyol de soja}) \cdot \text{Masse}_{\text{polyol de soja}} + (\% \text{ bio du PDO}) \cdot \text{Masse}_{\text{PDO}} + (\% \text{ bio de la glycérine}) \cdot \text{Masse}_{\text{glycérine}}}{\text{Masse}_{\text{totale}}} \times 100 \quad (11)$$

2.5.3 Synthèse des polyuréthanes biosourcés

La synthèse du polyuréthane biosourcé se fait donc par le mélange de polyols, des macrodiols, (de fonctionnalité de 2 pour les thermoplastiques et de fonctionnalité de 3 pour les thermodurcissables). Un macrodiol se définit comme :

- Macro : une grosse molécule avec un poids moléculaire important, au minimum 1 000 g/mol
- Di : qui possède 2
- Ol : groupes OH, groupe hydroxyde

Le 2^{ème} élément essentiel à la fabrication de polyuréthane est l'isocyanate (f = 2 pour les thermoplastiques et f = 3 pour les thermodurcissables) [40].

Dans les cas des thermoplastiques, il faut aussi rajouter un allongeur de chaîne. De la glycérine peut être ajoutée facultativement en proportion variable suivant le produit fabriqué. En effet, la glycérine est un agent réticulant (f = 3) dont le rôle est donc de créer des liaisons covalentes qui par conséquence vont améliorer les propriétés mécaniques [42]. Un thermodurcissable possède justement un arrangement chimique formé de liaisons covalentes très résistantes. Mais dans un thermoplastique, il doit y avoir peu de liaisons covalentes entre les chaînes pour laisser la possibilité au matériau de redevenir très flexible, mou lorsqu'il est chauffé. Donc il est possible de mettre de la glycérine dans un thermoplastique, mais dépassé un certain taux (variable suivant le matériau), le matériau perdra sa faculté à se ramollir à sa température de fusion T_m [42].

Enfin, un catalyseur peut être ajouté facultativement, aussi bien dans le cas des thermoplastiques que dans les cas des thermodurcissables. Il permet d'accélérer la polymérisation.

2 alternatives à l'ajout d'un catalyseur sont possibles : augmenter la température lors de la synthèse ou bien attendre plus longtemps que la réaction se complète. Dans le cas de notre étude, la synthèse se faisait déjà à 60°C et les consignes de santé-sécurité du laboratoire ne permettaient pas de dépasser cette température à cause du dégagement des vapeurs de gaz de l'isocyanate, qui est très volatile et dangereux pour la santé humaine. Il est également possible d'attendre plus de temps. Cependant, au bout de 48h d'attente et une synthèse encore loin d'être aboutie, il a été décidé que cette solution prenait trop de temps. L'utilisation d'un catalyseur très réactif semblait donc être la meilleure solution

Un catalyseur peut être utilisé optionnellement dans la synthèse, afin d'accélérer la réaction. Cela s'explique par le fait que, dans le cas du TPU, la polymérisation est une polymérisation par étapes ou polymérisation par site (« *step-growth polymerization* ») [8], concept introduit par Paul Flory. Elle est en opposition avec la polymérisation par chaînes. La polymérisation par site n'a pas besoin d'activateur pour débiter la réaction, elle commence à différents sites en même temps et n'a pas de terminaison de la chaîne active. Au début de la réaction, il y a une rapide perte des monomères au profit de la réaction du produit. Celui-ci a un poids moléculaire important avec un degré de polymérisation élevé. La Figure 2.14 illustre la polymérisation par site.

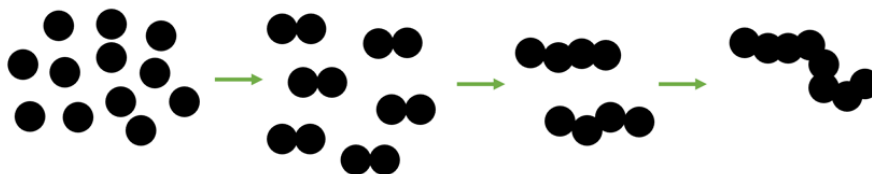


Figure 2.14. Schéma de la polymérisation par étape/site [8]

Avant de débiter la synthèse, il y a deux (2) étapes importantes à effectuer :

- 1) Dégazer le polyol, l'isocyanate et la glycérine séparément
- 2) Sécher le polyol au four

Les conditions dans lesquelles ces deux opérations sont effectuées seront décrites dans la Méthodologie de recherche.

Ces 2 actions servent à éliminer tous gaz dissous qu'il pourrait y avoir dans ces trois réactifs, et plus spécifiquement, de l'eau (H_2O). En effet, le polyol et la glycérine sont particulièrement hydrophiles, à cause de leurs nombreux groupes OH. Or l'eau en réagissant avec des groupes isocyanate génère du CO_2 , des bulles qui se retrouvent ensuite dans le produit et les échantillons, ainsi que des groupes urées (CH_4N_2O) qui nuisent donc à la création de groupes uréthanes [40]. Sécher le polyol au four a également pour objectif d'éliminer l'eau qu'il pourrait y avoir dans le réactif ; de plus, en chauffant le polyol, sa viscosité va s'abaisser, ce qui va le rendre plus facile à manipuler durant la fabrication. De plus, la chaleur va aider à la polymérisation.

Enfin, pour qu'un matériau soit considéré comme bio-sourcé et détienne le bio label, il doit posséder au moins 25% massique de composants biosourcés. Il existe différentes normes suivant les pays, mais la majorité s'accorde autour de 25% massique. En Union Européenne, c'est la norme EN 16785 et en Amérique du Nord, ce sont les normes ISO 16620-2 et ASTM D6866 [6]. Dans le chapitre 3 de Méthodologie de recherche, le plus faible pourcentage de composants bio-sourcés dans le TPU développé dans cette recherche est de 50% de pourcentage massique.

Il peut arriver d'utiliser des plastifiants dans la formulation de TPU. Un plastifiant se définit comme « un additif qui améliore la plasticité ou la fluidité du matériau et qui augmente la flexibilité et la maniabilité des polymères ». Ils peuvent notamment avoir des propriétés tels qu'améliorer la durabilité du plastique, sa souplesse ou encore abaisser les température de transition vitreuse (T_g) du matériau. [59].

2.6 Analyse de cycle de vie du polyol de soja

Le polyol de soja utilisé comme plastifiant dans le cadre de cette recherche a été produit et fourni par l'entreprise Varteco, grâce au professeur Leonel Chiacchiarelli. Il s'agit d'un produit prometteur, à 97% bio-sourcé à base d'huile de soja. L'enjeu est de savoir à quel point utiliser un produit bio-sourcé est bénéfique d'un point de vue écologique.

L'analyse de cycle de vie (ACV) du polyol de soja est présentée à la Figure 2.15. Elle montre ce qui est pris en compte dans la fabrication du polyol (ou glycérol) de soja au Brésil. Il est utilisé dans cette étude est fabriqué en Argentine mais les conditions de fabrication sont très

similaires dans les deux pays donc il est possible de faire la simplification que cette ACV s'applique dans le cadre de cette étude.

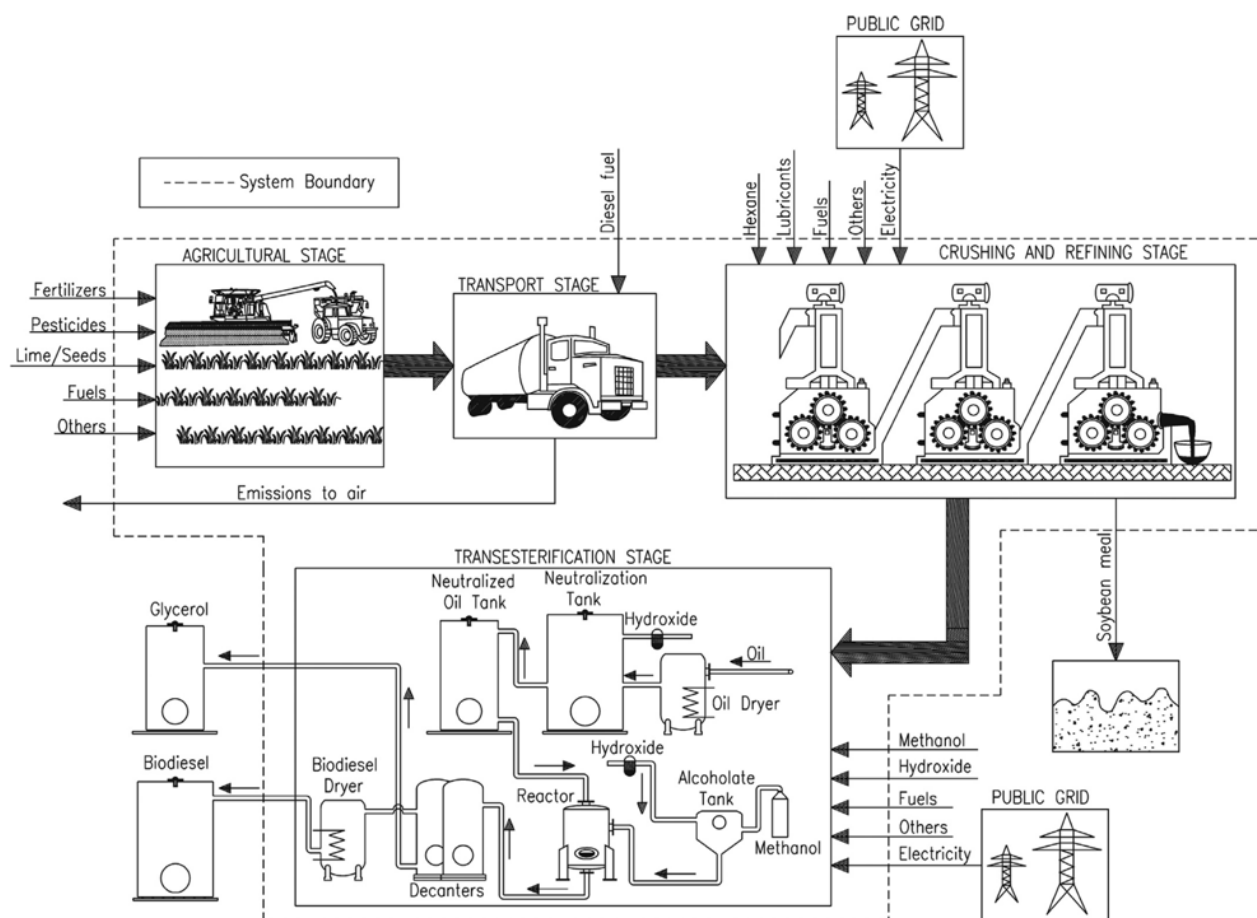


Figure 2.15. Schéma des limites du système de production du polyol à partir de soja [92]

Parmi les impacts négatifs et dommages écologiques, ainsi que ceux sur la santé humaine, l'impact le plus considérable se trouve dans la production du soja et c'est lié à l'utilisation de pesticides, herbicides, de la chaux et du K_2O (oxyde de potassium, utilisé comme engrais) [60]. Il est clair que l'utilisation de ces produits est omniprésente dans l'agriculture (surtout en Argentine dont le bio-polyol est fabriqué), et qu'un changement vers une agriculture biologique est une vision à long terme. De plus, l'extraction du pétrole et sa transformation pour créer notamment du TPU a été considérablement développée et optimisée avec les années ; tout est pensé afin de maximiser la performance du procédé et de réduire les pertes et les impacts écologiques, bien qu'ils soient mesurables, surtout lors de la contamination des sols. En comparaison, les technologies de récolte (qui utilisent du mazout, fuel, de gaz) sont encore à optimiser sur le plan écologique (toxicité

humaine, effet de serre, destruction de la couche d'ozone, épuisement des ressources naturelles) [61].

Plus de 50% des dommages climatiques créés lors de la fabrication de TPU sont associés à la fabrication de l'isocyanate à base de pétrole, que ce soit MDI ou TDI. Ceci est notamment dû aux cycles de transformation du naphta de pétrole au MDI en passant notamment par le stade de l'aniline (voir Figure 2.11). [61].

Pourtant, malgré tous les points énumérés précédemment, selon un article qui fait la revue de 17 articles portant sur les ACV de PU et TPU, avec des polyols bio-sourcés et des polyols à base de pétrole, il est démontré que les ACV pour les polyuréthanes bio-sourcés et non-bio sont équivalentes. Cela veut dire que, avec un procédé très optimisé utilisant le pétrole et un procédé très primaire utilisant l'huile de soja, les résultats de ACV sont équivalents. [61]. Cette information laisse donc présager qu'avec des techniques plus modernes et optimisées, les résultats des ACV pourraient être plus avantageux que ceux des TPU à base de pétrole. Il faut noter que dans aucun cas, les ACV tiennent compte des potentielles contaminations du sol lors de l'extraction du pétrole, comme les conséquences dévastatrices du fracking. Considérant la contamination potentielle par extraction, les bio-TPU sont certainement plus éco-responsables que leur contrepartie de source de pétrole.

2.7 Les méthodes de caractérisation

6 méthodes de caractérisation sont utilisées dans ce projet : deux de micro-caractérisations (DSC, FTIR) et quatre de macro-caractérisation (flexion, DMA, essai de traction et essai de dureté Shore D). Les prochaines sous-sections vont présenter les différentes méthodes, leur fonctionnement et leurs objectifs.

2.7.1 La calorimétrie différentielle à balayage ou DSC

La calorimétrie différentielle à balayage ou « *differential scanning calorimetry* » ou DSC est une technique de micro-caractérisation utilisée dans l'industrie pharmaceutique, alimentaire, dans l'agriculture, le nano-matériel ou encore les polymères, souvent pour les contrôles de qualité ou

pour connaître les propriétés thermiques d'un matériau [62]. Ci-dessous se trouve la photo d'une DSC, celle utilisée dans cette étude, la DSC Q2000 de TA Instruments :



Figure 2.16. Photo de la DSC Q2000 de TA Instruments

Elle sert à mesurer la quantité de chaleur qui entre et sort d'un échantillon par rapport à une référence (cupule vide) lors d'un cycle de chauffe et de refroidissement, linéaire ou modulé. Dans le cas du modulé, on parle de « *modulated differential scanning calorimetry* » ou MDSC. Cette technique est très prisée car elle est facile, rapide et donne beaucoup d'informations. Elle sert à faire l'analyse d'échantillons amorphes ou cristallins, à connaître les températures de transition vitreuse T_g et de fusion T_m , le degré de polymérisation, la cinétique de polymérisation, l'oxydation, la cristallisation, le changement de la capacité thermique C_p [63].

Une transition exothermique se traduit par un flux de chaleur qui se dégage d'un échantillon, comme lors d'une cristallisation par exemple. Un flux endothermique, c'est au contraire lorsque qu'un flux de chaleur est absorbé par l'échantillon, comme dans la fusion [64]. Certains chercheurs décident que les flux exothermiques sont orientés vers le bas du graphique, mais dans cette étude, ils sont orientés vers le haut, comme sur le schéma du thermogramme suivant :

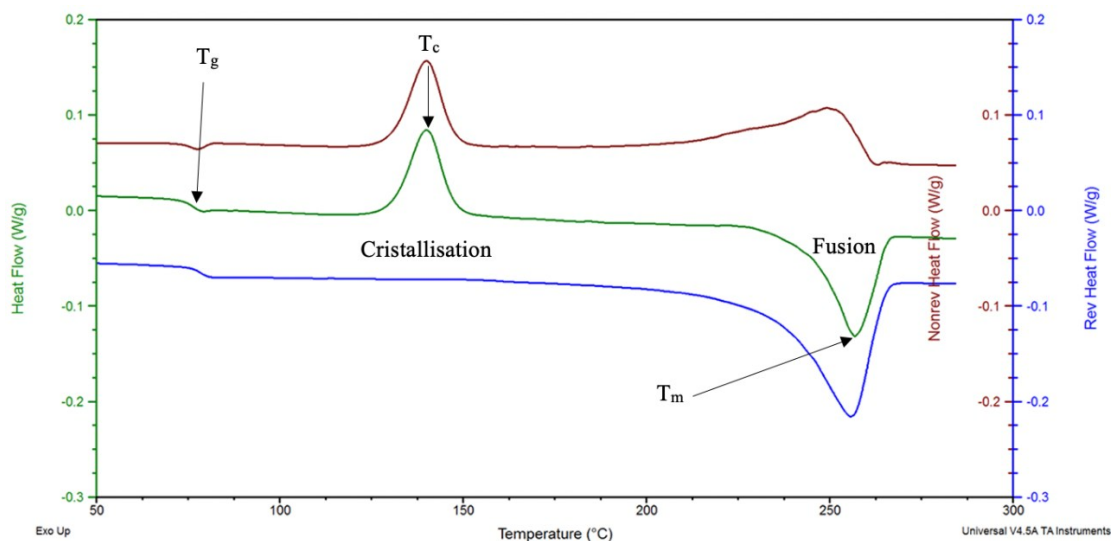


Figure 2.17. Schéma théorique d'un thermogramme de DSC [62]

Une DSC peut théoriquement monter jusqu'à une température d'environ 550°C et descendre jusqu'à -90°C, grâce à de l'azote liquide. Dans le four se trouvent deux cupules : une pour l'échantillon, qui pèse en moyenne entre 8 et 15 mg, et une pour la référence, une cupule vide [65]. De l'énergie est fournie aux deux cupules en même temps au cours des cycles de changement de température. Le différentielle d'énergie entre l'échantillon et la référence permettra d'évaluer les propriétés de l'échantillon. Le schéma ci-dessous résume ce principe, avec q_r l'énergie relative à la référence et q_s , l'énergie relative à l'échantillon :

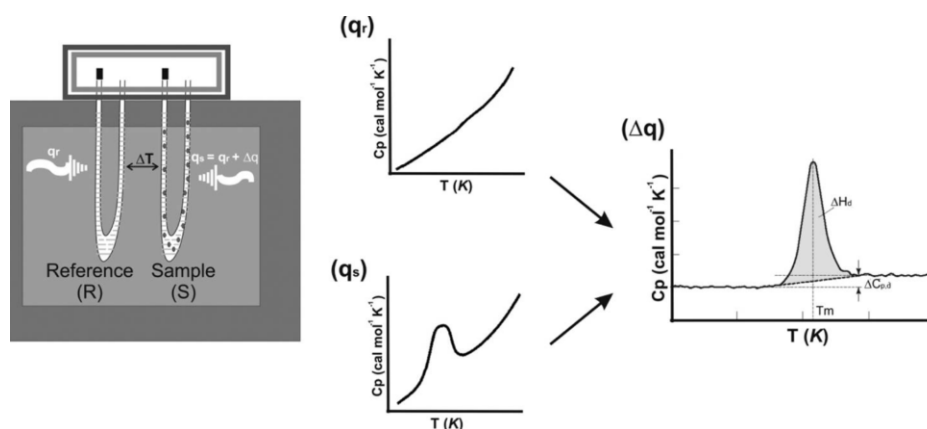


Figure 2.18. Fonctionnement de la DSC : du four au courbe [66]

Le bras automatique de la machine place les cupules dans le four, chacun à leur place respective, puis le four se ferme ; les cycles de température commencent. Il est équipé de

thermocouples qui contrôlent la chaleur du four. Deux autres thermocouples sont également positionnés sur la base des réceptacles des capsules. Ils permettent de mesurer le fonctionnement de ces deux dernières, qui répondent aux flux de chaleur qui leur sont envoyées [62]. Ces informations, amplifiées et transformées en signal, permettent ainsi d'établir les thermogrammes. Le schéma ci-dessous décrit ce fonctionnement :

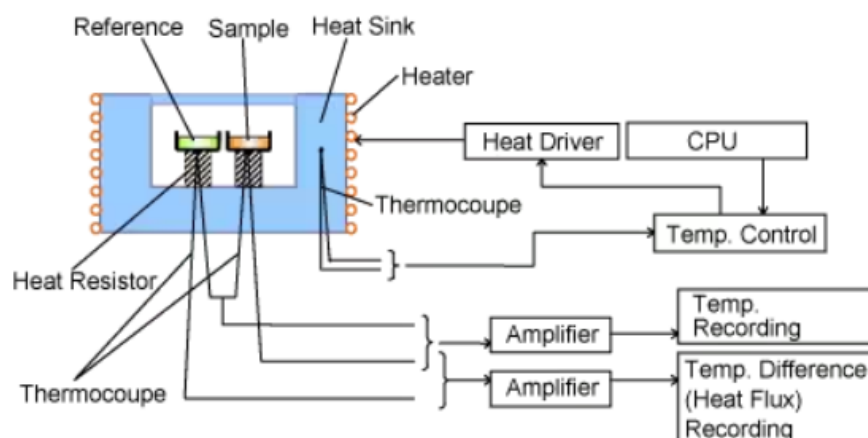


Figure 2.19. Fonctionnement interne de la DSC [68]

La mesure du flux de chaleur dans une DSC répond à l'équation suivante :

$$\frac{dH}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + f(T, t)$$

Avec $\frac{dH}{dt}$ le flux [J/min], C_p [J/g°C] = la capacité thermique, $\frac{dT}{dt}$ [°C/min] la variation de température par unité de temps [8].

Dans la DSC, le signal de la température est linéaire, alors que dans la MDSC, il est sinusoïdal. Dans le cas de cette étude, c'est une MDSC qui sera utilisée. L'amplitude du signal de la température est donc modulée en fonction de la rampe de température. La MDSC possède l'avantage d'utiliser les transformées de Fourier et séparent les flux en flux réversibles ($\frac{dT}{dt}$) et flux non-réversibles ($f(T, t)$). Par ailleurs, parmi les flux réversibles se trouvent les variations de C_p ou les températures de transition vitreuses, et parmi les non-réversibles se trouvent notamment la polymérisation [8].

Le premier cycle de chauffage sert à déterminer le pic de température de polymérisation, alors que le deuxième cycle de chauffage permettra de déterminer les T_m et T_g .

2.7.2 La spectroscopie FTIR

La spectroscopie ou « *Fourier Transform InfraRed* » ou encore « spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier » a pour but de mesurer la quantité de lumière infrarouge absorbée par l'échantillon à chaque fréquence ; un spectre est alors obtenu [68]. Cette technique peut permettre d'obtenir des spectres d'émission, d'absorption, de photoconductivité ou encore de diffusion de Raman (phénomène optique selon lequel le milieu de l'échantillon modifie la fréquence de la lumière qui passe au travers [69]). Les échantillons peuvent être liquides, solides ou même gazeux. La photo ci-dessous montre une machine FTIR, celle utilisée pour réaliser les essais dans cette étude, la Nicolet 6700 FT-IR de Thermo Fisher Scientific :



Figure 2.20. Photographie d'une Nicolet 6700 FT-IR de Thermo Fisher Scientific

Cette méthode est classiquement utilisée soit dans le contrôle de la qualité d'un échantillon, soit comme dans le cas de cette étude, dans la détermination des éléments et des liaisons chimiques présentes dans un mélange. L'utilisation de la FTIR se retrouve aujourd'hui dans la synthèse organique, dans la caractérisation des polymères, l'industrie pharmaceutique, les analyses alimentaires et la pétrochimie. La transformée de Fourier intervient lors de la transformation du signal. Elle répond à la formule suivante :

$$F(f) : \nu \rightarrow \hat{f}(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) e^{-i2\pi\nu t} dt \quad (12)$$

avec t en secondes et ν la fréquence en hertz [70].

Le schéma ci-dessous présente toute la machine FTIR, de la source du signal à l'interprétation des graphiques dans l'ordinateur. On retrouve en 1 la source de l'infrarouge et la référence du laser, puis un premier miroir mobile qui renvoie vers l'interféromètre de Mickelson en 2. Ce dernier se constitue du miroir mobile et fixe et du séparateur de rayon (*beamsplitter*). Puis le faisceau passe par l'échantillon en 3, puis par le détecteur en 4 et enfin est interprété en 5 par l'ordinateur [71].

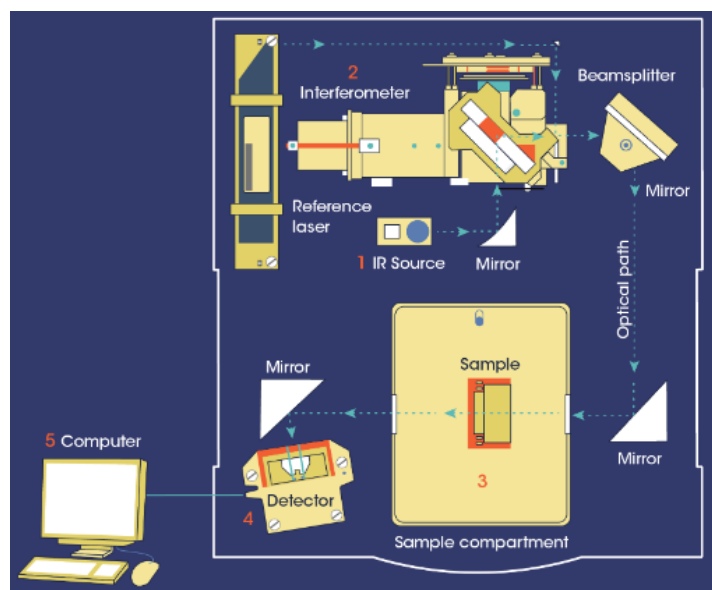


Figure 2.21. Schéma du mécanisme de la FTIR [72]

Le cœur de la spectroscopie, qui est l'interféromètre de Michelson, peut être résumé par le schéma suivant :

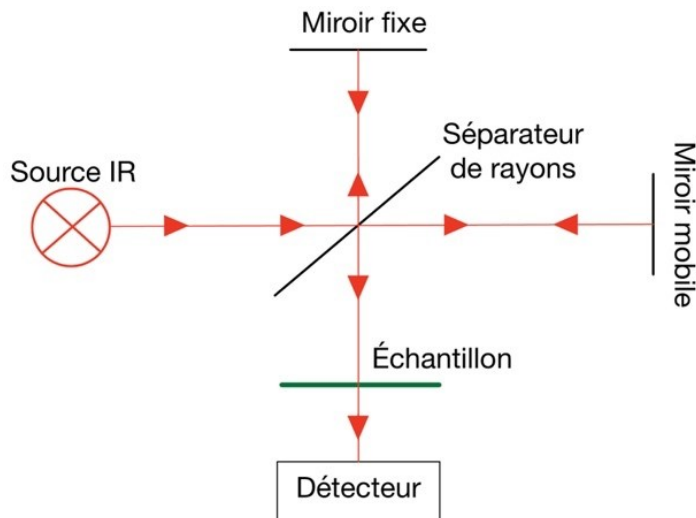


Figure 2.22. Description de l'interféromètre de Michelson

Le faisceau lumineux infrarouge, d'une fréquence spécifique allant souvent de 400 cm^{-1} à $4\,000\text{ cm}^{-1}$, est envoyé sur l'échantillon. La quantité de lumière absorbée par ce dernier est alors mesurée. Cela est répété sur toutes les fréquences. La radiation est absorbée par l'échantillon quand elle vient faire vibrer une liaison covalente de l'échantillon [73].

Une analyse est déjà réalisée sur le porte-échantillon vide. En effet, l'environnement extérieur (*background*) (air, poussière...) est également fait de molécules et influe donc sur la machine comme une erreur constante. Quand l'essai est lancé, le faisceau passe par l'interféromètre puis par le porte échantillon. Le signal est ensuite traité par un algorithme basé sur les transformées de Fourier, ce qui produit des spectres. Puis, le signal de l'environnement est soustrait au signal qui est passé par l'échantillon, pour ne pas prendre en compte les perturbations extérieures [72]. Cela donne finalement le spectre de l'échantillon. Le schéma ci-dessous résume ce processus :

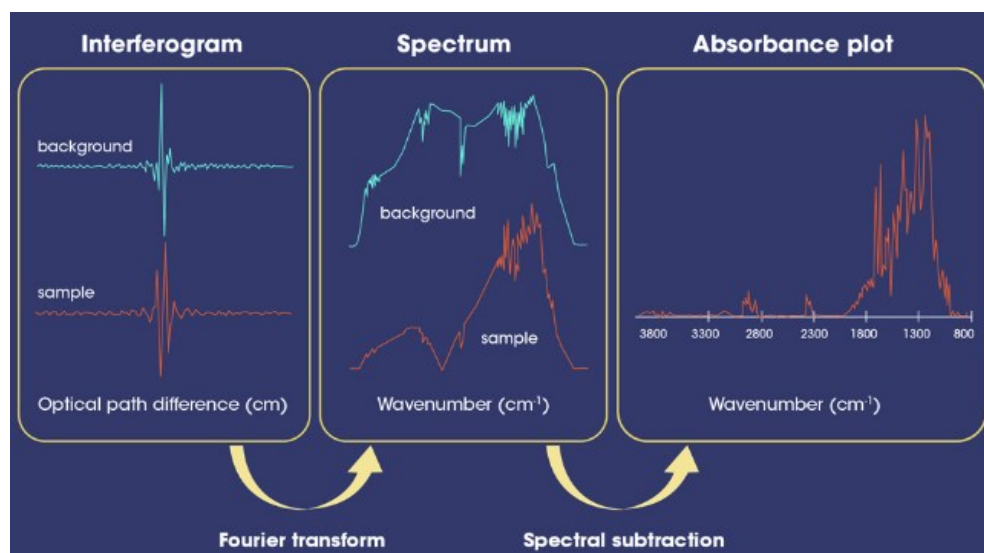


Figure 2.23. Traitement du signal FTIR [72]

Il y a alors une augmentation de l'énergie rotationnelle et vibratoire de la molécule lors du passage du rayon infrarouge [73]. Celle-ci passe de l'état stable à l'état excité. Chaque liaison vibre selon une fréquence bien définie suivant la Table 2.1. Cela donne les pics que l'on voit sur le spectre.

Table 2.1. Extrait de la table d'identification des liaisons covalentes lors d'une FTIR par absorption [74]

4000-3000 cm ⁻¹						
3700-3584	medium	sharp	O-H	stretching	alcohol	free
3550-3200	strong	broad	O-H	stretching	alcohol	intermolecular bonded
3500- 3400	medium	-	N-H	stretching	primary amine	-
3400-3300 3330-3250	medium	-	N-H	stretching	aliphatic primary amine	-
3350-3310	medium	-	N-H	stretching	secondary amine	-
3300-2500	strong	broad	O-H	stretching	carboxylic acid	usually centered on 3000 cm ⁻¹
3200-2700	weak	broad	O-H	stretching	alcohol	intramolecular bonded
3000-2800	strong	broad	N-H	stretching	amine salt	-
3000-2500 cm ⁻¹						
3333-3267	strong	sharp	C-H	stretching	alkyne	-
3100-3000	medium	-	C-H	stretching	alkene	-
3000-2840	medium	-	C-H	stretching	alkane	-
2830-2695	medium	-	C-H	stretching	aldehyde	doublet
2600-2550	weak	-	S-H	stretching	thiol	-
2400-2000 cm ⁻¹						
2349	strong	-	O=C=O	stretching	carbon dioxide	-
2275-2250	strong	broad	N=C=O	stretching	isocyanate	-
2260-2222	weak	-	C≡N	stretching	nitrile	-
2260-2190	weak	-	C≡C	stretching	alkyne	disubstituted
2175-2140	strong	-	S-C≡N	stretching	thiocyanate	-
2160-2120	strong	-	N=N=N	stretching	azide	-
2150	-	-	C=C=O	stretching	ketene	-

La FTIR possède plusieurs avantages : c'est un appareil à grande résolution, sensible et précis, peu de bruit sur le spectre et très rapide, avec un large intervalle de fréquences [75]. L'échantillon n'est par ailleurs pas altéré par l'essai. Néanmoins, il n'est pas toujours évident d'interpréter les résultats ; sachant que les fréquences vibratoires de chaque liaison sont une plage de valeurs, certaines plages se chevauchent et il n'est pas toujours facile de savoir de quelle liaison il s'agit. Il faut un peu d'expérience pour interpréter correctement les résultats [75]. Par ailleurs, comme la machine est sensible, les conditions atmosphériques peuvent rapidement influencer sur les résultats. Enfin, la FTIR va facilement identifier les éléments en grande quantité de l'échantillon, mais beaucoup moins bien les éléments en plus petites quantités. Cependant, pour la plupart des

échantillons, seuls les 5-6 pics les plus importants seront considérés donc le dernier point n'est pas d'une importance significative.

Ci-dessous se trouve un spectre en absorbance d'un polyol biosourcé de maïs.

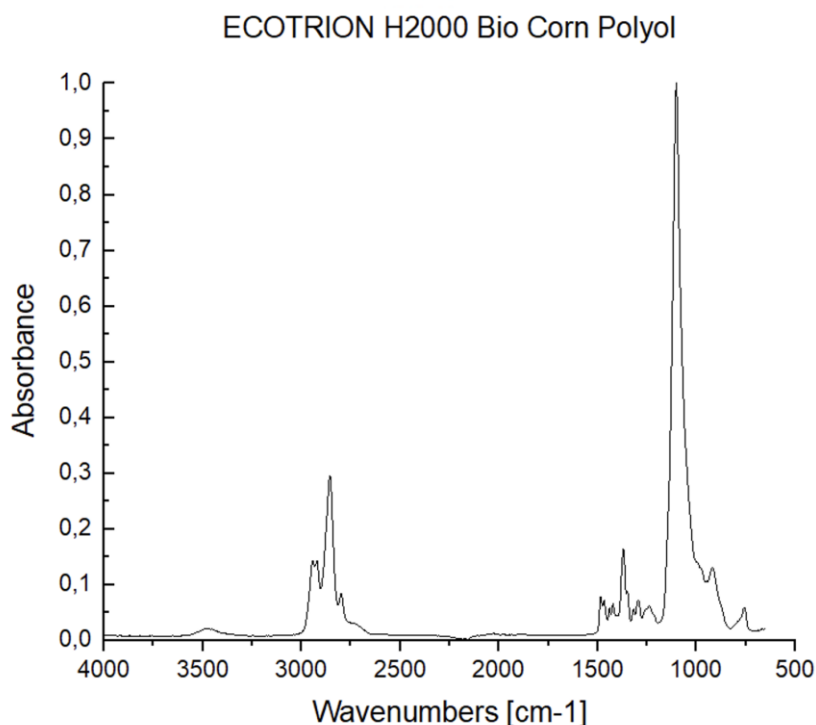


Figure 2.24. Graphique FTIR d'un polyol bio-sourcé de maïs (ECOTRION H2000)

Sachant qu'un pic est présent lorsqu'une liaison vibre, le nombre de pics dans un spectre dépend du nombre de liberté vibratoire de la molécule [76]. L'intensité de l'absorbance, c'est-à-dire la hauteur du pic, est déterminée par la quantité des groupes fonctionnels qui réagissent à la fréquence du faisceau dans l'échantillon.

Dans le cadre de cette étude, les spectres étudiés sont des spectres d'absorption et la configuration utilisée est la réflectance totale atténuée (*Attenuated Total Reflection* ou ATR). Cette méthode est utilisée aussi bien pour les solides que pour les liquides, souvent denses. Le principe est le suivant : l'onde infrarouge traverse le cristal de diamant, qui a un indice de réfraction autour de 2.4, puis l'échantillon, créant ainsi une onde évanescente. Celle-ci est définie comme l'onde qui pénètre dans un milieu moins dense ; cette dernière est en partie absorbée par l'échantillon, et

l'autre partie est réfléchi [77]. Ceci se répète à travers tout le diamant ATR ; le faisceau infrarouge porte avec lui les informations sur la structure chimique de l'échantillon. En sortant du diamant ATR, le rayon infrarouge est dirigé vers le détecteur. Cette méthode est non destructive pour l'échantillon, rapide et reproductible [78]. L'épaisseur de l'échantillon n'est pas importante car la profondeur à laquelle l'onde évanescente pénètre dépend uniquement de la longueur d'onde du faisceau et de l'indice de réflexion du cristal. Ces deux derniers faits ont pour conséquences qu'il est facile de préparer les échantillons de ATR-FTIR ; il suffit de recouvrir complètement la surface du diamant ATR, qui a un diamètre d'environ deux mm [79].

Il est cependant important de préciser qu'en utilisant un diamant ATR, les pics autour de 3000 cm^{-1} ne sont pas nécessairement fiables.

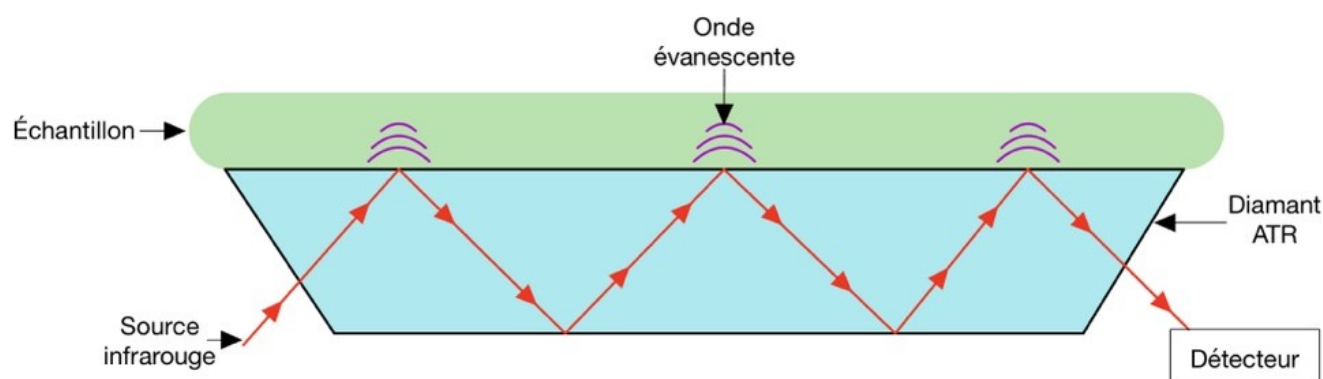


Figure 2.25. Schéma du fonctionnement de l'ATR-FTIR

2.7.3 Essais mécaniques

Parmi les essais mécaniques utilisés pour tester les propriétés de la résine thermoplastique, trois seront pratiqués : l'analyse mécanique dynamique (DMA), les essais de traction et flexion.

2.7.3.1 Essais de traction

Un essai de traction consiste en un essai de sollicitation uniaxiale qui permet de déterminer des propriétés mécaniques dans le domaine élastique et plastique d'un matériau. Dans le cas des matériaux ductiles, comme l'est le TPU, il y a d'abord une zone élastique, reconnaissable par une droite linéaire, puis une zone plastique, qui ressemble davantage à une courbe, puis se finit par la rupture du matériau, lors de la contrainte ultime, σ_Y [80]. La Figure 2.26 présente une courbe classique d'essai de traction.

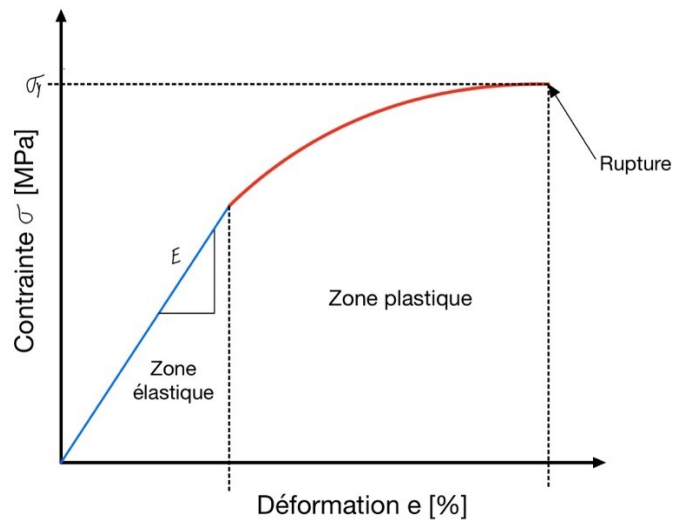


Figure 2.26. Courbe d'essai de traction pour un matériau ductile

La déformation s'exprime comme

$$\varepsilon [\%] = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100 \quad (13)$$

et la contrainte se définit quant à elle comme

$$\sigma [MPa] = \frac{F [N]}{A_0 [mm^2]} \quad [8] \quad (14)$$

Dans le cas des polymères souples tels que le TPU, il s'agit de les normes ASTM D638 de type IV ou ISO 527-2 type 1 BA [81] qui s'appliquent. La Figure 2.27 présente le schéma d'une

éprouvette de traction. Lors de la rupture de l'échantillon, il se rompt sur une zone à section réduite, nommée striction. Si l'échantillon rompt dans les mors, l'essai n'est pas valide.

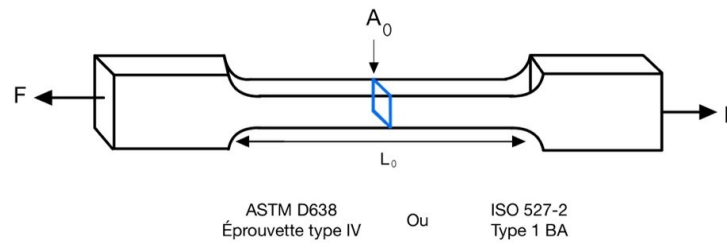


Figure 2.27. Éprouvette ASTM D638 Type IV [81]

Le module de Young E en traction ou module d'élasticité longitudinal ou module de traction, se calcule dans la zone élastique du matériau et se décrit comme « constante qui relie la contrainte de traction (ou de compression) et la déformation pour un matériau élastique isotrope » [82]. Un matériau isotrope est quant à lui un matériau dont les propriétés sont identiques dans toutes les directions du matériau. Le module de Young s'exprime comme

$$E [MPa] = \frac{\sigma [MPa]}{\varepsilon} \quad (15)$$

2.7.3.2 Essais de flexion

L'essai de flexion « mesure le comportement des matériaux soumis à une charge de poutre simple, utilisé sur des matériaux relativement flexibles, tels que les polymères » [83] comme le TPU. Il est possible d'utiliser différentes configurations lors de cet essai, comme la configuration 3 points, tel que montré à la Figure 2.28 présente un schéma de cette configuration. L'échantillon est posé sur deux points fixes et une force, qui augmente suivant une rampe définie par l'utilisateur, est appliquée au centre.

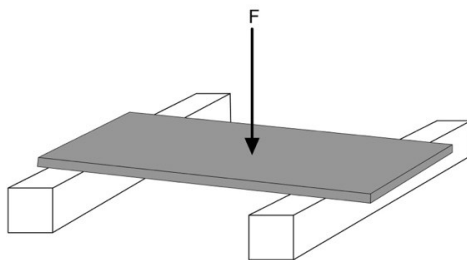


Figure 2.28. Schéma d'un essai en flexion configuration 3 points

Cet essai est notamment utilisé pour déterminer le pourcentage de déformation dans laquelle l'échantillon reste en déformation élastique. Cette information est ensuite utilisée pour l'essai de DMA, dans lequel la force appliquée doit rester dans la déformation élastique du matériau. Cette déformation est souvent d'environ 2%. La Figure 2.29 présente les courbes classiques d'essai de flexion.

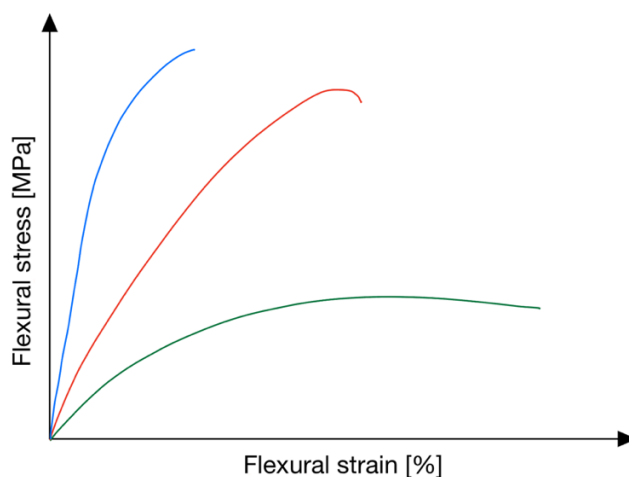


Figure 2.29. Courbes d'essais de flexion [84]

2.7.3.3 Essais d'analyse mécanique dynamique ou DMA

L'analyse mécanique dynamique ou DMA (« *Dynamic Mechanical Analysis* ») est une « technique importante qui permet de mesurer les propriétés mécaniques et viscoélastiques de matériaux, comme les thermoplastiques » [85] en fonction de la fréquence et de la température. Ces propriétés sont mesurées lorsque l'échantillon est soumis à une contrainte périodique, comme la flexion 3 points. C'est pourquoi il faut faire un essai de flexion au préalable, afin de rester dans le domaine élastique du matériau.

La DMA permet notamment de trouver la T_g , E' , E'' , $\tan(\delta)$.

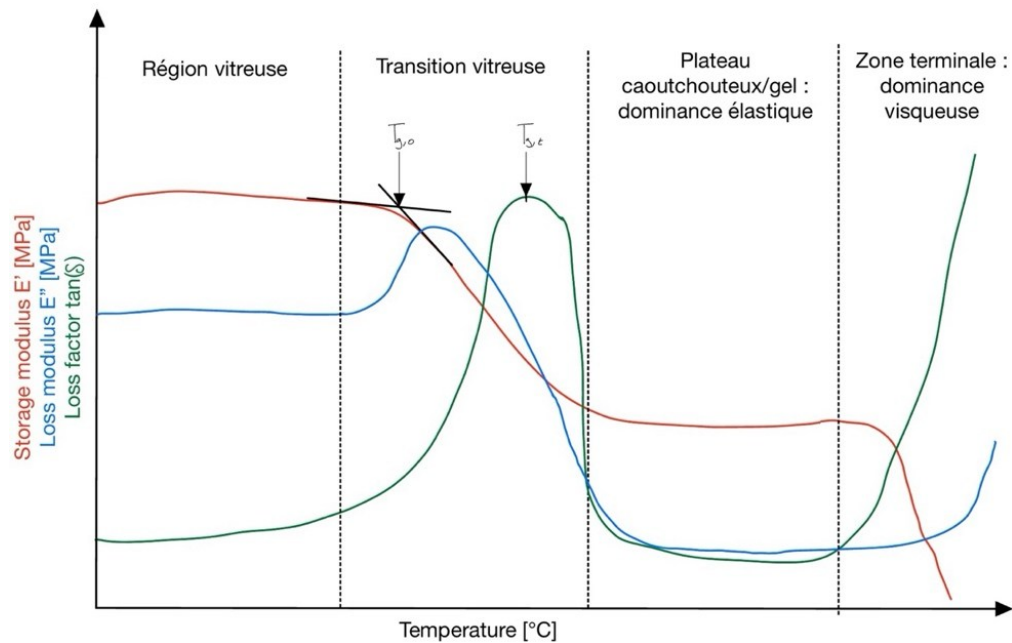


Figure 2.30. Courbes de DMA [86]

E' est le module de stockage : il mesure la quantité d'énergie accumulée et représente la partie élastique du matériau. E'' est quant à lui le module de perte : il représente la partie visqueuse du matériau et mesure l'énergie dissipée. Enfin, la $\tan(\delta) = \frac{E''}{E'}$ et correspondant au coefficient d'amortissement [87]. La DMA répond aux équations suivantes :

$$\text{Déformation : } \varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t) \quad (16)$$

$$\text{Contrainte : } \sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (17)$$

ε_0 = amplitude de déformation

ω = fréquence angulaire

σ_0 = amplitude de contrainte

δ = angle de déphasage

2.7.3.4 Essais de dureté Shore D

Il existe 12 essais de dureté Shore mais les plus connues sont Shore A, D, B, C, 0, 00, 000 et D0. Ils suivent les normes ISO 868 et 48-4, ASTM D 2240 ou encore DIN 53505 [88]. Chaque essai est réservé à une catégorie de matériaux spécifiques. Par exemple, le Shore A est fait pour les caoutchoucs souples, les élastomères et les caoutchoucs naturels alors que le Shore D est quant à lui utilisé pour les élastomères plus durs, les plastiques et, dans le cas qui nous intéressent, les thermoplastiques rigides et semi-rigides [89].

L'instrument utilisé se nomme un duromètre et consiste en une pointe conique d'acier trempé, qui possède un angle de 30°, de rayon 0,1 mm, dont la force du ressort est de 44,5 N et la force de presse de 49 N. Il s'enfonce de 2,5 mm dans l'échantillon, qui doit faire au moins 6 mm d'épaisseur. L'essai se pratique à température ambiante (entre 21 et 25°C), durant 15 secondes, répété 5 fois [89][90].

2.8 Conclusion de la revue de littérature

La revue de littérature a fait état des matériaux polyuréthane thermodurcissables et des thermoplastiques. Ces derniers ont la capacité de fondre à une certaine température et sont donc recyclables, ce qui n'est pas le cas des thermodurcissables, et présentent des avantages de fabrication et environnementales. Ensuite, la littérature a permis de comprendre les caractéristiques de formulation du polyuréthane à partir du mélange entre le polyol et l'isocyanate. Le polyol est en majorité constitué de groupes hydroxyles OH alors que l'isocyanate est caractérisé par des groupes NCO. La synthèse forme des groupes uréthanes. Concernant le TPU, l'isocyanate et l'allongeur de chaînes constituent le domaine de segments rigides (« *HS domain* ») alors que le polyol représente le domaine des segments souples (« *SS domain* »). Ces 2 domaines sont semi-cristallins. De plus, dans la synthèse des TPU biosourcés, le polyol, l'allongeur de chaînes et la glycérine peuvent être bio, à base de plantes. Par ailleurs, une synthèse réussie veut en partie dire que le $NCO_{index} = \frac{[NCO_{eq}]}{[OH_{eq}]}$ doit être proche de 1. C'est le moment où la conversion entre OH et NCO est optimale. Une fois le TPU synthétisé, il s'agit de le caractériser afin de connaître ses propriétés thermo-chimico-mécaniques. La DSC permet de connaître les températures de fusion, cristallisation et transition vitreuse. Les essais de flexion servent à déterminer les propriétés

mécaniques en flexion du matériau, tel que la contrainte à la rupture ou encore le domaine élastique du matériau. La DMA détermine les propriétés visco-élastique du matériau. La FTIR sert quant à elle à connaître les liaisons chimiques à la surface du matériau (1-2 μm de profondeur). Enfin, les essais de tractions servent quant à eux à déterminer les propriétés mécaniques en traction du matériau tel que le domaine élastique, le module d'élasticité, la contrainte ultime à la rupture ou encore l'allongement à la rupture.

Cette revue de littérature a permis de décrire de manière générale les concepts importants qui définissent la fabrication et de la caractérisation des polyuréthanes, plus précisément du bio-TPU qui sera étudié dans cette recherche.

CHAPITRE 3 OBJECTIFS DE RECHERCHE ET MÉTHODOLOGIE

3.4 Objectifs et sous-objectifs de recherche

Ce projet est réalisé en collaboration avec l'Institut Technologique de Buenos Aires (ITBA), le département de l'environnement et de la mobilité, ainsi que l'Institut de Technologie des Polymères et de Nanotechnologie, le groupe de Sciences et de Technologie des Matériaux en Polyuréthane à Buenos Aires, sous la direction du professeur Leonel Matias Chiacchiarelli.

L'objectif de recherche est la création d'un thermoplastique polyuréthane (TPU) biosourcé pour impressions 3D pour des applications industrielles. L'enjeu est de synthétiser un polymère thermoplastique polyuréthane qui a des propriétés thermo-chimico-mécaniques semblables aux TPU sur le marché mais constitué au maximum de produits biosourcés (huile de maïs, soja, glycérine à base de plante). Le tableau ci-dessous présente les propriétés typiques des TPU à base de pétrole disponibles sur le marché :

Table 3.1. Propriétés du TPU commercial, à base de pétrole

Propriétés	TPU commercialisé (à base de pétrole)
T_m HS [°C]	160 – 220
T_g HS [°C]	50 et 120
Température de polymérisation [°C]	50 et 100
ΔH HS [J/g]	20 à 60
Module Young traction E_t [MPa]	10 à 1000
Contrainte ultime en traction σ_y [MPa]	20 à 70
Élongation à la rupture ε_y [%]	300 - 800
Dureté TPU souple	Inférieur à 50 shore D
Dureté TPU rigide	50 à 80 shore D
Module de conservation E' [MPa]	Entre 10 et 500

Densité [g/cm ³]	1,1 à 1,5
% HS TPU souple	20 à 40%
% HS TPU rigide	40 à 80%

Pour parvenir à cet objectif, deux sous-objectifs ont été définis :

- 1) Développement et synthèse d'une résine TPU en faisant varier 4 facteurs :
 - a. Le taux de glycérine
 - b. Le NCO_{index}
 - c. Le taux de polyol de soja
 - d. L'effet d'une post-cuisson
- 2) Caractériser le TPU par des essais de micro-caractérisation (DSC, FTIR) et de macro-caractérisation (essai de traction, essai de flexion, DMA, essai de dureté shore D), analyser les résultats et les comparer avec la littérature et le marché.

3.5 Méthodologie de recherche

La méthodologie de recherche implémentée pour aboutir aux objectifs visés est divisée en 5 étapes :

1. Étude de la chimie des TPU biosourcés à partir de la littérature
2. Développement d'une compréhension des composantes bio-sourcées plus fréquentes et de leur rôle dans la polymérisation et choix des composantes à étudier dans cette recherche
3. Mise en place d'un équipement de laboratoire et d'une procédure pour la synthèse du TPU
4. Développement d'un plan d'expériences pour l'étude de la synthèse du bio-TPU avec les composantes choisies
5. Réalisation d'un plan de caractérisation des formulations étudiées et analyse des résultats

La première étape de la méthodologie de recherche consiste à la compréhension de la chimie des TPU bio-sourcés à travers d'une formation spécialisée et d'une recherche de littérature. Une formation en chimie de polyuréthanes a été suivie sous la forme de 3 webinaires donnés par le professeur Leonel Chiacchiarelli de l'Université de Buenos Aires spécialisé dans les bio-polyuréthanes. Cette formation a été essentielle pour acquérir les connaissances de base en chimie de PU et pour apprendre les méthodes de synthèse. Ces webinaires ont permis de comprendre que les composantes d'un TPU sont le polyol, l'isocyanate, l'allongeur de chaîne, ainsi que la microstructure du TPU. Par ailleurs, les notions de NCO_{index} et HS ont été comprises, ainsi que les méthodes de caractérisation courantes. À la suite de cette formation, une revue approfondie de la littérature sur les TPU biosourcés a permis d'identifier leurs composantes les plus utilisées, les différents processus de synthèse et les propriétés résultantes des diverses formulations ainsi que leurs limitations.

La Table 3.2 présente un résumé de la revue de littérature récente sur les bio-TPU. Celle-ci a permis de comprendre les composantes les plus utilisées pour la fabrication des TPU biosourcée (bio-polyol, isocyanate et allongeur de chaînes), les quantités nécessaires (en fraction molaire), les propriétés chimiques importantes pour la formulation (NCO_{index} et HS), le poids moléculaire moyen des composantes ainsi que leur effet sur la réaction chimique du TPU. Globalement, cette étape de la méthodologie de recherche a permis de soulever les éléments suivants :

- L'utilisation régulière du polytriméthylène éther glycol (PO3G) (ou polyol de maïs) dû à son poids moléculaire élevé (1 000 g/mol), sa nature biosourcée et par l'accessibilité du marché (bas prix et disponibilité mondial)
- L'utilisation du 4,4'-diisocyanate de diphénylméthylène (MDI) étant donné sa haute réactivité, disponibilité au marché et son caractère moins toxique que d'autres produits disponibles
- L'utilisation du 1,3-Propanediol (PDO) par sa réactivité, accessibilité et la possibilité d'être 100% bio-sourcé
- Un HS autour de 50% est principalement utilisé pour la formulation du bio-TPU
- Le NCO_{index} est généralement autour de 1 pour une réaction balancée
- La température de fusion des bio-TPU autour de 180°C

- La synthèse est faite entre 60 et 80°C et les composantes doivent être chauffées et dégazés au préalable
- Une post-cuisson est nécessaire dans la plupart des cas

Table 3.2. Extrait du tableau résumant de la revue de littérature

Formulations from Literature																		
Formulation Code	Reference	Polyol	Isocyanate	Catalyst	Chain Extender	Molar ratios		HS	NCOindex	Mw Polyol	Mw iso	Mw chain extender	Objective	Results	Content bio-based sources	Tm with DSC	Synthesis Procedure	
						Polyol	Isocyanate											Chain Extender
TPU_lit01	1	PO3G (Polytrimethyle ester glycol)	H12MDI	DBTDL	PDO	1	3	1	45,1%	0,72	1000	262	90		MFI = 24,3 g/10min Tensile strength (MPa) = 12,1 ± 2,5 Strain (%) = 905 ± 4,5 Initial Modulus (MPa) = 4,4 ± 0,2 Hardness (shore A) = 82 ± 1	54,0%	201,1	PDO --> oven 60°C during 4h MDI --> 60°C during 4h Polyol + PDO mixed and maintain at 80°C DBTDL + MDI --> added and cured in the oven during 12h at 100°C
TPU_lit02	2	PO3G bio-based polyol (Polytrimethylene ether glycol)	MDI	DBTDL	PDO	1	2	1	37,1%	0,46	1000	250	90	Influence of iso	Initial Modulus (MPa) = 446.42 ± 2.23 Shore A = 71 Elongation (%) = 977.8 ± 4.89 Tensile strength (MPa) = 30.69 ± 0.15	63,0%	145,2	MDI --> 80°C during 4h Polyol + PDO --> mixed and oven at 80°C DBTDL + MDI added to the mixture during 1-2 min at 25°C Cured during 24h at 100°C Film --> 180°C during 5 min
TPU_lit03						1	2,5	1	41,6%	0,57	1000	250	90		Initial Modulus (MPa) = 1062.12 ± 5.31 Shore A = 73 Elongation (%) = 698.4 ± 3.49 Tensile strength (MPa) = 10.07 ± 0.05	58,0%	175,7	
TPU_lit04						1	3	1	45,7%	0,69	1000	250	90		Initial Modulus (MPa) = 2146.28 ± 10.73 Shore A = 79 Elongation (%) = 489.9 ± 2.45 Tensile strength (MPa) = 11.07 ± 0.06	54,0%	192,9	

References	Paper	Sample
1	Shin, E. J., Jung, Y., Choi, H. I., & Lee, S. C. (2022). Synthesis and fabrication of biobased thermoplastic polyurethane filament for FDM 3D printing. <i>Journal of Applied Polymer Science</i> , 139(40). https://doi.org/10.1002/app.52959	HP-3,0
2	Jung, Y. S., Woo, J., Lee, E., Lee, S., & Shin, E. J. (2022). Synthesis and properties of bio-based thermoplastic poly(ether urethane) for soft actuators. <i>Journal of Polymer Research</i> , 29(12). https://doi.org/10.1007/s10965-022-03375-x	MP-2,0 MP-2,5 MP-3,0

Pour le choix du isocyanate, il est nécessaire que sa fonctionnalité soit de 2 (nécessaire pour l'allongement de la chaîne moléculaire), qu'il soit facilement disponible et qu'il soit liquide à base viscosité (pour une meilleure miscibilité avec le polyol). Le choix s'est donc porté sur l'isocyanate carbodiimide modifié, 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, de formule chimique de $C_{15}H_{10}N_2O_2$, sous le nom commercial de Lupranate 5143. Ce produit a été donné par le fabricant BASF, est liquide à 25°C, de couleur jaune doré et possède un nombre isocyanate de 29,2 soit une fonctionnalité de 2.1 (voir ANNEXE C).

L'allongeur de chaînes est la troisième composante essentielle à la fabrication du bio-TPU. Il avait été établi qu'il pouvait être biosourcé, ce qui était recherché dans ce projet. Il devait aussi avoir une fonctionnalité de 2.0 et être disponible au marché. Le 1,4-butanediol (BDO) a d'abord été envisagé, car très utilisé dans la littérature mais la difficulté à obtenir ce produit a conduit à choisir finalement le 1,3-Propanediol (PDO) plus disponible au Canada. L'allongeur de chaîne utilisé est donc le PDO, de formule chimique $C_3H_8O_2$, vendu par Sigma Aldrich, d'un poids moléculaire de 76,10 g/mol, incolore, liquide à 25°C, avec une fonctionnalité de 2.0 (voir ANNEXE C). Il est également 100% bio-sourcé d'après la norme ASTM D6866, à base d'huile de maïs et correspond au produit chimique obtenu par fermentation du maïs, avant d'être transformé en polyol (voir Figure 2.12).

La catalyseur utilisé le plus fréquemment dans la littérature est le DBTDL. Par ailleurs, le Centre de Recherche sur les Systèmes Polymères et Composites à Haute Performance (CREPEC) possédait déjà ce produit et le connaissait bien, notamment pour son excellente réactivité. Le DBTDL, vendu par Sigma Aldrich, est un organoétain, de formule chimique $(CH_3(CH_2)_{10}CO_2)_2Sn(CH_2CH_2CH_2CH_3)$, de poids moléculaire 631,56 g/mol, de fonctionnalité de 2,0, incolore, liquide à 25°C (ANNEXE C).

La revue de littérature a démontré que des agents de réticulation étaient utilisés dans des formulations de TPU pour améliorer les propriétés mécaniques. Dans l'idée de vouloir étudier cette propriété, l'ajout d'un agent de réticulation a été discuté et le choix s'est porté sur la glycérine. Cette dernière est bio-sourcée et était également déjà présente dans le laboratoire de recherche. La glycérine bio-sourcée à 99.5% USP Grade, faite à base de plantes (d'huile de soja), de formule chimique $C_3H_8O_3$ a donc été naturellement choisie. Elle possède un poids moléculaire de 92,09

g/mol, un #OH de 1 800, liquide à 25°C, incolore, bio-sourcée d'après la norme ASTM D6866, avec une fonctionnalité de 3,0 (voir ANNEXE C).

Le professeur Leonel Chiacchiarelli, collaborateur de cette recherche, travaille sur le développement d'un plastifiant bio-sourcé, il a été décidé d'étudier les propriétés de ce produit dans la fabrication du bio-TPU. Il s'agit d'un bio-polyol à base d'huile de soja, VARTECO OHe250(P), un polyol polyester époxydé, produit et fourni par l'entreprise Varteco, l'Université de Buesnos Aires et le professeur Leonel Chiacchiarelli. Le polyol d'huile de soja a un poids moléculaire de 1 000 g/mol, une formule chimique de $C_{57}H_{98}O_{12}$, un nombre hydroxyle de 225 mg KOH/g, avec une fonctionnalité de 4.0 (caractéristique des plastifiants), est liquide à 25°C et de couleur jaune (ANNEXE C).

Le tableau suivant résume les informations pertinentes des produits utilisés dans cette recherche pour l'étude de la formulation du bio-TPU.

Table 3.3. Produits utilisés dans cette recherche pour l'étude du bio-TPU

Rôle	Produit chimique	Poids moléculaire [g/mol]	État physique à T_{ambiante}	Fonctionnalité	Densité à 25°C [g/cm ³]	Pourcentage de bio-sourcé [%]
Macrodiol	PO3G	2046	Wax Solid	2.0	1.03	100
Macrodiol/Plastifiant	Polyol de soja	1000	Liquide	4.0	0.947	100
Diisocyanate	MDI	298.98	Liquide	2.1	1.22	-
Allongeur de chaînes	PDO	76.10	Liquide	2.0	1.05	100
Agent de réticulation	Glycérine	92.09	Liquide	3.0	1.25	99.5
Catalyst	DBTLD	631.56	Liquide	2.0	1.05	-

L'étape subséquente de la méthodologie de recherche était la mise en place d'un équipement de laboratoire pour la synthèse du TPU et d'une procédure d'utilisation. La littérature indiquait que les composantes doivent être chauffées en amont de la synthèse pour diminuer leur viscosité, avoir une meilleure miscibilité des produits et faciliter le dégazage. Pour accomplir ces étapes, un mélangeur à haut taux de cisaillement a été mis en place avec un conteneur chauffé et

étanche, branché d'une part à une unité de chauffage à l'eau et à une pompe à vide pour dégazer au même temps que le mélange est réalisé. Ce dispositif est présenté aux figures ci-dessous. La Figure 3.2 présente le mélangeur à haut taux de cisaillement, avec système de contrôle de vitesse, un conteneur à double parois ainsi que son couvercle d'étanchéité fabriquée en impression 3D et l'agitateur. La Figure 3.3 présente un détail de l'agitateur mécanique dans le conteneur et la Figure 3.4 montre le système de contrôle de chauffage à l'eau utilisé pour chauffer le couvercle à double paroi. La Figure 3.5 montre la pompe à vide utilisée pour faire le vide à l'intérieur du conteneur lors du mélange alors que la Figure 3.6 présente l'indicateur de pression dans un pot de vide branché au conteneur de mélange.

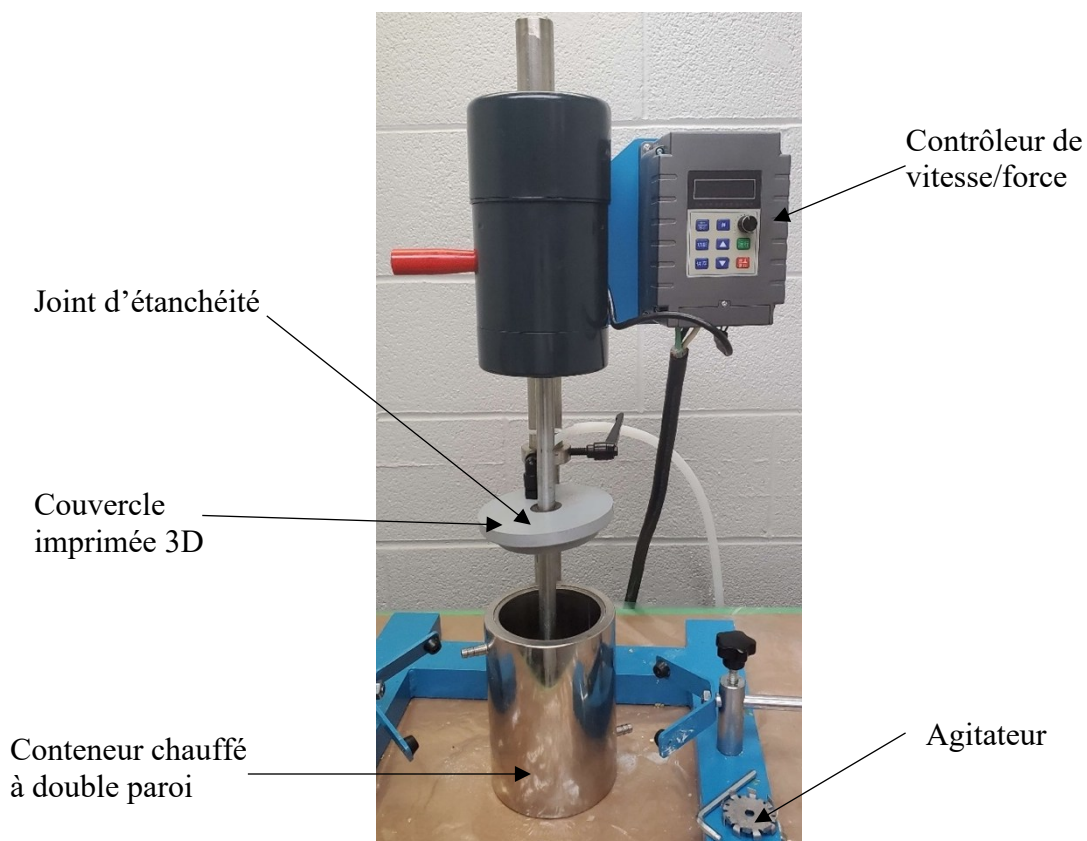


Figure 3.2. Mixer à haut cisaillement



Figure 3.3. Agitateur mécanique



Figure 3.4. Système de chauffage à l'eau



Figure 3.5. Pompe à vide



Figure 3.6. Indicateur de pression dans le conteneur

La Figure 3.7 présente le processus de synthèse de la résine thermoplastique polyuréthane bio-sourcée développé dans cette recherche. Dans un premier temps, le polyol est préchauffé à 80°C au four pendant 15 min dans le but de le déshydrater et de réduire sa viscosité. La synthèse se fait dans le mélangeur mécanique à haut taux de cisaillement préchauffé à 60°C et sous vide (27 mmHg), dans un conteneur à double paroi dans lequel circule de l'eau chaude pour maintenir une température isotherme. Une fois le polyol préchauffé au four, la formulation de la résine démarre par le versement de l'isocyanate dans le conteneur du mélangeur mécanique. Le polyol chaud est ensuite versé dans le conteneur et les deux produits sont mixés sous vide à 800 RPM pendant 30 min. Ensuite, la glycérine est ajoutée et mixée pendant 10 min. L'étape suivante consiste à verser la moitié de l'allongeur de chaînes, mixer pendant 2 mins puis l'autre moitié de l'allongeur de chaînes, mixée encore 2 mins. L'allongeur de chaînes est ajouté en deux étapes subséquentes pour éviter une réaction exothermique qui accélérerait encore plus la réaction et dégagerait du gaz qui créerait des bulles dans les échantillons. Finalement, le catalyseur qui déclenche la réaction est

ajouté et mixé durant 15 secondes. Le bio-TPU formulé est alors versé à la main dans des moules pour créer les échantillons nécessaires aux essais de caractérisation. Le laboratoire disposait de moule de DMA et de dogbones pour des essais de traction. Cette contrainte a donc orienté les essais de caractérisation par la suite. La procédure de synthèse détaillée développée dans ce travail se trouve en ANNEXE D.

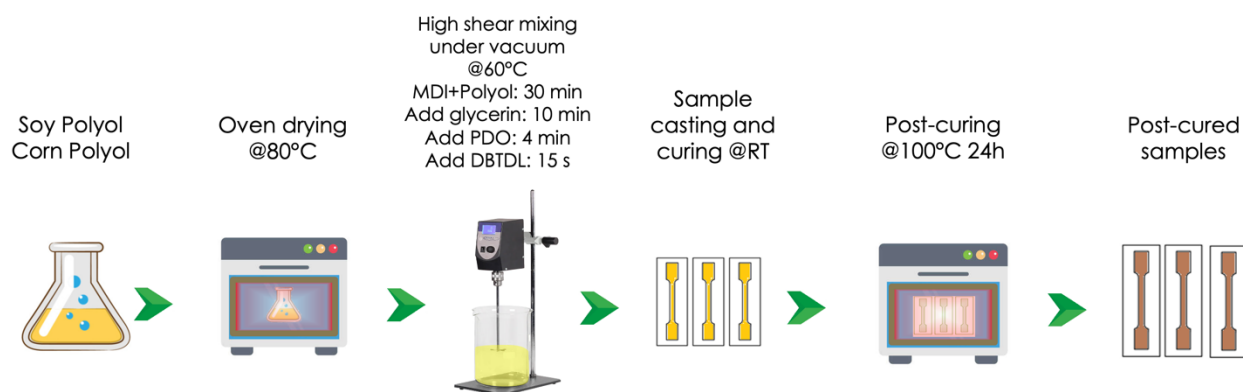


Figure 3.7. Processus de synthèse du TPU biosourcé

La prochaine étape de la méthodologie de recherche consistait au développement des méthodes de caractérisation nécessaires pour étudier le TPU formulé. Des échantillons de traction et de DMA pouvaient se fabriquer par coulée du TPU liquide dans des moules existants ayant les formes selon normes ASTM. Le laboratoire dispose d'une série d'équipements de micro-caractérisation de matériaux qu'ont été utilisés dans cette recherche : DSC, DMA, machines de traction, FTIR et duromètre. Par ailleurs, la revue de littérature indiquait que plusieurs essais étaient systématiquement faits, tel les essais de DSC, de DMA, de traction et de dureté. Le TPU étant un matériau souple et flexible, il est essentiel de connaître sa dureté qu'aura un impact direct sur le type d'application potentiel de ce matériau. Cet argument est également valide pour les essais de DMA et de traction. Les essais de DSC sont nécessaires afin de connaître les températures critiques T_g et T_m , les domaines de segments rigides (HS) et de segment souples (SS), de déterminer si le matériau était semi-cristallin, ce qu'est essentiel si l'on veut ensuite utiliser le TPU en impression 3D. Enfin, les essais de FTIR servent à comprendre les liaisons chimiques et à déterminer si la synthèse du TPU est complète ou s'il y a encore de nombreux groupes chimiques libres.

Pour les essais de DSC, la machine utilisée est une DSC Q2000 de TA Instruments. Les échantillons ont une masse variant entre 5 et 10 mg, avec un flux d'azote constant à 50 mL/min.

La procédure appliquée était la suivante :

- Saut à - 80.00 °C
- Isotherme pendant 2.00 min
- Début d'enregistrement des données

- Cycle 1
 - Moduler à ± 1.54 °C toutes les 60 s
 - Rampe de température de 10.00 °C/min jusqu'à 200.00 °C
 - Isotherme pendant 2.00 min

- Cycle 2
 - Moduler à ± 1.54 °C toutes les 60 s
 - Rampe de température de 10.00 °C/min jusqu'à -80.00 °C
 - Isotherme pendant 2.00 min

- Cycle 3
 - Moduler à ± 1.54 °C toutes les 60 s
 - Rampe de température de 10.00 °C/min jusqu'à 200.00 °C
 - Isotherme pendant 2.00 min

- Arrêt de l'enregistrement des données

Dans cette procédure d'essai de DSC, il y a 2 cycles de chauffage et 1 cycle de refroidissement.

Pour les mesures de FTIR, la machine utilisée est une OMNIC Nicolet 6700, ATR – FTIR, de Thermo Scientific, équipé d'un diamant ATR. Le spectre est obtenu en réalisant 64 scans avec une fréquence variant de 400 à 4 000 cm^{-1} et une résolution de 4 cm^{-1} . Les résultats sont la moyenne de 3 mesures effectuées par échantillon et ont été effectués sur la face supérieure des dogbones (avant les essais de traction).

Les mesures de FTIR servent dans le cas de cette recherche à évaluer le taux de conversion du TPU. Chaque composant initial a une formule chimique dont les liaisons chimiques vibrent à une certaine fréquence et, lors de la synthèse du bio-TPU, des nouvelles liaisons et groupes chimiques sont créés. Les aires de certains pics spécifiques sont calculées, comme les pics NCO

(groupe isocyanate) ($2250\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$), C=O (groupe uretöneimine) ($1727\text{--}1754\text{ cm}^{-1}$), le N-H (groupe urée) ($1517\text{--}1567\text{ cm}^{-1}$) ou encore C-O-C (éther uréthane) ($1166\text{--}1248\text{ cm}^{-1}$) [73]. Les aires sous les pics ont ensuite été normalisées suivant l'aire sous le pic 1595 cm^{-1} (groupe amine, urée, N-H).

Une fois le TPU synthétisé, des échantillons de type IV dogbones (ASTM D638 & ISO 527-2) sont moulés dans des moules en acier comme présenté dans la photo de la Figure 3.8.



Figure 3.8. Photo du moule des échantillons de traction ASTM D638 type IV dogbones ASTM D638

Les dimensions des échantillons de tractions sont présentées à la figure ci-dessous.

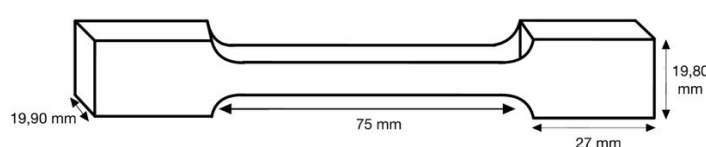


Figure 3.9. Schéma d'un échantillon des essais de traction

Les essais de traction ont été effectués sur une machine MTS Insight, avec un cellule de charge dont la capacité maximale est de 50 kN, à une vitesse constante de 500 mm/min et une précharge de 10 N. Une photo de l'équipement est présentée à la Figure 3.10.

Au total, 8 essais de traction étaient réalisés par échantillons et les résultats présentés sont la moyenne de tous ces essais. L'allongement à la rupture, le module de Young en traction (calculé dans la zone élastique du matériau) et la contrainte ultime sont les 3 données qui ont été analysées.

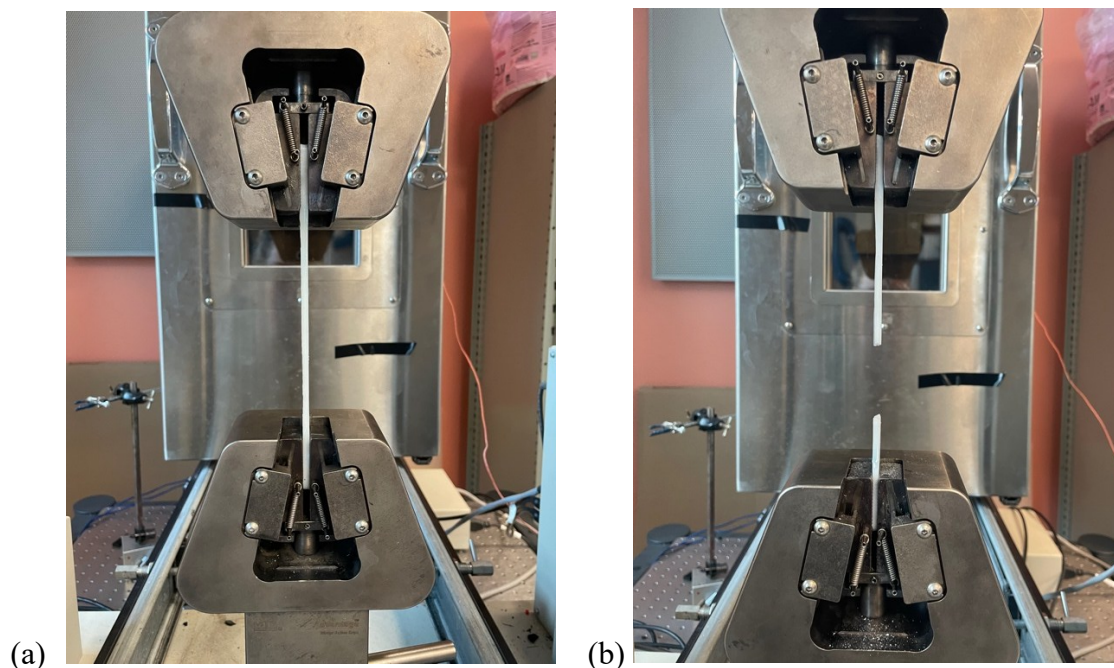


Figure 3.10. Photo d'un essai de traction en cours (a) et lors de la rupture (b)

Les essais de flexion suivant la norme ASTM D790 sont effectués sur une DMA Q800 de TA instruments, en configuration 3 points. Une fois synthétisé, le bio-TPU est coulé dans des moules en silicones pour la création d'échantillons de DMA. Les dimensions des échantillons sont représentées par le schéma ci-dessous :

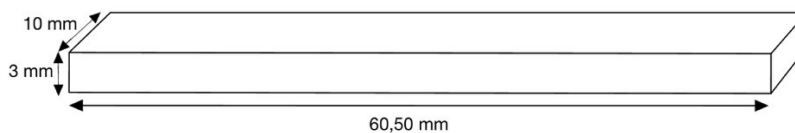


Figure 3.11. Schéma d'un échantillon des essais de flexion 3 points

La procédure d'essais de flexion en DMA est à la suivante :

- Mode : Controlled force
- Précontrainte de 0,001 N
- Température constante de 25°C

- Rampe de force de 0,5 N/min

La force maximale du bras mobile de la machine DMA, celui qui applique une force sur l'échantillon, est de 18 N. Pour ne pas endommager l'équipement, le maximum fixé dans la procédure est de 16 N de force. Par conséquent, les échantillons ne peuvent pas aller jusqu'à la rupture. Cet essai, souvent d'ailleurs considéré comme un pré-test, sert à connaître le domaine élastique en flexion du matériau. Les résultats rapportés sont la moyenne de 3 essais de DMA. La Figure 3.12 montre un échantillon durant l'essai de flexion dans la DMA.

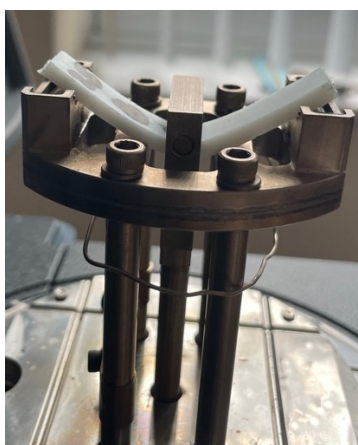


Figure 3.12. Photo d'un essai de flexion 3 points dans la DMA

L'analyse de ces essais de flexion permettent d'observer le domaine élastique ainsi que le contrainte à 1% de déformation. Également, le comportement du matériau avant et après post-cuisson est aussi analysé.

L'essai de flexion en configuration 3 points sur la DMA Q800 de TA instruments a été effectué en amont de cet essai pour déterminer le domaine d'élasticité du matériau (tous les échantillons restent dans le domaine élastique en dessous de 1% de déformation en flexion). Dans les cas des essais de DMA, afin que les résultats soient comparables, la même machine et le même configuration sont gardées. Les échantillons utilisés pour les tests de DMA ont les mêmes dimensions que ceux pour les essais de flexion.

Cela permet donc d'écrire la procédure de test suivante :

- Mode : DMA Multi-Frequency - Strain

- Précontrainte de 0,01 N (pour que le bras mobile de la machine touche bien l'échantillon)
- Amplitude de 1 μm
- Fréquence constante de 10 Hz
- Rampe de température à 4°C/min jusqu'à 200°C

La température évolue donc de 25/30°C (température de la pièce) à 200°C et permet de déterminer le module de conservation, le module de perte et le coefficient d'amortissement.

Le duromètre utilisé dans ce travail est un Rex dial qui mesure la dureté Shore D, modèle 1600. Le Shore D est une mesure qui s'applique aux plastiques semi-rigides [95], ce qui est le cas du TPU. Ces essais respectent la norme ASTM D2240 [96].

L'essai de dureté shore D s'effectue en piquant l'échantillon et en lisant la première valeur qui y apparaît. La valeur n'est pas fixe à cause du fluage de l'échantillon ; il faut donc y lire la première valeur affichée.

La dureté de chaque échantillon a été mesurée sur la surface supérieure des dogbones (avant les essais de traction).



Figure 3.13. Duromètre Rex modèle 1600 shore D [97]

La prochaine étape de la méthodologie de recherche a consisté à établir un plan d'expériences afin d'étudier la nouvelle formulation du bio-TPU en étudiant certains paramètres clés. L'analyse de la revue de littérature a permis d'identifier que le $\text{NCO}_{\text{index}}$ et le pourcentage de

HS sont deux paramètres de la formulation nécessaires à l'étude pour réaliser une synthèse de TPU. Un plan d'expérience a été mis en place pour étudier ces paramètres et leur résultat. La Table 3.4 présente le plan intégral d'expériences réalisé dans ce projet, incluant le ratio molaire de chaque produit puis son nombre $\text{NCO}_{\text{index}}$, son pourcentage de HS et enfin son pourcentage biosourcé.

Table 3.4. Plan d'expériences réalisé pour l'étude du bio-TPU

Formulation Test Planning																	
Formulation Code Article	Formulation Code	Theoretical masse							NCO number MDI	Eq. wt Polyol corn	Eq. wt MDI	Eq. Wt PDO	OH eq	NCO eq	NCO index	HS content	Bio percentage
		BioPU SOYARG [g]	Glycerin [g]	Bio-Polyol (ECOTRION H2000) [g]	Isocyanate (Lupranate 5143) [g]	Chain Extender (PDO) [g]	Catalyst (DBTDL) [g]	Total [g]	[%]	[g/eq]	[g/eq]	[g/eq]				[%]	[%]
	TPUTRION_1	0	0	100	14	0	0	114	29,2	1022,98	143,84	38,03	0,098	0,0973	0,996	12,28	87,72
	TPUTRION_2	0	0	100	11,5	0	0	111,5	29,2	1022,98	143,84	38,03	0,098	0,0800	0,818	10,31	89,69
	TPUTRION_3	0	0	100	17	0	0	117	29,2	1022,98	143,84	38,03	0,098	0,1182	1,209	14,53	85,47
	TPUTRION_4	0	0	100	14	0	0	114	29,2	1022,98	143,84	38,03	0,098	0,0973	0,996	12,28	87,72
	TPUTRION_5	0	0	100	11,5	0	0	111,5	29,2	1022,98	143,84	38,03	0,098	0,0800	0,818	10,31	89,69
	TPUTRION_6	0	0	100	17	0	0	117	29,2	1022,98	143,84	38,03	0,098	0,1182	1,209	14,53	85,47
	TPUTRION_7	0	0	100	17	0	0,3	117,3	29,2	1022,98	143,84	38,03	0,098	0,1182	1,209	14,49	85,25
	TPUTRION_8	0	0	100	17	0	0,1	117,1	29,2	1022,98	143,84	38,03	0,098	0,1182	1,209	14,52	85,40
	TPUTRION_9	0	0	100	17	0	0,05	117,05	29,2	1022,98	143,84	38,03	0,098	0,1182	1,209	14,52	85,43
	TPUTRION_10	0	2	100	23,3	0	0	125,3	29,2	1022,98	143,84	38,03	0,162	0,1620	1,000	20,19	81,40
	TPUTRION_11	0	4	100	32,5	0	0	136,5	29,2	1022,98	143,84	38,03	0,226	0,2260	0,999	26,74	76,19
	TPUTRION_12	0	6	100	41,8	0	0	147,8	29,2	1022,98	143,84	38,03	0,290	0,2906	1,001	32,34	71,72
	TPUTRION_13	0	0	100	14	0	0	114	29,2	1022,98	143,84	38,03	0,098	0,0973	0,996	12,28	87,72
	TPUTRION_14	0	0	0	378	100	0	478	29,2	1022,98	143,84	38,03	2,630	2,6280	0,999	100,00	20,82
TPU_1	TPUTRION_15	0	0	100	89,6	20	0,01	209,61	29,2	1022,98	143,84	38,03	0,624	0,6229	0,999	52,29	57,20
	TPUTRION_15.1	0	6	100	89,6	20	0,01	215,61	29,2	1022,98	143,84	38,03	0,816	0,6229	0,763	53,62	58,39
TPU_4	TPUTRION_16	0	6	100	117,3	20	0,01	243,31	29,2	1022,98	143,84	38,03	0,816	0,8155	0,999	58,90	51,74
	TPUTRION_17	0	0	0	75,6	100	0,00	175,6	29,2	1022,98	143,84	38,03	2,630	0,5256	0,200	100,00	56,66
	TPUTRION_18	0	0	0	189	100	0,00	289	29,2	1022,98	143,84	38,03	2,630	1,3140	0,500	100,00	34,43
TPU_2	TPUTRION_19	0	2	100	98,8	20	0,01	220,81	29,2	1022,98	143,84	38,03	0,688	0,6869	0,999	54,71	55,21
TPU_3	TPUTRION_20	0	4	100	108,1	20	0,01	232,11	29,2	1022,98	143,84	38,03	0,752	0,7516	0,999	56,91	53,38
TPU_5	TPUTRION_21	0	0	100	116,5	20	0,01	236,51	29,2	1022,98	143,84	38,03	0,624	0,8100	1,299	57,71	50,70
TPU_6	TPUTRION_22	0	0	100	62,75	20	0,01	182,76	29,2	1022,98	143,84	38,03	0,624	0,4363	0,700	45,28	65,61
	TPUTRION_23	0	12	100	128	30	0,01	270,01	29,2	1022,98	143,84	38,03	1,272	0,8899	0,700	62,96	52,54
	TPUTRION_24	0	12	100	154,4	40	0,01	306,41	29,2	1022,98	143,84	38,03	1,535	1,0734	0,700	67,36	49,54
TPU_7	TPUTRION_25	20	0	100	96,3	20	0,01	236,31	29,2	1022,98	143,84	38,03	0,624	0,6695	1,074	49,22	59,20
TPU_8	TPUTRION_26	40	0	100	103,3	20	0,01	263,31	29,2	1022,98	143,84	38,03	0,624	0,7182	1,152	46,83	60,73

Les 10 premiers essais de formulation ont permis de se familiariser avec la synthèse et de valider les critères de formulation établis à l'avance. Dans ces essais, le nombre NCO_{index} était autour de 1 mais le pourcentage de HS varié d'entre 11% et 30%. Ce faible taux de HS avait pour conséquence que la résine ne polymérisait pas ou polymérisait partiellement. Bien que ces résultats n'étaient pas exploitables pour la recherche, ce plan d'expériences a permis d'identifier quelques formulations plus adéquates aux objectifs du projet, identifiées en vert sur le tableau comme TPU_1 à 8. Ces 8 formulations ayant plus de potentiel sont présentées dans la Table 3.5.

Table 3.5. Formulations étudiées des TPU biosourcés

Échantillon	Polyol de soja : PO3G : MDI : PDO : glycérine [g]	Pourcentage théorique de HS [% poids]	Isocyanate NCO_{index} [-]	Pourcentage de produits bio-sourcés [% poids]
TPU_1 (ref)	0 : 100 : 86.9 : 20 : 0	52.29	0.999	57.20
TPU_2 (0.9% gly)	0 : 100 : 98.8 : 20 : 2	54.71	0.999	55.21
TPU_3 (1.7% gly)	0 : 100 : 108.1 : 20 : 4	56.91	0.999	53.38
TPU_4 (2.5% gly)	0 : 100 : 117.3 : 20 : 6	58.90	0.999	51.74
TPU_5 (NCO 1.3)	0 : 100 : 116.5 : 20 : 0	57.71	1.299	50.70
TPU_6 (NCO 0.7)	0 : 100 : 62.8 : 20 : 0	45.28	0.700	65.61
TPU_7 (9.25% soy)	20 : 100 : 96.3 : 20 : 0	49.22	0.951	59.20
TPU_8 (17.91% soy)	40 : 100 : 103.3 : 20 : 0	46.83	0.916	60.73

La formulation TPU_1 est considérée comme une formulation de base pour les études subséquentes ; elle ne contient ni glycérine, ni plastifiant. Cette formulation possède un HS de 52,29% et un NCO_{index} égale à 1. Ces deux paramètres étaient essentiels lors la synthèse de TPUs et donc ils ont été le point de départ dans la réflexion des formulations des bio-TPUs. Le restant

des formulations étudiées sont des variations de cette formulation en fonction paramètres qu'ont été variées, soit l'effet de la glycérine, l'effet du $\text{NCO}_{\text{index}}$ ou l'effet du polyol de soja.

Les formulations TPU_2, TPU_3 et TPU_4 conservent les mêmes paramètres que le TPU_1 mais avec l'ajout d'un pourcentage glycérine respectivement de 0,90%, 1,70% et 2,50% wt. sur la masse totale du TPU (voir Table 3.6). Dans ces formulations la masse de l'isocyanate change également mais uniquement dans le but de maintenir le $\text{NCO}_{\text{index}}$ à 1.

Table 3.6. Formulations faisant varier le pourcentage de glycérine

Formulation	Pourcentage de glycérine [%]
TPU_1 (ref)	0
TPU_2 (0.9% gly)	0.9
TPU_3 (1.7% gly)	1.7
TPU_4 (2.5% gly)	2.5

L'effet du $\text{NCO}_{\text{index}}$ est étudié dans les TPU_5 ($\text{NCO}_{\text{index}} = 1.3$) et TPU_6 ($\text{NCO}_{\text{index}} = 0.7$) (voir Table 3.7). Dans ce cas, la formulation du TPU_1 est reprise et uniquement la quantité d'isocyanate change en fonction de si l'on veut un excès d'isocyanate (TPU_5) ou un manque d'isocyanate (TPU_6).

Table 3.7. Formulations faisant varier le $\text{NCO}_{\text{index}}$

Formulation	Isocyanate $\text{NCO}_{\text{index}}$ [-]
TPU_1 (ref)	0.999
TPU_5 (NCO 0.7)	0.700
TPU_6 (NCO 1.3)	1.299

Enfin, l'effet du plastifiant est réalisé à travers les formulations TPU_7 et TPU_8 en ajoutant du polyol de soja avec respectivement 9,25% et 17,91% wt. de la masse totale du TPU (voir Table 3.8). Ici encore, la formulation de base TPU_1 est reprise tout en maintenant le NCO_{index} à 1, ce qui explique l'augmentation d'isocyanate

Table 3.8. Formulations faisant varier le pourcentage de polyol de soja

Formulation	Pourcentage de polyol de soja [%]
TPU_1 (ref)	0
TPU_7 (9.25% soy)	9.25
TPU_8 (17.91% soy)	17.91

Ces 8 formulations étudiées plus en profondeur font partie des analyses proposées dans la méthodologie de recherche de ce mémoire. Un article scientifique a été rédigé sur la base de ces études et observations, présenté au chapitre 4.

CHAPITRE 4 ARTICLE 1: THE ROLE OF SOYBASED CROSSLINKERS AND ISOCYANATE INDEX ON THE THERMOMECHANICAL PROPERTIES OF A CORN-BASED THERMOPLASTIC POLYURETHANE

4.4 Mise en contexte de l'article

L'article qui suit présente le développement des formulations de bio-TPUs étudiées dans ce travail. Cette recherche possède deux éléments novateurs, l'utilisation de la glycérine comme plastifiant et d'un plastifiant à base d'huile de soja.

L'article conclue que le travail sur la post-cuisson doit être approfondie, celle-ci ayant un lien important l'historique thermique du TPU et les propriétés mécaniques. Le NCO_{index} devrait être égal à 1 afin d'avoir le plus haut taux de conversion NCO-OH. Par ailleurs, l'ajout de glycérine rigidifie le matériaux et lui donne de meilleures propriétés en traction. Il est conclu qu'un TPU biosourcé à +50% a été correctement synthétisé et qu'il possède des propriétés chimico-thermo-mécaniques prometteuses.

L'article a été soumis le 18 juillet 2024 au journal Macromolecules.

Thermoplastic Polyurethane from Corn Oil and Soybased Crosslinkers

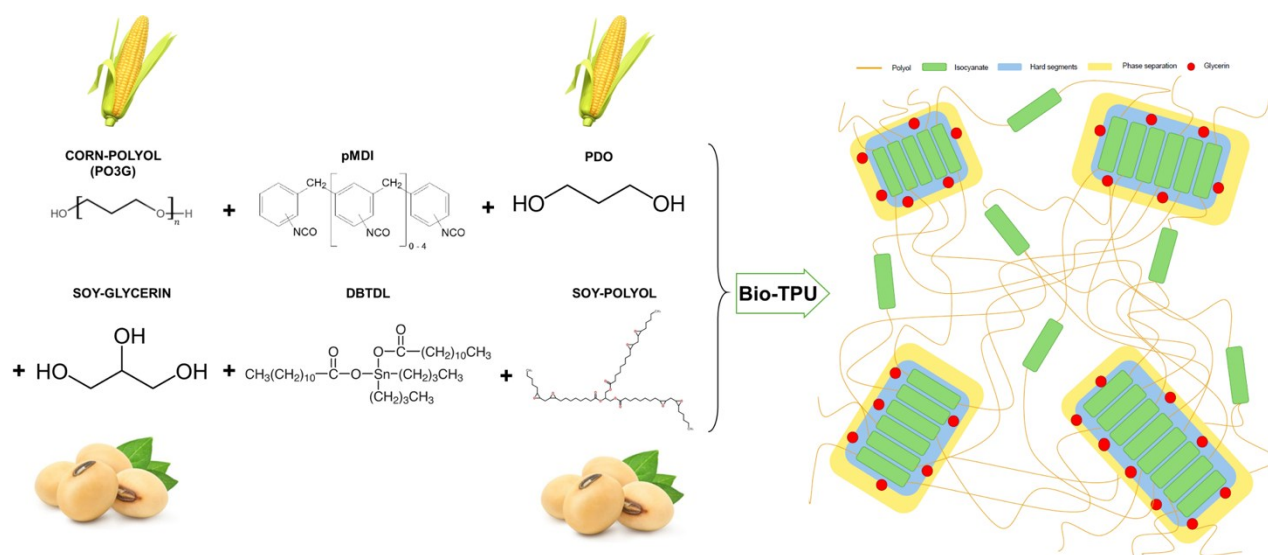
Héloïse Sauquet¹, Leonel Matias Chiacchiarelli^{2,3}, Edu Ruiz^{1*}

¹Polytechnique Montréal, 2500 Chemin de Polytechnique, Montréal, QC H3T1J4, Canada

²Instituto Tecnológico de Buenos Aires, Departamento de Ambiente y Movilidad, Av. E.
Madero 399, Buenos Aires, Argentina

³Group of Science and Technology of Polyurethane Materials, Instituto de Tecnología de
Polímeros y Nanotecnología, CONICET-UBA, Buenos Aires, Argentina

*edu.ruiz@polymtl.ca



For Table of Contents use only

Keywords: thermoplastic polyurethane, soy oil, corn oil, glycerin, bio

ABSTRACT

The sustainability of thermoplastic polyurethanes (TPU) is a growing challenge within the industry searching to reduce the carbon footprint of these mass production plastics. In this work, thermomechanical properties of bio-based TPU using soy-bean-based crosslinkers with two different molecular weights were studied as a function of concentration and isocyanate index. Outstanding improvements of the elastic tensile modulus (E_t), reaching up to 400 MPa (+ 190%) and tensile strength (+ 61%), reaching up to 23.6 MPa were obtained for the bio-crosslinker with low molecular weight (glycerol) at concentrations of only 2.50 wt. %. The $\text{NCO}_{\text{index}}$ also contributed to this improvement, achieving also an improvement of the tensile modulus of +212%. Such improvements did not cause a significant reduction of the degree of phase separation measured by DSC and FTIR as well as the thermomechanical properties obtained from DMA.

4.5 Introduction

In recent years, the development of biobased TPUs have gained attention as a sustainable alternative. These biobased TPUs are derived from renewable resources such as vegetable oils, starches and other biopolymers¹. They offer the same desirable mechanical properties while reducing the environmental impact associated with traditional fossil fuel-based counterparts. The shift towards biobased TPUs not only helps in reducing carbon footprint but also supports the circular economy by utilizing biodegradable and recyclable materials^{2,3,4}.

Among several key issues, intensive work in this area currently focuses on the incorporation of higher renewable content within the TPU formulation⁵, without having a detrimental impact on the resultant thermomechanical properties. The recent work of Glowinska et al.⁵ studied the influence of two biobased polyester polyols and a glycol on the thermomechanical properties of biobased TPU, obtaining an increase of the tensile strength and elongation at break with increasing isocyanate index and a reduction of the glass transition of the soft segment (T_{gss}) as a function of increasing molecular mass. The early work of Corcuera et al.⁶ explored the use of 1,3-propanediol (PDO) as a biobased chain extender so as to replace 1,4-butanediol and improve the overall biobased hard segment (HS) content using castor oil as the macropolyol and an aliphatic isocyanate. A similar melting enthalpy (ΔH_m) indicated that the biobased polyurethanes had a HS with similar hydrogen bonding. Recently, Xing et al.⁷ studied the role of a biobased crosslinker (glycerol) on the mechanical properties of petroleum based TPU. They found that micro-amounts of glycerol were able to improve mechanical properties while having a minimal impact on phase separation. Other studies have also focus on chemical crosslinking by the use of molecules with higher functionality^{8,9,10,11}. Most of the reported studies use aliphatic isocyanates and some

aromatic isocyanates³, however, there are few studies focusing on polymeric MDI^{12,13}. The work of Shin et al.¹⁴ and Harynska et al.¹⁵ explored the synthesis of biobased TPU applied to filaments for additive manufacturing (3D printing) emphasizing the relevance of developing new sustainable TPU materials with improved thermomechanical properties. As far as the authors are aware, no previous work has analyzed the role of crosslinker molecular weight on the thermomechanical properties of biobased TPU. This aspect is of paramount importance for achieving improved mechanical properties without affecting phase separation and while maintaining a high renewable content.

In this work, the role of two soybased crosslinkers with different molecular weights on the thermomechanical properties of biobased TPU is performed. The baseline TPU was synthesized from corn-based polyols using a 2 000 g.mol⁻¹ macropolyol and a 1,3 propanediol (PDO) chain extender as well as a polymeric MDI isocyanate. Two crosslinkers were studied, one being glycerin with low molecular weight (92.1 g.mol⁻¹) and another one with a higher molecular weight (~1 000 g.mol⁻¹), both having a functionality of 3.0. Several key factors were analyzed in this work: the isocyanate index, the post-cure effect and the concentration of both crosslinkers. Macro characterizations by DMA and tensile tests, and micro characterization by MDSC and FTIR were conducted and presented for the 8 bio-TPUs formulations developed in this study.

4.6 Experimental

4.6.1 Materials and methods

A polyether polyol (PO3G) with the trade name ECOTRION H2000 was provided by SK chemicals. It had an OH# of 54.8 mg KOH.g⁻¹, a functionality of 2.0, and a molecular weight of 2046 g.mol⁻¹. This product is certified 100% bio-corn based. According to the manufacturer, the polyol was obtained from the fermentation of industrial corn. 1,3-propanediol (PDO), provided by

Sigma Aldrich, was used as the chain extender. It has a functionality of 2.0 and a molecular weight of 76.1 g.mol^{-1} . Similarly to the PO3G, the manufacturer stated that the product was obtained from corn oil. A 99.5% USP Grade glycerin (SOYGLI), from Ingredient Depot, was used as a crosslinker. It has an OH# of $1800 \text{ mg KOH.g}^{-1}$, a functionality of 3.0 and a molecular weight of 92.1 g.mol^{-1} . According to the manufacturer, the glycerin was 99.5% plant-based (soybean oil). A polyester soybean-based polyol (SOYPOL), obtained from VARTECO under the trade name OH225e, was used also as a crosslinker. It had an equivalent OH# of $225 \text{ mg KOH.g}^{-1}$, an average functionality of 2.9 and a molecular weight of 1000 g.mol^{-1} . The manufacturer stated that the polyol had 97% renewable carbon content (from soybean oil), certified by the BioPreferred program of the United States Department of Agriculture (USDA). A polymeric methylenediphenyl diisocyanate (pMDI) under the trade name Lupranate 5143 was provided by BASF. It had an NCO# of 29.5%, a functionality of 2.1 and a molecular weight of 298 g.mol^{-1} . Finally, a 95% pure dibutyltin dilaurate (DBTDL) from Sigma Aldrich was used as a reaction catalyst.

4.7 Synthesis of biobased TPU

Fig 1. describes the synthesis process developed in this work. Initially, the polyol is heated to 80°C for 15 minutes to lower its viscosity. The formulation is mixed in a high shear mixer (HSM) where the components are sequentially added while stirring and vacuuming. The HSM is run at 800 RPM under -27 mmHg vacuum and 60°C isotherm.

MDI is first added to the HSM, followed by the polyol to avoid phase separation. They are both mixed for 30 minutes. Next, glycerin is added and mixed for 10 minutes. Half the PDO is added and mixed for 2 minutes. The other half is added and mixed again for 2 minutes. PDO is added in 2 stages, as the addition of this chain extender speeds up the reaction and creates an exothermic reaction, resulting in the formation of CO_2 and bubbles in the TPU. DBTDL is a

powerful catalyst; the TPU is gelled after 45 seconds to 1 minute of adding DBTDL. In order to have enough time to cast all the samples, the mixing time after adding the DBTDL must be short. DBTDL is added and mixed for a maximum of 15 seconds. Once mixing is complete, the bio-TPU is poured into steel molds to create the samples for flexural, tensile and DMA tests.

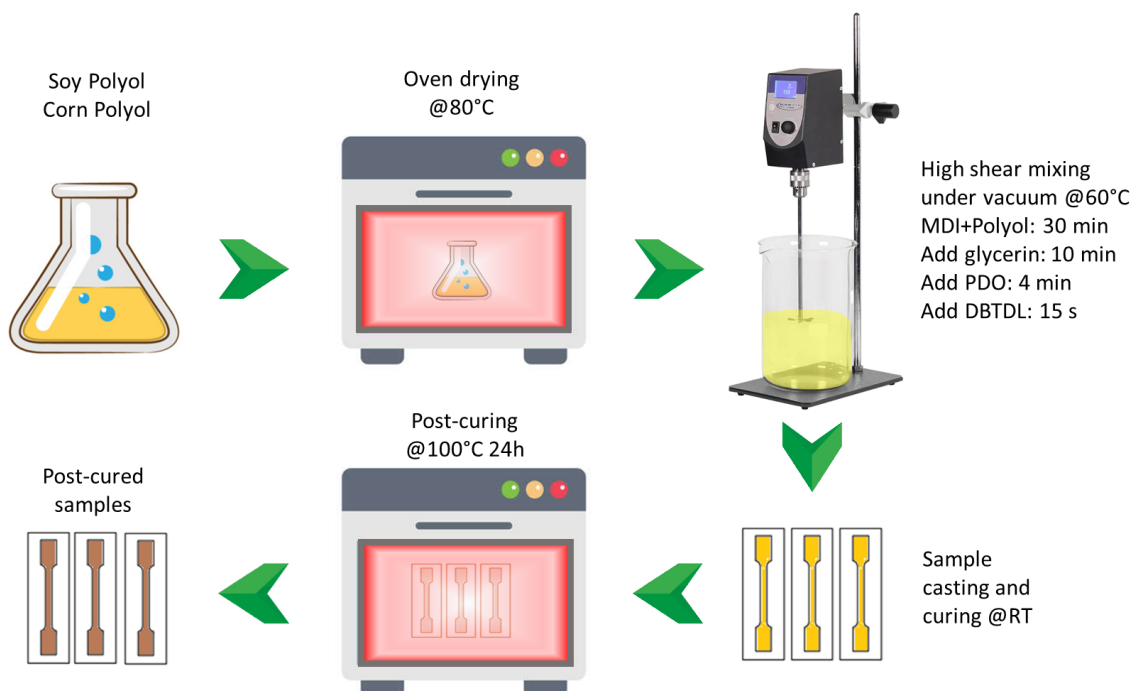


Fig 1. Synthesis process of the biosourced TPU

For each on the 8 formulations tested, half the sample has followed a post-cure process of 24h at 100°C, while the other half was let to cool down at room temperature. **Table 2** describes the 8 formulations studied in this work. These formulations are named 1 to 8 as follows: TPU_1 indicates the reference formulation, without glycerin or soybean polyol, with an NCO_{index} number of 1. TPU_2, TPU_3, TPU_4 have respectively 0.90%, 1.70% and 2.50% of glycerin, without soybean polyol and an NCO_{index} of 1. TPU_5 and TPU_6 evaluate the effect of the NCO_{index} varying from 1.30 to 0.70 respectively, without glycerin or soybean polyol. Finally, TPU_7 and TPU_8

study the effect of soybean polyol with 9.25% and 17.9% of soybean polyol respectively, without glycerin and an $\text{NCO}_{\text{index}}$ of 1.

Table 1. Details of the formulations of bio-TPU

Sample	Soy Polyol: PO3 : MDI : PDO : glycerin [pbw]	Theoretical HS content [%]	Isocyanate $\text{NCO}_{\text{index}}$	Biobased content [wt%]
TPU_1 (ref)	0 : 100 : 86.9 : 20 : 0	52.3	1.00	57.3
TPU_2 (0.90% gly)	0 : 100 : 98.8 : 20 : 2	53.8	1.00	55.3
TPU_3 (1.70% gly)	0 : 100 : 108 : 20 : 4	55.2	1.00	53.4
TPU_4 (2.50% gly)	0 : 100 : 117 : 20 : 6	56.4	1.00	51.8
TPU_5 ($\text{NCO}_{\text{index}}$ 1.30)	0 : 100 : 117 : 20 : 0	57.7	1.30	50.7
TPU_6 ($\text{NCO}_{\text{index}}$ 0.70)	0 : 100 : 62.8 : 20 : 0	45.3	0.70	65.7
TPU_7 (9.25% soy)	20 : 100 : 96.3 : 20 : 0	49.2	0.95	59.2
TPU_8 (17.9% soy)	40 : 100 : 103 : 20 : 0	46.8	0.92	60.9

4.8 Material Characterization

4.8.1 Modulated Differential Scanning Calorimetry (MDSC)

The glass transition temperature of the hard segment domain (T_{gHS}) and melting temperature of the hard segment domain (T_{mHS}) were studied by Modulated Differential scanning calorimetry (MDSC). The equipment used for this process is a DSC Q2000 from TA Instruments.

The material is subjected to a heating ramp from -80°C to 200°C, with a heating rate of 10°C/min, modulated at ± 1.59 , an isotherm at 200°C during 2 min, followed by a cooling to -80°C, an isotherm at -80°C during 2 min, reheated again to 200°C, at 10°C/min with an isotherm at 200°C during 2 min. An inert gas (N₂) was injected during the tests at a constant flow of 50 mL/min. A total of 6 samples were tested for each formulation, 3 before post-cure and 3 after post-cure. Sample pan masses ranged from 5 mg to 10 mg per sample. The results presented below are the average of all three tests.

4.8.2 Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR)

Attenuated Total Reflectance-Fourier transform infrared (ATR – FTIR) spectroscopy was used to analyze the reactive bonds formed during the synthesis of the bio-TPU. A Thermo Scientific OMNIC Nicolet 6700 spectrometer equipped with a Smart iTR Diamond ATR was used to obtain spectra in absorbance mode. Spectra were obtained from 64 scans in the range of 400 to 4 000 cm⁻¹ with a resolution of 4 cm⁻¹. The results are the average of 6 measurements (3 before post-cure and 3 after post-cure) for each formulation, using the surface of the central parts of the dogbones.

4.8.3 Mechanical testing

Tensile tests were conducted using a mechanical testing machine MTS Insight with a load cell capacity of 50 kN, in accordance with standard test method ASTM D638 (ISO 527-2). The specimens are type IV (dogbones), with a 75 mm length for the central part. The test was performed at a constant speed of 500 mm/min with a 10 N load cell. A total of 8 samples (4 before post-cure and 4 after post-cure) were tested for each formulation. This test provided the tensile ultimate strength, elongation at break, the tensile Young's modulus of the bio-TPUs. The results are the average of 4 tested samples.

Additionally, Dynamic Mechanical Analyses were performed with the DMA in multi-frequency-strain mode, at a constant frequency of 10 Hz, heating at a rate of 4°C/min, from 25°C to 200°C and using a 3-point bending configuration. A total of 6 samples (3 before post-cure and 3 after post-cure) were tested, with an average length of 50 mm, width of 10 mm and thickness of 3 mm. Storage modulus, loss modulus and $\tan(\delta)$ are reported.

4.8.4 Hardness shore D

Finally, a hardness test was conducted using a Rex dial hardness shore D tester, model 1600, in compliance with ASTM D2240. A total of 5 measurements were taken on 10 samples (5 before post-cure and 5 after post-cure). The result is the average of the 5 measurements.

The hardness shore D of the samples before post-cure are ranging between 20 and 48, and the samples after the post-cure cycle between 23 and 50.

4.9 Results and discussion

4.9.1 Micro-characterization

4.9.1.1 MDSC

The heat flow as a function of temperature for the tested formulations after the post-cure are depicted in **Fig 2.** and results are reported in **Table 2.**

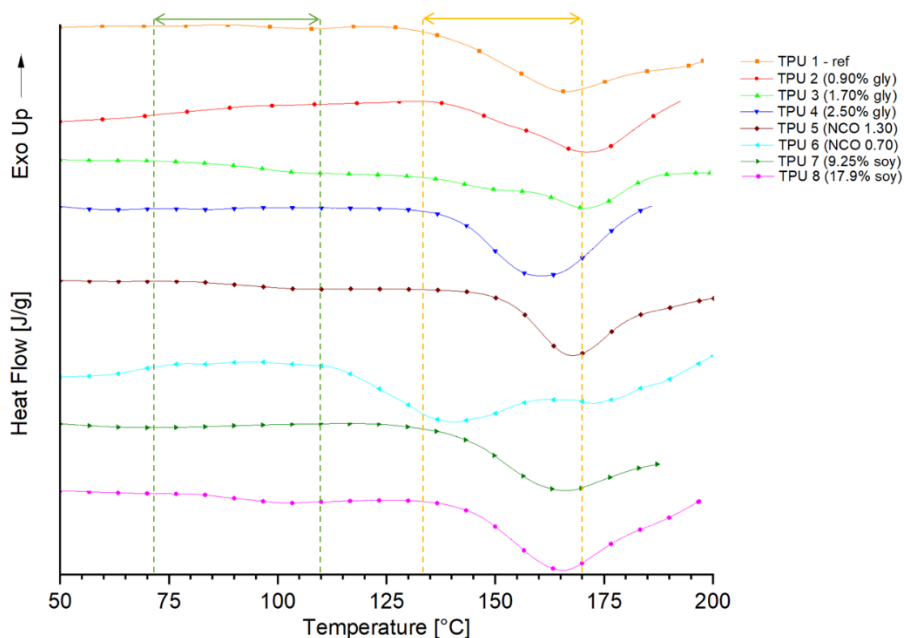


Fig 2. MDSC heat flow of the 8 formulations after post-cure, T_{gHS} and T_{mHS} transitions are highlighted

The thermal analysis was focused on the high temperature region of the TPU, identifying T_{gHS} as well as the formation of physical crosslinking through the presence of an endothermic thermal transition at a higher temperature. For example, for the case of the baseline TPU formulation (TPU_1), the T_{gHS} was found to be at 96°C followed by an endothermic event centered at 167°C (T_{mHS}), which was associated to the dissociation of the hydrogen bonded HS. The enthalpic contribution (ΔH_m) of this transition accounted for 24.7 J.g⁻¹, clearly indicating the presence of physical crosslinking. These results agree with the work of Corcuera et al.⁶, where TPU networks were synthesized from castor oil, 1,4-butanediol and 1,6-hexamethylene diisocyanate (HDI). In contrast, the T_{gHS} 's reported in this work were notably higher ($\sim 40^\circ\text{C}$), due to the use of an aromatic isocyanate, giving rise to a HS with improved thermal properties.

It can be observed from all formulations that an increase in the crosslinking (SOYGLI formulations TPU_2, 3 and 4) has a small impact on the T_{gHS} . Additionally, a decrease in the T_{gHS}

was observed with the addition of the SOYPOL (formulations TPU_7 and 8). The most relevant effect was associated with a decrease in the $\text{NCO}_{\text{index}}$ (TPU_6); a reduction to 0.70 caused a 16.1% decrease in the T_{mHS} , reaching an average value of 141°C.

The melting enthalpy exhibited significant variations within the tested formulations. The baseline formulation (TPU_1) presented an average value of 24.7 J.g⁻¹. An increase in the crosslinking of the formulation caused a substantial decrease in the melting enthalpy for TPU_2, 3 and 4. However, the ΔH_{m} monotonically increases from 12.9 to 18.0 J.g⁻¹ while increasing SOYGLI from 0.90% to 2.50% (TPU_2 to TPU_4). The fusion enthalpy of TPU_1 did remain unchanged after increasing the $\text{NCO}_{\text{index}}$ to 1.30 (TPU_5). In contrast, it experienced a strong decrease (52.6%) after decreasing the $\text{NCO}_{\text{index}}$ to 0.70 (TPU_6). Finally, the addition of 9.25% of SOYPOL had the most significant impact on ΔH_{m} , decreasing it to 9.38 J.g⁻¹ (-62.0%) for TPU_7, but adding more SOYPOL (17.9% for TPU_8), ΔH_{m} increased up to 15.6 J.g⁻¹, still considerably lower compared to the base formulation TPU_1.

As reported in **Table 2**, post-cure had a strong effect on the high temperature thermal transitions. As a general rule for all formulations, the post-cure caused a strong increase of the T_{mHS} as well as the ΔH_{m} and the T_{gHS} . For example, for the case of TPU_1, a 644% increase of the ΔH_{m} was measured after post-cure (from 3.32 J.g⁻¹ to 24.7 J.g⁻¹). A similar trend occurs for other formulations reported in this study, indicating the resin reached gelation after its formulation while it required a high temperature post-cure to fully complete the chemical reaction.

To understand the experimental trends explained above, it's worth highlighting that the TPU microstructure studied in this work consisted of a segmented block copolymer, where both HS and SS were phase separated¹⁶. The baseline TPU was composed from a polyether macrodiol (PO3G) and a chain extender (PDO), both obtained from corn-oil. This phase separation¹⁶ is key

for attaining a material with thermoplastic behavior. The presence of a melting enthalpy reflected the fact that phase separation was present within the microstructure. In addition, the ΔH_m increasing substantially after post-cure indicates the reordering of the HS, giving rise to more physical crosslinking. From a theoretical perspective^{7,8}, adding a crosslinker with a low molecular weight into a TPU formulation will cause the formation of an additional network which may avoid or at least hinder the phase separation phenomena. In contrast, adding a crosslinker with a higher molecular weight might also change the microstructure of the SS as well. In our study, the crosslinker (SOYGLI) was a triol with a high hydroxyl value (1800 mg KOH.g⁻¹). Even though this molecule doesn't have a high functionality, its small molecular weight causes the formation of a higher crosslinking density¹⁷. On the other hand, the SOYPOL was also a triol but with a higher molecular weight and a much lower hydroxyl value (225 mg KOH.g⁻¹).

Considering that SOYGLI caused a substantial decrease of the ΔH_m , it can be inferred that the addition of the crosslinker caused a decrease of the hydrogen interactions within the HS, but not to a significant extent to alter the HS phase separation, because the T_{mHS} were not significantly impacted by the addition of SOYGLI. Seyedi et al. and Jouki et al. both showed that glycerin interfered with the biopolymer by reducing intermolecular hydrogen interaction^{18,19}. In addition, the work of Xing et al.⁷ found similar results for the case of smaller additions of glycerol (0.33 mol). This hypothesis was also confirmed by the T_{gHS} of the TPU_4, 12.7% higher than TPU_1, indicating that a higher crosslinked structure was attained. It was also observed an increase of the ΔH_m after the post-cure cycle, in all formulations, while it is of specific interest the increase of ΔH_m as a function of SOYGLI content for TPU_2, 3 and 4. Indeed, the ΔH_m before the post-cure cycle of the TPU_4 was similar to the TPU_1. In contrast, both TPU_2 and TPU_3 had higher ΔH_m values before post-cure. These results probably indicated that the thermal history of the materials

was somehow different. Taking into account that the addition of SOYGLI caused higher exothermic reaction and temperature rise, hence playing a key role in improved physical crosslinked HS.

The higher the ΔH_m , implies that more physical crosslinking was present within the microstructure of the HS. From a theoretical analysis, maximizing ΔH_m it's a key aspect to achieve proper thermoplastic behavior. The absolute value of the ΔH_m in our formulations ranged from 9.38 J.g⁻¹ to 24.7 J.g⁻¹ (see **Table 2**). Considering the results of previous studies^{6,20,21}, the measured values are within the range of the expected minimum ΔH_m .

With respect to the effect of the NCO_{index}, it can be concluded that the formulation is stoichiometrically balanced. When the NCO_{index} is 0.70 (TPU_6), a decrease of both the T_{mHS} and the ΔH_m reflect that the reaction was out of balance, creating a network with a lower molecular weight²². On the other hand, a higher NCO_{index} of 1.30 for TPU_5, resulted in the same T_{mHS} and ΔH_m as TPU_1, but caused a decrease of T_{gHS}.

Table 2. Thermal analysis of bio-TPU

Sample	Before post-cure			After post-cure		
	T _{mHS} ^a	ΔH_m ^b	T _{gHS} ^c	T _{mHS} ^a	ΔH_m ^b	T _{gHS} ^c
	[°C]	[J.g ⁻¹]	[°C]	[°C]	[J.g ⁻¹]	[°C]
TPU_1 (ref)	108 ± 2.17	3.32 ± 0.07	97.6 ± 1.95	168 ± 3.35	24.7 ± 0.49	96.4 ± 1.93
TPU_2 (0.90% gly)	174 ± 3.48	8.87 ± 0.18	92.6 ± 1.85	169 ± 3.42	12.9 ± 0.32	96.9 ± 1.94
TPU_3 (1.70% gly)	173 ± 3.45	9.34 ± 0.19	88.9 ± 1.78	171 ± 3.42	13.9 ± 0.30	97.2 ± 1.94

TPU_4 (2.50% gly)	176 $\pm$ 3.51	3.30 $\pm$ 0.19	-	161 $\pm$ 3.22	18.0 $\pm$ 0.37	109 $\pm$ 2.17
TPU_5 (NCO _{index} 1.30)	127 $\pm$ 2.55	2.98 $\pm$ 0.06	72.4 $\pm$ 1.45	167 $\pm$ 3.35	25.2 $\pm$ 0.50	91.2 $\pm$ 1.82
TPU_6 (NCO _{index} 0.70)	124 $\pm$ 2.49	1.00 $\pm$ 0.02	-	141 $\pm$ 2.82	11.7 $\pm$ 0.23	97.5 $\pm$ 1.95
TPU_7 (9.25% soy)	112 $\pm$ 2.24	3.74 $\pm$ 0.07	-	162 $\pm$ 3.23	9.38 $\pm$ 0.19	60.7 $\pm$ 1.21
TPU_8 (17.9% soy)	163 $\pm$ 3.27	12.8 $\pm$ 0.26	72.9 $\pm$ 1.46	166 $\pm$ 3.32	15.6 $\pm$ 0.31	93.6 $\pm$ 1.87

^a Melting temperature of the hard segment domain

^b Melting enthalpy

^c Glass temperature of the hard segment domain

4.9.1.2 FTIR Analyses

The FTIR absorption bands of the TPU's synthesized in this work on post-cured samples are depicted in **Fig 3**.

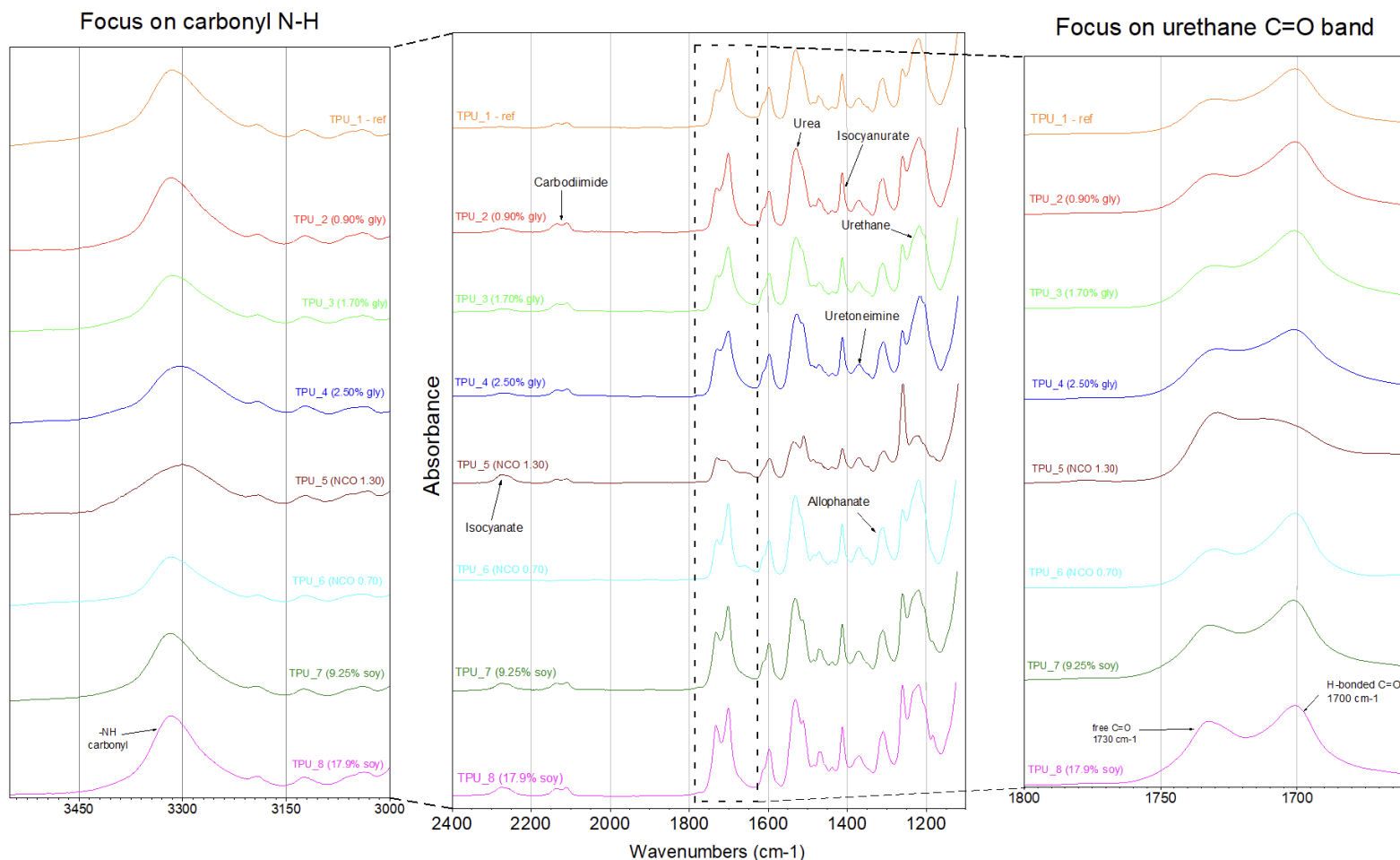


Fig 3. FTIR of the bio-TPU samples after post-cure

The graphs presented the usual absorption bands relevant for TPU materials, such as the absorption of the isocyanate group centered at 2270 cm^{-1} , which was related to the presence of unreacted isocyanates within the microstructure. Regarding hydrogen bonding interactions, both the N-H stretching band centered at 3300 cm^{-1} as well as the carbonyl (C=O) stretching region centered at 1700 cm^{-1} were observed. The doublet found at 2136 cm^{-1} and 2100 cm^{-1} was associated to the carbodiimide group as well as the urethaneimine centered at 1379 cm^{-1} . In addition, the presence of allophanate was also identified at 1310 cm^{-1} . The urea (N-H) absorption band was

distinguished at 1510 cm^{-1} . The absorption band located at 1220 cm^{-1} was associated to the urethane ether group (C-O-C) and, finally, the isocyanurate absorption band was identified at 1410 cm^{-1} .

The area under the different peak absorption bands is reported in **Table 3** for both analyses before and after post-cure. For the case of the baseline formulation (TPU_1), the area of the isocyanate peak was significantly reduced after the post-cure, from 0.22 to 0.01 J.g^{-1} . Concerning the effect of the $\text{NCO}_{\text{index}}$, the data reported in **Table 3** indicate that an increase or decrease of the $\text{NCO}_{\text{index}}$ caused an increase up to 0.11 J.g^{-1} of the area under the isocyanate absorption band after post cure is applied. The effect of the SOYGLI is also noticeable in the area under the isocyanate absorption band, slightly increasing to an almost constant value which was independent of both SOYGLI concentration and post-cure. The effect of adding the SOYPOL also caused an increase of the area under the isocyanate absorption band, to an almost constant value which was not dependent on SOYPOL concentration.

A deconvolution of the stretching vibration of the carbonyl group centered at 1700 cm^{-1} and at 1730 cm^{-1} was carried out to analyze the degree of phase separation (DPS) according to the method developed in previous studies^{21,23,24}. The results of this analysis are reported in **Table 4**. From the results it can be inferred that the DPS remained in the same range for all the studied formulations. Similarly occurs for the degree of phase mixing (DPM). These properties indicate that the molecular chains are not optimally dispersed, which may induce lower mechanical properties. Hence, further work still to be done on the synthesis process to improve DPS and DPM.

The NH stretching band is centered at a wavelength of 3315 cm^{-1} , indicating that the NH groups were probably hydrogen bonded with carbonyl groups²³. In addition, no free NH bonding centered at 3450 cm^{-1} was detected, except for a slight absorption for the case of TPU_1. The areas under the absorption band centered at 3315 cm^{-1} are reported in **Table 3**. Increasing amounts of

SOYGLI (TPU_2, 3 and 4) caused a monotonous decrease of the area of the NH bonding absorption band after post-cure, indicating that a reduction of hydrogen bonding occurs. A similar reduction was found for the addition of SOYPOL (TPU_7 and 8), while a significant effect was observed for the isocyanate index (TPU_5 and 6), with a strong reduction of the NH bonding absorption area measured for an isocyanate index of 0.70.

The presence of both uretoneimine and carbodiimide peaks was due to the use of an eutectic isocyanate²⁵. Due to the fact that aromatic isocyanates such as MDI are solid at room temperature, eutectic variants are usually employed to ease processing. This gives rise to the formation of the uretoneimine ring which might remain within the microstructure of the polyurethane. However, this ring suffers from thermal degradation and, above 40°C, the ring decomposes forming additional isocyanates and carbodiimide moieties²⁵. Since the synthesis of the TPU is performed at 60°C, it would be expected this phenomenon to occur. This is confirmed by the presence of the carbodiimide peak, which disappears on TPU_6 for a $\text{NCO}_{\text{index}}$ of 0.70. Furthermore, the additional isocyanates released by this reaction have an effect on the overall stoichiometric ratio of the formulation, which explains why there is in all the formulations a small excess of unreacted isocyanate groups.

Measuring the area under the isocyanate absorption band is key to determine if the formulation is stoichiometrically balanced²⁶. As mentioned by Ionescu²², the highest molecular weight is achieved when this balance is obtained. For the particular case of the TPU_1, the results presented above confirm that balance. As seen in **Table 3**, TPU_1 has the lowest free isocyanate content, increasing or decreasing the $\text{NCO}_{\text{index}}$ resulted in a substantial increase in the isocyanate absorption band, indicating that the original formulation was stoichiometrically balanced.

The polydispersity index (P_d) of a biobased polymer is always higher than that of a conventional polyol. Comparing TPU_1 and TPU_2, it can be noticed that the addition of the biobased crosslinker (SOYGLI) caused a slight excess of isocyanate groups which were left unreacted. However, all the measured areas under the isocyanate band were small and it may not have significant effects on the properties of the resulting materials. This was reflected in the formulations TPU_7 and TPU_8 which used SOYPOL; the area of isocyanate groups unreacted is 9 times higher than TPU_1 as expected. In this regard, the SOYPOL was synthesized from soybean oil, and its P_d is 1.14²². This supports the analyses above because the presence of molecules that cannot react with the isocyanate precursor remain within the formulation as a non-reactive plasticizer.

Table 3. FTIR analysis. Area under the peak of the bio-TPUs

Sample	Before post-cure						After post-cure					
	Area under NCO peak (isocyanate) [2250-2300] [J.g ⁻¹]	Area under C=O urethane (uretoneimine) [1727-1754] [J.g ⁻¹]	Area under N-H (urea)	Area under C-O-C ether (urethane)	Area under isocyanurate	Area under carbonyl - NH bonded	Area under NCO peak (isocyanate) [2250-2300] [J.g ⁻¹]	Area under C=O urethane (uretoneimine) [1727-1754] [J.g ⁻¹]	Area under N-H (urea)	Area under C-O-C ether (urethane)	Area under isocyanurate	Area under carbonyl - NH bonded
			[1517-1567] [J.g ⁻¹]	[1166-1248] [J.g ⁻¹]	[1410] [J.g ⁻¹]	[3315] [J.g ⁻¹]			[1517-1567] [J.g ⁻¹]	[1166-1248] [J.g ⁻¹]	[1410] [J.g ⁻¹]	[3315] [J.g ⁻¹]
			[J.g ⁻¹]	[J.g ⁻¹]	[J.g ⁻¹]	[J.g ⁻¹]			[J.g ⁻¹]	[J.g ⁻¹]	[J.g ⁻¹]	[J.g ⁻¹]
TPU_1 (ref)	0.22	1.08	2.46	5.72	1.04	0.51	0.01	0.90	2.98	5.99	1.12	0.67
TPU_2 (0.90% gly)	0.01	0.90	2.98	5.99	0.50	0.19	0.09	0.63	0.90	3.11	1.18	0.64
TPU_3 (1.70% gly)	0.09	0.63	0.90	3.11	1.07	0.54	0.11	0.82	1.18	4.05	1.13	0.56
TPU_4 (2.50% gly)	0.11	0.82	1.18	4.05	1.06	0.62	0.10	0.76	1.09	3.74	1.10	0.48
TPU_5 (NCO _{index} 1.30)	0.10	0.76	1.09	3.74	1.08	0.66	0.11	0.79	1.14	3.91	1.14	0.39
TPU_6 (NCO _{index} 0.70)	0.11	0.79	1.14	3.91	1.18	0.79	0.09	0.63	0.90	3.11	1.13	0.57
TPU_7 (9.25% soy)	0.09	0.63	0.90	3.11	1.11	0.72	0.09	0.67	0.96	3.30	1.14	0.57
TPU_8 (17.9% soy)	0.09	0.67	0.96	3.30	1.16	0.68	0.09	0.63	0.91	3.12	1.20	0.49

Table 4. Deconvolution of the FTIR absorbance of the bio-TPUs after post-cure

Sample	Post-cure	Absorption intensity of C=O band					
		HS [%]	Free C=O 1730 cm ⁻¹ [J.g ⁻¹]	H-bonded C=O 1700 cm ⁻¹ [J.g ⁻¹]	R ^e	DPS ^f	DPM ^g
TPU_1 (ref)	Before	52.3	1.67	3.92	2.35	0.70	0.30
	After		1.74	5.09	2.93	0.75	0.25
TPU_2 (0.90% gly)	Before	53.8	1.17	1.95	1.67	0.63	0.38
	After		1.37	3.90	2.85	0.74	0.26

TPU_3 (1.70% gly)	After	55.2	1.45	3.80	2.62	0.72	0.28
	Before		1.23	3.51	2.85	0.74	0.26
TPU_4 (2.50% gly)	Before	56.4	1.59	4.52	2.84	0.74	0.26
	After		1.63	4.03	2.47	0.71	0.29
TPU_5 (NCO _{index} 1.30)	Before	57.7	1.69	4.90	2.90	0.74	0.26
	After		0.72	1.32	1.83	0.65	0.35
TPU_6 (NCO _{index} 0.70)	Before	45.3	2.12	6.12	2.89	0.74	0.26
	After		1.58	4.71	2.98	0.75	0.25
TPU_7 (9.25% soy)	Before	49.2	2.25	6.78	3.01	0.75	0.25
	After		1.37	3.12	2.28	0.69	0.31
TPU_8 (17.9% soy)	Before	46.8	2.42	6.52	2.69	0.73	0.27
	After		2.06	4.15	2.01	0.67	0.33

$$^e R = \frac{\text{Absorption intensity of H-bonded C=O}}{\text{Absorption intensity of free C=O}}$$

$$^f \text{DPS (Degree on phase separation)} = \frac{R}{1+R}$$

$$^g \text{DPM (Degree of phase mixing)} = 1 - \text{DPS}$$

4.9.2 Mechanical testing

4.9.2.1 Tensile tests

Tensile mechanical properties of the post-cured samples are reported in **Table 5** as well as depicted in **Fig 4**.

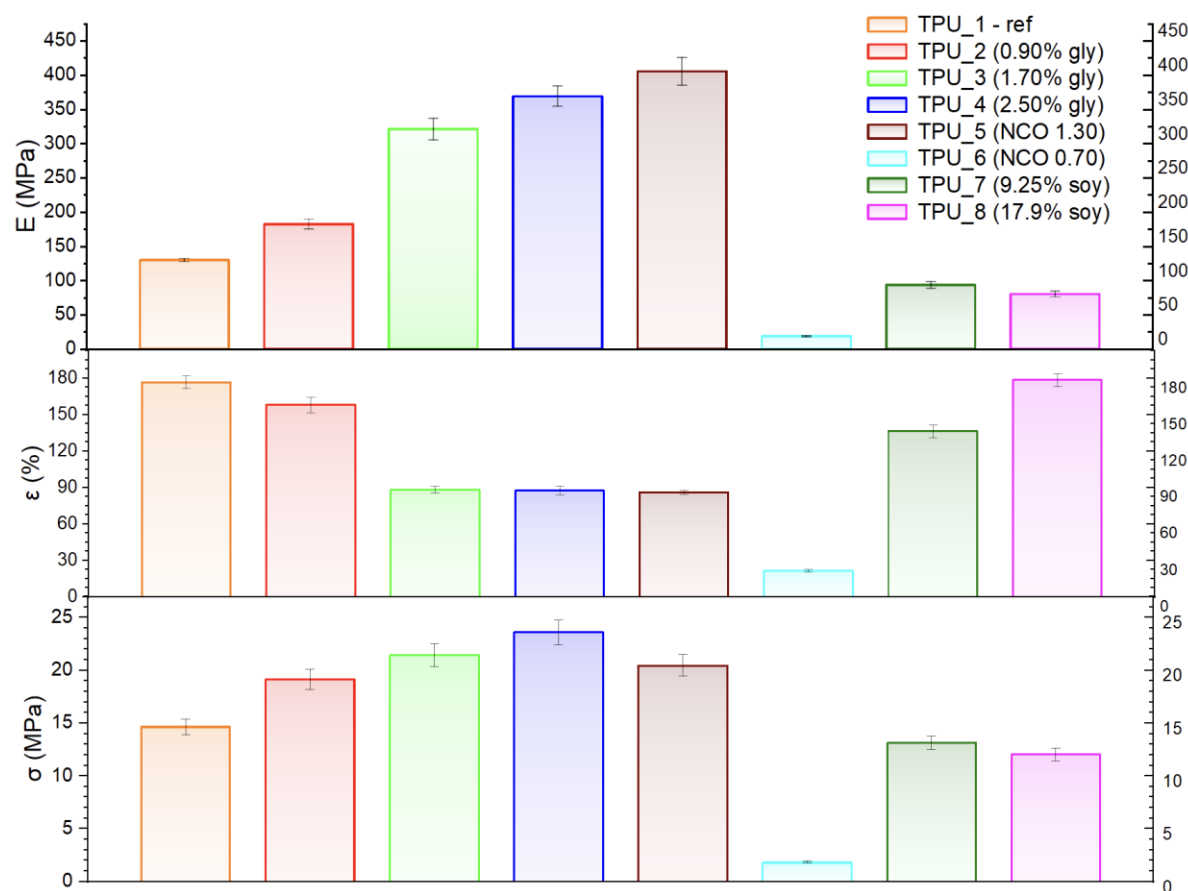


Fig 4. Tensile tests of the bio-TPU samples after post-cure

The baseline TPU_1 presented an E_t of 130 MPa. A monotonous increase of the E_t was measured as a function of increasing crosslinker concentrations (TPU_2, 3 and 4), with an increase to 406 MPa (+190%) for TPU_4 with a SOYGLI concentration of just 2.50 wt.%. The NCO_{index} had also a strong effect on the E_t , increasing by +212% for the case of an index of 1.30 (TPU_5) while decreasing by -86.6% for the case of an index of 0.7 (TPU_6). Finally, the SOYPOL (TPU_7 and 8) had a general tendency to decrease the E_t down to -38.2% for TPU_8. With respect to the tensile strength (σ_y), the baseline TPU_1 presented a σ_y of 13.0 MPa. As it can be deduced from **Fig 4**, a monotonous increase of the σ_y as a function of increasing crosslinker concentration (TPU_2, 3 and 4) was measured, reaching up to 23.6 MPa for TPU_4 (+60.5%). As for the tensile

modulus, σ_y was also strongly dependent on the NCO_{index} , whereas a strong decrease was measured for the case of an index of 0.70 (TPU_6), reaching a value of only 1.85 MPa. In contrast, a moderate increase was measured for the case of an index of 1.30 (TPU_5), reaching up to 20.4 MPa. Finally, the effect of the SOYPOL on the σ_y was small in comparison with the other studied experimental variables. In fact, for the case of TPU_7, the σ_y had almost the same value as the TPU_1. With respect to the elongation at break (ϵ_Y), the TPU_1 presented a ϵ_Y of 177 %. For the case of the effect of the SOYGLI, a monotonous decrease was measured as a function of increasing weight content (TPU_2, 3 and 4), with the lowest ϵ_Y for the TPU_4 at 87.5%. The NCO_{index} had a strong effect lowering the ϵ_Y , for both cases TPU_5 and 6. Finally, the effect of the SOYPOL on the ϵ_Y shows a lower value for TPU_7 (136%) and nearly no change for TPU_8 (178%) when compared to the base formulation.

As presented in **Table 5**, for samples tested before and after post-cure, the σ_y was increased in all formulations after post-cure occurred. On the other hand, both the E_t and the ϵ_Y presented a more complex behavior, which will be discussed below.

Jagannatha et al. presented a biobased TPU's using a 51.0 wt. % of HS content and synthesized from a 1 000 g.mol⁻¹ polyethylene glycol macro-polyol, a biobased PDO diol and an HDI isocyanate²⁷. The reported σ_y was of 15.5 MPa, similar to what is reported in this work for TPU_1. In addition, the E_t was 76.3 MPa, significantly lower than TPU_1, and the ϵ_Y was 159%, similar TPU_1. The microstructure studied by Jagannatha et al.²⁷ was based on an aliphatic isocyanate, which can explain the higher E_t . Smorawska et al. reported a bio-TPU with a σ_y of 10.1 MPa and a ϵ_Y of 235%²⁸. Their bio-sourced TPU has a 30.3% HS content, using PO3G with a molecular weight of 2 000 g.mol⁻¹, and two aliphatic diisocyanates with a NCO_{index} of 0.95. These results are in-line with those of this work, with a slight decrease of σ_y and an increase of ϵ_Y ; this

can be explained by a lower HS content and $\text{NCO}_{\text{index}}$. Other published works have also shown similar properties to the ones reported in this work^{6,23,27,29}.

The effect of the SOYGLI on the tensile mechanical properties have proven that it was possible to achieve substantial improvements of the mechanical properties without affecting the phase separation of the TPU. When a crosslinker is added into a TPU formulation, a higher amount of chemical crosslinking might imply a reduction in the degree of phase separation. In TPU reactions, there are two types of crosslinking, the physical crosslinking, which is achieved by hydrogen type interactions within the microstructure of the HS³⁰, and the chemical crosslinking resulted by covalent bonding with molecules with higher functionalities, such as SOYGLI and SOYPOL. As it can be deduced from **Table 1**, the average functionality of the TPU_1 is 2 and SOYGLI is 3.0, resulting in covalent bonding and creating regions within the material which behave more like a thermoset polymer. However, if the chemical crosslinking becomes dominant and causes a substantial reduction of the ΔH_m , the material loses its thermoplastic behavior. The formulations TPU_2 to TPU_4 were able to retain a high degree of physical crosslinking while having some degree of chemical crosslinking. This means that the material has an improved E_t as well as σ_y without sacrificing too much the ε_y .

An increase of the $\text{NCO}_{\text{index}}$ might cause additional crosslinking due to the formation of isocyanurate, biuret or allophanate bonds²². Based on the FTIR analysis presented in **Fig 3**, it was possible to measure a shift of the relative amounts of absorption intensity between the band centered at 1710 cm^{-1} (C=O stretching of the urethane group) and the band centered at 1730 cm^{-1} (carbonyl group of biuret). Further evidence of this hypothesis can also be obtained by comparing the FTIR spectrum of TPU_5 before and after post-cure (**Fig 3**). Indeed, the same tendency was found, indicating that the post-cure was the main cause of forming the additional biuret chemical

bonds. The formation of additional biuret bonds at higher temperatures ($\sim 100^{\circ}\text{C}$) has already been studied before³¹. In contrast, no changes in the isocyanurate absorption band were measured (**Table 3**). Hence, it can be concluded that there was evidence for additional crosslinking due to the formation of biuret groups, however, the 1700 cm^{-1} region has overlapping due to the presence of other molecular absorptions and must be considered with care.

The poor mechanical properties obtained for an $\text{NCO}_{\text{index}}$ of 0.70 were expected due to the formulation was not balanced, giving rise to an excess of unreacted groups and a low molecular weight. Indeed, the polymerization degree of the TPU_6 before post-cure was so low that it was difficult for the tensile tests to be carried out without breaking the sample within the grips.

The addition of SOYPOL the formulation was translated to a reduction of the total theoretical amount of HS within the microstructure of the TPU. In fact, for the case of the TPU_8 the reduction accounted for 10.4% compared to the total theoretical amount of HS of TPU_1, as shown in **Table 1**. Hence, it would be expected to have a detrimental impact on the tensile mechanical properties. On the other hand, as depicted in **Table 2**, the ΔH_{m} was also reduced while increasing SOYPOL concentration (TPU_7 and TPU_8) indicating that the SOYPOL modified the hydrogen type interactions within the HS. Hence, the SOYPOL has indeed modified the physical crosslinking to a degree dependent on its concentration. In addition, it was also measured a slight decrease of the DPS for TPU_7 and 8 (see **Table 4**), which also confirmed that the addition of SOYPOL decreased the hydrogen type interactions within the HS. This behavior was also reflected in the tensile mechanical properties of TPU_7 and 8, the E_{t} values decreased compared to TPU_1, even though it was expected that a post-cure would cause an increase in E_{t} . However, the σ_{y} of these two formulations did not change significantly with post-cure nor with SOYPOL concentration. This can be explained by the fact that SOYPOL reduces the HS content by altering

the physical crosslinking, but, it does not have a significant impact on strength or elongation at break.

On average, the post-cure cycle increased the σ_y by 20%. This significant change is the consequence of having stronger hydrogen bonding within the HS domain. Simultaneously, the E_t decreased with the post-cure cycle. The post-cure cycle should rearrange the molecular structure to such an extent to improve the crosslinking and to give rise to a tougher network.

For the case of the addition of SOYPOL into the formulation, the post-cure cycle also had the effect of increasing the ε_y . Considering its effect in reducing the ΔH_m , it can be concluded that it interferes with the hydrogen bonding within the HS domain as well as further crosslinking, an aspect which was also corroborated with DMA analysis (see section 3.3.4.3).

This work did not focus on the optimization of the cure cycle, Nonetheless, further work in this area is essential to further improve the mechanical properties of the Bio-TPU.

Table 5. Tensile properties of the bio-TPU

Sample	Before post-cure			After post-cure		
	σ_y^d	E_t^e	ε_y^f	σ_y^d	E_t^e	ε_y^f
	[MPa]	[MPa]	[%]	[MPa]	[MPa]	[%]
TPU_1 (ref)	13.0 ± 0.25	140 ± 1.83	226 ± 3.19	14.7 ± 0.65	130 ± 2.56	177 ± 4.80
TPU_2 (0.90% gly)	16.0 ± 0.31	231 ± 3.74	136 ± 1.81	19.2 ± 0.92	183 ± 6.63	158 ± 6.39
TPU_3 (1.70% gly)	19.7 ± 0.39	310 ± 5.25	124 ± 1.47	21.4 ± 0.97	321 ± 15.6	88.2 ± 2.81
TPU_4 (2.50% gly)	19.2 ± 0.49	406 ± 8.79	81.7 ± 1.14	23.6 ± 1.15	369 ± 16.8	87.5 ± 3.41
TPU_5 (NCO _{index} 1.30)	18.9 ± 0.38	443 ± 8.07	70.0 ± 0.90	20.4 ± 0.97	406 ± 18.5	86.1 ± 1.97

TPU_6 (NCO _{index} 0.70)	1.18 ± 0.03	-	39.1 ± 0.47	1.85 ± 0.09	18.8 ± 0.90	21.5 ± 0.99
TPU_7 (9.25% soy)	10.8 ± 0.20	105 ± 1.88	116 ± 1.20	13.1 ± 0.64	93.8 ± 4.40	136 ± 5.25
TPU_8 (17.9% soy)	11.5 ± 0.23	95.9 ± 1.63	108 ± 1.88	12.0 ± 0.58	80.4 ± 3.48	178 ± 6.84

^d Tensile ultimate strength

^e Tensile Young Modulus

^f Elongation at break

4.9.2.2 DMA Analyses

The storage modulus (E') as a function of temperature for the TPU formulations synthesized in this work before and after the post-cure are depicted in **Fig 5**. The thermomechanical behavior of TPU_1 was similar to the work of Parcheta et al.³² where the TPU was synthesized from biobased poly(propylene succinate) and an aromatic isocyanate. Researchers often emphasize on the subzero temperature behavior, because of a strong transition centered at approximately 0°C^{32,33,34,35}. In this work, the focus was on the high temperature region to analyze the effect of the crosslinkers in that specific region.

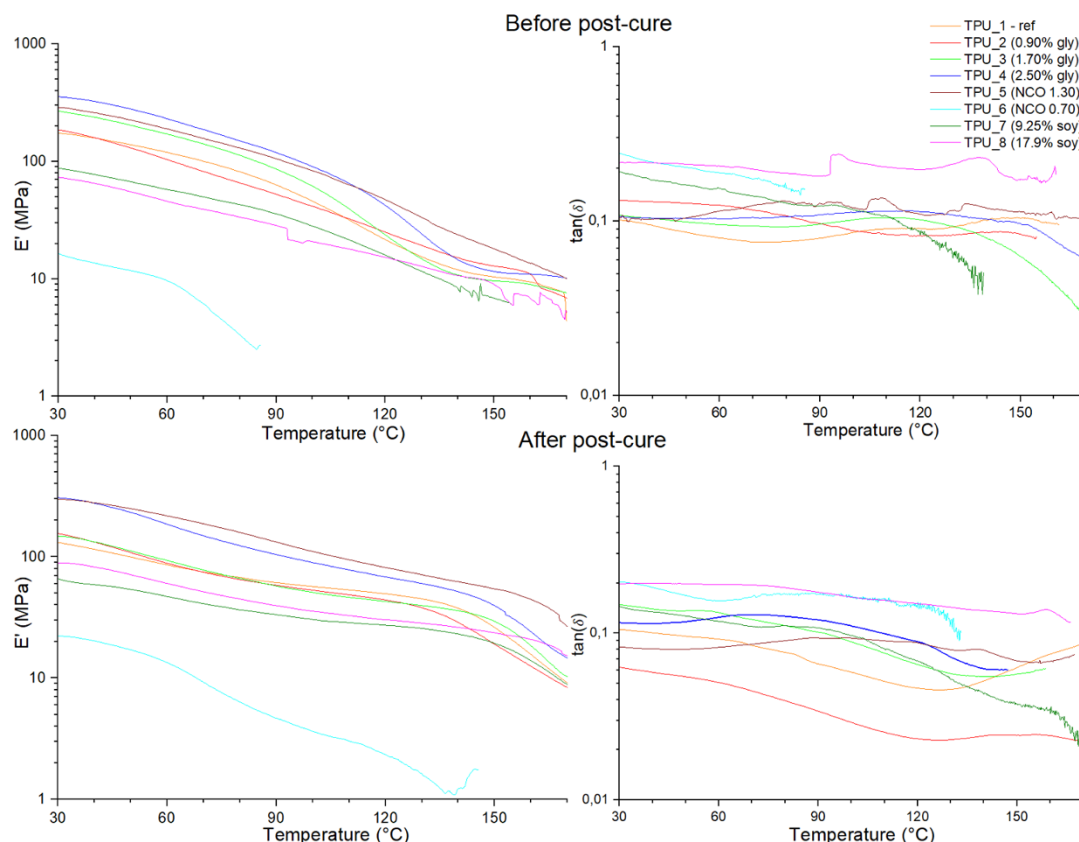


Fig 5. DMA 3-point bending tests

The post-cured samples present a similar temperature dependence for formulations TPU_1 to 5. The highest modulus and heat distortion temperature are observed for formulations TPU_5 and 4, with formulations 1, 2 and 3 in a second level. The addition of SOYGLI (TPU_2, 3 and 4), significantly increases the stiffness of the TPU by nearly double with the addition of only 2.50% of SOYGLI. This effect also applies to the heat distortion temperature, increased +20°C with the addition of 2.50% of SOYGLI. A similar effect occurs with the increase of the NCO_{index} to 1.30, for TPU_5, with less significant impact on the heat distortion temperature. This effect can be associated to a higher crosslinked microstructure as suggested in the FTIR analyses. However, reducing the NCO_{index} to 0.70 has a severe detrimental impact in flexural modulus and heat distortion temperature (TPU_6). The addition of SOYPOL increases the flexibility of the

formulation (TPU_7 and 8), and improves the damping factor ($\tan \delta$) both, at low and high temperature. This is a particular characteristic of this new Bio-TPU that could have potential use in many applications such as 3D printed components for sensors or actuators.

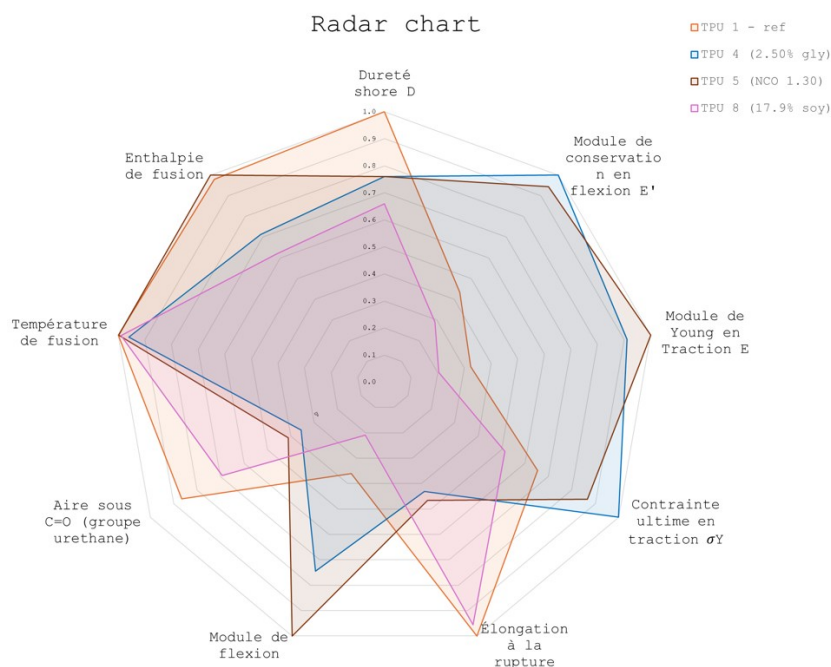


Fig 6. Radar comparison of 4 Bio-TPU formulations

4.10 Conclusions

A total of 8 bio-sourced TPU formulations were developed in this work from renewable natural resources, corn and soy oils. The base formulation TPU_1 had low mechanical properties and high hardness, as well as a high fusion temperature and enthalpy. As presented in the radar chart of **Fig 6**, this base formulation was compared to three representative formulations studied in this research. The addition of vegetable glycerin (TPU_4) has shown to improve mechanical properties, resulting in stiffer material with higher flexural and tension properties but less

deformable. As a crosslinker, it creates covalent bonds, and HS content making the material more tensile resistant. This TPU requires more energy to melt, and the melting temperature also higher.

When the ratio $\text{NCO}_{\text{index}}$ is around 1, the conversion rate between the OH-terminated and the NCO-terminated is the highest. This leads to the increase of the tensile ultimate strength, the tensile modulus, the storage modulus and the melting temperature due to the increase in hydrogen bonding in the HS domain. Increasing the $\text{NCO}_{\text{index}}$ above 1 as for TPU_5, results in a significantly stiff material with limited deformation. This material could find applications in the structural field, such as industrial or composite materials.

The addition of a soy oil polyol to the formulation (TPU_8) results in a rubber-like thermoplastic material with high elongations, low hardness and low fusion enthalpy, facilitating its melting extrusion. This formulation could be useful for 3D printing applications or active sensors.

The overall results of this study have demonstrated that +50% bio-sourced TPUs are feasible and can be tailored to have thermal-mechanical-chemical properties comparable to petrol-based TPU with a reduced environmental print.

Author Contributions

Héloïse Sauquet: Conceptualization, Formal Analysis, Investigation Methodology, Visualization, Writing-Original Draft. **Leonel Matias Chiacchiarelli:** Conceptualization, Formal Analysis, Investigation Methodology, Resources, Review & Editing, Visualization, Writing. **Eduardo Ruiz:** Resources, Review & Editing, Supervision, Project administration

Additional data on synthesis

The data of this study are available from the corresponding of author upon reasonable request.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

4.11 References

1. Sardon H, Mecerreyes D, Basterretxea A, Avérous L, Jehanno C. From Lab to Market: Current Strategies for the Production of Biobased Polyols. *ACS Sustain Chem Eng*. 2021;9(32):10664-10677. doi:10.1021/acssuschemeng.1c02361
2. Backes E, Harb S, Pinto L, et al. Thermoplastic polyurethanes: synthesis, fabrication techniques, blends, composites, and applications. *J Mater Sci*. 2024;59:1-30. doi:10.1007/s10853-023-09077-z
3. Datta J, Kasprzyk P. Thermoplastic polyurethanes derived from petrochemical or renewable resources: A comprehensive review. *Polym Eng Sci*. 2018;58(S1):E14-E35. doi:10.1002/pen.24633
4. Khalifa M, Anandhan S, Wuzella G, Lammer H, Mahendran AR. Thermoplastic polyurethane composites reinforced with renewable and sustainable fillers – a review. *Polym-Plast Technol Mater*. 2020;59(16):1751-1769. doi:10.1080/25740881.2020.1768544
5. Głowińska E, Smorawska J, Niesiobędzka J, Datta J. Structure versus hydrolytic and thermal stability of bio-based thermoplastic polyurethane elastomers composed of hard and soft building blocks with high content of green carbon. *J Therm Anal Calorim*. 2024;149(5):2147-2160. doi:10.1007/s10973-023-12817-7
6. Corcuera MA, Rueda L, Fernandez d'Arlas B, et al. Microstructure and properties of polyurethanes derived from castor oil. *Polym Degrad Stab*. 2010;95(11):2175-2184. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2010.03.001
7. Xing Z, Ding C, Wang Z, Yang L, Zhao X, Yang X. The strengthening mechanism of mechanical performance for polyurethanes with micro-content crosslinkers. *Polymer*. 2024;292:126574. doi:10.1016/j.polymer.2023.126574
8. Ionita D, Gaina C, Cristea M, Banabic D. Tailoring the hard domain cohesiveness in polyurethanes by interplay between the functionality and the content of chain extender. *RSC Adv*. 2015;5(94):76852-76861. doi:10.1039/C5RA15190B
9. Kim H, Lee KJ. Post-crosslinkable thermoplastic polyurethane for control of mechanical properties after processes. *Polymer*. 2021;236:124350. doi:10.1016/j.polymer.2021.124350
10. Choi J, Moon DS, Jang JU, Yin WB, Lee B, Lee KJ. Synthesis of highly functionalized thermoplastic polyurethanes and their potential applications. *Polymer*. 2017;116:287-294. doi:10.1016/j.polymer.2017.03.083

11. Lapprand A, Méchin F, Pascault JP. Synthesis and properties of self-crosslinkable thermoplastic polyurethanes. *J Appl Polym Sci*. 2007;105(1):99-113. doi:10.1002/app.26086
12. Poljanšek I, Fabjan E, Moderc D, Kukanja D. The effect of free isocyanate content on properties of one component urethane adhesive. *Int J Adhes Adhes*. 2014;51:87-94. doi:10.1016/j.ijadhadh.2014.02.012
13. Pongmuksuwan P, Harnnarongchai W. Synthesis and characterization of soft polyurethane for pressure ulcer prevention. *Polym Test*. 2022;112. doi:10.1016/j.polymertesting.2022.107634
14. Shin EJ, Jung YS, Choi HY, Lee S. Synthesis and fabrication of biobased thermoplastic polyurethane filament for FDM 3D printing. *J Appl Polym Sci*. 2022;139(40):e52959. doi:10.1002/app.52959
15. Haryńska A, Janik H, Sienkiewicz M, Mikolaszek B, Kucińska-Lipka J. PLA–Potato Thermoplastic Starch Filament as a Sustainable Alternative to the Conventional PLA Filament: Processing, Characterization, and FFF 3D Printing. *ACS Sustain Chem Eng*. 2021;9(20):6923-6938. doi:10.1021/acssuschemeng.0c09413
16. Gallu R, Mechin F, Dalmas F, Gerard JF, Perrin R, Loup F. On the use of solubility parameters to investigate phase separation-morphology-mechanical behavior relationships of TPU. *Polymer*. 2020;207:64-76. doi:10.1016/j.polymer.2020.122882
17. Gorbunova MA, Anokhin DV, Abukaev AF, Ivanov DA. The Influence of Long-Time Storage on the Structure and Properties of Multi-Block Thermoplastic Polyurethanes Based on Poly(butylene adipate) Diol and Polycaprolactone Diol. *Materials*. 2023;16(2):818. doi:10.3390/ma16020818
18. Seyedi S, Koocheki A, Mohebbi M, Zahedi Y. *Lepidium perfoliatum* seed gum: A new source of carbohydrate to make a biodegradable film. *Carbohydr Polym*. 2014;101:349-358. doi:10.1016/j.carbpol.2013.09.072
19. Jouki M, Khazaei N, Ghasemlou M, HadiNezhad M. Effect of glycerol concentration on edible film production from cress seed carbohydrate gum. *Carbohydr Polym*. 2013;96(1):39-46. doi:10.1016/j.carbpol.2013.03.077
20. Oh J, Kim YK, Hwang SH, et al. Synthesis of Thermoplastic Polyurethanes Containing Bio-Based Polyester Polyol and Their Fiber Property. *Polymers*. 2022;14(10):2033. doi:10.3390/polym14102033
21. Jung YS, Woo J, Lee E, Lee S, Shin EJ. Synthesis and properties of bio-based thermoplastic poly(ether urethane) for soft actuators. *J Polym Res*. 2022;29(12):521. doi:10.1007/s10965-022-03375-x
22. Ionescu M. *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*. iSmithers Rapra Publishing; 2005.
23. Guo Y, Zhang R, Xiao Q, et al. Asynchronous fracture of hierarchical microstructures in hard domain of thermoplastic polyurethane elastomer: Effect of chain extender. *Polymer*. 2018;138:242-254. doi:10.1016/j.polymer.2018.01.035

24. Zhao X, Shou T, Liang R, Hu S, Yu P, Zhang L. Bio-based thermoplastic polyurethane derived from polylactic acid with high-damping performance. *Ind Crops Prod.* 2020;154:112619. doi:10.1016/j.indcrop.2020.112619
25. Armanasco F, D'hers S, Chiacchiarelli LM. The role of post-cure cycle on the thermomechanical properties of soy-based polyurethane thermosets. *J Appl Polym Sci.* 2023;140(31):e54223. doi:10.1002/app.54223
26. Min JG, Lim WB, Lee JH, Bae JH, Huh P. The Effect of NCO Content in Polyurethane Foam for Automotive Instrument Panel. *Int J Precis Eng Manuf.* 2023;24(8):1435-1441. doi:10.1007/s12541-023-00786-8
27. Jagannatha R, Rusu D, Prashantha K, Lacrampe MF, Krawczak P. Development of bio-based thermoplastic polyurethanes formulations using corn-derived chain extender for reactive rotational molding. *EXPRESS Polym Lett.* 2013;7:852-862. doi:10.3144/expresspolymlett.2013.82
28. Smorawska J, Włoch M, Głowińska E. Structure–Property Relationship and Multiple Processing Studies of Novel Bio-Based Thermoplastic Polyurethane Elastomers. *Materials.* 2023;16(18):6246. doi:10.3390/ma16186246
29. Alagi P, Choi YJ, Seog J, Hong SC. Efficient and quantitative chemical transformation of vegetable oils to polyols through a thiol-ene reaction for thermoplastic polyurethanes. *Ind Crops Prod.* 2016;87:78-88. doi:10.1016/j.indcrop.2016.04.027
30. Tien YI, Wei KH. Hydrogen bonding and mechanical properties in segmented montmorillonite/polyurethane nanocomposites of different hard segment ratios. *Polymer.* 2001;42(7):3213-3221. doi:10.1016/S0032-3861(00)00729-1
31. Szycher's Handbook of Polyurethanes By Michael Szycher (CardioTech International, Inc.). CRC Press: Boca Raton, FL. 1999. xviii + 673 pp. \$129.95. ISBN 0-8493-0602-7. *J Am Chem Soc.* 2000;122(16):3983-3983. doi:10.1021/ja004704k
32. Parcheta P, Głowińska E, Datta J. Effect of bio-based components on the chemical structure, thermal stability and mechanical properties of green thermoplastic polyurethane elastomers. *Eur Polym J.* 2020;123:109422. doi:10.1016/j.eurpolymj.2019.109422
33. Lopes R, Osorio L, dos Santos M, Sales M. Characterization of polyurethanes from vegetable oils by TG/DTG, DMA and FT-IR. *Macromol Symp.* 2012;319. doi:10.1002/masy.201100162
34. Datta J, Głowińska E. Effect of hydroxylated soybean oil and bio-based propanediol on the structure and thermal properties of synthesized bio-polyurethanes. *Ind Crops Prod.* 2014;61:84-91. doi:10.1016/j.indcrop.2014.06.050
35. Tan L, Su Q, Zhang SD or S, Huang HX. Preparing thermoplastic polyurethane/thermoplastic starch with high mechanical and biodegradable properties. *RSC Adv.* 2015;5. doi:10.1039/C5RA09713D

CHAPITRE 5 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

L'objectif de cette recherche était de développer et de caractériser une formulation de TPU biosourcé pour des applications industrielles pour l'impression 3D. Cet objectif a été réalisé avec succès. Le polyol de maïs, le polyol de soja et la glycérine, étaient biosourcées, ce qu'a donné lieu à des formulations qui sont au minimum à 50% biosourcées (de 50,7% à 65,7%) et peuvent donc porter le label bio (un minimum de 25% de la masse totale du plastique étant requises par les normes EN 16785, ISO 16620-2 et ASTM D6866 [6]). En comparaison, les formulations biosourcées de la littérature ont un pourcentage de composantes biosourcées variant de 51,4% à 63%. Aucune formulation biosourcée pour TPU pour impression 3D n'est encore sur le marché ; ils sont actuellement tous à base de pétrole. La synthèse se fait dans un mélangeur à haut cisaillement, à 60°C et sous vide, avant que la résine ne soit moulée afin de créer des échantillons de test. Une post-cuisson de 24h à 100°C au four est ensuite réalisée afin de compléter la polymérisation de la résine. Le bio-TPU est ensuite caractérisé en DSC, FTIR, traction, flexion, DMA et dureté Shore D. Un article scientifique a été soumis avec les résultats les plus importants.

Ci-dessous se trouve un tableau comparant les propriétés physico-chimico-mécaniques d'un TPU à base de pétrole et des bio-TPUs réalisés dans cette recherche.

Table 5.1. Tableau comparatif des propriétés d'un TPU à base de pétrole avec les bio-TPUs de cette recherche

Propriétés	TPU à base de pétrole commercialisé	Bio-TPU réalisés dans cette étude
T_m HS [°C]	160 – 220	141 – 171
T_g HS [°C]	50 et 120	60,7 – 109
Température de polymérisation [°C]	50 et 100	92,89 - 166,29
ΔH HS [J/g]	20 à 60	9,4 - 25,18
Module Young traction E_t [MPa]	10 à 1000	18,77 - 443,49
Contrainte ultime en traction σ_y [MPa]	20 à 70	1,18 - 23,57
Élongation à la rupture ε_y [%]	300 - 800	21,46 - 226,36
Dureté TPU souple [shore D]	> 50	20 - 50

Dureté TPU rigide [shore D]	50 à 80	
Module de conservation E' [MPa]	Entre 10 et 500	17 - 348,13
Densité [g/cm ³]	1,1 à 1,5	1,1 – 1,2
HS TPU souple [%]	20 à 40	
HS TPU rigide [%]	40 à 80	45,28 - 58,9

Dans ce travail, 4 facteurs étaient étudiés : le taux de glycérine, le $\text{NCO}_{\text{index}}$, le taux de polyol de soja et l'effet de la post-cuisson.

Les conclusions retenues par l'ensemble des analyses sont décrites dans la Table 5.2 ci-dessous. Le tableau présente les quatre paramètres étudiés (glycérine, $\text{NCO}_{\text{index}}$, polyol de soja et la post-cuisson) ainsi que leurs effets observés par la caractérisation micro et macroscopique. Les observations les plus notables sont :

- Pour l'ajout de 2,50% de glycérine par rapport à la formulation de base (TPU_1) sans glycérine :
 - Augmentation de +62,73% de la T_m , de +12,75% de la T_g et de +39,33% de l'enthalpie de fusion
 - Augmentation de +183,9% du module de Young en traction et de +60,91% de la contrainte ultime et baisse de -50,51% de l'élongation à la rupture
- Pour un excès de 30% d'isocyanate ($\text{NCO}_{\text{index}}$ élevé = 1,3) par rapport à la formulation de base (TPU_1) avec un $\text{NCO}_{\text{index}} = 1$:
 - Augmentation de +211,93% du module de Young en traction et de +39,44% de la contrainte ultime et baisse de -51,25% de l'élongation à la rupture
 - Augmentation du module de conservation +117,67% et de +72,07% du module de perte
- Pour l'ajout de 17,91% de polyol de soja par rapport à la formulation de base (TPU_1) sans polyol de soja :
 - Baisse de 1,1% de la T_m , de -2,85% de la T_g et de -36,77% de l'enthalpie de fusion

- Baisse de -38,2% du module de Young et de -17,87% de la contrainte ultime et +1% d'augmentation de l'élongation à la rupture
- Augmentation de +13,15% du module de perte (domaine viscoélastique)
- Pour la post-cuisson (moyenne sur l'ensemble des TPU avant et après post-cuisson):
 - Augmentation +17,12% de la T_m , de +15,62% de la T_g et de +299,88% de l'enthalpie de fusion
 - Augmentation de +177,72% du module de Young en traction, de +19,39% de la contrainte ultime, de +4,29% de l'élongation à la rupture

Table 5.2. Conclusion des études de ce mémoire sur le bio-TPU

Critère / Essais	Plus il y a de glycérine	Plus haut est le NCO_{index}	Plus il y a de polyol/plastifiant de soja	La post-cuisson
DSC	Augmentation T_m , T_g , enthalpie de fusion	Pas d'effet visible	Légère baisse de T_m , T_g , enthalpie de fusion	Augmentation T_m , T_g , enthalpie de fusion
FTIR	Augmentation de liaisons isocyanate NCO Baisse de liaisons uréthane C=O, d'urée N-H et de liaisons éther uréthane C-O-C	Augmentation de liaisons isocyanate NCO, uréthane C=O, éther uréthane C-O-C Baisse de liaisons urées N-H	Augmentation de liaisons isocyanate NCO Baisse de liaisons urées N-H, uréthane C=O, éther uréthane C-O-C	Augmentation de liaisons isocyanate NCO, uréthane C=O, éther uréthane C-O-C, urées N-H
Essai de traction	Augmentation de module de Young et de la contrainte ultime Baisse de l'élongation à la rupture	Augmentation de module de Young et de la contrainte ultime Baisse de l'élongation à la rupture	Baisse de module de Young et de la contrainte ultime Augmentation de l'élongation à la rupture	Augmentation de module de Young et de la contrainte ultime et de l'élongation à la rupture
Essai de flexion	Augmentation la résistance à la contrainte Baisse de l'élasticité	Augmentation la résistance à la contrainte Baisse de l'élasticité	Baisse la résistance à la contrainte Augmentation de l'élasticité	Baisse la résistance à la contrainte Augmentation de l'élasticité
Essai de DMA	Augmentation de module de conservation et de perte	Augmentation de module de conservation et de perte	Baisse module de conservation (domaine élastique solide) Augmentation module de perte (domaine viscoélastique)	Baisse module de conservation et de perte
Essai de dureté Shore D	Pas d'effet	Dureté maximale à $NCO_{index} = 1$	Baisse de la dureté	Légère augmentation de la dureté

Ces conclusions peuvent également se lire sur un graphique type radar, dont 9 propriétés sont mises en avant : la dureté Shore D, le module de conservation E' en flexion, le module de Young en traction E , la contrainte ultime en traction σ_Y , l'élongation à la rupture, le module de flexion, l'aire sous le groupe libre uréthane, la température de fusion et l'enthalpie de fusion. Quatre formulations sont représentées : la formulation de base (TPU_1) ainsi que les maxima des facteurs étudiés, c'est-à-dire, le TPU_4 (2,5% de glycérine), TPU_5 ($NCO_{index} = 1.3$) et le TPU_8 (17,91% de plastifiant). Toutes les valeurs sont normalisées et représentées sur le graphique. Il est ainsi plus facile de constater que les formulations TPU_4 et TPU_8 semblent être les plus intéressantes. En effet, ces 2 formulations possèdent des températures de fusion élevées, peu de groupe NCO libre (donc synonyme d'une polymérisation quasi complète), et soit une bonne contrainte ultime ou bien une bonne élongation à la rupture, avec une dureté Shore D plutôt moyenne, c'est-à-dire assez souple, ce qui ressemble aux TPUs à base de pétrole vendus sur le marché. Ces formulations résultantes sont deux excellents matériaux, destinés à des applications industrielles différentes, notamment à l'impression 3D.

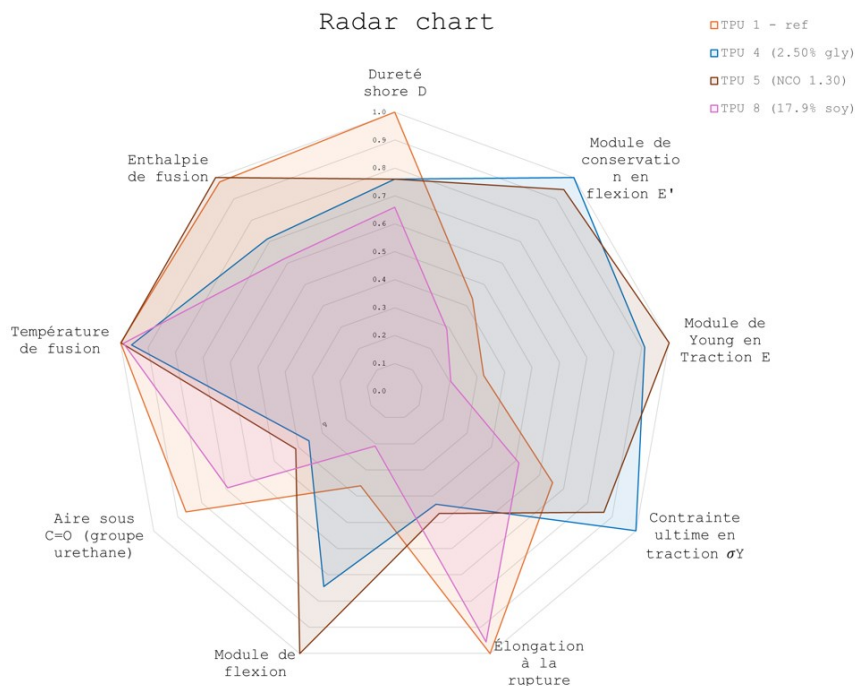


Figure 5.1 Radar chart des résultats des formulations TPU_1, TPU_4, TPU_5, TPU_8

Il pourrait être intéressant d'ajouter plus de glycérine au TPU_4. Cependant, deux problèmes viendront à se poser : d'une part, ajouter de la glycérine revient à augmenter le domaine des segments rigides donc davantage de liaisons covalentes fortes, ce qui pourrait faire disparaître la capacité de ramollissement lorsque le TPU est chauffé. D'autre part, la glycérine possède deux groupes hydroxyles primaires (3 fois plus réactifs que les OH secondaires) ; l'ajout de glycérine accélère la réaction. Une seconde piste d'exploration pourrait être celle du plastifiant de polyol de soja. Il est indiscutable que ce réactif améliore les propriétés du TPU en le rapprochant de ceux vendus sur le marché.

Néanmoins, ce projet comporte des limites et des améliorations peuvent être apportées. Le temps entre l'arrêt du mélangeur et la gélification du TPU est d'au maximum 30 secondes, ce qui est très rapide. Il sera intéressant de travailler sur le processus de synthèse afin d'allonger le temps de gel tout en gardant un bon niveau de conversion des groupes chimiques. De plus, la rapidité de la réaction crée une réaction exothermique qui a pour fâcheuse conséquence de produire des microbulles dans le matériau

Par ailleurs, il serait pertinent de travailler sur les propriétés rhéologiques du matériau, particulièrement si la volonté d'utiliser l'impression 3D vient à se concrétiser. Des essais d'analyse thermogravimétrique (TGA) devrait également être réalisés, afin d'avoir une plus grande connaissance des propriétés thermiques, ainsi que des essais de fatigue et d'impacts pour les propriétés mécaniques. Un travail sur les procédures des essais devrait également être envisagé, notamment pour la DSC (augmentation de la température maximale, équilibrer les températures minimales et maximales), la DMA (utiliser de l'azote afin de descendre sous la température ambiante, effectuer l'étude du coefficient d'amortissement), la flexion (refaire les essais de flexion avec une machine dont la force maximale est supérieure à 18 N). De plus, il serait intéressant de réaliser des essais en microscopie électronique pour valider la séparation de phase.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] E. et C. climatique Canada, « Plan de réduction des émissions pour 2030 : Prochaines étapes du Canada pour un air pur et une économie forte ». Consulté le: 26 octobre 2023. [En ligne]. Disponible à: <https://www.canada.ca/fr/environnement-changement-climatique/nouvelles/2022/03/plan-de-reduction-des-emissions-pour-2030--prochaines-etapes-du-canada-pour-un-air-pur-et-une-economie-forte.html>
- [2] Z. E.- ICI.Radio-Canada.ca, « Vers un traité international : la pollution plastique en chiffres | L'ennemi plastique », Radio-Canada. Consulté le: 31 mai 2024. [En ligne]. Disponible à: <https://ici.radio-canada.ca/nouvelle/2067115/pollution-plastique-graphiques-recyclage-enfouissement-oceans>
- [3] @NatGeoFrance, « Le plastique en 10 chiffres », National Geographic. Consulté le: 26 octobre 2023. [En ligne]. Disponible à: <https://www.nationalgeographic.fr/le-plastique-en-10-chiffres>
- [4] S. C. Gouvernement du Canada, « Le plastique : soixante ans plus tard, le matériau miracle des années soixante devient un casse-tête environnemental ». Consulté le: 26 octobre 2023. [En ligne]. Disponible à: <https://www.statcan.gc.ca/o1/fr/plus/817-le-plastique-soixante-ans-plus-tard-le-materiau-miracle-des-annees-soixante-devient-un>
- [5] « Durée de vie des déchets ». Consulté le: 26 octobre 2023. [En ligne]. Disponible à: <https://www.siedmto.fr/tri-et-prevention-des-dechets/duree-de-vie-des-dechets/>
- [6] A. bêta 4985 S. 74th C. Beta Analytic, « Biobased Product Labeling and Certifications », Beta Analytic - ASTM D6866 Lab, Nitrates in Water Testing. Consulté le: 25 avril 2024. [En ligne]. Disponible à: <https://www.betalabservices.com/biobased/ecolabels-astm-d6866.html>
- [7] « Boeing 787 Dreamliner - an overview | ScienceDirect Topics ». Consulté le: 29 mai 2024. [En ligne]. Disponible à: <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/boeing-787-dreamliner>
- [8] E.-A.-J. Ruiz, « Fabrication de composite - MEC6318 », 2023.
- [9] « Charles Macintosh | Raincoat inventor, Rubber Chemistry, Industrial Revolution | Britannica ». Consulté le: 29 mai 2024. [En ligne]. Disponible à: <https://www.britannica.com/biography/Charles-Macintosh>
- [10] G. Bordet, « Les matériaux composites : histoire et technologie », MSM Le Mensuel de l'Industrie. Consulté le: 29 mai 2024. [En ligne]. Disponible à: <https://www.msm.ch/les-materiaux-composites-histoire-et-technologie-a-c67687103047b4ae617b9cebf3f73d03/>
- [11] « Charles Goodyear | Rubber, Vulcanization, Inventor | Britannica ». Consulté le: 29 mai 2024. [En ligne]. Disponible à: <https://www.britannica.com/biography/Charles-Goodyear>
- [12] « Reinforced concrete | Definition, Properties, Advantages, & Facts | Britannica ». Consulté le: 29 mai 2024. [En ligne]. Disponible à: <https://www.britannica.com/biography/Francois-Hennebique>

- [13] « Leo Baekeland | Inventor, Bakelite, Plastics | Britannica ». Consulté le: 29 mai 2024. [En ligne]. Disponible à: <https://www.britannica.com/biography/Leo-Baekeland>
- [14] « Stephanie L. Kwolek », Science History Institute. Consulté le: 29 mai 2024. [En ligne]. Disponible à: <https://www.sciencehistory.org/education/scientific-biographies/stephanie-l-kwolek/>
- [15] A. Belzile, F. Armanasco, L. M. Chiacchiarelli, G. Lebrun, et E. Ruiz, « Development of a novel flax soy-based polyurethane prepreg composite », *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 181, p. 108136, juin 2024, doi: 10.1016/j.compositesa.2024.108136.
- [16] M. A. Corcuera *et al.*, « Microstructure and properties of polyurethanes derived from castor oil », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 95, n° 11, p. 2175-2184, nov. 2010, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.03.001.
- [17] « Définition de Thermodurcissable », Actu-Environnement. Consulté le: 24 août 2024. [En ligne]. Disponible à: https://www.actu-environnement.com/ae/dictionnaire_environnement/definition/thermodurcissable.php4
- [18] « Understanding Thermoset Plastics », Woodland Plastics Corporation. Consulté le: 29 mai 2024. [En ligne]. Disponible à: <https://woodlandplastics.com/understanding-thermoset-plastics/>
- [19] « Thermoset Plastics - an overview | ScienceDirect Topics ». Consulté le: 29 mai 2024. [En ligne]. Disponible à: <https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/thermoset-plastics>
- [20] F. Armanasco, S. D'hers, et L. Chiacchiarelli, « Kinetic and chemorheological modeling of thermosetting polyurethanes obtained from an epoxidized soybean oil polyol crosslinked with glycerin », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 139, oct. 2022, doi: 10.1002/app.53194.
- [21] « Définition de Thermoplastique », Actu-Environnement. Consulté le: 24 août 2024. [En ligne]. Disponible à: https://www.actu-environnement.com/ae/dictionnaire_environnement/definition/thermoplastique.php4
- [22] mmlldigi, « What Are the Types of Thermoplastics and Their Application? », Seaskymedical. Consulté le: 1 juin 2024. [En ligne]. Disponible à: <https://www.seaskymedical.com/types-of-thermoplastics-and-application/>
- [23] « Thermoplastic Application Guide (How To) | Transline ». Consulté le: 1 juin 2024. [En ligne]. Disponible à: <https://translineinc.com/thermoplastic-application/>
- [24] Nicolas, « Matières plastiques : Les secteurs d'activités », ASYTEC | Sous-Traitance Industrielle. Consulté le: 1 juin 2024. [En ligne]. Disponible à: <https://asytec.fr/utilisations-secteurs-dactivites-utilisant-matieres-plastiques/>
- [25] « thermoplastiques ». Consulté le: 1 juin 2024. [En ligne]. Disponible à: <http://mainoc.free.fr/pages/Technique/plasti/categori/thplas/thplas.htm>
- [26] C. C. Ibeh, *Thermoplastic Materials: Properties, Manufacturing Methods, and Applications*. CRC Press, 2011.
- [27] « Injection | SICT ». Consulté le: 16 août 2023. [En ligne]. Disponible à: <https://ceramique-technique.com/procedes/injection>

[28] P. Administrationgroupepageau, « Propriétés des plastiques : cristallin ou amorphe - ». Consulté le: 1 juin 2024. [En ligne]. Disponible à: <https://magazinemci.com/2006/02/01/lacetal-un-plastique-tout-usage/>

[29] « Température de transition vitreuse des polymères ». Consulté le: 19 avril 2024. [En ligne]. Disponible à: <https://www.protolabs.com/fr-fr/ressources/conseils-de-conception/temperature-de-transition-vitreuse-des-polymeres/>

[30] Franc, « Que sont les thermoplastiques amorphes - LDGSilicone ». Consulté le: 1 juin 2024. [En ligne]. Disponible à: <https://lgdsilicone.com/fr/what-are-amorphous-thermoplastics/>

[31] A. Laventure, « Les matériaux polymères - CHM3481 », Université de chimie de Montréal, 2023.

[32] « The history of polyurethane ». Consulté le: 2 juin 2024. [En ligne]. Disponible à: <https://www.pu-schaum.center/en/facts-worth-knowing/the-history-of-polyurethane>

[33] « Le polyuréthane : 80 ans d'utilisation éprouvée », Isolation Majeau et Frère. Consulté le: 2 juin 2024. [En ligne]. Disponible à: <https://www.isolationmf.com/fr/article/le-polyurethane-80-ans-dutilisation-eprouvee/>

[34] « Qu'est-ce que le polyuréthane ? », Polyurethanes. Consulté le: 2 juin 2024. [En ligne]. Disponible à: <https://www.polyurethanes.org/qu-est-ce-que-c-est/>

[35] I. Government of Canada, « Canadian Patent Database / Base de données sur les brevets canadiens ». Consulté le: 10 août 2023. [En ligne]. Disponible à: https://brevets-patents.ic.gc.ca/opic-cipo/cpd/fra/brevet/519919/sommaire.html?query=titre%3A%28polyur%C3%A9thane%29+ET+%28date-d%C3%A9livrance%3A%5B1955-01-01+TO+1956-12-31%5D%29&type=advanced_search

[36] Barcelonesa, « Le polyuréthane : une solution pour économiser l'énergie », Barcelonesa. Consulté le: 2 juin 2024. [En ligne]. Disponible à: <https://www.barcelonesa.com/fr/blog/le-polyurethane-une-solution-pour-economiser-lenergie/>

[37] « Marché du polyuréthane par type de matériau », Conseil en exactitude. Consulté le: 10 août 2023. [En ligne]. Disponible à: <https://exactitudeconsultancy.com/fr/reports/10119/marche-du-polyurethane/>

[38] R. W. Kapp, « Isocyanates », dans *Encyclopedia of Toxicology (Third Edition)*, P. Wexler, Éd., Oxford: Academic Press, 2014, p. 1112-1131. doi: 10.1016/B978-0-12-386454-3.00865-4.

[39] « Diisocyanates Explained », American Chemistry Council. Consulté le: 2 juin 2024. [En ligne]. Disponible à: <https://www.americanchemistry.com/industry-groups/diisocyanates-dii/diisocyanates-overview/diisocyanates-explained>

[40] M. Ionescu, *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*. iSmithers Rapra Publishing, 2005.

[41] M. Froese, « What are polyurethane adhesives? », Fastener Engineering. Consulté le: 30 mai 2024. [En ligne]. Disponible à: <https://fastenerengineering.com/what-are-polyurethane-adhesives-2/>

[42] L. Chiacchiarelli, « Basic concepts of the science and technology of polyurethanes », 2023.

[43] « TPU properties ». Consulté le: 3 octobre 2022. [En ligne]. Disponible à: https://mdpi-res.com/polymers/polymers-13-02519/article_deploy/polymers-13-02519-v2.pdf?version=1627868954

[44] J. Preus, « Why TPU is The Correct Choice | E2Techxtils ». Consulté le: 30 mai 2024. [En ligne]. Disponible à: <https://www.e2techtextiles.com/tpu-is-the-correct-choice/>, <https://www.e2techtextiles.com/tpu-is-the-correct-choice/>

[45] « Fabrication et commercialisation de joints d'étanchéité », Techné. Consulté le: 2 juin 2024. [En ligne]. Disponible à: <https://www.techne.fr/expertise/matieres/tpu>

[46] G. Jogur, A. Nawaz Khan, A. Das, P. Mahajan, et R. Alagirusamy, « Impact properties of thermoplastic composites », *Text. Prog.*, vol. 50, n° 3, p. 109-183, juill. 2018, doi: 10.1080/00405167.2018.1563369.

[47] J. Niesiobędzka et J. Datta, « Challenges and recent advances in bio-based isocyanate production », *Green Chem.*, vol. 25, n° 7, p. 2482-2504, 2023, doi: 10.1039/D2GC04644J.

[48] J. Catalá, I. Guerra, J. M. García-Vargas, M. J. Ramos, M. T. García, et J. F. Rodríguez, « Tailor-Made Bio-Based Non-Isocyanate Polyurethanes (NIPUs) », *Polymers*, vol. 15, n° 6, Art. n° 6, janv. 2023, doi: 10.3390/polym15061589.

[49] « BTX: Matching supply and demand in novel ways ». Consulté le: 25 avril 2024. [En ligne]. Disponible à: <https://valve-world.net/btx-matching-supply-and-demand-in-novel-ways/>

[50] PubChem, « Aniline ». Consulté le: 25 avril 2024. [En ligne]. Disponible à: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6115>

[51] Gantrade, « Polytrimethylene Ether Glycol (PO3G): 100% Bio-Based Polyol ». Consulté le: 24 avril 2024. [En ligne]. Disponible à: <https://www.gantrade.com/blog/polytrimethylene-ether-glycol>

[52] « Green and Bio Polyols Market Size, Industry Share Growth Forecast, Global Trends Report, [Latest] », MarketsandMarkets. Consulté le: 25 avril 2024. [En ligne]. Disponible à: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/green-and-bio-polyols-market-1175.html>

[53] L. Miseur, « Lachimie.net - cours de chimie composé de ressources didactiques pour apprendre les savoirs disciplinaires, les savoir-faire et compétences de base en chimie », La Chimie.net. Consulté le: 24 avril 2024. [En ligne]. Disponible à: <http://www.lachimie.net>

[54] E. Universalis, « GLYCÉRINE (glycérol) », Encyclopædia Universalis. Consulté le: 2 juin 2024. [En ligne]. Disponible à: <https://www.universalis.fr/encyclopedie/glycerine/>

[55] « Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes, 2nd Edition, Volume 2 Mihail Ionescu ». Consulté le: 24 avril 2024. [En ligne]. Disponible à: https://www.google.com/search?sca_esv=619c697d276fe56b&sca_upv=1&sxsrf=ACQVn0_JOI FSUTweifvMx7wxZh2ylmyr8w:1713981999492&q=Chemistry+and+Technology+of+Polyols+for+Polyurethanes,+2nd+Edition,+Volume+2+Livre&si=AKbGX_oBFNtIDfPv4h6aaoriYesDvm OedrtqtrFsHvn9tGYudAJ9T7RlyE4UDv0jeaaD4meDbh9zvbeU7zzKRshqgwBABBGWDPmT

FoHx65IVsEvdBZo-Wawf-lK387_4r8xkW_c7xoz8J8O6rkQ2MckaLu2strkAujbEjJv-oQAmNevGNa145bseBrA2hPbXIjATi_r2CS-Flsa3rWql_Rnn1PiAOpfdF0HpClaTrfhLDIRC0hmNVUOmsRdPqxz8aMxRUVrZ-QiD_NDRO4cKBpdZg5al-1SFcJuRQHf9OLkFpqzQvGnioFa072bkbT4dJQ2HVVIFl_iGdsGXq_p-zh0cm83emhxwR30qzTg7M8NUwiWKLVAaDq1AGvjr9gPY4A_CrBrAFyX&sa=X&ved=2ahUKEwj4ruzBuNuFAxVzJlEHdqQAn4Q6RN6BAg1EAE&biw=1440&bih=813&dpr=2

[56] S. Whiteway, I. Smith, et C. Masson, « Theory of molecular size distribution In multichain polymers », *Can. J. Chem.*, vol. 48, p. 33-45, févr. 2011, doi: 10.1139/v70-006.

[57] « définition réticulation - Recherche Google ». Consulté le: 24 août 2024. [En ligne]. Disponible à: https://www.google.com/search?q=d%C3%A9finition+r%C3%A9ticulation&sca_esv=573938817b929d14&sca_upv=1&biw=1440&bih=813&sxsrf=ADLYWII0Jy4iQmSL5TMaw3oztkYgyT_-rw%3A1724546934784&ei=dn_KZrXHL8ayptQPtJ-xoQM&ved=0ahUKEwi12sj79Y6IAxVGmYkEHbRPLDQQ4dUDCA8&uact=5&oq=d%C3%A9finition+r%C3%A9ticulation&gs_lp=Egxnd3Mtd2l6LXNlcnAiGWTDqWZpbml0aW9uIHLdQXRpY3VsYXRpb24yChAAGIAEGEYY-QEyBhAAGBYYYHjIGEAAyFhgeMgYQABgWGB4yBhAAGBYYYHjIIEAAyFhgeGA8yCBAAGBYYYHhgPMggQABgWGB4YDzIIEAAyFhgeGA8yCBAAGBYYYHhgPMiQQABiABBhGGPkBGJcFGIwFGN0EGEYY-QEY9AMY9QMY9gPYAQFI8R5QjARYyBxwAXgBkAEAmAGQAaAB2AiqAQQxMS4xuAEDyAEA-AEBmAINoAKQCcICChAAGLADGNYEGEfCAgUQABiABMICChAAGIAEGBQYhwLCAGcQABiABBgKwgIIEAAyFhgKGB7CAiQQABiABBhGGPkBGJcFGIwFGN0EGEYY-QEY9AMY9QMY9gPYAQGYAwCIBgGQBgi6BgYIARABGBOSBwQxMS4yoAfqZA&sclint=gws-wiz-serp

[58] « Hydroxyl Number in Polyols (OH) - Guided Wave ». Consulté le: 24 avril 2024. [En ligne]. Disponible à: <https://guided-wave.com/oh-number/>

[59] « Plastifiant : définition et explications », AquaPortail. Consulté le: 31 mai 2024. [En ligne]. Disponible à: <https://www.aquaportail.com/dictionnaire/definition/13259/plastifiant>

[60] M. H. Rocha *et al.*, « Life cycle assessment (LCA) for biofuels in Brazilian conditions: A meta-analysis », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 37, p. 435-459, sept. 2014, doi: 10.1016/j.rser.2014.05.036.

[61] R. Silva, A. Barros-Timmons, et P. Quinteiro, « Life cycle assessment of fossil- and bio-based polyurethane foams: a review », *J. Clean. Prod.*, vol. 430, p. 139697, déc. 2023, doi: 10.1016/j.jclepro.2023.139697.

[62] « Calorimétrie Différentielle à Balayage – Présentation | Malvern Panalytical ». Consulté le: 2 juin 2024. [En ligne]. Disponible à: <https://www.malvernpanalytical.com/fr/products/technology/microcalorimetry/differential-scanning-calorimetry>

[63] « Présentation de la calorimétrie différentielle à balayage », SETARAM. Consulté le: 2 juin 2024. [En ligne]. Disponible à: <https://setaramsolutions.com/fr/techniques/calorimetrie-differentielle-a-balayage-dsc>

[64] « What is a DSC? » Consulté le: 2 juin 2024. [En ligne]. Disponible à: https://www.shimadzu.com/an/service-support/technical-support/thermal/overview/whatis_dsc.html

[65] « TA Instruments Q2000 - C2MI ». Consulté le: 2 juin 2024. [En ligne]. Disponible à: <https://www.c2mi.ca/equipement/ta-instruments-q2000/>

[66] P. Gill, T. T. Moghadam, et B. Ranjbar, « Differential Scanning Calorimetry Techniques: Applications in Biology and Nanoscience », *J. Biomol. Tech. JBT*, vol. 21, n° 4, p. 167-193, déc. 2010.

[67] H. H.-T. Corporation, « Principle of Differential Scanning Calorimetry (DSC) », Hitachi High-Tech Corporation. Consulté le: 4 août 2023. [En ligne]. Disponible à: <https://www.hitachi-hightech.com/global/en/knowledge/analytical-systems/thermal-analysis/basics/dsc.html>

[68] « FTIR Analysis | RTI Laboratories ». Consulté le: 2 juin 2024. [En ligne]. Disponible à: <https://rtilab.com/techniques/ftir-analysis/>

[69] « What is Raman Spectroscopy? - HORIBA ». Consulté le: 2 juin 2024. [En ligne]. Disponible à: <https://www.horiba.com/int/scientific/technologies/raman-imaging-and-spectroscopy/raman-spectroscopy/>

[70] J. Roussel, « TRANSFORMÉE DE FOURIER ». Consulté le: 3 août 2023. [En ligne]. Disponible à: <https://femto-physique.fr/omp/transformee-de-fourier.php>

[71] « IR Spectroscopy and FTIR Spectroscopy: How an FTIR Spectrometer Works and FTIR Analysis », Analysis & Separations from Technology Networks. Consulté le: 3 août 2023. [En ligne]. Disponible à: <http://www.technologynetworks.com/analysis/articles/ir-spectroscopy-and-ftir-spectroscopy-how-an-ftir-spectrometer-works-and-ftir-analysis-363938>

[72] « IR Spectroscopy and FTIR Spectroscopy: How an FTIR Spectrometer Works and FTIR Analysis », Analysis & Separations from Technology Networks. Consulté le: 30 juillet 2023. [En ligne]. Disponible à: <http://www.technologynetworks.com/analysis/articles/ir-spectroscopy-and-ftir-spectroscopy-how-an-ftir-spectrometer-works-and-ftir-analysis-363938>

[73] « How an FTIR Spectrometer Operates », Chemistry LibreTexts. Consulté le: 2 juin 2024. [En ligne]. Disponible à: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/How_an_FTIR_Spectrometer_Operates](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/How_an_FTIR_Spectrometer_Operates)

[74] « Infrared Spectroscopy Absorption Table », Chemistry LibreTexts. Consulté le: 22 juillet 2023. [En ligne]. Disponible à: https://chem.libretexts.org/Ancillary_Materials/Reference/Reference_Tables/Spectroscopic_Reference_Tables/Infrared_Spectroscopy_Absorption_Table

[75] J. Mathias, « How Does FTIR Analysis Work? », Innovatech Labs. Consulté le: 3 août 2023. [En ligne]. Disponible à: <https://www.innovatechlabs.com/newsroom/672/stuff-works-ftir-analysis/>

[76] « What is FTIR Spectroscopy? » Consulté le: 3 août 2023. [En ligne]. Disponible à: <https://www.sigmaaldrich.com/CA/fr/technical-documents/technical-article/analytical->

chemistry/photometry-and-reflectometry/ftir-spectroscopy

[77] M.-T. I. I. all rights reserved, « ATR-FTIR Spectroscopy ». Consulté le: 3 août 2023. [En ligne]. Disponible à: https://www.mt.com/ca/en/home/applications/L1_AutoChem_Applications/ftir-spectroscopy/attenuated-total-reflectance-atr.html

[78] « FTIR Sample Techniques: Attenuated Total Reflection (ATR) - CA ». Consulté le: 3 août 2023. [En ligne]. Disponible à: <https://www.thermofisher.com/ca/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/molecular-spectroscopy-information/ftir-information/ftir-sample-handling-techniques/ftir-sample-handling-techniques-attenuated-total-reflection-atr.html>

[79] V. W. (UK)-C. and C. www.vcsnet.co.uk, « The use of Diamond as an ATR material | The Infrared and Raman Discussion Group ». Consulté le: 2 juin 2024. [En ligne]. Disponible à: <https://www.irdg.org/ijvs/ijvs-volume-2-edition-2/the-use-of-diamond-as-an-atr-material>

[80] « Essai de traction Essai de matériau: Application », Essai de traction Essai de matériau: Application. Consulté le: 2 juin 2024. [En ligne]. Disponible à: <https://www.zwickroell.com/fr/secteurs-dactivite/test-de-materiau-essai-de-materiau/essai-de-traction/>

[81] « ASTM D638: tensile properties plastics », ASTM D638: tensile properties plastics. Consulté le: 20 avril 2024. [En ligne]. Disponible à: <https://www.zwickroell.com/industries/plastics/thermoplastics-and-thermosetting-molding-materials/tensile-properties-astm-d638/>

[82] « Module de Young - Définition et Explications », Techno-Science.net. Consulté le: 20 avril 2024. [En ligne]. Disponible à: <https://www.techno-science.net/glossaire-definition/Module-de-Young.html>

[83] « Essais de flexion ». Consulté le: 20 avril 2024. [En ligne]. Disponible à: <https://www.instron.com/fr-fr/resources/test-types/flexural-testing>

[84] « Points importants pour un essai de flexion réussi sur les plastiques avec ou sans capteur de course », Points importants pour un essai de flexion réussi sur les plastiques avec ou sans capteur de course. Consulté le: 22 avril 2024. [En ligne]. Disponible à: <https://www.zwickroell.com/fr/actualites-evenements/news/ce-qui-est-essentiel-en-essai-de-flexion/>

[85] M.-T. I. I. all rights reserved, « Analyse mécanique dynamique DMA ». Consulté le: 22 avril 2024. [En ligne]. Disponible à: https://www.mt.com/ca/fr/home/products/Laboratory_Analytics_Browse/TA_Family_Browse/DMA.html

[86] « (DMA) Dynamic Mechanical Analysis: Tension, Torsion, Compression », Rheology Lab. Consulté le: 22 avril 2024. [En ligne]. Disponible à: <https://www.rheologylab.com/services/dynamic-mechanical-analysis-dma/>

[87] « Les trois principales exigences des systèmes pour la DMA », Essais et simulation MTS. Consulté le: 23 avril 2024. [En ligne]. Disponible à: <https://test.mts.com/en/articles/materials/dma-top-3>

[88] « La dureté Shore – Bullet Liner Suisse ». Consulté le: 1 juin 2024. [En ligne]. Disponible à: <https://bulletliner.ch/la-durete-shore/>

[89] « Essai de dureté Shore ISO 48-4, ASTM D2240 », Essai de dureté Shore ISO 48-4, ASTM D2240. Consulté le: 1 juin 2024. [En ligne]. Disponible à: <https://www.zwickroell.com/fr/secteurs-dactivite/plastique/thermoplastiques-et-matieres-thermodurcissables/essais-de-durete/essai-de-durete-shore/>

[90] admin, « Shore A Versus Shore D: The Important Differences You Need to Know », Official Apple Rubber Blog. Consulté le: 1 juin 2024. [En ligne]. Disponible à: <https://www.applerrubber.com/blog/shore-a-versus-shore-d-the-important-differences-you-need-to-know/>

[91] « Sustainable Product | ECOTRION H2000 by SK Chemicals ». Consulté le: 25 avril 2024. [En ligne]. Disponible à: <https://products.ecomedes.com/products/sk-chemicals/ecotriion-2000>

[92] Y. Guo *et al.*, « Asynchronous fracture of hierarchical microstructures in hard domain of thermoplastic polyurethane elastomer: Effect of chain extender », *Polymer*, vol. 138, p. 242-254, févr. 2018, doi: 10.1016/j.polymer.2018.01.035.

[93] J. Datta et E. Głowińska, « Effect of hydroxylated soybean oil and bio-based propanediol on the structure and thermal properties of synthesized bio-polyurethanes », *Ind. Crops Prod.*, vol. 61, p. 84-91, nov. 2014, doi: 10.1016/j.indcrop.2014.06.050.

[94] P. Alagi, Y. J. Choi, J. Seog, et S. C. Hong, « Efficient and quantitative chemical transformation of vegetable oils to polyols through a thiol-ene reaction for thermoplastic polyurethanes », *Ind. Crops Prod.*, vol. 87, p. 78-88, sept. 2016, doi: 10.1016/j.indcrop.2016.04.027.

[95] « Shore D Hardness Scale: Definition, Use, Types, Benefits, and Limitations ». Consulté le: 29 mai 2024. [En ligne]. Disponible à: <https://www.xometry.com/resources/materials/shore-d-hardness-scale/>

[96] « Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness ». Consulté le: 29 mai 2024. [En ligne]. Disponible à: <https://www.astm.org/d2240-15r21.html>

[97] « Model 2000 Max-Hand Durometer », Rex Gauge Durometers. Consulté le: 29 mai 2024. [En ligne]. Disponible à: <https://www.durometer.com/product/model-2000-max-hand-durometer/>

ANNEXES

ANNEXE A : Table FTIR Complète

Infrared Spectroscopy Absorption Table

The following table lists **infrared spectroscopy absorptions** by frequency regions.

4000-3000 cm^{-1}

3700-3584	medium	sharp	O-H	stretching	alcohol	free
3550-3200	strong	broad	O-H	stretching	alcohol	intermolecular bonded
3500- 3400	medium	-	N-H	stretching	primary amine	-
3400-3300 3330-3250	medium	-	N-H	stretching	aliphatic primary amine	-
3350-3310	medium	-	N-H	stretching	secondary amine	-
3300-2500	strong	broad	O-H	stretching	carboxylic acid	usually centered on 3000 cm^{-1}
3200-2700	weak	broad	O-H	stretching	alcohol	intramolecular bonded
3000-2800	strong	broad	N-H	stretching	amine salt	-

3000-2500 cm^{-1}

3333-3267	strong	sharp	C-H	stretching	alkyne	-
3100-3000	medium	-	C-H	stretching	alkene	-
3000-2840	medium	-	C-H	stretching	alkane	-
2830-2695	medium	-	C-H	stretching	aldehyde	doublet
2600-2550	weak	-	S-H	stretching	thiol	-

2400-2000 cm^{-1}

2349	strong	-	O=C=O	stretching	carbon dioxide	-
2275-2250	strong	broad	N=C=O	stretching	isocyanate	-
2260-2222	weak	-	C $\equiv$ N	stretching	nitrile	-
2260-2190	weak	-	C $\equiv$ C	stretching	alkyne	disubstituted
2175-2140	strong	-	S-C $\equiv$ N	stretching	thiocyanate	-
2160-2120	strong	-	N=N=N	stretching	azide	-
2150	-	-	C=C=O	stretching	ketene	-
2145-2120	strong	-	N=C=N	stretching	carbodiimide	-
2140-2100	weak	-	C $\equiv$ C	stretching	alkyne	monosubstituted
2140-1990	strong	-	N=C=S	stretching	isothiocyanate	-
2000-1900	medium	-	C=C=C	stretching	allene	-
2000	-	-	C=C=N	stretching	ketenimine	-

Figure 5.2. Page 1 de la table d'identification des liaisons covalentes lors d'une FTIR par absorption [74]

2000-1650	weak	-	C-H	bending	aromatic compound	overtone
1870-1540 cm ⁻¹						
1818 1750	strong	-	C=O	stretching	anhydride	-
1815-1785	strong	-	C=O	stretching	acid halide	-
1800-1770	strong	-	C=O	stretching	conjugated acid halide	-
1775 1720	strong	-	C=O	stretching	conjugated anhydride	-
1770-1780	strong	-	C=O	stretching	vinyl / phenyl ester	-
1760	strong	-	C=O	stretching	carboxylic acid	monomer
1750-1735	strong	-	C=O	stretching	esters	6-membered lactone
1750-1735	strong	-	C=O	stretching	δ-lactone	γ: 1770
1745	strong	-	C=O	stretching	cyclopentanone	-
1740-1720	strong	-	C=O	stretching	aldehyde	-
1730-1715	strong	-	C=O	stretching	α,β-unsaturated ester	or formates
1725-1705	strong	-	C=O	stretching	aliphatic ketone	or cyclohexanone or cyclopentenone
1720-1706	strong	-	C=O	stretching	carboxylic acid	dimer
1710-1680	strong	-	C=O	stretching	conjugated acid	dimer
1710-1685	strong	-	C=O	stretching	conjugated aldehyde	-
1690	strong	-	C=O	stretching	primary amide	free (associated: 1650)
1690-1640	medium	-	C=N	stretching	imine / oxime	-
1685-1666	strong	-	C=O	stretching	conjugated ketone	-
1680	strong	-	C=O	stretching	secondary amide	free (associated: 1640)
1680	strong	-	C=O	stretching	tertiary amide	free (associated: 1630)
1650	strong	-	C=O	stretching	δ-lactam	γ: 1750-1700 β: 1760-1730

Figure 5.3. Page 2 de la table d'identification des liaisons covalentes lors d'une FTIR par absorption [74]

1350-1342 1165-1150	strong	-	S=O	stretching	sulfonic acid	anhydrous hydrate: 1230- 1120
1350-1300 1160-1120	strong	-	S=O	stretching	sulfone	-
1342-1266	strong	-	C-N	stretching	aromatic amine	-
1310-1250	strong	-	C-O	stretching	aromatic ester	-
1275-1200 1075-1020	strong	-	C-O	stretching	alkyl aryl ether	-
1250-1020	medium	-	C-N	stretching	amine	-
1225-1200 1075-1020	strong	-	C-O	stretching	vinyl ether	-
1210-1163	strong	-	C-O	stretching	ester	-
1205-1124	strong	-	C-O	stretching	tertiary alcohol	-
1150-1085	strong	-	C-O	stretching	aliphatic ether	-
1124-1087	strong	-	C-O	stretching	secondary alcohol	-
1085-1050	strong	-	C-O	stretching	primary alcohol	-
1070-1030	strong	-	S=O	stretching	sulfoxide	-
1050-1040	strong	broad	CO-O-CO	stretching	anhydride	-

1000-650 cm⁻¹

995-985 915-905	strong	-	C=C	bending	alkene	monosubstituted
980-960	strong	-	C=C	bending	alkene	disubstituted (trans)
895-885	strong	-	C=C	bending	alkene	vinylidene
850-550	strong	-	C-Cl	stretching	halo compound	-
840-790	medium	-	C=C	bending	alkene	trisubstituted
730-665	strong	-	C=C	bending	alkene	disubstituted (cis)
690-515	strong	-	C-Br	stretching	halo compound	-
600-500	strong	-	C-I	stretching	halo compound	-

900-700 cm⁻¹

880 ± 20 810 ± 20	strong	-	C-H	bending	1,2,4- trisubstituted	-
880 ± 20 780 ± 20 (700 ± 20)	strong	-	C-H	bending	1,3- disubstituted	-

Figure 5.4. Page 3 de la table d'identification des liaisons covalentes lors d'une FTIR par absorption [74]

1678-1668	weak	-	C=C	stretching	alkene	disubstituted (trans)
1675-1665	weak	-	C=C	stretching	alkene	trisubstituted
1675-1665	weak	-	C=C	stretching	alkene	tetrasubstituted
1662-1626	medium	-	C=C	stretching	alkene	disubstituted (cis)
1658-1648	medium	-	C=C	stretching	alkene	vinylidene
1650-1600	medium	-	C=C	stretching	conjugated alkene	-
1650-1580	medium	-	N-H	bending	amine	-
1650-1566	medium	-	C=C	stretching	cyclic alkene	-
1648-1638	strong	-	C=C	stretching	alkene	monosubstituted
1620-1610	strong	-	C=C	stretching	α,β -unsaturated ketone	-

1600-1300 cm⁻¹

1550-1500 1372-1290	strong	-	N-O	stretching	nitro compound	-
1465	medium	-	C-H	bending	alkane	methylene group
1450 1375	medium	-	C-H	bending	alkane	methyl group
1390-1380	medium	-	C-H	bending	aldehyde	-
1385-1380 1370-1365	medium	-	C-H	bending	alkane	gem dimethyl

1400-1000 cm⁻¹

1440-1395	medium	-	O-H	bending	carboxylic acid	-
1420-1330	medium	-	O-H	bending	alcohol	-
1415-1380 1200-1185	strong	-	S=O	stretching	sulfate	-
1410-1380 1204-1177	strong	-	S=O	stretching	sulfonyl chloride	-
1400-1000	strong	-	C-F	stretching	fluoro compound	-
1390-1310	medium	-	O-H	bending	phenol	-
1372-1335 1195-1168	strong	-	S=O	stretching	sulfonate	-
1370-1335 1170-1155	strong	-	S=O	stretching	sulfonamide	-

810 ± 20	strong	-	C-H	bending	1,4-disubstituted or 1,2,3,4-tetrasubstituted	-
780 ± 20 (700 ± 20)	strong	-	C-H	bending	1,2,3-trisubstituted	-
755 ± 20	strong	-	C-H	bending	1,2-disubstituted	-
750 ± 20 700 ± 20	strong	-	C-H	bending	monosubstituted benzene derivative	-

Figure 5.5. Page 4 de la table d'identification des liaisons covalentes lors d'une FTIR par absorption [74]

ANNEXE B : Tableau intégral de revue de littérature dans la méthodologie de recherche

Formulations from Literature																	
Formulation Code	Reference	Polyol	Isocyanate	Catalyst	Chain Extender	Molar ratios			HS	NCO Index	Mw Polyol	Mw iso	Mw chain extender	Objective	Results	Content bio-based sources	Tm with DSC
						Polyol	Isocyanate	Chain Extender	[%]		[g/mol]	[g/mol]	[g/mol]			[%]	[°C]
TPU_lit01	1	PO3G (Polytrimethylene ester glycol)	H12MDI	DBTDL	PDO	1	3	1	45,1%	0,72	1000	262	90		MFI = 24,3 g/10min Tensile strength (MPa) = 12,1 ± 2,5 Strain (%) = 905 ± 4,5 Initial Modulus (MPa) = 4,4 ± 0,2 Hardness (shore A) = 82 ± 1	54,0%	201,1
TPU_lit02	2	PO3G bio-based polyol (Polytrimethylene ether glycol)	MDI	DBTDL	PDO	1	2	1	37,1%	0,46	1000	250	90	Influence of iso	Initial Modulus (MPa) = 446,42 ± 2,23 Shore A = 71 Elongation (%) = 977,8 ± 4,89 Tensile strength (MPa) = 30,69 ± 0,15	63,0%	145,2
TPU_lit03						1	2,5	1	41,6%	0,57	1000	250	90		Initial Modulus (MPa) = 1062,12 ± 5,31 Shore A = 73 Elongation (%) = 698,4 ± 3,49 Tensile strength (MPa) = 10,07 ± 0,05	58,0%	175,7
TPU_lit04						1	3	1	45,7%	0,69	1000	250	90		Initial Modulus (MPa) = 2146,28 ± 10,73 Shore A = 79 Elongation (%) = 489,9 ± 2,45 Tensile strength (MPa) = 11,07 ± 0,06	54,0%	192,9
TPU_lit05	3	Bio-based polyester polyols	MDI	stannous octoate + heat stabilizer (triphenyl phosphite)	BDO	1	2	1	38,8%	0,46	1000	250	90	Influence of molar mass of polyol	Tensile Strength (MPa) = 3,01 ± 0,08 Elongation Elastic at Break (%) 79,7 ± 0,3	54,1%	133,25
TPU_lit06						1	2	1	22,3%	0,24	2000	250	90			53,0%	131,22
TPU_lit07						1	2	1	13,3%	0,12	4000	250	90			51,5%	130,8
TPU_lit08	4	Polytetramethylene glycol PTMG	PPDI	DBTDL	PDO	1	4	3	26,6%	0,28	2000	160	90		Elasticity modulus [MPa] = 37 ± 0,9 Tensile strength [MPa] = 63,7 ± 3,6 Elongation at break [%] = 1546 ± 21,1		
TPU_lit09	5	Castor oil based polyol	HDI	-	PDO	1	5	4	31,4%	0,23	3366	168	90		Hardness (Shore D) = 28,6 ± 1,2 Tensile strength [MPa] = 5,9 ± 0,5 Elongation at break [%] = 198 ± 25 Young's Modulus [MPa] = 34,1 ± 3		143
TPU_lit10						1	7	6	39,6%	0,30	3366	168	90		Hardness (Shore D) = 37,2 ± 0,8 Tensile strength [MPa] = 8,1 ± 0,6 Elongation at break [%] = 185 ± 17 Young's Modulus [MPa] = 82,9 ± 6,4		148
TPU_lit11	6	PEG 1000	HDI	DBTDL	bio PDO (corn-derived)	0,9	0,6	5,2	35,0%	0,08	1000	168	90		Elongation at break [%] = 167 ± 6 Ultimate tensile strength [MPa] = 13,5 ± 0,5 Tensile modulus [MPa] = 55,0 ± 2,5		127
TPU_lit12						0,8	1,2	7,6	51,0%	0,14	1000	168	90		Elongation at break [%] = 158 ± 11 Ultimate tensile strength [MPa] = 16,0 ± 0,6 Tensile modulus [MPa] = 76,3 ± 3,4		146

Figure 5.6. Tableau intégral de la revue de littérature

References	Paper	Sample
1	Shin, E. J., Jung, Y., Choi, H. I., & Lee, S. C. (2022). Synthesis and fabrication of biobased thermoplastic polyurethane filament for FDM 3D printing. <i>Journal of Applied Polymer Science</i> , 139(40). https://doi.org/10.1002/app.52959	HP-3.0
2	Jung, Y. S., Woo, J., Lee, E., Lee, S., & Shin, E. J. (2022). Synthesis and properties of bio-based thermoplastic poly(ether urethane) for soft actuators. <i>Journal of Polymer Research</i> , 29(12). https://doi.org/10.1007/s10965-022-03375-x	MP-2,0 MP-2,5 MP-3,0
3	Shin, E. J., Jung, Y., Choi, H. I., & Lee, S. C. (2022). Synthesis and fabrication of biobased thermoplastic polyurethane filament for FDM 3D printing. <i>Journal of Applied Polymer Science</i> , 139(40). https://doi.org/10.1002/app.52959	TPU-1 TPU-2 TPU-3
4	Guo, Y., Zhang, R., Xiao, Q., Guo, H., Wang, Z., Li, X., Chen, J. M., & Zhu, J. (2018). Asynchronous fracture of hierarchical microstructures in hard domain of thermoplastic polyurethane elastomer: Effect of chain extender. <i>Polymer</i> , 138, 242–254. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.01.035	PDO-PU
5	Corcuera, M. A., Rueda, L., D'Arlas, B. F., Arbelaiz, A., Marieta, C., Mondragon, I., & Eceiza, A. (2010). Microstructure and properties of polyurethanes derived from castor oil. <i>Polymer Degradation and Stability</i> , 95(11), 2175–2184. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.03.001	PUPD-5 PUPD-7
6	Rashmi, B. J., Rusu, D., Prashantha, K., Lacrampe, M., & Krawczak, P. (2013). Development of bio-based thermoplastic polyurethanes formulations using corn-derived chain extender for reactive rotational molding. <i>Express Polymer Letters</i> , 7(10), 852–862. https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2013.82	TPU 912 TPU 822

Figure 5.7. Références de la revue de littérature

ANNEXE C : Fiche technique des réactifs

Isocyanate

Technical Data Sheet



Lupranate® 5143 Isocyanate

Carbodiimide-Modified Isocyanate

Lupranate 5143 isocyanate is a liquid, carbodiimide-modified 4,4'-diphenylmethane diisocyanate. With manufacturing advances, Lupranate 5143 isocyanate achieves better low temperature stability than Lupranate MM103 isocyanate. At the same time, Lupranate 5143 isocyanate offers consistently low color and improved stability in formulated products such as prepolymers and casting kits. Lupranate 5143 isocyanate is a viable alternative to Lupranate MM103 isocyanate in CASE and microcellular urethane applications.

TYPICAL PROPERTIES

Appearance	light yellow liquid
NCO content, wt%	29.2
Viscosity @ 25°C, cps	40
APHA Color, maximum	250
Flash point, °C (COC)	190
Density @25°C, g/cm ³	1.22
Initial boiling point, 5mm Hg, °C	190
Vapor Pressure @25°C, mm Hg	< 0.00001
Hydrolyzable chlorides, wt. %	< 0.003%

Storage

Lupranate 5143 isocyanate is supplied in tank trucks, or drums. Once a container has been opened, care should be taken to exclude moisture. The most favorable temperature for storage is 22-30°C. If stored at higher temperatures, or if moisture is not excluded, an undesirable increase in viscosity will occur. Below 20°C solid crystals may form and settle out, which can alter the performance of the product. The solid crystals contain pure MDI and in this solid form may exhibit the same dimerization characteristics as pure MDI. Unless prompt action is taken to melt the product, subsequent dimerization will proceed and may deteriorate the clarity and assay of the product. Melting the crystals is done by rolling the drum in a hot air oven at 80-100°C. The drum contents should not be heated above 70°C to minimize dimer formation.

Warning

Excessive heating or prolonged heating at 80-100°C may cause dangerous pressure build-up. Heating by electrical means is not recommended due to the danger of local overheating, which would result in dimer formation. Melting in a water bath is not recommended because of the potential danger of the isocyanate reacting with water in case of drum leakage. Rolling the drum in atmospheric steam is an alternate procedure that can be used provided care is taken to ensure that the drum does not leak. The shelf life of Lupranate 5143 Isocyanate is six months if the temperature is maintained at 25-35°C and moisture is excluded.

In case of chemical emergency:

Call CHEMTREC 800-424-9300 or BASF (800-832-HELP) day or night for assistance and information concerning spilled material, fire, exposure and other chemical accidents. Outside the U.S., call (703) 527-3887.

Attention:

Month 2019 rev

Page 1 of 2

Figure 5.8. Fiche technique du Lupranate 5143

Polyol de maïs



Headquarter / R&D center

686 Sampyung-Dong, Bundang-Gu, Seongnam-Si, Gyeonggi-Do, 463-400 Korea

TEL: +82-2-2008-2313 / FAX: +82-2-2008-2259



ECOPROL H2000 Technical Data Sheet

Product Description

ECOPROL H2000 is sustainable, 100% bio-based specialty polyether polyol produced using the 1,3-propanediol. ECOPROL delivers various unique properties such as elasticity, flexibility, soft touch and processability comparing with PTMEG in various PU applications due to its unique helical molecular structure. ECOPROL has a lower carbon footprint than other petro-based polyol, it has a 40% saving in non-renewable energy and 42% reduction in greenhouse gas emissions.

Key Attributes

- ✓ Increase Bio-content
(100% sustainable content)
- ✓ Increase flexibility, durability
(Elastic recovery, abrasion resistance)
- ✓ More efficiency process ability
(Low melting temperature, viscosity)
- ✓ Excellent Low temperature performance
- ✓ Bio-degradable

Applications / Uses

- ✓ Elastomer
- ✓ Textile
(Fibers, coatings)
- ✓ Synthetic leather
- ✓ Performance coating
(Additives for coating, water soluble PU)
- ✓ Inkjet inks
(Water soluble PU)

Physical and Chemical Properties

Properties	UNIT	Typical Values
Molecular Weight	g/mol	1900 – 2100
Hydroxyl Number	mg KOH/g	53.4 – 59.0
Colour	APHA	max. 50
Moisture	ppm	max. 200
Viscosity, 25°C	cps	1600-1900
Density, 40°C	g/ml	1.016
Melting Point	°C	16 – 18

The data listed here is preliminary data sheet of product. Therefore this sheet should not be used to establish specification limits or used alone as a basis for design. This information is not intended as a warranty of any kind. Customers must make their own representative test and assume all risks of use, whether used alone or in combination with other products. SK Chemicals assumes no obligation or liability of any advice furnished by it or results obtained with respect to these products. All warranties of merchantability for a particular purpose or use are excluded and disclaimed.

Figure 5.9. Fiche technique de ECOTRION H2000

Polyol de soja

Varteco Química Ibérica S.L.U.
Av. Diagonal 409 P 1
08008 Barcelona
SPAIN
Tel: +34 931 374 009



Technical Data Sheet

VARTECO OHe250(P)

PRODUCT DESCRIPTION

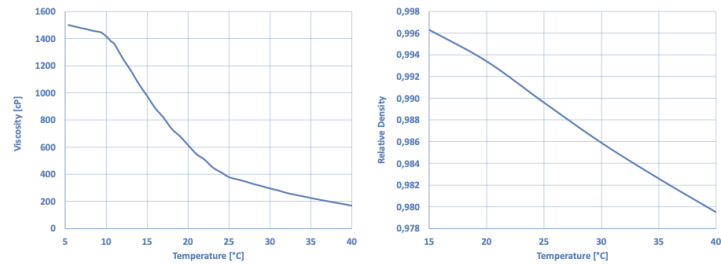
Varteco OHe250(P) is a sustainable alternative to fossil-based polyols for PU rigid foams, manufactured under state-of-the-art vegetable oil chemical modification processes.

SPECIFIED PROPERTIES

Characteristic	Specification	Method	Based On
Color, APHA	150 (max)	T-G-05	ASTM D1209
Relative Density, 25°C/25°C	0.945 – 0.959	T-G-19	ASTM D4052
Acid number, mg KOH/g	1,0 max	T-G-27	AOCS Cd 3d-63
Hydroxyl Number, mg KOH/g	200-250	T-E-03	AOCS Cd9-57
Water content, %	0.05 (max)	T-G-18	ASTM D1364

OTHER TYPICAL PROPERTIES

Characteristic	Typical values	Method	Based On
Molecular Weight (average)	1000		
Viscosity @ 25°C, cP	380 - 520	T-G-06	ASTM D2196
Bio-based carbon content, %	100		ASTM D6866



PACKAGING

Material can be acquired in bulk, 1000 kg totes or 200 kg drums.

SHELF LIFE

24 months when properly stored in accordance with good warehousing practices in tightly sealed containers to avoid contamination. To maintain workable plasticizer viscosities, the temperature should be maintained above 15 °C.

This information refers only to the specific material here described and cannot be considered valid in case the material is used in combination with any other materials or processes. It is the user's entire responsibility to ensure that the material is adequate for its purpose and use. Varteco cannot accept any liability for losses or damages that might incur due to the use of this information, nor offer any assurance against intellectual property violations.

Figure 5.10. Fiche technique du polyol de soja

Allongeur de chaînes

Susterra® Propanediol**Product Data Sheet - Fluids****1,3-Propanediol****CAS No. 504-63-2, EINECS No. 207-997-3****Description**

Susterra® propanediol is a specialty diol made from corn sugar, a sustainable and renewable resource. Manufactured by DuPont Tate & Lyle via a propriety fermentation process, Susterra® propanediol offers a non-petroleum based alternative for end uses that desire a bio-based product but demand performance and quality.

Susterra® is a non-corrosive, non-flammable, colorless liquid with low toxicity and consistent purity. It is completely soluble in water and miscible with most aliphatic alcohols and ketones.

Applications

Susterra® can be used in applications such as deicing and heat transfer fluids and as a base for engine coolants where stability over a range of temperatures is important. In polymer applications, Susterra® propanediol can be utilized in the manufacture of unsaturated polyester resins and polyester polyols and as a chain extender and in urethane chemistries. Additionally, Susterra® propanediol can be used in the formulation of water-based paints, coatings and inks.

Susterra® has not been approved for use in the manufacture or preparation of food, drugs, or cosmetics.

Benefits

- In deicing applications, 100% renewably sourced Susterra® provides low toxicity and biodegradability.
- Susterra® delivers excellent freeze point depression for aqueous solution applications that require freeze protection.
- In coolant applications, Susterra® offers manufacturers and suppliers an alternative glycol coolant base that functions effectively to provide protection against freezing, boiling, corrosion and cavitation.
- Resins made with Susterra® feature improved flexibility and impact resistance.

Typical Properties

Appearance	Clear
Molecular Weight	76.1
Viscosity, cP (20°C)	52
Density (20°C)	1.053
Boiling Point (760 mmHg)	214 °C / 417 °F
Freezing Point	-24 °C / -11 °F
Flash Point	129 °C / 264 °F
Purity, wt%	99.7
Water, % max	0.05
Color, APHA max	15

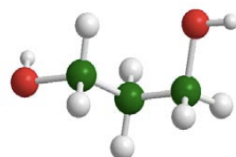


Figure 5.11. Fiche technique du bio-PDO

Glycérine

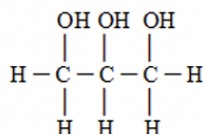


TECHNICAL DATA SHEET

MOON OU Glycerin, USP*/FCC

*For excipient use only

Description:



MOON OU Glycerin, USP*/FCC

*For excipient use only

CAS# 56-81-5; Formula: CH₂OHCHOHCH₂OH

MOON OU Glycerin is produced by refining crude glycerine in a series of purification steps. Crude glycerine is derived by cleaving the glycerine chain off of its triglyceride backbone. The diagram above shows the glycerine molecular structure. It is a clear liquid with a slightly sweet taste.

PHYSICAL PROPERTIES

(all properties @ 22°C (72°F), 760mmHg unless stated)

Equivalent Weight: 246 Flash Point >198.9°C (390°C)
 Specific Gravity: 1.261 Molecular Weight: 92
 Melting Point: 19°C
 Viscosity: 1150 cp @ 20°C
 Boiling Point: 290°C
 Taste: Tangy sweet
 Stable and soluble in water and miscible with ethanol, slightly soluble with acetone.

GENERAL INFORMATION

Regulatory Compliance:

- Designated as Kosher by the Orthodox Union
- Complies with USP United States Pharmacopeias
- Complies with FCC Food Chemicals Codex
- Complies with IPEC International Pharmaceutical Excipients Council

Application Uses:

End-use applications for MOON OU Glycerin include pharmaceutical applications (for excipient use only), food and beverage ingredient, sweetener, personal care items such as tooth pastes, polyether polyols, alkylid resins, explosives, humectants, coatings, pet foods, lubricants, flexible foams, solid fuel, de-/anti-icers, and soaps.

GENERAL INFORMATION cont...

Derivation/Allergen/BSE & TSE/Microbial:

Our MOON OU Glycerin is produced at P&G Chemicals' Cincinnati plant. It is manufactured from vegetable oils

- No preservatives or additives are present.
- No allergens are present from the following sources: milk, egg, fish, crustacean shellfish, tree nuts, peanuts, wheat, sulfites, sesame seeds, aspartame, gluten source, monosodium glutamate, mustard seed, or soybean
- Bovine Spongiform Encephalopathy (BSE) and Transmissible Spongiform Encephalopathy (TSE) are not a concern with MOON OU Glycerin.
- Our manufacturing process contains a distillation step (reaching temperatures of 300 - 345°F) which is self-sterilizing, destroying potential microbes. Moreover, glycerin contains low available moisture and has inherent antimicrobial properties as a concentrated solution.

Shelf Life

In a controlled study, Procter & Gamble stored glycerin in sealed containers in a controlled environment at 73±3°F (22.8±1.7°C) for 24 months. The glycerin was analyzed periodically throughout and at the end of the storage study. All intermediate and final samples maintained adherence to USP limits and odor/flavor requirements.

A normal recommended long-term storage temperature for glycerin is ambient conditions. To avoid possible color degradation, the optimal storage conditions would be as near to 73°F (22.8°C) as possible.

P&G CHEMICALS DOES NOT PROVIDE EXPIRY DATES

Storage and Handling (recommended)

Handling Temp Min-Max: 35-52°C (95-125°F)

Sensitive Properties: Odor, Moisture, Color, FA&E, RCS

Max Steam, psig: 10 psig for storage, 30 psig for railcar

Nitrogen Blanket: YES (>1 month)

Load out filter: 5 micron

Rail Car or Tank Truck: Latchet, stainless, aluminum or Food Grade lining

Agitation/Recirculation: Yes

Storage Tank: Stainless Steel or lined with Calcite 252 or Placate 9570

Pumps and Lines: Stainless Steel or lined with Calcite 252 or Placate 9570

Note: Heating should not exceed the max handling temperature of (52°C) 125°F

IMPORTANT NOTE This technical product information and suggestions for use, while believed to be accurate and reliable, is given without guarantee or warranty of any kind expressed or implied. Purchaser assumes all risk in acting on this information provided by Procter & Gamble representatives. Individual requirements vary, and each purchaser is urged to perform their own tests, experiments and investigations in the use of Procter and Gamble products and for purposes of determining compliance with applicable Federal, State and local laws and regulations. Nothing contained herein shall be construed as a recommendation to use any product in connection with existing patents covering any material or its use. Moreover, no license is to be implied under any Procter & Gamble patents relating to uses of the above

For further details, or samples of MOON OU Glycerin and other P&G Chemicals products, visit our website:

www.pgchemicals.com

Figure 5.12. Fiche technique de la glycérine

Catalyseur

borchers
A MILLIKEN BRAND

Dibutyltin Dilaurate

Catalyst for solvent-based two-component polyurethane systems

Physical Characteristics

Metal content	Sn: 18.2 - 18.9 %
Non-volatile content	>= 95.00 % ASTM D 1644
Viscosity	A-3 to C ASTM D 2373
Specific gravity	1.02 - 1.07 (25° C) ASTM D 1963
Density	NA

Features

- Suitable to accelerate the cross-linking process of solvent based two-component PU coatings
- Improves the drying of chemically curing systems favoring the isocyanate/polyol reaction over other side reactions such as isocyanate/water
- Enhances scratch resistance, hardness and mechanical properties
- Can be used to aid the curing process of polyurethanes, silicone resins, RTV silicone resins and silane modified polymers

Applications

- Solvent based, chemical cross-linking, two-component coating
 - o Polyurethane systems

Dosage

NA

Storage

Keep containers tightly closed in a dry, cool and well-ventilated place. Keep away from sources of ignition. Store in original container. Store in accordance with local regulations. Keep at temperatures between 5 °C and 30 °C.

Safety

Please refer to our safety data sheet for information relating to product safety.

811 Sharon Drive / Westlake, OH 44145 / Telephone: +1 800-321-9696 / 440-899-2950 / Fax: +1 440-808-7114 / Internet: www.borchers.com / E-Mail: info.us@borchers.com

PLEASE NOTE: As each customer's use of our product may be different, information we provide, including without limitation, recommendations, test results, samples, care/labeling/processing instructions or marketing advice, is provided in good faith but without warranty and without accepting any responsibility/liability. Each customer must test and be responsible for its own specific use, further processing, labeling, marketing, etc. All sales are exclusively subject to our standard terms of sale posted at www.milliken.com/terms (all additional/different terms are rejected) unless explicitly agreed otherwise in a signed writing.

Edition: 08/2021

Milliken

Figure 5.13. Fiche technique du DBTDL

ANNEXE D : Procédure de synthèse du TPU

Méthodologie complète

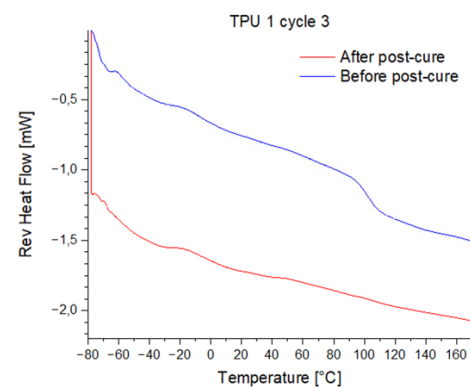
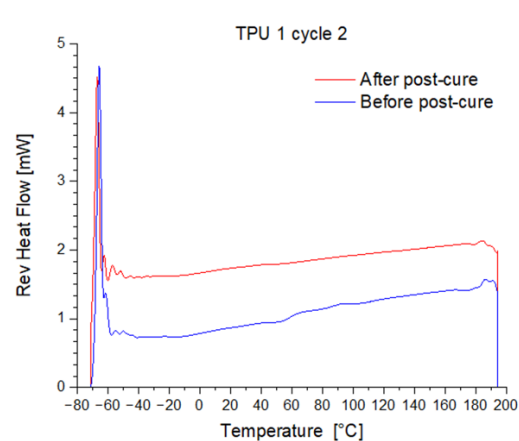
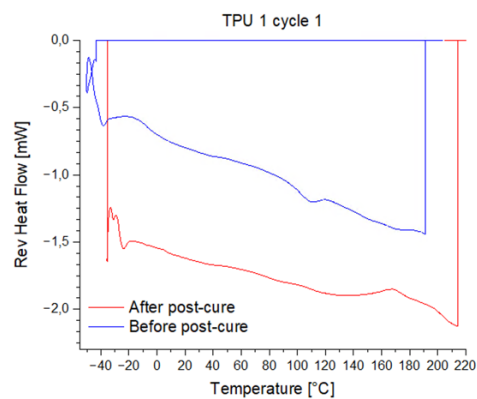
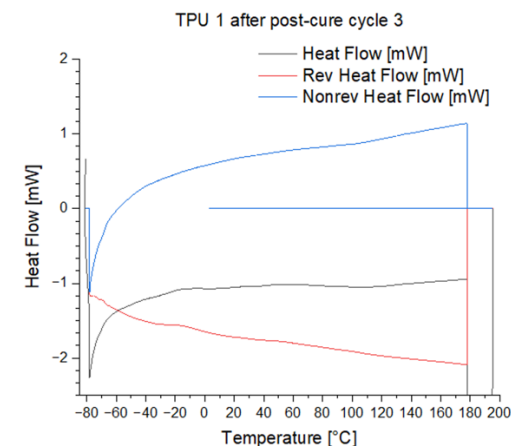
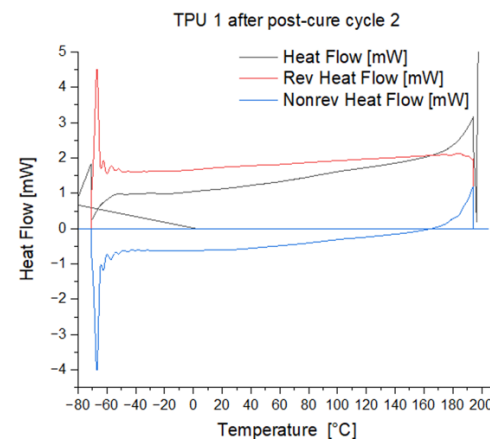
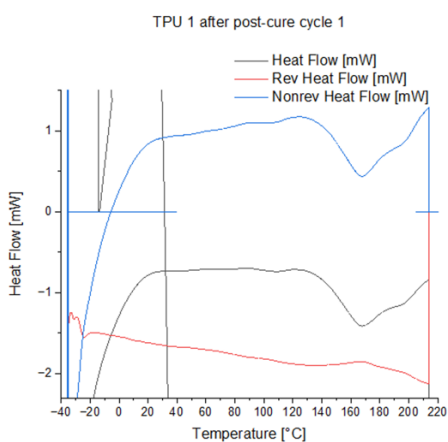
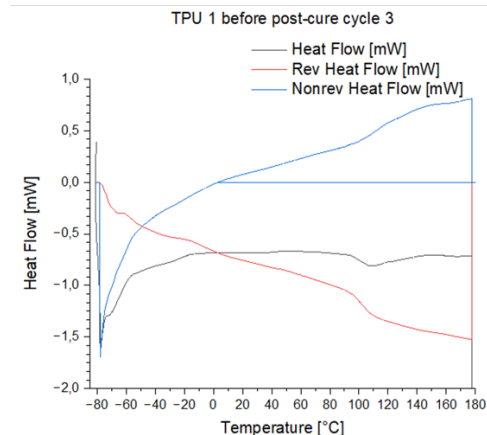
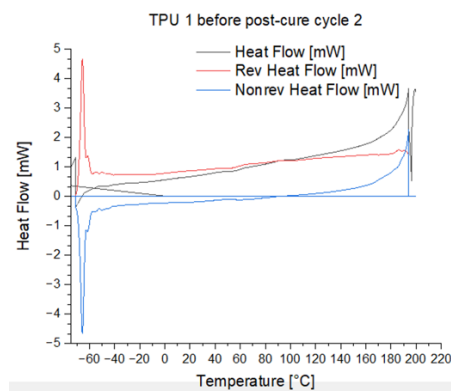
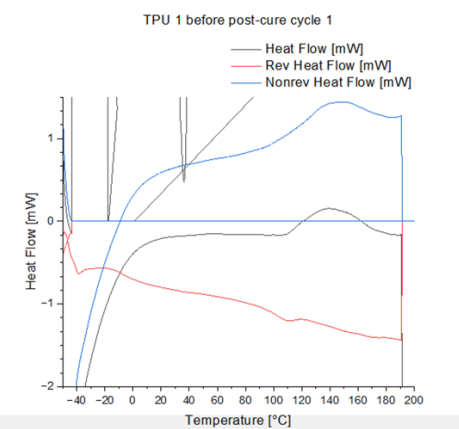
1. Préparer de l'acétone et des lingettes pour le nettoyage
2. Allumer le mixer à 60°C
3. Peser le polyol de maïs
4. Peser l'isocyanate
5. Peser le PDO
6. Peser le catalyseur
7. Peser au besoin la glycérine
8. Peser au besoin le polyol de soja
9. Chauffer au four pendant 15 min à 80°C les 2 polyols
10. Préparer le mélangeur et la pompe à vide
11. Préparer deux récipients propres
12. Mélanger les 2 polyols ensemble (s'il y a utilisation des 2 polyols)
13. Verser le polyol dans le mélangeur en inclinant le mixer à 45°C par rapport à la table, en faisant rouler le polyol le long de la paroi du mixer
14. Ajouter l'isocyanate
15. Mixer à 800 RPM pendant 30 min sous vide (-27mmHg)
16. Ajouter la glycérine
17. Mixer à 800 RPM pendant 10 min sous vide (-27mmHg)
18. Ajouter la moitié du PDO
19. Mixer à 800 RPM pendant 2 min sous vide (-27mmHg)
20. Ajouter la moitié du PDO
21. Mixer à 800 RPM pendant 2 min sous vide (-27mmHg)
22. Ajouter le DBTDL
23. Mixer à 800 RPM pendant 15 secondes sous vide (-27mmHg)
24. Verser le mélange dans un récipient propre ou dans le moule désiré
25. Déposer un autre récipient sous le mélangeur pour attraper les gouttes



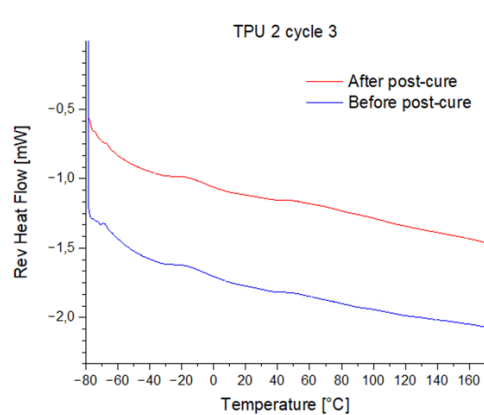
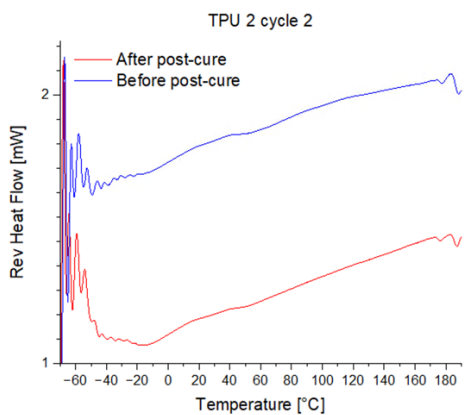
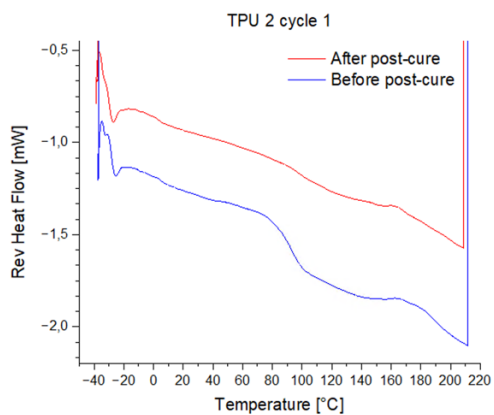
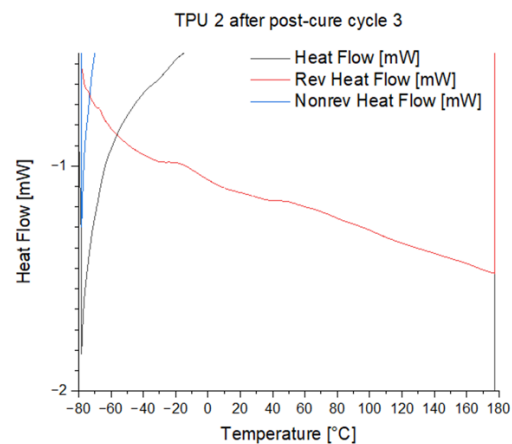
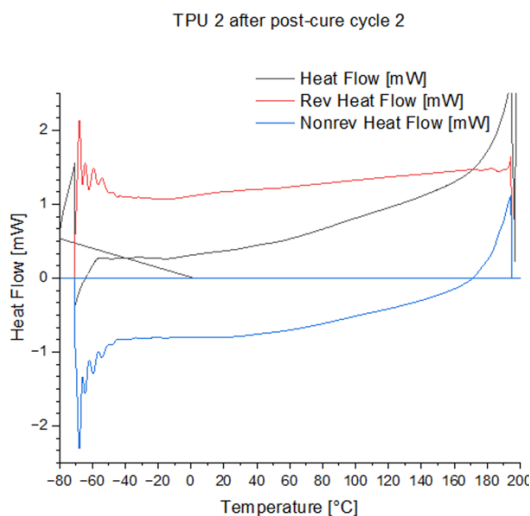
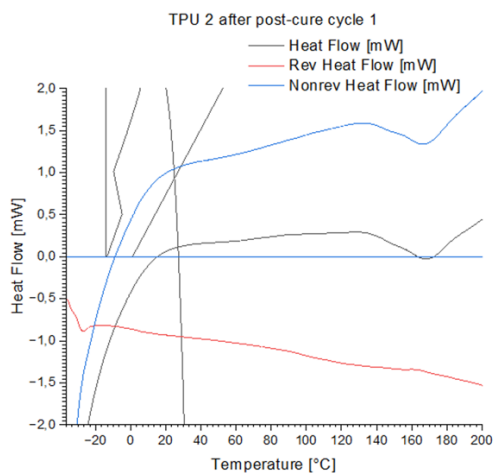
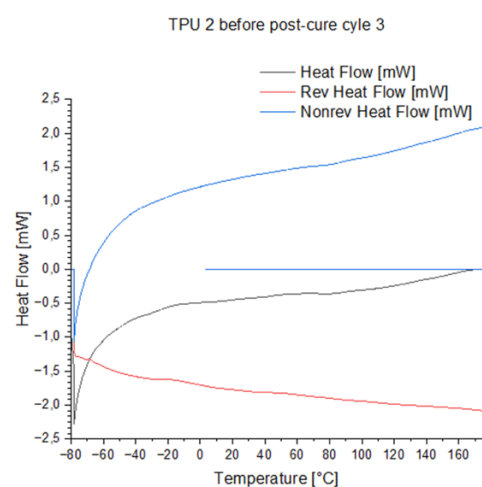
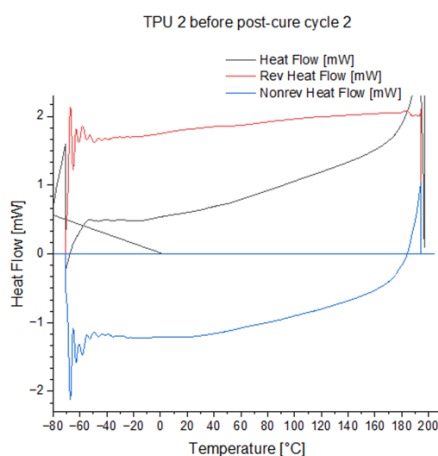
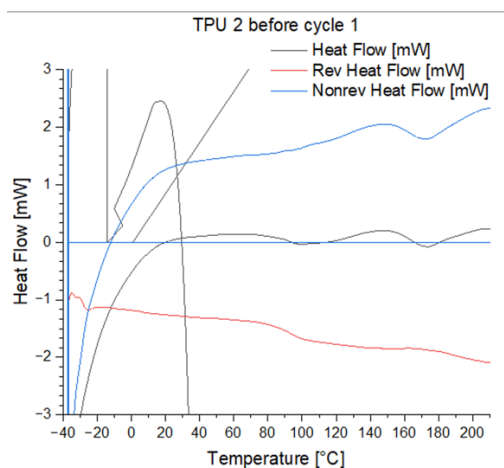
Figure 5.14. Procédure de synthèse du TPU

ANNEXE E : Graphiques de DSC

TPU_1 (ref)

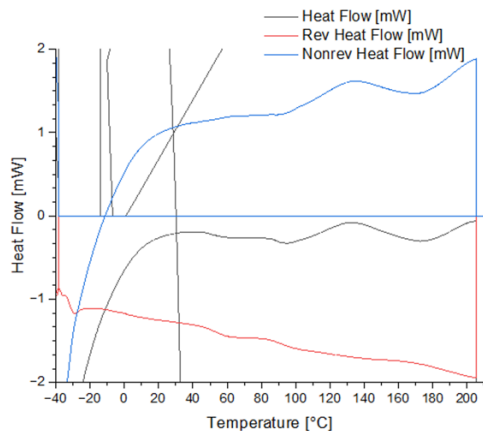


TPU_2 (0.9% gly)

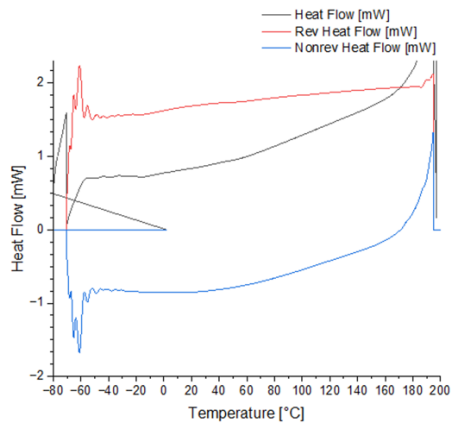


TPU_3 (1.7% gly)

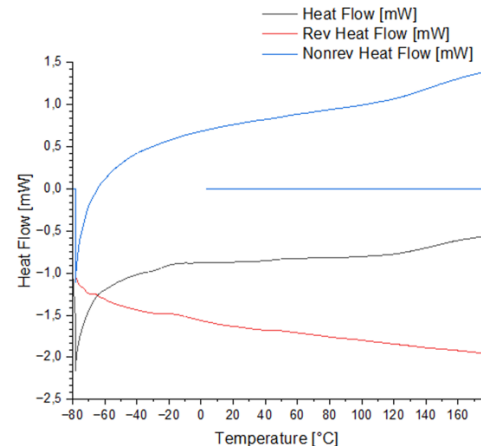
TPU 3 before cycle 1



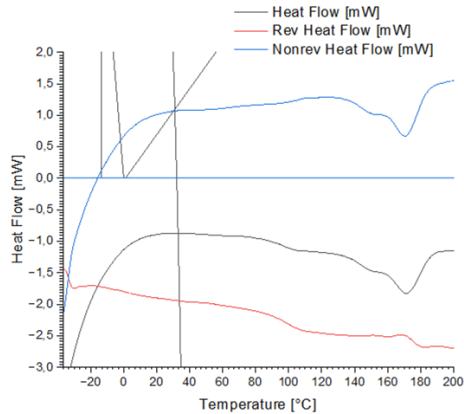
TPU 3 before post-cure cycle 2



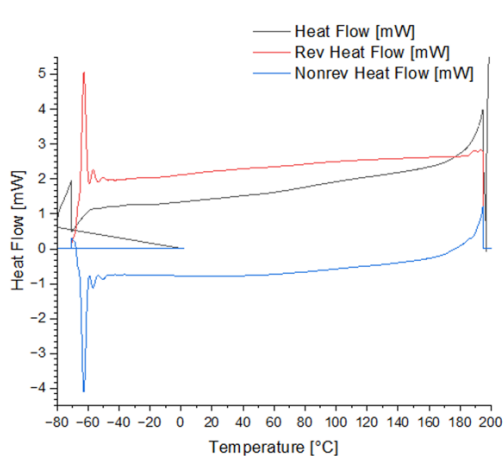
TPU 3 before post-cure cycle 3



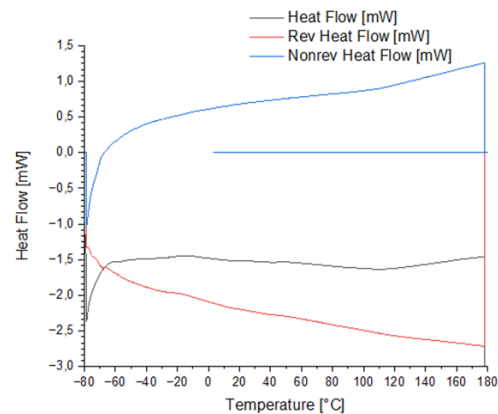
TPU 3 after post-cure cycle 1



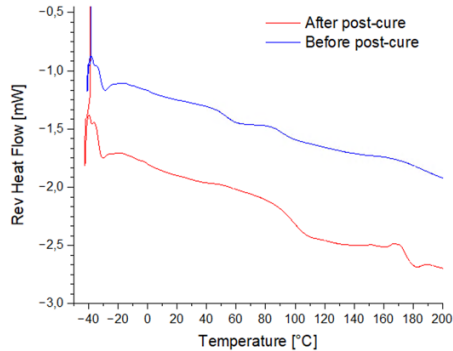
TPU 3 after post-cure cycle 2



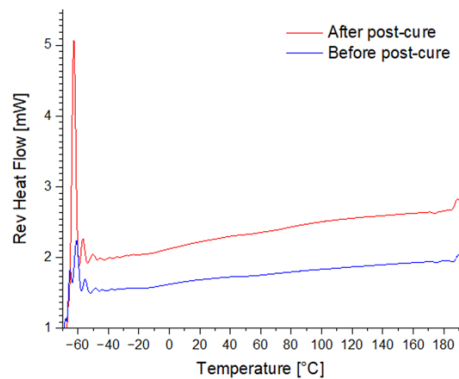
TPU 3 after post-cure cycle 3



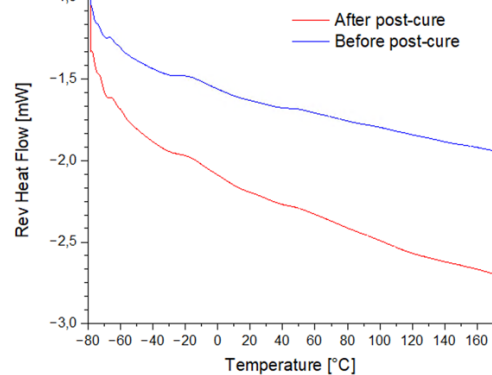
TPU 3 cycle 1



TPU 3 cycle 2

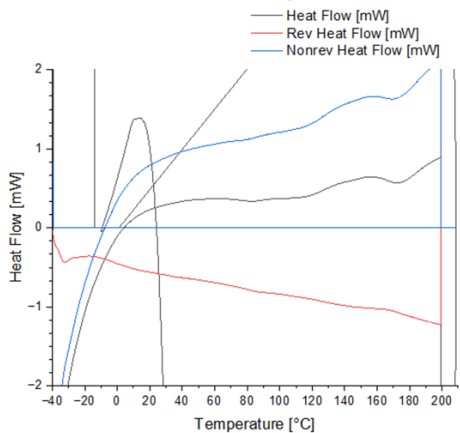


TPU 3 cycle 3

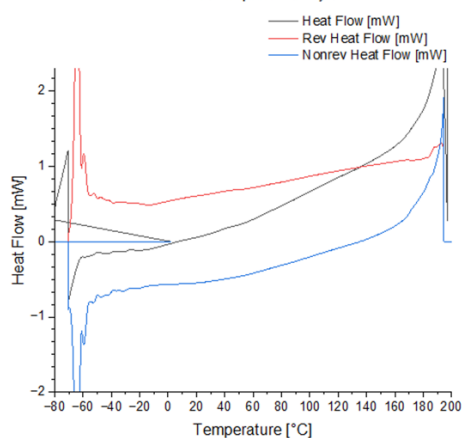


TPU_4 (2.5% gly)

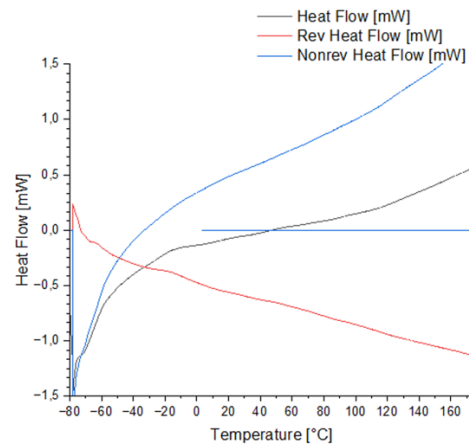
TPU 4 before cycle 1



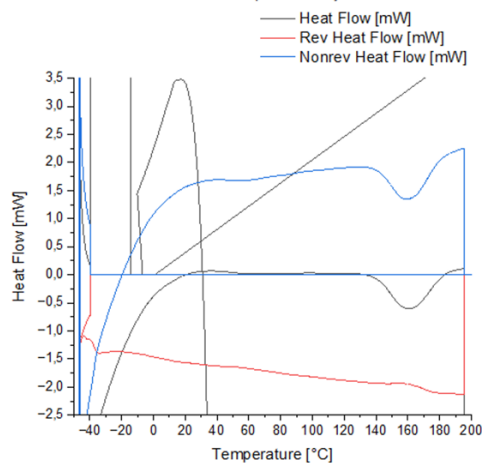
TPU 4 before post-cure cycle 2



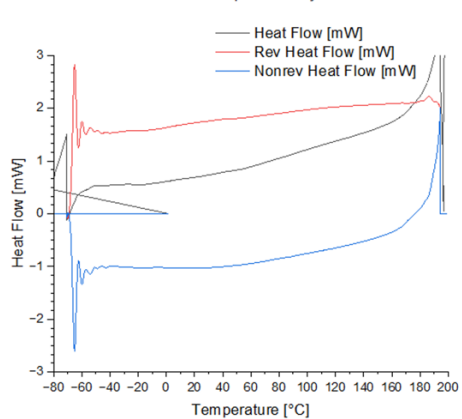
TPU 4 before post-cure cycle 3



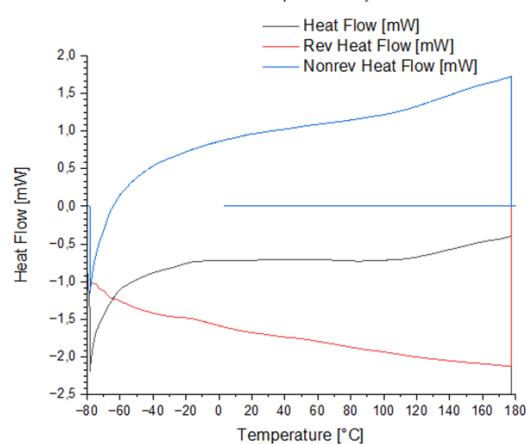
TPU 4 after post-cure cycle 1



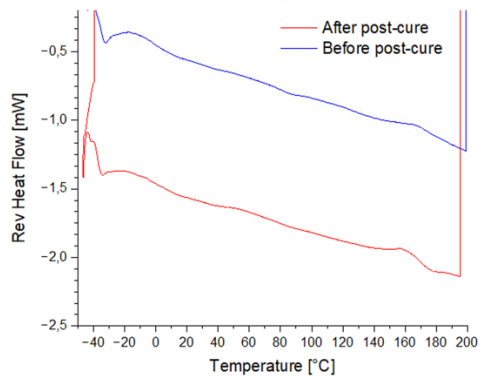
TPU 4 after post-cure cycle 2



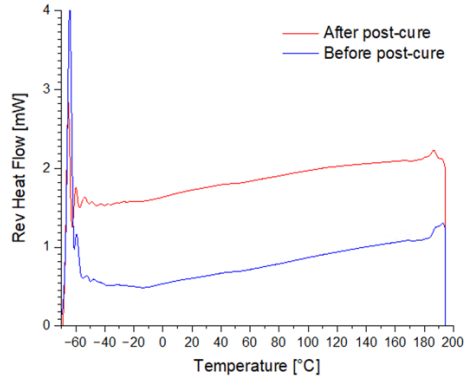
TPU 4 after post-cure cycle 3



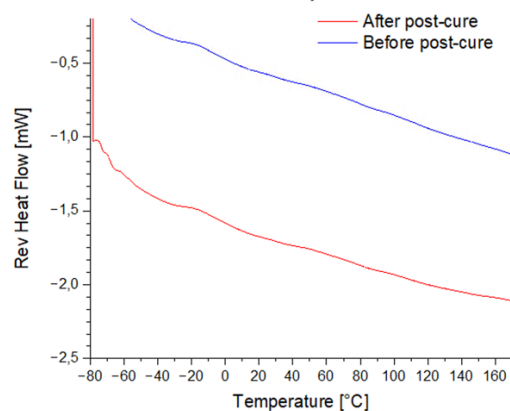
TPU 4 cycle 1



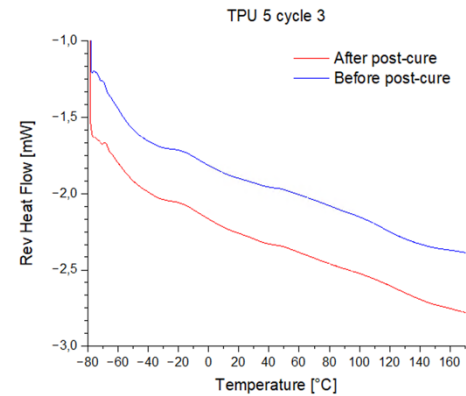
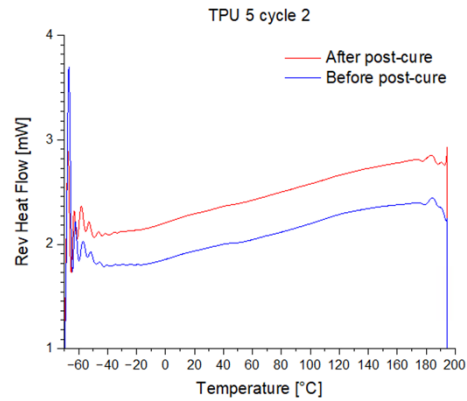
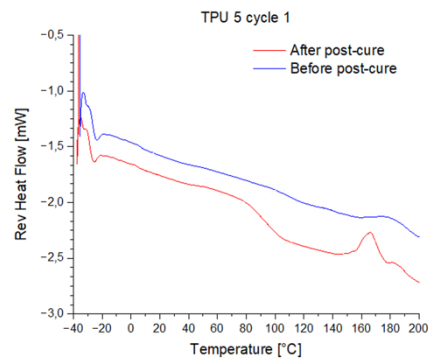
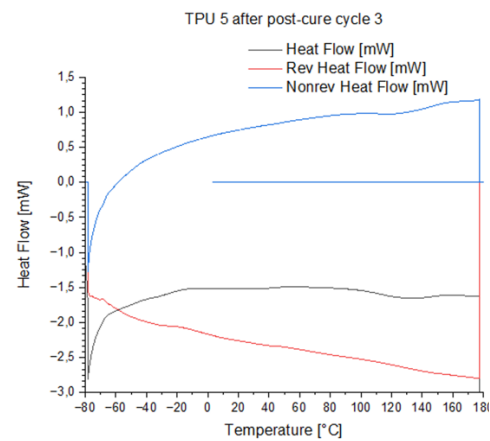
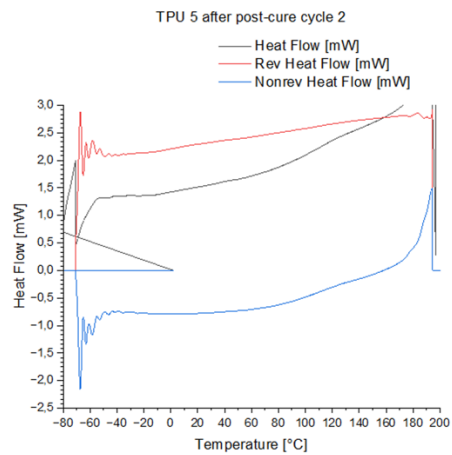
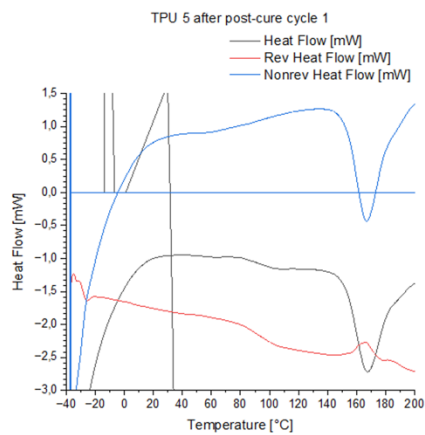
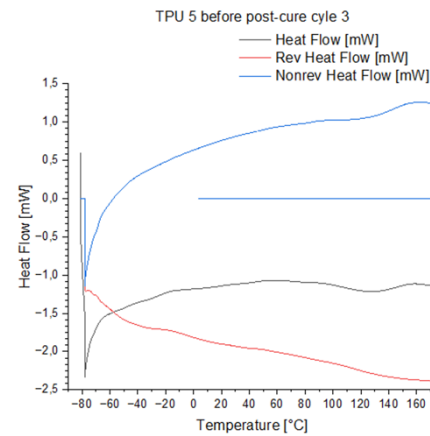
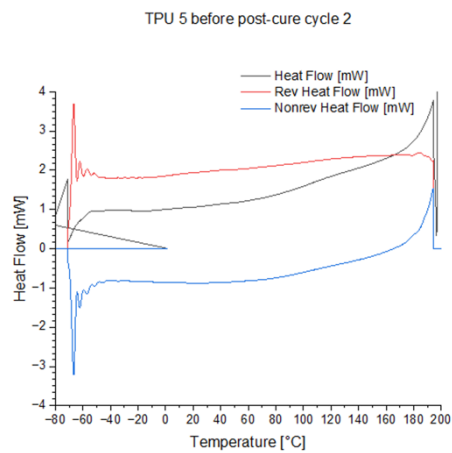
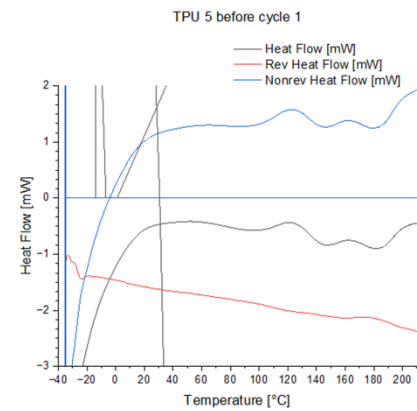
TPU 4 cycle 2



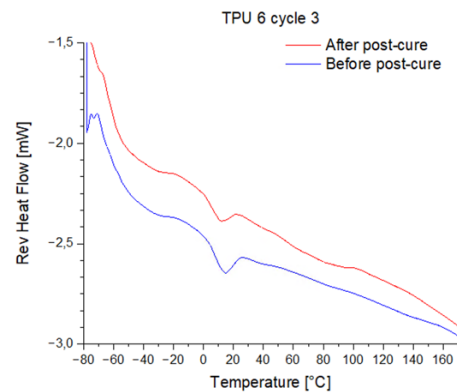
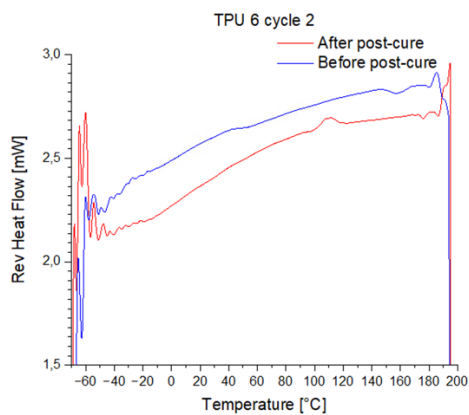
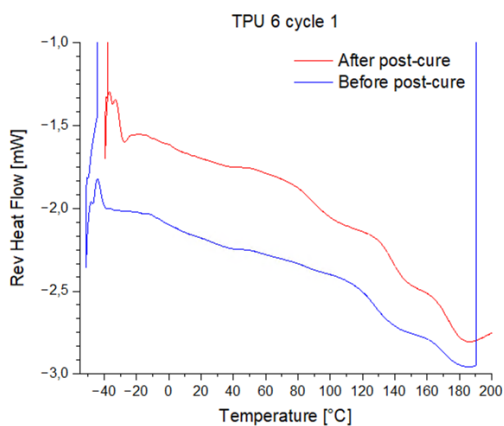
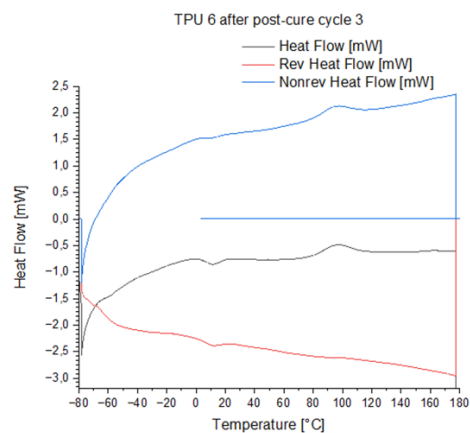
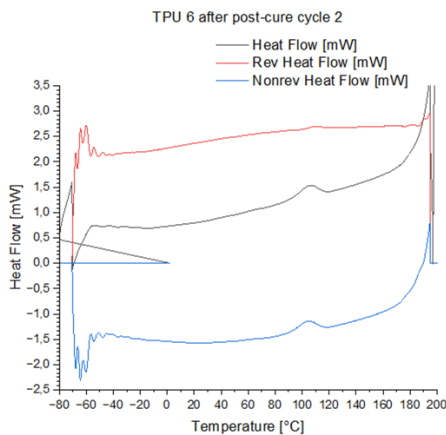
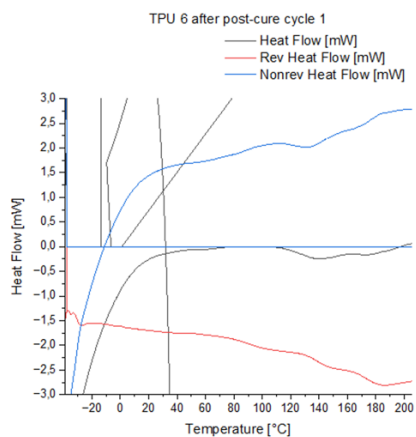
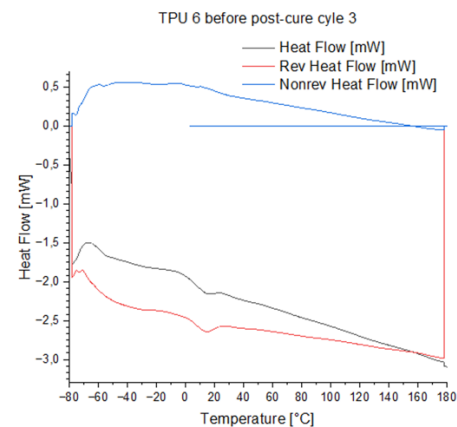
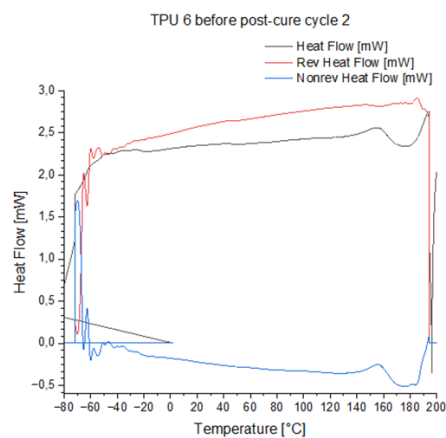
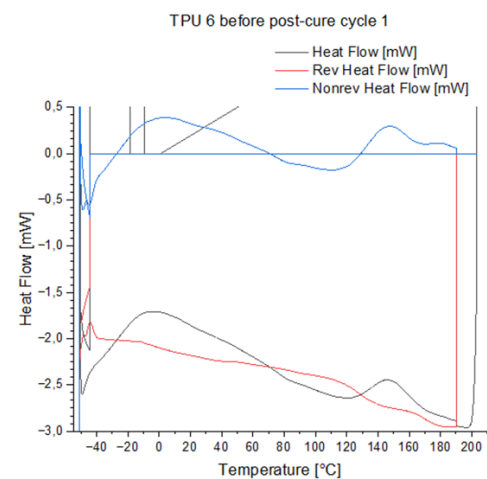
TPU 4 cycle 3



TPU_5 (NCO 1.3)

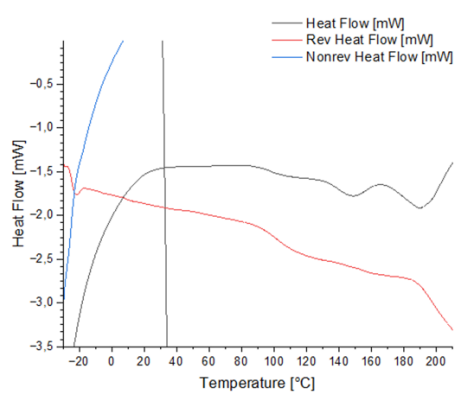


TPU_6 (NCO 0.7)

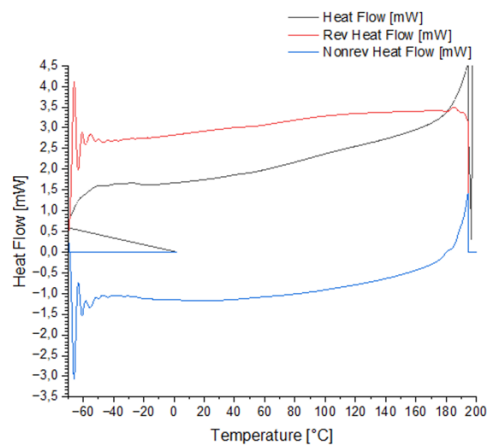


TPU_7 (9.25% soy)

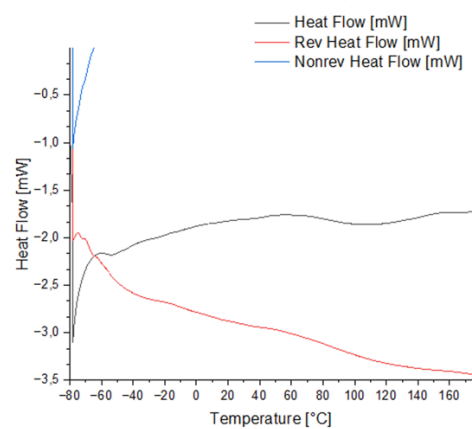
TPU 7 before post-cure cycle 1



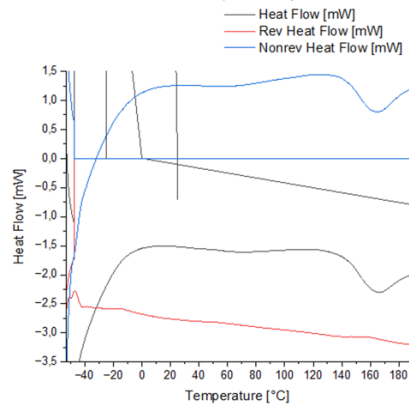
TPU 7 before post-cure cycle 2



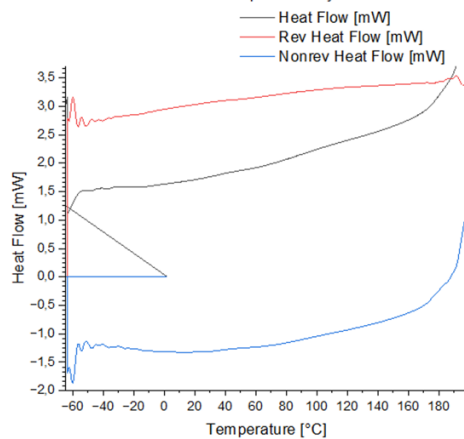
TPU 7 before post-cure cycle 3



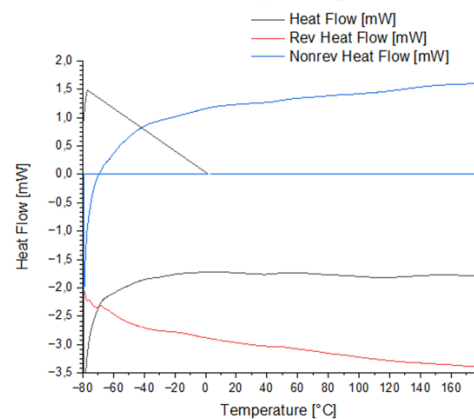
TPU 7 after post-cure cycle 1



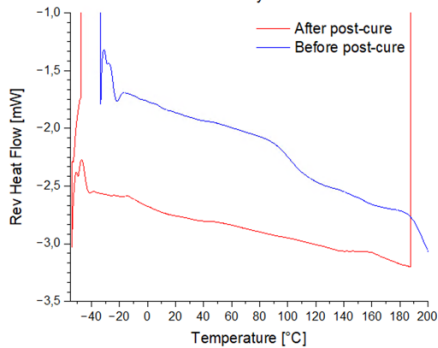
TPU 7 after post-cure cycle 2



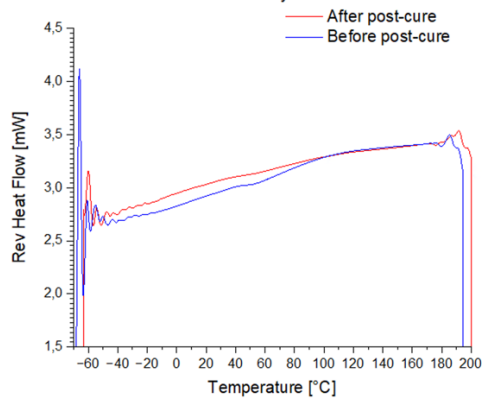
TPU 7 after post-cure cycle 3



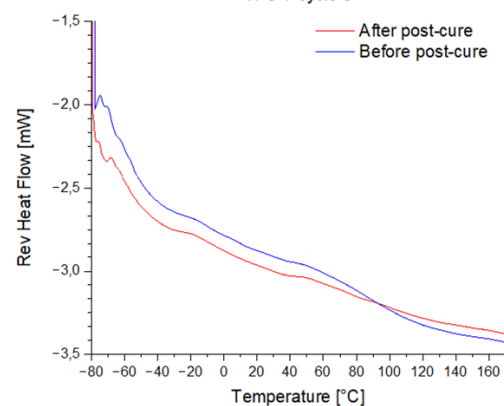
TPU 7 cycle 1



TPU 7 cycle 2

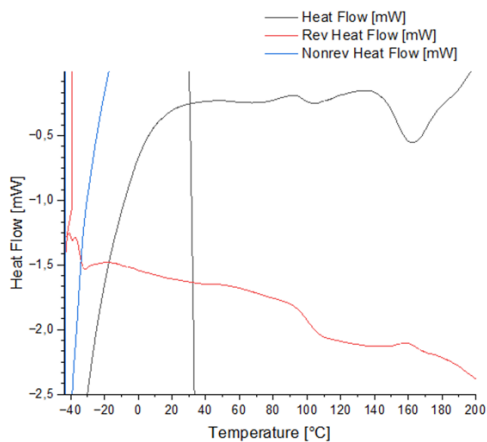


TPU 7 cycle 3

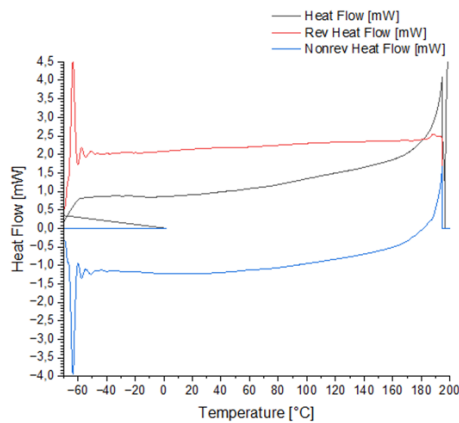


TPU_8 (17.91% soy)

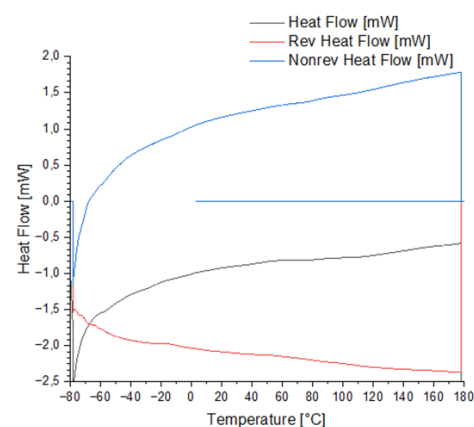
TPU 8 before post-cure cycle 1



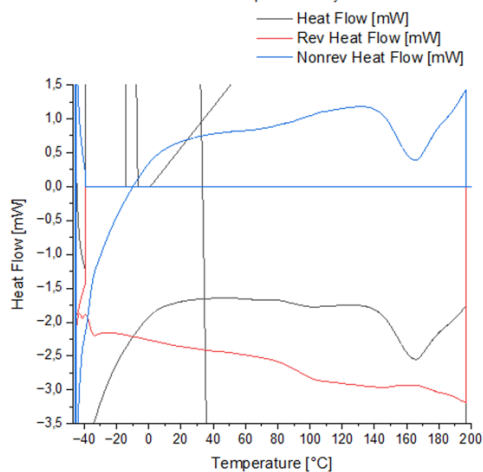
TPU 8 before post-cure cycle 2



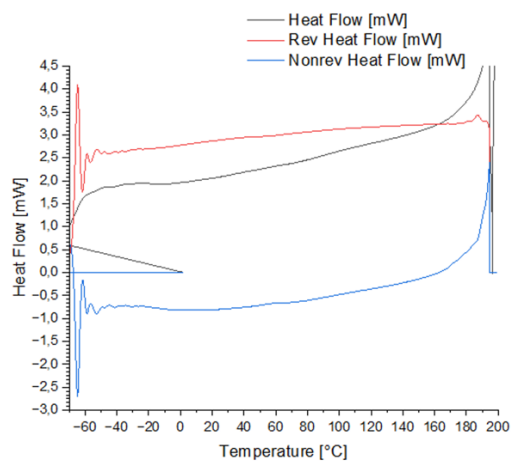
TPU 8 before post-cure cycle 3



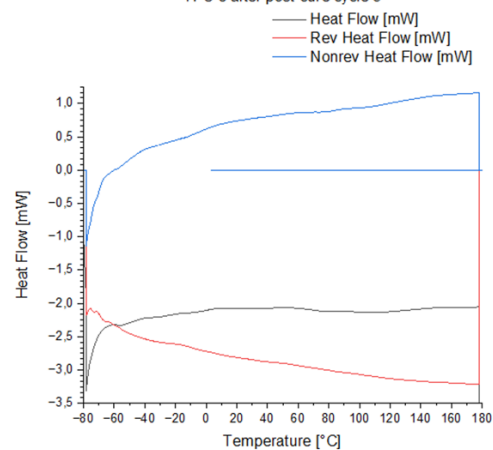
TPU 8 after post-cure cycle 1



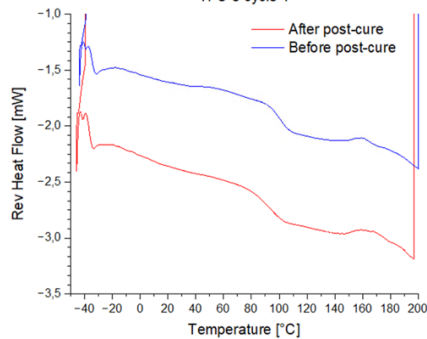
TPU 8 after post-cure cycle 2



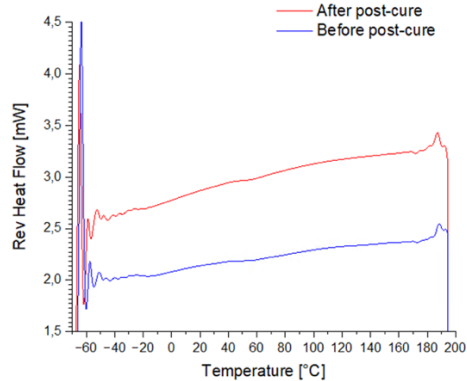
TPU 8 after post-cure cycle 3



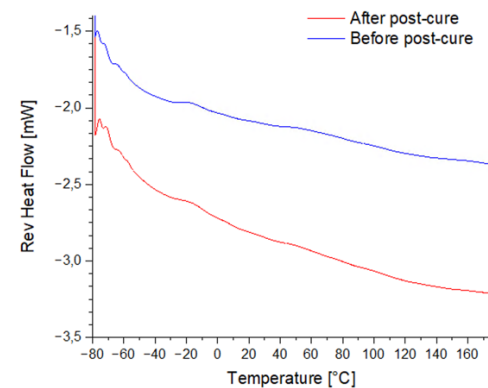
TPU 8 cycle 1



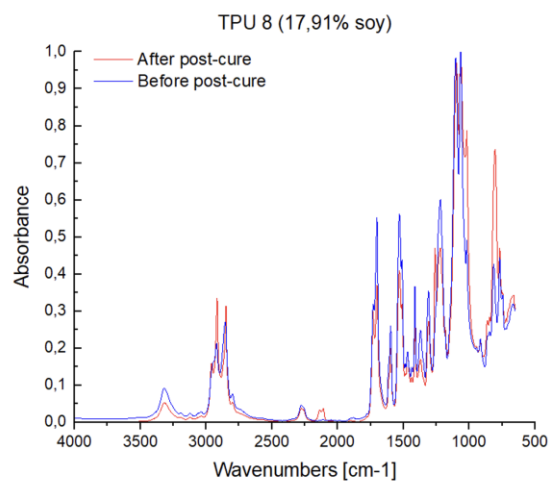
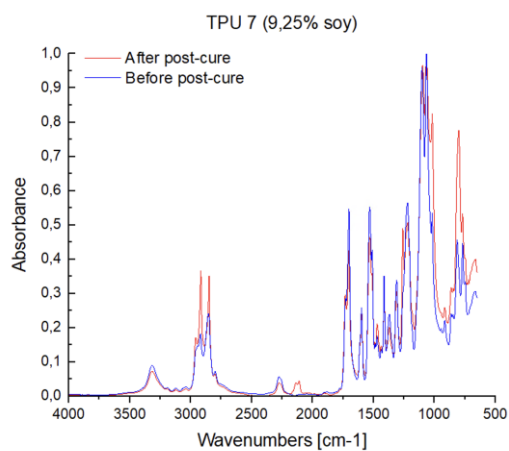
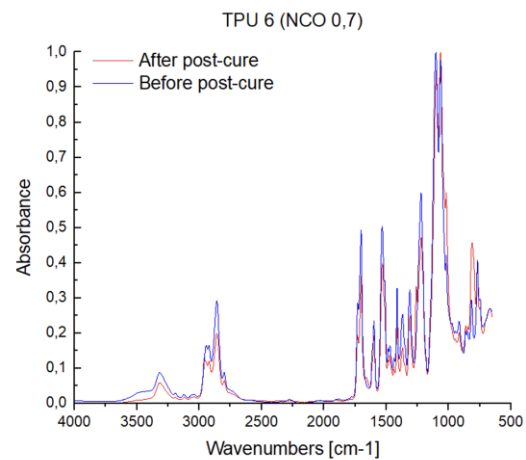
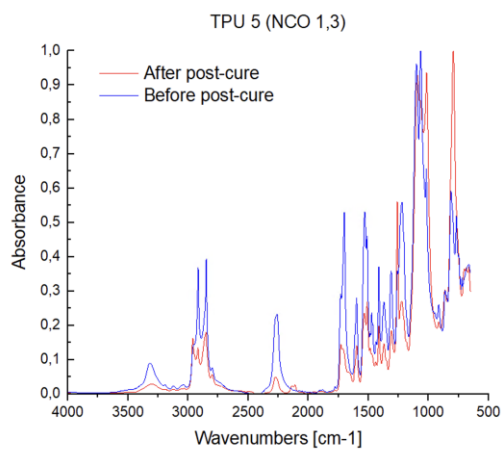
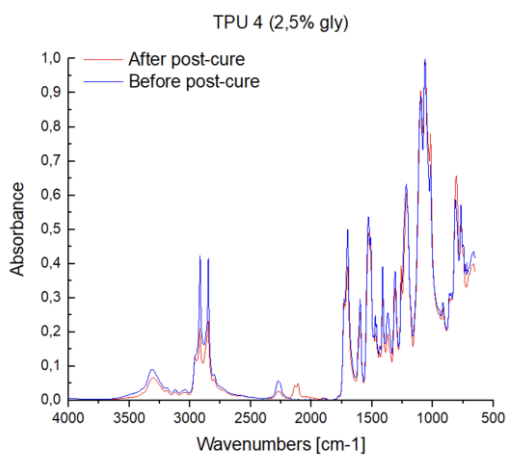
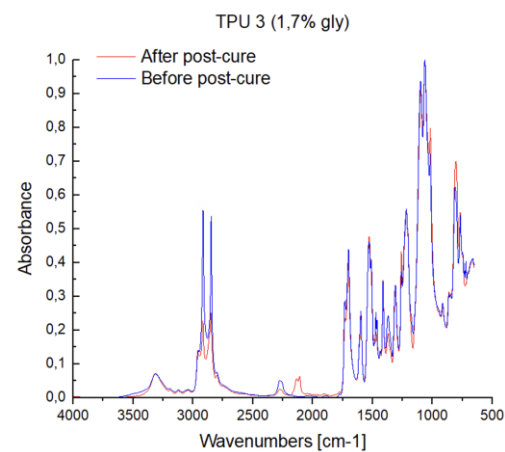
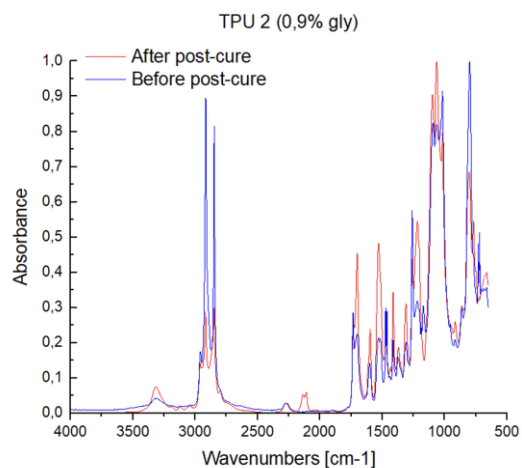
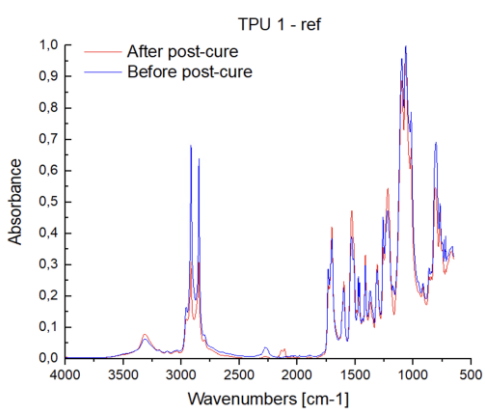
TPU 8 cycle 2



TPU 8 cycle 3

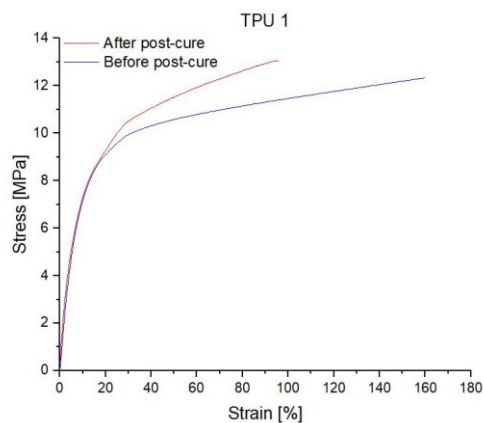


ANNEXE F : Graphiques de FTIR

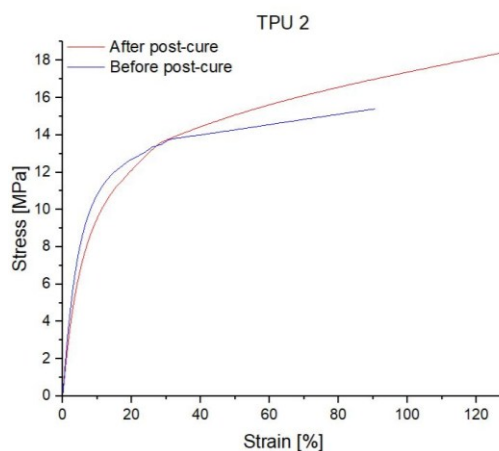


ANNEXE G : Graphiques des essais de traction

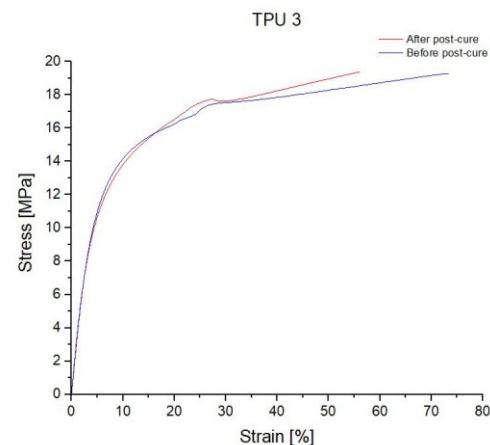
TPU_1 (ref)



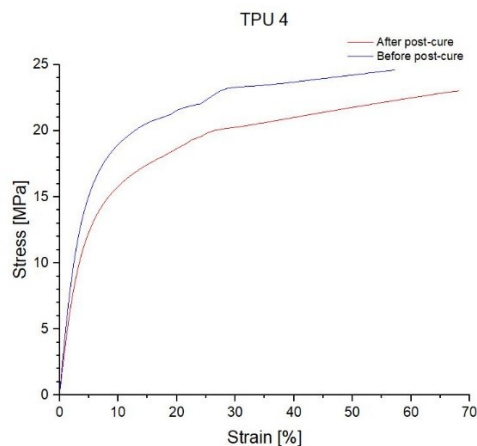
TPU_2 (0.7% gly)



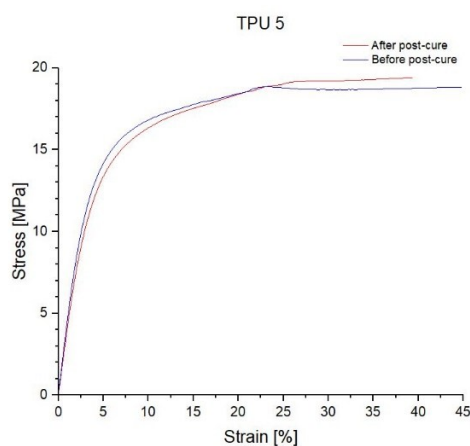
TPU_3 (1.7% gly)



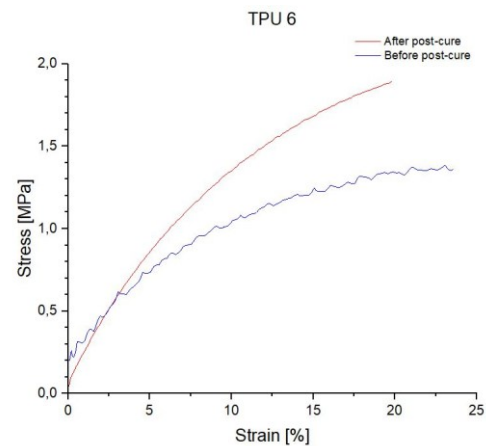
TPU_4 (2.5% gly)



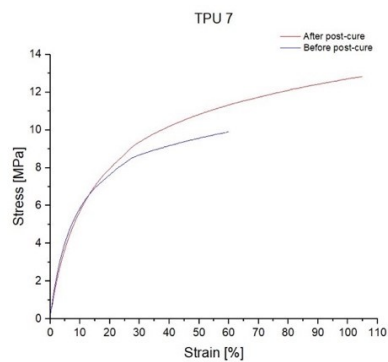
TPU_5 (NCO 1.3)



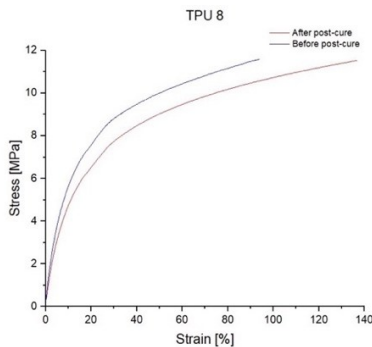
TPU_6 (NCO 0.7)



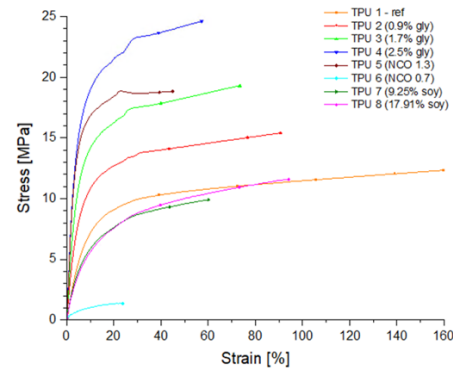
TPU_7 (9.25% soy)



TPU_8 (17.91% soy)

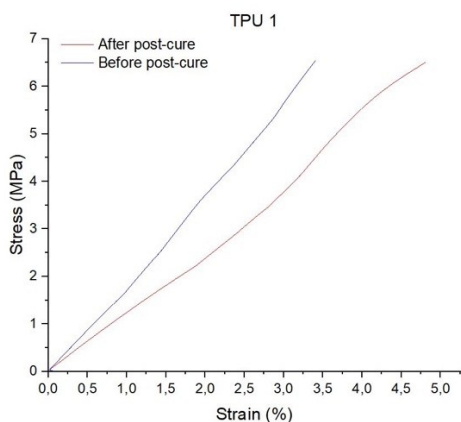


Tensile tests, samples before post-cure

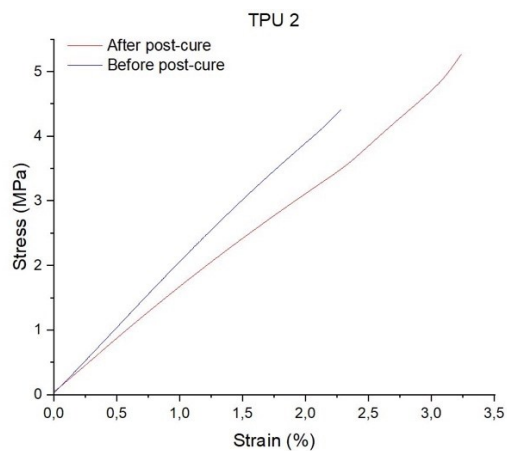


ANNEXE H : Graphiques des essais de flexion

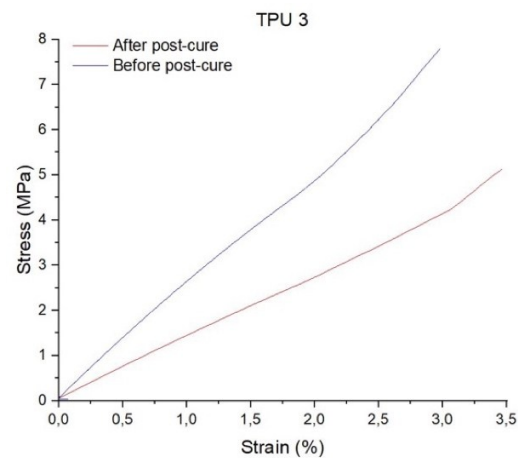
TPU_1 (ref)



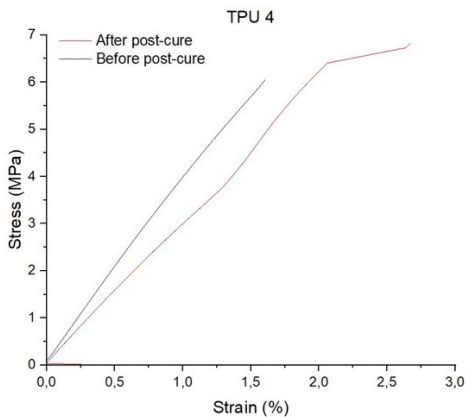
TPU_2 (0.9% gly)



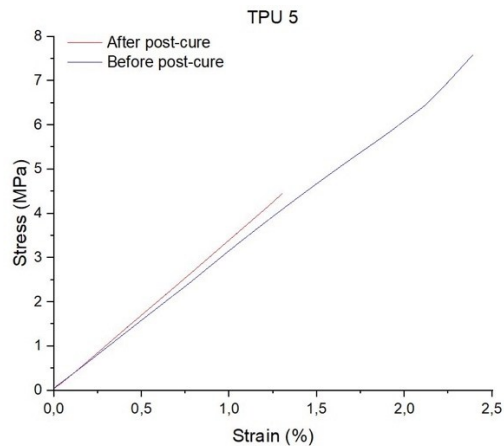
TPU_3 (1.7% gly)



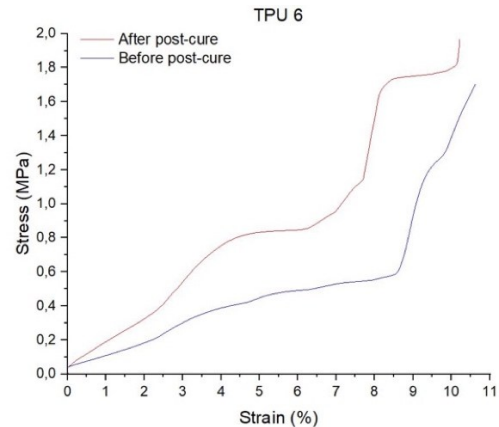
TPU_4 (2.5% gly)



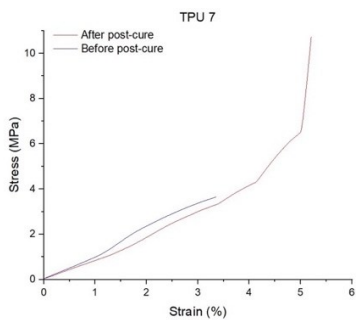
TPU_5 (NCO 1.3)



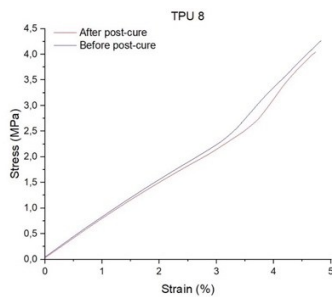
TPU_6 (NCO 0.7)



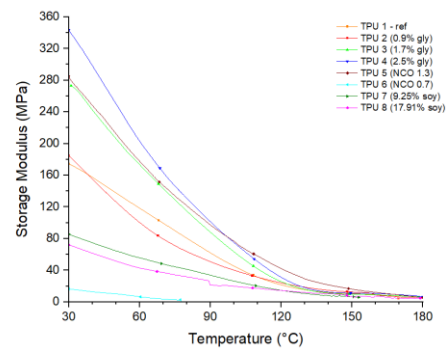
TPU_7 (9.25% soy)



TPU_8 (17.91% soy)

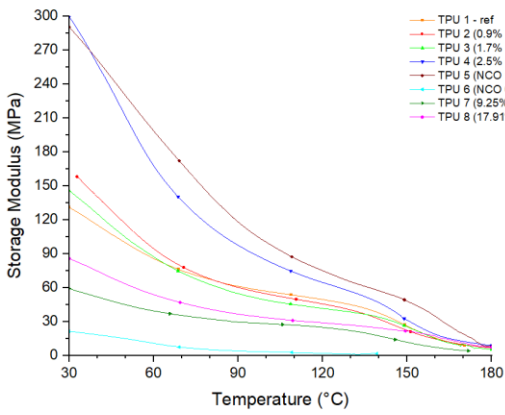


Flexion 3 points, samples before post-cure

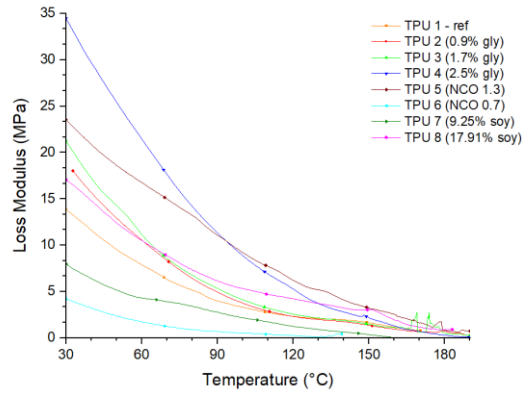


ANNEXE I : Graphiques des essais de DMA

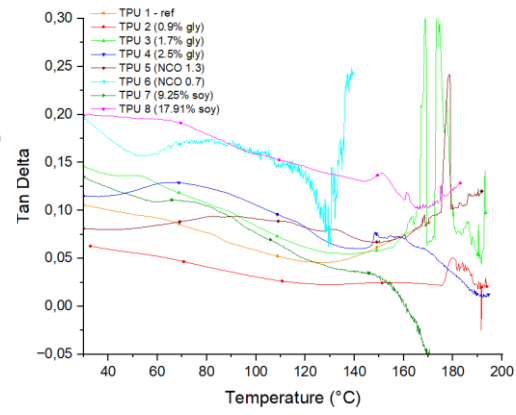
DMA tests, sample after post-cure



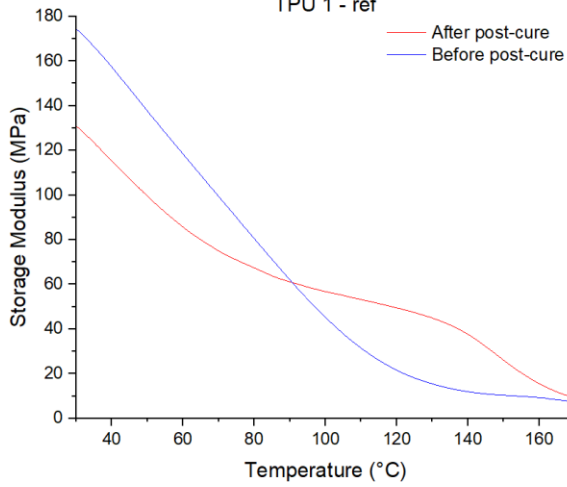
DMA tests, samples after post-cure



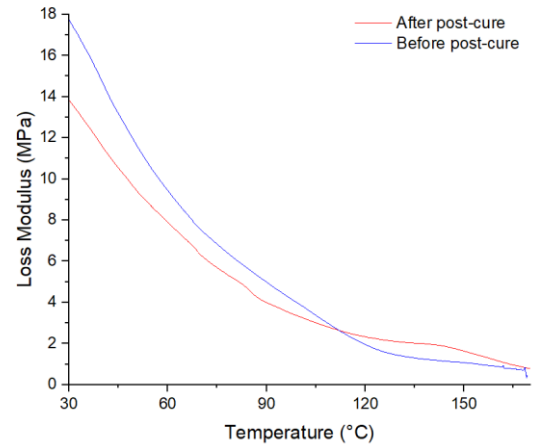
DMA tests, samples after post-cure

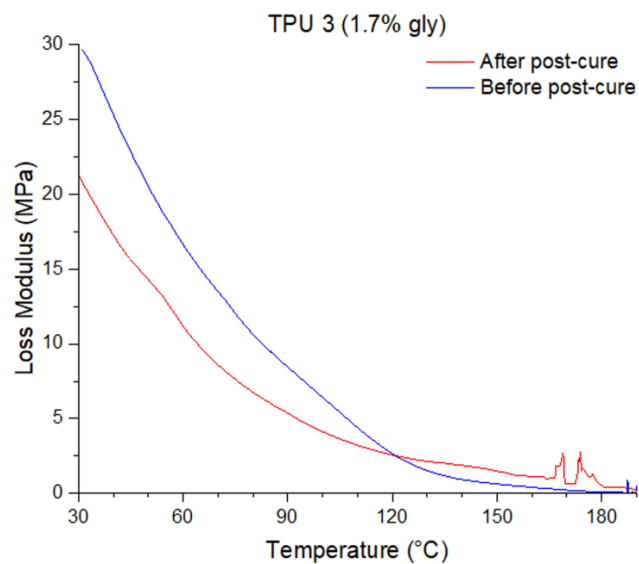
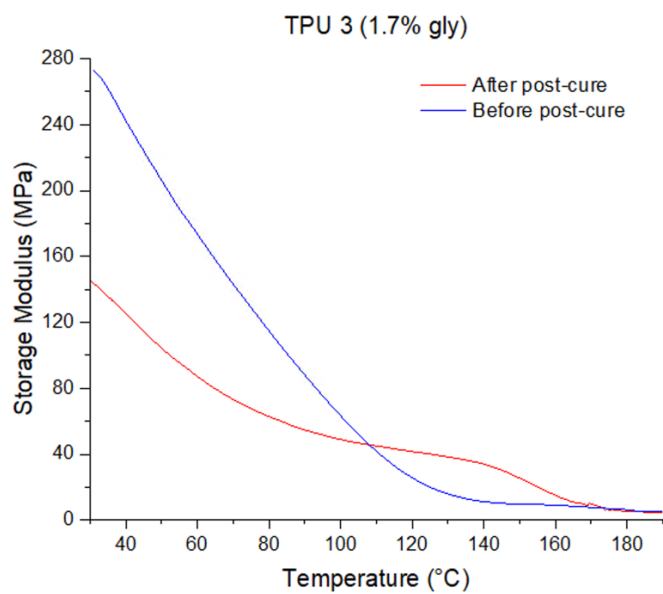
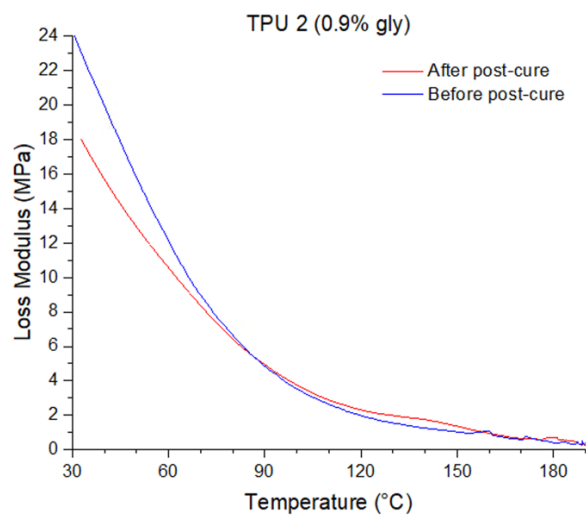
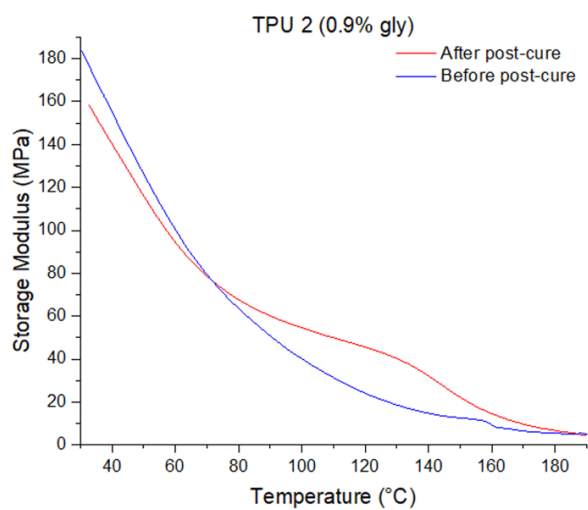


TPU 1 - ref

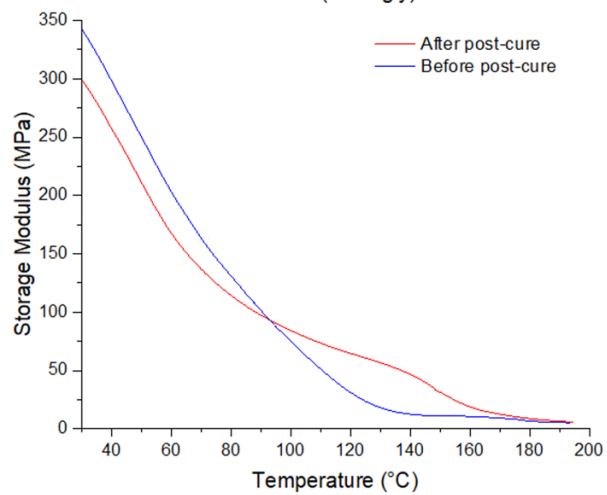


TPU 1 - ref

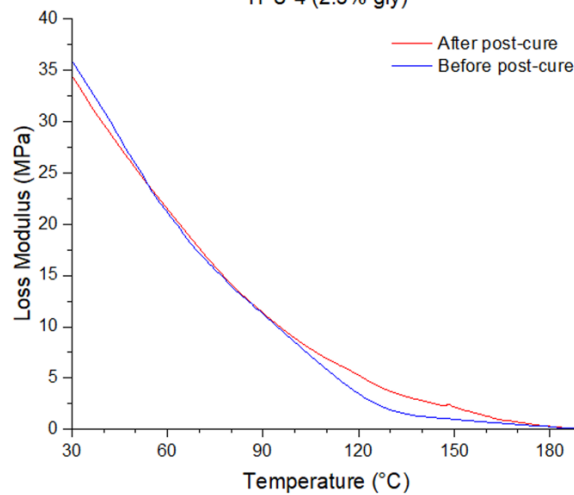




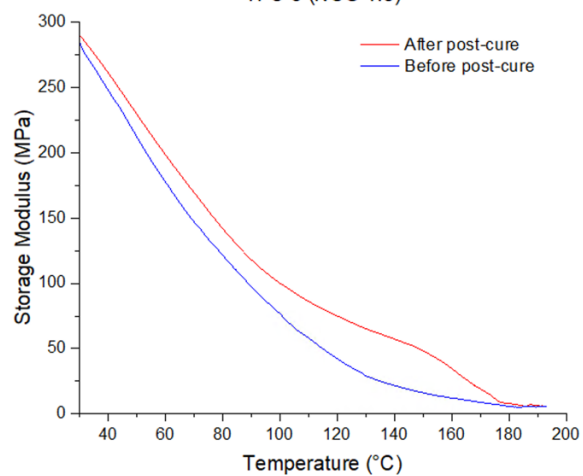
TPU 4 (2.5% gly)



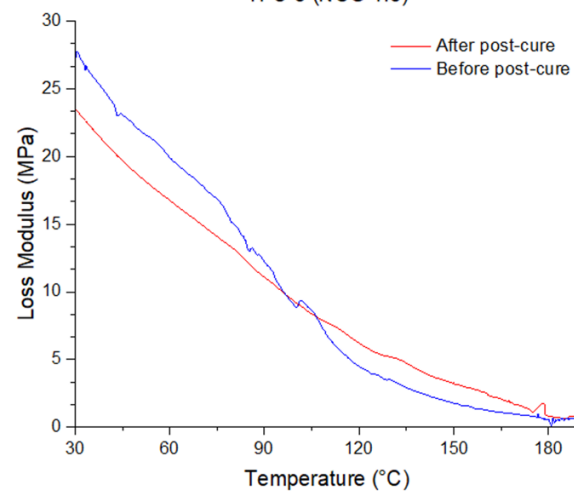
TPU 4 (2.5% gly)

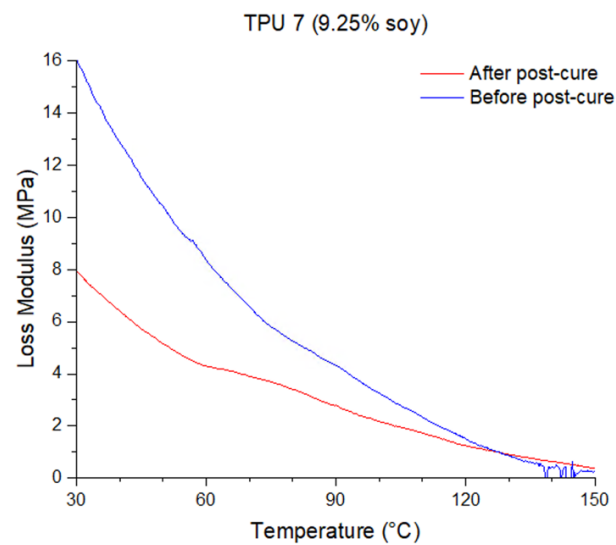
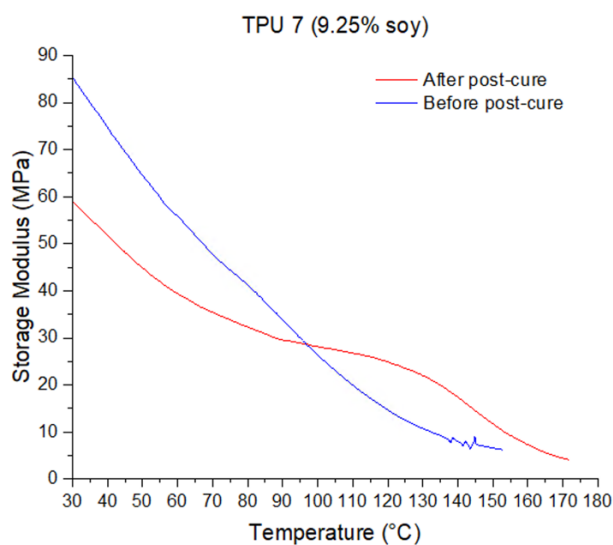
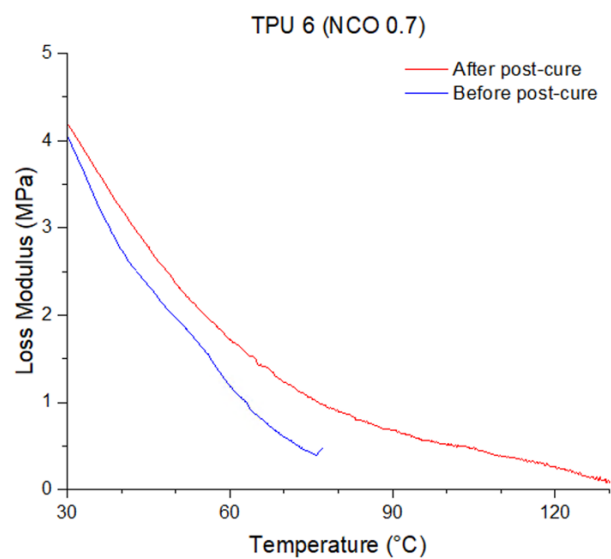
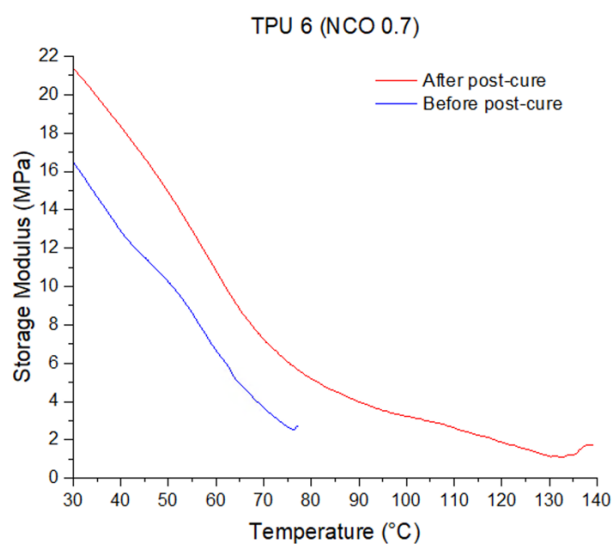


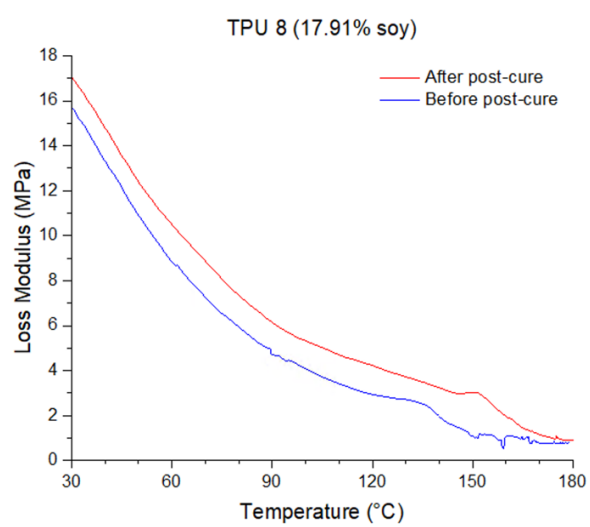
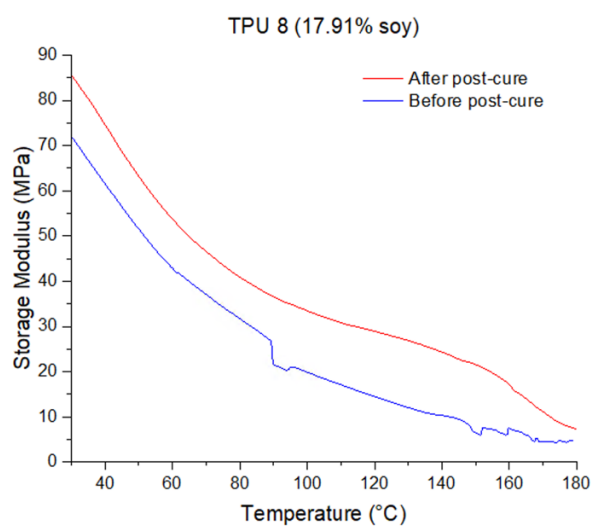
TPU 5 (NCO 1.3)



TPU 5 (NCO 1.3)







ANNEXE J : Graphiques des essais de dureté Shore D

