



THÈSE

soutenue publiquement le 14 décembre 2012
pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université d'Évry Val d'Essonne

Spécialité : Chimie Théorique Physique Analytique

par :

Eleonora PELLIZZI

Étude du vieillissement des mousses de polyuréthane ester et consolidation par les aminoalkylalkoxysilanes

COMPOSITION DU JURY

Président :	LALOT Thierry	Professeur, Université Paris 1
Rapporteur :	CHIANTORE Oscar	Professeur, Università degli Studi di Torino
Rapporteur :	FICHET Odile	Professeur, Université de Cergy-Pontoise
Examineur :	THERIAS Sandrine	Chargé de Recherche, Université Blaise Pascal
Examineur :	LAVANDIER Marie	Directrice, Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France
Directeur de thèse :	CHERADAME Hervé	Professeur, Université d'Évry val d'Essonne
Directeur de thèse :	LAVEDRINE Bertrand	Professeur/Directeur de laboratoire, Muséum National d'Histoire Naturelle (CRCC)
Co-encadrant :	LATTUATI-DERIEUX Agnès	Ingénieur de recherche, Muséum National d'Histoire Naturelle (CRCC)

Remerciements

Je tiens à adresser en premier lieu mes plus chaleureux remerciements à mes deux directeurs de thèse Monsieur Hervé Cheradame et Monsieur Bertrand Lavédrine et à ma co-encadrante Madame Agnès Lattuati-Derieux pour m'avoir accueillie au LAMBE et au CRCC et pour la confiance qu'ils m'ont accordée en acceptant de diriger ma thèse. Je les remercie également pour leurs grandes disponibilités, leurs soutiens et surtout pour leurs nombreux conseils scientifiques tout au long de ces trois années.

Je remercie très sincèrement Madame Odile Fichet et Monsieur Oscar Chiantore de m'avoir fait l'honneur d'être rapporteurs de ce travail. Je tiens également à remercier Madame Marie Lavandier, Madame Sandrine Therias et Monsieur Thierry Lalot pour avoir accepté de participer à ce jury de thèse.

Ce travail a été financé dans le cadre du projet européen de recherche POPART qui visait une meilleure conservation des œuvres patrimoniales en plastique dans les collections. Je souhaite remercier très chaleureusement tous les partenaires du projet avec lesquels j'ai participé à plusieurs réunions internationales et qui m'ont laissé de très beaux souvenirs. Merci tout particulièrement à Thea van Oosten et Anna Laganà pour m'avoir accueillie dans leur laboratoire, pour avoir partagé avec moi leurs connaissances et pour m'avoir appris beaucoup sur la conservation des mousses de polyuréthane. Je tiens également à remercier Nathalie Balcar pour sa disponibilité et en particulier pour les échantillons qu'elle a gentiment mis à ma disposition.

Je souhaite remercier vivement Véronique Rouchon qui m'a suivie pendant ma première année au CRCC et qui m'a donné envie de poursuivre la recherche dans le milieu du patrimoine avec une thèse dans ce même laboratoire.

Durant ces trois années de thèse, j'ai eu la chance d'échanger souvent avec des équipes de recherche de l'ESPCI. Je tiens à remercier particulièrement José Bico et toute l'équipe du PMMH qui m'ont permis d'effectuer les premiers tests mécaniques au début de ce travail de recherche. Je remercie également vivement Jean-Baptiste d'Espinose de Lacaille pour sa gentillesse et pour les journées entières qu'il m'a consacrées lors de mes débuts en RMN du solide.

Je tiens à remercier Jaques Le Renard du Muséum National d'Histoire Naturelle pour avoir partagé avec moi ses connaissances sur la microscopie électronique à balayage.

J'adresse mes vifs remerciements à Philippe Guegan et à toute l'équipe du LAMBE pour m'avoir si bien accueillie à l'Université d'Evry Val d'Essonne. Je tiens à remercier tout particulièrement Cécile Huin, Nathalie Jarroux, Véronique Celton et Olek Marciejak pour leurs conseils, leurs disponibilités et leurs bonnes humeurs. Je remercie également les doctorants Lisday Duarte, Bazoly Rasolonjatovo, Emilie Bertrand et Rudy Rennia avec qui j'ai partagé les bonheurs et les préoccupations de la vie du doctorant.

Je tiens à exprimer mes remerciements les plus sincères à toute l'équipe du CRCC avec laquelle j'ai passé quatre magnifiques années depuis mon arrivé en France. Je remercie Sylvie Thao pour ses précieux conseils techniques, Amandine Pequignot pour m'avoir fourni un nombre important d'informations sur le Muséum National d'Histoire Naturelle, Françoise Vienot pour les discussions instructives sur la mesure de la couleur et pour m'avoir souvent tenu compagnie tard le soir, Anne-Laurence Dupont et Zied Souguir pour s'être intéressés à mon travail et pour les précieuses discussions sur les AAAS, Laurianne Robinet et Mathieu Thoury pour avoir partagé avec moi leurs enrichissantes expériences scientifiques, Christine Capderou pour son soutien maternel et son amitié dès mon arrivé en France, Mylene Berthier pour ses infinies gentilleses et sa grande disponibilité, Alban Fournier très bon copain de mission, Giliane Odin, Kristyn Falkenstern, Chantal Garnier, Martine Gillet, Sabrina Paris, Léon-Bavi Vilmonet et Malalanirina Rakotonirainy pour tous les bons moments passés ensemble. J'exprime toute ma gratitude à mes collègues, mais surtout mes amies, Maroussia Duranton, Marie Dubail et Oulfa Belhadj pour m'avoir écoutée, supportée et conseillée pendant les moments les plus difficiles de cette thèse et pour avoir partagé avec moi tous les bons moments.

J'adresse mon plus grand merci à Miguel pour être toujours à mon côté et pour m'avoir encouragée et soutenue tout au long de ces trois années.

Enfin, je souhaite remercier ma famille qui m'a transmis son soutien constant au cours de tous mes années d'étude et sans laquelle je ne serais pas arrivée à cette étape de mon parcours.

Résumé

Les objets de musée en mousse de polyuréthane posent fréquemment des problèmes de conservation liés principalement à la perte de leurs propriétés mécaniques. Alors que des traitements efficaces existent pour les mousses de polyuréthane éther, aucun traitement de consolidation existe, à l'heure actuelle, pour les mousses de polyuréthane ester. Au cours de ce travail de recherche, nous avons étudié d'une part la possibilité de renforcer la structure des mousses non dégradées afin de prévenir la perte des propriétés mécaniques et d'autre part la consolidation des mousses déjà dégradées pour éviter l'effondrement de leur structure. Deux aminoalkylalcoxysilanes (AAAS), le 3-aminopropylméthyldiéthoxysilane et le N-(2-Aminoéthyl)3-aminopropylméthyldiméthoxysilane, donnant des résultats prometteurs pour la consolidation du papier, ont été testés sur des échantillons modernes de mousse de polyuréthane ester industrielle. Le comportement d'une mousse de polyuréthane vis-à-vis des vieillissements artificiels a été suivi et comparé à celui des mousses de polyuréthane vieilles naturellement. Ensuite, des solutions d'AAAS à différentes concentrations ont été appliquées, par immersion, sur les mousses vieilles et non vieilles. Les propriétés mécaniques, mesurées en compression, ont permis de mettre en évidence un effet de renforcement sur tous les échantillons traités. La distribution des AAAS dans l'épaisseur des échantillons a été contrôlée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et par microscopie électronique à balayage (MEB). La résonance magnétique nucléaire à l'angle magique (RMN MAS) a été utilisée pour confirmer la polymérisation des AAAS sur le polyuréthane et calculer le degré de polymérisation moyen des chaînes polymères formées.

Les résultats de ce travail de recherche suggèrent que les AAAS pourraient être une solution efficace pour la consolidation de la mousse de polyuréthane ester à la fois pour des traitements préventifs et pour des traitements curatifs.

Abstract

Museum artifacts made of polyurethane foam are frequently affected by conservation issues mainly related to the loss of their mechanical properties. While effective polyurethane ether foam treatments already exist, no convenient consolidation treatment exists for polyurethane ester foams. The possibility of a reinforcement effect expected to prevent the mechanical properties loss of new foams and the structure collapse of degraded foams has been evaluated. Two aminoalkylalcoxysilanes (AAAS), the 3-Aminopropylmethyldiethoxysilane and the N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxysilane, which gave promising results for consolidation of paper, have been tested on modern industrial flexible polyurethane ester foam samples. The behaviour of the reference polyuréthane foam to artificial aging has been monitored and compared to naturally aged polyuréthane foams. Then, AAAS solutions at different concentrations have been applied, by immersion, on unaged and artificially aged polyurethane ester foam samples. Mechanical properties have been studied by Compression Force Deflection Test, which shows that after AAAS treatment the resistance of the foam to compression improves. The AAAS distribution in the thickness of the samples has been investigated by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Scanning Electron Microscopy (SEM). Magic angle spinning nuclear magnetic resonance (MAS NMR) has been used to confirm AAAS polymerization and to evaluate its average polymer chain length.

The promising results obtained suggest that AAAS could be an efficient solution for the consolidation of polyurethane ester foam for both a preventive treatment and a restoration treatment.

Table des matières

Introduction	1
I Partie Bibliographique	3
1 Bibliographie	5
1.1 Introduction aux mousses de polyuréthane	5
1.1.1 La structure moléculaire	5
1.1.2 La structure macromoléculaire	9
1.1.3 La structure macroscopique	10
1.1.4 Les méthodes de formulation et de fabrication	11
1.1.5 Les principaux mécanismes de dégradation du polyuréthane	13
1.2 La caractérisation des mousses de polyuréthane	17
1.2.1 La microscopie électronique à balayage	17
1.2.2 Les tests mécaniques	18
1.2.3 La spectroscopie infrarouge	21
1.2.4 La chromatographie d'exclusion stérique	25
1.2.5 Les analyses thermiques	28
1.2.6 La résonance magnétique nucléaire	30
1.2.7 GC-MS et Py-GC-MS	31
1.3 La conservation des mousses de polyuréthane	33
1.4 Introduction aux aminoalkylalkoxysilanes	36
1.5 Les principales techniques analytiques pour la caractérisation des aminoalkylalkoxysilanes	39
II Partie expérimentale	41
2 Partie expérimentale	43
2.1 Les échantillons	43
2.2 Les vieillissements artificiels	43

2.3	Le traitement par immersion	44
2.4	Les techniques analytiques	48
2.4.1	Spectrophotométrie du visible	48
2.4.2	Microscopie électronique à balayage	49
2.4.3	Tests mécaniques en compression	50
2.4.4	Analyses IRTF	50
2.4.5	Analyses Raman	50
2.4.6	Analyses des isothermes d'adsorption	51
2.4.7	Analyses GC-MS et Py-GC-MS	52
2.4.8	Analyses RMN solide	53
2.4.9	Analyses TGA	53
2.4.10	Analyses DSC	53
III	Résultats et discussion	55
3	Évolution des propriétés des mousses de polyuréthane ester dans le temps	57
3.1	Caractérisation de la mousse de polyuréthane	57
3.2	Les vieillissements artificiels	62
3.3	L'analyse du vieillissement	63
3.3.1	Le changement de la couleur	63
3.3.2	Les modifications au niveau moléculaire	66
3.3.3	La modification des propriétés mécaniques	71
3.3.4	La modification de la morphologie de la mousse	74
3.3.5	La modification des propriétés thermiques	78
3.4	Corrélation entre le vieillissement naturel et le vieillissement artificiel	83
3.5	Conclusion	85
4	La consolidation des mousses de polyuréthane par les aminoalkylalkoxysilanes	87
4.1	L'approche préventive et l'approche curative	87
4.2	Les effets du traitement à l'échelle macroscopique	89
4.2.1	La prise de masse	89
4.2.2	Le changement de la couleur	91
4.2.3	La modification de la structure de la mousse et de ses propriétés mécaniques	93
4.2.4	Effets du traitement sur hydrophilicité de la mousse	101
4.3	Les effets du traitement à l'échelle moléculaire	102

4.3.1	La polymérisation et la pénétration du traitement	102
4.3.2	Interaction entre les AAAS et le polyuréthane ester	112
4.4	Évaluation de la stabilité du traitement	125
4.4.1	L'influence de la lumière	125
4.4.2	L'influence de la température et de l'humidité	127
4.5	Conclusion	131
IV	Conclusions	133
5	Conclusion générale et perspectives	135
	Bibliographie	139
	Annexes	149
A	Tables des coordonnées colorimétriques	151
B	Publications	157
B.1	Flexible Polyurethane Ester Foam Consolidation : Preliminary Study of Aminopropylmethyldiethoxysilane Reinforcement Treatment . . .	157
B.2	Aminoalkylalkoxysilane consolidation	173
B.3	Reinforcement properties of 3-aminopropylmethyldiethoxysilane and N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxysilane on polyurethane ester foam	181

Liste des tableaux

1.1	Les isocyanates les plus couramment utilisés dans la synthèse des polyuréthanes	7
1.2	Les polyols les plus couramment utilisés dans la synthèse des polyuréthanes	8
1.3	Les allongeurs de chaîne les plus couramment utilisés dans la synthèse des polyuréthanes	9
1.4	Exemples de monomères aminoalkylalkoxysilane di-fonctionels et tri-fonctionels	37
2.1	Liste des échantillons traités à base d'AAAS	46
2.2	Méthode expérimentale DVS	51
3.1	Suivi de la perte de poids de l'acide adipique conditionné à $90^{\circ}C$ et 60% <i>HR</i>	78
3.2	Liste des prélèvements de mousses de polyuréthane ester naturellement vieilles	84
A.1	Coordonnées colorimétriques L^* a^* b^* mesurées à la surface des échantillons vieillis artificiellement	151
A.2	Coordonnées colorimétriques L^* , a^* et b^* mesurées à la surface des échantillons traités	153
A.3	Coordonnées colorimétriques L^* a^* b^* mesurées à la surface des échantillons vieillis artificiellement et traités	154
A.4	Valeurs de $\Delta E_{a,b}^*$ calculées entre la mousse de polyuréthane ester vieillie artificiellement et les échantillons vieillis artificiellement et traités	155

Table des figures

1.1	Formation du groupement uréthane.	5
1.2	Formation du groupement urée.	6
1.3	Structure macromoléculaire d'un polyuréthane thermoplastique et d'un polyuréthane thermodurcissable	10
1.4	Représentation tridimensionnelle d'une cellule en forme de dodécaèdre pentagonal	11
1.5	Hydrolyse du groupement ester	14
1.6	Hydrolyse du groupement urée	14
1.7	Hydrolyse du groupement uréthane	14
1.8	Oxydation thermique du groupement éther	16
1.9	Images obtenues par MEB exemples de mousses polymère avec différents types de structures	17
1.10	Image obtenue par MEB d'une mousse de polyuréthane éther à cellules ouvertes avec grains de charge inorganiques	18
1.11	Représentation d'un essai mécanique en compression	19
1.12	Courbe contrainte-déformation caractéristique des mousses de polyuréthane	20
1.13	Spectre ATR-IRTF entre 4000 et 550 cm^{-1} d'un polyuréthane ester à base de TDI avec attribution des pics d'absorption caractéristiques	22
1.14	Spectre ATR-IRTF entre 4000 et 550 cm^{-1} d'un polyuréthane éther à base de TDI avec attribution des pics d'absorption caractéristiques	23
1.15	Spectre ATR-IRTF entre 4000 et 550 cm^{-1} d'un polyuréthane éther à base de MDI avec attribution des pics d'absorption caractéristiques	24
1.16	Chromatogrammes SEC d'échantillons de bande magnétique	26
1.17	Chromatogrammes SEC de polyuréthanes ester et éther irradiés à différents flux de rayonnement électronique	27
1.18	Courbe caractéristique d'un polymère semi-cristallin obtenue par DSC	29
1.19	Réaction d'oxydation de l'unité MDI du polyuréthane	31

1.20	Pyrogrammes obtenus par Py-GC-MS d'une mousse de polyuréthane ester neuve et artificiellement vieillie en atmosphère humide	32
1.21	Exemples de sculptures en mousse de polyuréthane	33
1.22	“Larry the Lamb” marionnette des années 1970 en très mauvais état de conservation	35
1.23	Schéma réactionnelle de la polymérisation du parylène au cours de la méthode de déposition	36
1.24	Polymerisation par condensation de l'AMDES	38
2.1	Représentations semi-développées des deux monomères AAAS utilisés pour la consolidation de la mousse de polyuréthane ester	44
2.2	Représentation des différents éléments du montage utilisé pour le traitement par immersion des échantillons de mousse de polyuréthane	45
2.3	Graphique de la prise de masse mesurée sur les échantillons de mousse de polyuréthane ester en fonction du temps d'immersion	47
2.4	Montage permettant d'éviter l'écrasement de la structure lors de l'analyse de la couleur à la surface des échantillons de mousse	48
3.1	Photographie et image obtenue par MEB de la mousse de polyuréthane ester de référence	59
3.2	Spectre obtenu par ATR-IRTF de la mousse de polyuréthane de référence	60
3.3	Pyrogramme entre 10 et 30 minutes obtenu par Py-GC-MS de la mousse de polyuréthane de référence	60
3.4	Chromatogramme obtenu par CG-MS de l'extrait dans D_2O de la mousse de polyuréthane de référence en comparaison avec une solution de polydiéthylène glycol adipate dans D_2O	61
3.5	Spectre obtenu par 1H MAS RMN de la mousse de polyuréthane de référence avec les identifications des pics aux différents déplacements chimiques	61
3.6	Spectre obtenu par spectroscopie Raman de la mousse de polyuréthane de référence en comparaison avec le spectre de la phtalocyanine de cuivre	62
3.7	Photographies des échantillons artificiellement vieillies à $90^\circ C$ à différentes humidités	64
3.8	Évolution de la valeur de $\Delta E_{a,b}^*$ au cours des vieillissements à $90^\circ C$	65
3.9	Modifications entre 4000 cm^{-1} et 2000 cm^{-1} du spectre obtenu par ATR-IRTF de la mousse de polyuréthane vieillie à $90^\circ C$ et 50 % HR	67

3.10	Courbes d'absorption-désorption obtenues par DVS de la mousse de polyuréthane de référence et de l'échantillon vieilli artificiellement trois semaines à 90° C et 50% HR	68
3.11	Formation de 2,5-diaminotoluène (TDA) lors de l'hydrolyse du polyuréthane	68
3.12	Modifications du spectre obtenu entre 1900 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} par ATR-IRTF de la mousse de polyuréthane vieillie artificiellement à 90° C et 50 % HR	69
3.13	Spectre obtenu par ATR-IRTF de l'acide adipique	69
3.14	Évolution du ratio C=O/OH au cours du vieillissement	70
3.15	Courbes contrainte-déformation de la mousse de polyuréthane de référence et de l'échantillon de mousse vieilli à 90° C et 50% HR	71
3.16	Évolution de la résistance à la compression et de la limite d'élasticité des échantillons de mousse de polyuréthane au cours du vieillissement artificiel	73
3.17	Images obtenues par MEB de la surface de la mousse de référence et des échantillons vieillis à 50% HR et 90° C (de 1 à 4 semaines)	75
3.18	Images obtenues par MEB de la surface des échantillons vieillis à 50% HR et 90° C (de 5 à 10 semaines)	76
3.19	Images obtenues par MEB de la partie intérieure des échantillons vieillis à 50% HR et 90° C	77
3.20	Courbes TGA de la mousse de polyuréthane ester de référence et de l'échantillon vieilli artificiellement à 90° C et 50 % HR	79
3.21	Courbes TGA des échantillons de mousse de polyuréthane ester vieillis artificiellement à 90° C et 50 % HR	80
3.22	Évolution de la température de transition vitreuse (T_g) sur les échantillons vieillis artificiellement à 90° C et 50 % HR	81
3.23	Comparaison entre la variation de la limite élastique et la variation de la température de transition vitreuse (T_g) sur les échantillons vieillis artificiellement à 90° C et 50% HR	82
4.1	Images en électrons rétrodiffusés obtenues par MEB après compression de la mousse de polyuréthane de référence et de celle artificiellement vieillie	88
4.2	Echantillons de mousse de polyuréthane ester de référence et échantillons de mousse de polyuréthane artificiellement vieillie, avant et après traitement à base d'AMDES	90

4.3	Graphique de la prise de masse des échantillons de mousse de polyuréthane traités en fonction de la concentration d'AAAS en solution	91
4.4	$\Delta E_{a,b}^*$ calculé sur les échantillons traités en fonction de la concentration d'AAAS en solution	92
4.5	Courbes contrainte-déformation des échantillons de référence et des échantillons traités dans du HMDS	94
4.6	Courbes contrainte-déformation des échantillons de mousse de polyuréthane traités à base d'AMDES	95
4.7	Courbes contrainte-déformation des échantillons de mousse de polyuréthane traités à base de DIAMINO	95
4.8	Images MEB obtenues après les tests en compression des échantillons de mousse de polyuréthane traités	96
4.9	Courbes contrainte-déformation des échantillons de mousse de polyuréthane vieillie traités à base d'AMDES	98
4.10	Courbes contrainte-déformation des échantillons de mousse de polyuréthane vieillie traités à base de DIAMINO	98
4.11	Images MEB obtenues après les tests en compression des échantillons de mousse de polyuréthane artificiellement vieillis et traités	99
4.12	Photographie des échantillons réalisée après les tests en compression	100
4.13	Courbes d'absorption-désorption obtenues par DVS des échantillons de référence et des échantillons de mousse traités	101
4.14	Spectres obtenus par ATR-IRTF des échantillons PUR référence, PUR AMDES 5% et poly-AMDES	104
4.15	Quantification relative d'AMDES tracée en fonction de la profondeur du point d'analyse dans l'épaisseur des blocs de mousse	105
4.16	Quantification relative du DIAMINO tracée en fonction de la profondeur du point d'analyse dans l'épaisseur des blocs de mousse	105
4.17	Quantification relative d'AMDES tracée en fonction de la profondeur du point d'analyse dans l'épaisseur des blocs de mousse artificiellement vieillie	106
4.18	Quantification relative de DIAMINO tracée en fonction de la profondeur du point d'analyse dans l'épaisseur des blocs de mousse artificiellement vieillie	106
4.19	Échantillon PUR référence en comparaison avec l'échantillon PUR AMDES 2,5%. Image en électrons rétrodiffusés obtenue par MEB, cartographie EDS du silicium et cartographie EDS de l'or	108

4.20	Échantillon PUR vieilli référence en comparaison avec l'échantillon PUR vieilli DIAMINO 2,5%. Image en électrons rétrodiffusés obtenue par MEB, cartographie EDS du silicium et cartographie EDS de l'or	109
4.21	Image en électrons rétrodiffusés obtenue par MEB, cartographie EDS du silicium et cartographie EDS de l'or de la section d'une arête de l'échantillon PUR DIAMINO 5%	110
4.22	Image en électrons rétrodiffusés obtenue par MEB, cartographie EDS du silicium et cartographie EDS de l'or de la section d'une arête de l'échantillon PUR DIAMINO 5%	111
4.23	Spectre obtenu par RMN ^{29}Si MAS de l'échantillon de poly-DIAMINO préparé en laboratoire	113
4.24	Spectre obtenu par RMN ^{29}Si MAS de l'échantillon PUR DIAMINO 2,5%	114
4.25	Spectre obtenu par RMN ^1H - ^{29}Si CP MAS de l'échantillon PUR DIAMINO 10%	115
4.26	Spectre obtenu par RMN ^1H MAS sur l'échantillon PUR référence	117
4.27	Spectre obtenu par RMN ^1H - ^{13}C CP MAS sur l'échantillon PUR référence	118
4.28	Spectre obtenu par RMN ^1H MAS sur l'échantillon de poly-DIAMINO	119
4.29	Spectre obtenu par RMN ^{13}C MAS en impulsion unique sur l'échantillon de poly-DIAMINO	120
4.30	Analyse en deux dimensions RMN $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ MAS sur l'échantillon de poly-DIAMINO	121
4.31	Spectre obtenu par RMN ^1H MAS sur l'échantillon PUR DIAMINO 10%	122
4.32	Spectre obtenu par RMN ^1H - ^{13}C CP MAS sur l'échantillon PUR DIAMINO 10%	123
4.33	Formation d'une urée di-substituée à partir d'un acide carbamique et une amine	124
4.34	Formation d'une amide à partir d'un acide et une amine	124
4.35	Photographies des échantillons de référence et des échantillons traités à différentes durées d'exposition à la lumière	125
4.36	Photographies des échantillons vieillis de référence et des échantillons vieillis traités à différentes durées d'exposition à la lumière	126
4.37	Graphique de la valeur de $\Delta E_{a,b}^*$ calculée entre les échantillons vieillis à la lumière et l'échantillon PUR référence en fonction du temps de vieillissement	126

4.38	Photographies des échantillons de référence et des échantillons traités à différentes durées de vieillissement en atmosphère humide	127
4.39	Photographies des échantillons vieillis de référence et des échantillons vieillis traités à différentes durées de vieillissement en atmosphère humide	128
4.40	Graphique de la valeur de $\Delta E_{a,b}^*$ calculée entre les échantillons vieillis à la lumière et l'échantillon PUR référence en fonction du temps de vieillissement en atmosphère humide	128
4.41	Graphique de la variation de la résistance à la compression en fonction de la durée de vieillissement en atmosphère humide, pour le traitement préventif et pour le traitement curatif	129

Introduction

La première fibre de polyuréthane fut synthétisée dans les années 1930 et commercialisée dans les années 1950. Depuis les années 1960, ces nouveaux matériaux ont attiré artistes et designers qui les ont employés pour la réalisation de sculptures, peintures, mobilier design, textiles et accessoires de mode que nous retrouvons aujourd'hui dans les collections des musées d'art moderne et contemporain.

Le plus souvent, le polyuréthane est utilisé sous forme de mousse. Malheureusement, les mousses de polyuréthane se détériorent rapidement. Dans des conditions ambiantes, elles peuvent montrer des premiers signes de dégradation après une vingtaine d'années qui se traduisent par une perte de résilience, des fissurations, un effritement et une décoloration. Du point de vue de la conservation dans les musées, la perte des propriétés mécaniques des mousses est l'un des effets les plus visibles et préoccupants car elle peut rapidement conduire à la destruction complète de l'objet.

La relation entre les transformations chimiques et la perte de propriétés mécaniques n'est pas encore clairement établie. Un des objectifs de ce travail est donc d'identifier le moment où les modifications chimiques commencent à affecter les propriétés mécaniques du polyuréthane pour essayer d'intervenir sur la mousse avant qu'il ne soit trop tard.

Les nombreuses études portant sur les stratégies de conservation d'objets en mousse de polyuréthane reflètent l'importance de la recherche dans ce domaine. Si pour la conservation des polyuréthanes de type éther une solution de consolidation efficace existe, pour les polyuréthanes de type ester il n'existe actuellement aucune méthode de consolidation sans inconvénients.

Cette recherche vise donc à évaluer l'efficacité de nouveaux produits de consolidation pour la conservation du polyuréthane de type ester. Le travail de recherche sera mené en deux étapes, une première étape sur la caractérisation de la mousse de polyuréthane utilisée comme référence et l'étude de son comportement vis-à-vis du vieillissement, et une deuxième étape sur l'évaluation de l'efficacité des traitements de consolidation appliqués avec une approche préventive et une approche curative.

La première partie de ce travail de recherche portera sur le choix d'une mousse de polyuréthane ester industrielle, utilisée comme référence, dont la composition

chimique exacte sera alors étudiée. L'évolution dans le temps des propriétés chimiques et physiques de cette mousse sera également suivie à l'aide de vieillissements artificiels et comparée à celle d'échantillons naturellement vieillis. Cette première partie de l'étude permettra de caractériser les changements apportés par les traitements de consolidation sur ce type de matériau.

Dans la deuxième partie de ce travail de recherche, les traitements de consolidations seront appliqués à des échantillons non dégradés ainsi qu'à des échantillons artificiellement vieillis. Nous aborderons d'abord le traitement d'un point de vue préventif sur des échantillons non dégradés. L'objectif de ce type de traitement est d'empêcher ou, au moins, de ralentir la dégradation du matériau. Ensuite, nous évaluerons le traitement d'un point de vue curatif sur des échantillons dégradés. Un tel traitement vise à renforcer une mousse qui a perdu ou qui commence à perdre ses propriétés mécaniques afin d'éviter l'effondrement de la structure et la perte définitive de l'objet.

Les consolidants retenus sont les aminoalkylalkoxysilanes (AAAS), des organosilanes déjà utilisés, dans le domaine de la conservation du patrimoine, pour le renforcement et la désacidification du papier. Ces molécules ont également démontré leur capacité à améliorer les propriétés mécaniques des polyuréthanes lorsqu'elles sont rajoutées à la formulation initiale au moment de la fabrication.

Les effets des traitements à base d'AAAS sur les échantillons de mousse de polyuréthane ester seront évalués par différentes techniques. A l'échelle macroscopique, l'influence du traitement sur la prise de masse, la couleur, les propriétés mécaniques et la morphologie de la mousse sera analysée. Dans un deuxième temps, les interactions à l'échelle moléculaire entre le traitement et le polyuréthane seront étudiées.

Ce document comprend une première partie bibliographique dans laquelle nous présentons le polyuréthane, ses problématiques de conservation et les techniques analytiques qui permettent sa caractérisation. Cette partie bibliographique est complétée par la présentation des AAAS employés comme consolidants. La partie expérimentale est suivie de la discussion des résultats divisée en deux chapitres. L'un porte sur la dégradation de la mousse de polyuréthane de référence et l'autre sur l'application des traitements de consolidation. Enfin, dans la conclusion, les principaux acquis résultants de ce travail sont résumés et des perspectives de recherche sont proposées. Une première annexe avec les résultats complets des mesures colorimétriques et une deuxième annexe avec les publications issues de ce travail complètent ce document.

Première partie

Partie Bibliographique

Chapitre 1

Bibliographie

Dans la première partie de ce chapitre (Section 1.1), les diverses techniques de fabrication de la mousse de polyuréthane, les différentes propriétés physiques et chimiques et les liens entre ces propriétés seront présentés. Par la suite, une partie sur les techniques analytiques fréquemment utilisées pour la caractérisation et l'analyse de ce matériau (Section 1.2) complétera cette introduction aux mousses de polyuréthane. Dans la troisième partie les problématiques de conservation, qui ont conduit à orienter cette recherche sur la consolidation et l'amélioration des propriétés mécaniques des mousses de polyuréthane ester seront détaillées (Section 1.3). Enfin, nous introduirons les aminoalkylalkoxysilanes comme agents de consolidation et les techniques d'analyse adaptées à leur caractérisation (Section 1.4 et Section 1.5).

1.1 Introduction aux mousses de polyuréthane

1.1.1 La structure moléculaire

Trois matières premières sont utilisées pour synthétiser le polyuréthane : les isocyanates qui constitueront les segments rigides, les polyols qui formeront les segments souples et les allongeurs de chaîne. Ces trois matières premières sont souvent mélangées à des additifs (agents gonflants dans le cas de mousses, colorants, stabilisateurs, lubrifiants, etc.). Le groupement uréthane est formé par la réaction de polymérisation entre un isocyanate et des groupements hydroxyle (Figure 1.1).

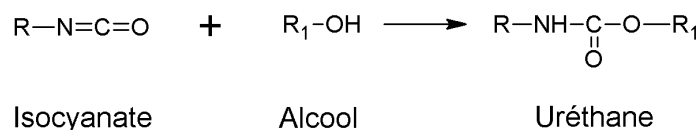
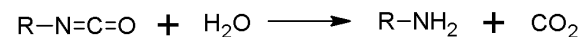
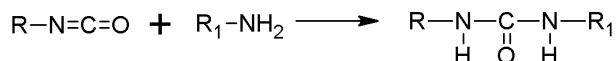


FIGURE 1.1 – Formation du groupement uréthane.



Isocyanate

Amine



Isocyanate

Amine

Urée di-substituée

FIGURE 1.2 – Formation du groupement urée.

Des liaisons urée sont également formées en petite quantité en raison de l'utilisation de l'eau dans le processus de fabrication [1](Figure 1.2).

Les isocyanates les plus couramment utilisés possèdent des structures aromatiques et correspondent aux isomères 2,4- et 2,6- du diisocyanate de toluène (TDI) et au 4,4'-diisocyanate de diphénylméthylène (MDI). Des isocyanates aliphatiques comme l'hexaméthylène diisocyanate (HDI) peuvent être également employés. Les structures des isocyanates les plus couramment utilisées dans la synthèse des polyuréthanes sont présentées dans la Table 1.1.

En ce qui concerne la partie polyol, les polyéthers représentent 80 à 90 % de la production [2]. Les polyester sont généralement plus chers que les polyéther, ils sont moins résistants à l'hydrolyse, mais assurent une meilleure résistance à la traction, à la flexion et à l'abrasion. Les polyols polyester sont principalement des esters d'adipate sous forme de diols ou triols ; les polyéthers utilisés sont des glycols comme le polyéthylène glycol, le polypropylène glycol et le polybutylène glycol. La Table 1.2 représente les structures des polyols les plus couramment utilisés dans la synthèse des polyuréthanes.

Afin d'obtenir des matériaux alvéolaires, comme des mousses, il faut associer à la réaction de polymérisation entre l'isocyanate et le polyol un dégagement gazeux. Cela permet la création d'alvéoles de gaz en surpression au sein du polymère en cours de polymérisation et donc son expansion. Ce dégagement gazeux est provoqué par l'utilisation d'agents moussants. Le plus courant est l'eau. Sa réaction avec l'isocyanate produit un dégagement de CO_2 .

Les allongeurs de chaîne sont des petites molécules difonctionnelles constituées par des terminaisons hydroxyle ou amine. Leurs masses moléculaires sont généralement comprises entre 40 et 300 daltons. Ils réagissent avec les isocyanates formant des segments rigides dont la température de transition vitreuse est élevée et contribuent à la stabilité mécanique du polyuréthane [2]. L'utilisation des allongeurs de chaîne influe sur les propriétés mécaniques du polymère final telles que la résistance à la traction, la résistance au déchirement et l'allongement à la rupture. Les trois allon-

TABLE 1.1 – Les isocyanates les plus couramment utilisés dans la synthèse des polyuréthanes

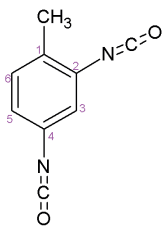
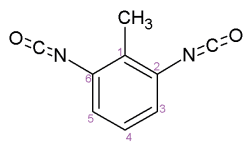
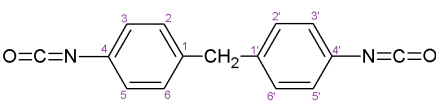
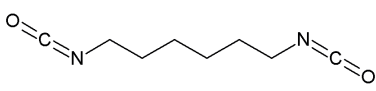
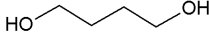
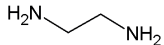
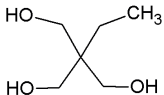
2,4- et 2,6- diisocyanate de toluène (CAS 584-84-9, $C_9H_6N_2O_2$, MM 174, $2g/mol$)	 2,4- TDI	 2,6- TDI
4,4'- diisocyanate de diphenyl-méthylène (CAS 101-68-8, $C_{15}H_{10}N_2O_2$, MM 250, $3g/mol$)	 4,4'- MDI	
1,6-diisocyanate d'hexaméthylène (CAS 822-06-0, $C_8H_{12}N_2O_2$, MM 168, $2g/mol$)	 HDI	

TABLE 1.2 – Les polyols les plus couramment utilisés dans la synthèse des polyuréthanes

Polyéthers		
Polyéthylène glycol		
(CAS $C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$)	25322-68-3,	
Polypropylène glycol		
(CAS $C_{3n}H_{6n+2}O_{n+1}$)	25322-69-4,	
Polytetraméthylène éther glycol		
(CAS $C_{4n}H_{8n+2}O_{n+1}$)	25190-06-1,	
Polyesters		
Polydiéthylène glycol adipate		
(CAS $C_{10n}H_{16n+2}O_{5+1}$)	9010-89-3,	
Polyéthylène azélate		
(CAS $C_{11n}H_{18n+2}O_{4+1}$)	26760-99-6,	

TABLE 1.3 – Les allongeurs de chaîne les plus couramment utilisés dans la synthèse des polyuréthanes

1,4-butanediol (CAS 110-63-4, $C_4H_{10}O_2$, MM 90, 1g/mol)	
1,2-diaminoéthane (CAS 107-15-3, $C_2H_8N_2$, MM 60, 1g/mol)	
1,1,1-tris(hydroxyméthyl)propane (CAS 77-99-6, $C_6H_{14}O_3$, MM 134, 2g/mol)	

geurs de chaîne les plus couramment utilisés sont le 1,4-butanediol, l'éthylène diamine (1,2-diaminoéthane) et le triméthylolpropane (1,1,1-tris(hydroxyméthyl)propane). Ils sont présentés dans la Table 1.3 [1].

1.1.2 La structure macromoléculaire

Au-delà de la composition moléculaire, l'organisation spatiale des chaînes du polymère est un paramètre qui joue un rôle fondamental sur les propriétés finales du polyuréthane.

En ce qui concerne les polyuréthanes sous forme de mousse, ils sont composés d'un mélange de domaines cristallins et amorphes où les segments rigides (fraction isocyanate) se séparent pour former des domaines discrets dans une matrice de segments souples (fraction polyol). Les segments rigides cristallins agissent en tant que ponts de réticulation. Ils sont responsables de la réversibilité de la déformation pour les mousses souples et ils renforcent la matrice. La fraction polyol forme en revanche une matrice élastomère qui est responsable des propriétés élastiques du polyuréthane. Par conséquent, la rigidité de la structure est influencée par la longueur des chaînes polyol entre les ponts uréthane. De courtes chaînes polyols (quelques centaines de g/mol) conduisent à une structure plus dense et un polymère rigide, alors que les polyuréthanes avec de longues chaînes polyols (quelque milliers de g/mol) aboutissent à des structures plus souples [1]. Le choix du type de polyol utilisé dans la synthèse du polyuréthane (en fonction de sa structure) peut donc changer la nature du produit final.

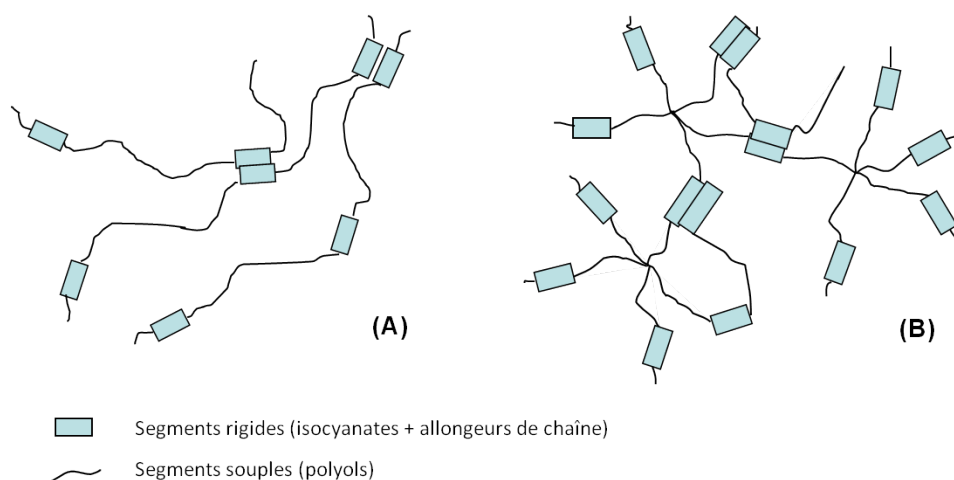


FIGURE 1.3 – Structure macromoléculaire (A) d'un polyuréthane thermoplastique et (B) d'un polyuréthane thermodurcissable

Le nombre de sites actifs du monomère polyol capables de réagir avec une autre molécule de monomère correspond à la fonctionnalité de la molécule de polyol. La fonctionnalité du polyol détermine le caractère et le degré de réticulation ou de ramification du polymère final. Des polyols constitués par des chaînes linéaires produisent des polymères souples. Ils sont utilisés dans la production de polyuréthanes thermoplastiques capables de se ramollir lorsqu'ils sont chauffés au-dessus de leur température de transition vitreuse et d'être solubilisés par certains solvants. L'utilisation de polyols ramifiés produit, au contraire, des polymères rigides. Ce type de polyol permet d'obtenir des réseaux tridimensionnels réticulés qui génèrent des polyuréthanes thermodurcissables [3]. Les chaînes de ce type de polyuréthane sont liées entre elles par des liaisons fortes de type covalentes qui donnent lieu à des réseaux insolubles et infusibles. En général, l'augmentation du degré de ramification signifie que, pour le polymère final, on obtient une augmentation de la ténacité, un plus faible allongement à la rupture et une température de transition vitreuse plus élevée. La différence entre la structure macromoléculaire d'un polyuréthane thermoplastique et celle d'un polyuréthane thermodurcissable est illustrée dans la Figure 1.3.

1.1.3 La structure macroscopique

La Figure 1.4 montre la représentation tridimensionnelle d'une cellule en forme de dodécaèdre pentagonal sur laquelle nous pouvons distinguer différentes parties. La cellule est constituée de plusieurs faces, chacune délimitée par un bord solide. Les bords formés par la rencontre de deux faces sont appelés arêtes. Elles sont les parties solides de la mousse. Si la seule partie de la mousse où se trouve le polymère solide sont les arêtes, alors il s'agit d'une mousse à cellules ouvertes, tandis que, si les faces des cellules sont fermées par des membranes solides de polymère alors il s'agit d'une

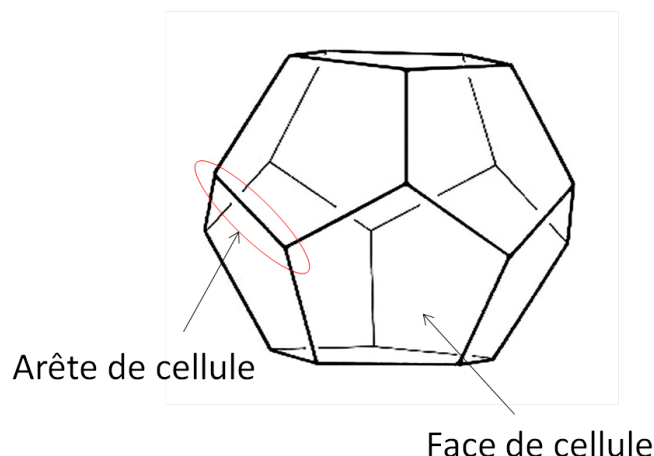


FIGURE 1.4 – Représentation tridimensionnelle d’une cellule en forme de dodécaèdre pentagonal

mousse à cellules fermées [4].

A l’échelle macroscopique, une mousse flexible est constituée (habituellement) de 95% de cellules ouvertes, tandis qu’une mousse rigide est constituée de 90 à 95% de cellules fermées [3]. En terme de propriétés mécaniques, une mousse souple montre une faible ténacité couplée à une capacité élevée de réversibilité à la déformation, alors qu’une mousse rigide montre une ténacité élevée avec une courte zone d’élasticité après laquelle l’effondrement cellulaire a pour conséquence une déformation irréversible. Il existe aussi des mousses dites semi flexibles qui peuvent présenter une ténacité élevée sans limite d’élasticité définie, et une très bonne capacité de réversibilité de la déformation.

1.1.4 Les méthodes de formulation et de fabrication

La formulation d’une mousse en polyuréthane peut être réalisée suivant trois principales méthodes : la méthode “One shot”, la méthode “Pré-polymère” et la méthode “Quasi pré-polymère”. Par la suite, la mise en forme de la résine obtenue peut être réalisée selon deux techniques : la fabrication en “coulée souple” et le “moulage par injection” [5] [1] [6].

Méthode de formulation “One shot”

Dans la méthode “One shot”, tous les composants (polyols, isocyanates, surfactants, eau ou solvants volatils et catalyseurs) sont mélangés simultanément. Ainsi, la réaction se produit très rapidement en une seule étape. Cependant, le mélange de tous les composants au même moment peut s’avérer compliqué à réaliser à cause des réactions entre les différents composants. Il est donc préférable de réduire au maximum le nombre d’ingrédients participants à la synthèse. De plus, les réactions

qui ont lieu dans la méthode "One shot" sont exothermiques et les températures sont si élevées qu'il est possible que l'intérieur des mousses obtenues soit carbonisé. Pour cette raison, les méthodes "Pré-polymère" et "Quasi pré-polymère" ont été développées. L'avantage de la méthode "One shot" est son faible coût de production, elle est donc utilisée principalement pour la production de grands volumes de mousse de polyuréthane.

Méthode de formulation "Pré-polymère"

La méthode "Pré-polymère" consiste à faire réagir la totalité du polyol prévu dans la formulation avec un excès d'isocyanate. Les quantités des deux composants sont généralement calculées pour avoir deux terminaisons isocyanate pour chaque terminaison polyol. Les deux composants réagissent entre eux pour produire un pré-polymère avec des terminaisons isocyanate. Le produit résultant est un pré-polymère comportant de 1 à 15 % de groupements isocyanate libres. C'est seulement après la réalisation du pré-polymère, qui contient déjà la totalité du polyol et de l'isocyanate, que les agents moussants, les catalyseurs et les additifs sont ajoutés.

Cette méthode de préparation est la plus courante dans l'industrie des mousses de polyuréthane. En effet, elle permet de contrôler facilement les propriétés physico-chimiques du polymère final en faisant varier les quantités des composants ajoutés au pré-polymère.

Cette méthode qui permet une bonne formation initiale des nodules de réticulation confère une bonne régularité structurale.

Méthode de formulation "Quasi pré-polymère"

Dans la méthode "Quasi pré-polymère", seule une partie du polyol prévu dans la formulation du polyuréthane est utilisée dans la première réaction avec la totalité de l'isocyanate. Comme pour la méthode précédente, le pré-polymère qui se forme est constitué par des chaînes avec des terminaisons isocyanate. L'expansion est ensuite provoquée par addition du polyol restant déjà mélangé aux catalyseurs, aux additifs et aux agents moussants.

Fabrication par "coulée souple"

La "coulée souple" est un des procédés de fabrication industrielle des mousses polyuréthanes. Ce procédé continu vise à fabriquer de grands blocs de mousse. Il est utilisé pour la production de mousses souples comme pour la production de mousses rigides. Le mélange liquide, dont l'expansion débute très vite, est déposé en continu par une tête de coulée sur une bande transporteuse. La bande de mousse peut facilement atteindre rapidement plusieurs mètres de largeur et de hauteur tout en conservant une assez bonne homogénéité de la densité et de la taille des cellules. Tout au long de la coulée, la bande de mousse est entraînée, à une vitesse de plusieurs mètres

par minute, avant d'être découpée en blocs. Les blocs sont ensuite stockés pendant environ 24 heures, temps nécessaire au polyuréthane pour achever sa polymérisation et appelé temps de mûrissement. Après la période de mûrissement, les blocs de mousse sont, soit découpés de nouveau en blocs plus petits, soit découpés en feuilles et conditionnés en rouleaux. Ce procédé qui demande un gros équipement initial et beaucoup d'espace est utilisé pour la production de matelas, coussins, oreillers, matériaux d'emballage, éponges et panneaux d'isolation.

Fabrication par “moulage par injection”

À la différence de la “coulée souple”, le procédé par injection est un procédé séquentiel : ouverture du moule, injection, fermeture du moule, expansion, démoulage. Il est employé pour la fabrication de petites pièces ou de pièces avec des géométries bien spécifiques ou complexes. Une quantité bien déterminée de la résine obtenue est déposée par une tête d'injection dans le fond du moule. L'expansion du mélange débute très rapidement, elle est contrôlée et limitée au volume du moule. Des événements doivent être placés sur le moule afin de permettre à l'air initialement présent dans le moule de s'en échapper. Les mousses sont démoulées dès que le polyuréthane a une tenue mécanique suffisante. Les blocs sont ensuite stockés pour le mûrissement pendant environ 24 heures. Les coûts de production associés à ce procédé sont moins élevés que les coûts d'une fabrication en “coulée souple”. En revanche, le principal défaut observé est l'obtention d'une microstructure cellulaire moins homogène que celle obtenue par “coulée souple”.

1.1.5 Les principaux mécanismes de dégradation du polyuréthane

Les mousses en polyuréthane sont des matériaux qui se dégradent rapidement. Les principaux signes issus de la dégradation sont la décoloration, la perte d'élasticité et l'effritement, qui se produisent sous l'influence de l'humidité, de la chaleur et de la lumière [7]. Les mousses en polyuréthane souples à cellules ouvertes ont une grande surface spécifique, exprimée par la surface totale par unité de masse (m^2/g). Elle correspond à la superficie réelle en considérant la surface de chaque cellule. Cette grande surface spécifique augmente les phénomènes d'adsorption, d'absorption et les échanges de chaleur qui rendent ces matériaux particulièrement sensibles à la dégradation. Par conséquent, la dégradation d'une mousse à cellules ouvertes ne se limite pas à la surface apparente externe, mais concerne le volume entier de l'objet. Lors de leur dégradation, les polyuréthanes subissent à la fois des phénomènes de scission de chaînes et de réticulation.

Pour les deux grandes familles de polyuréthane, les éthers et les esters, plusieurs études ont démontré que les polyuréthanes ester sont plus sensibles à l'hydrolyse et que les polyuréthanes éther sont plus sensibles à l'oxydation [8] [9] [10] [1].

Dépolymérisation hydrolytique

Les polyuréthanes ester sont les plus sensibles à l'hydrolyse. Les trois groupements les plus susceptibles de s'hydrolyser sont l'ester, l'urée et l'uréthane. Le groupement ester s'hydrolyse pour reformer l'acide et l'alcool précurseurs (Figure 1.5).

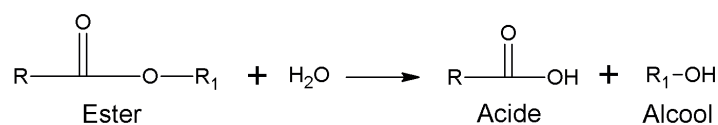


FIGURE 1.5 – Hydrolyse du groupement ester

Par la suite, l'acide produit par hydrolyse agit comme catalyseur pour l'hydrolyse d'autres groupements ester et la réaction devient auto-catalytique. Pour cette raison, la dépolymérisation hydrolytique est la réaction de dégradation prédominante pour les polyuréthanes ester. Étant donné que la partie polyol d'un polyuréthane ester est, le plus fréquemment, un ester d'adipate sous forme de diol ou triol, la formation de l'acide adipique (CAS 124-04-9, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$, MM 146, 1 g/mol) comme produit d'hydrolyse peut être observée. Le groupement urée peut s'hydrolyser en donnant un acide carbamique et une amine (Figure 1.6).

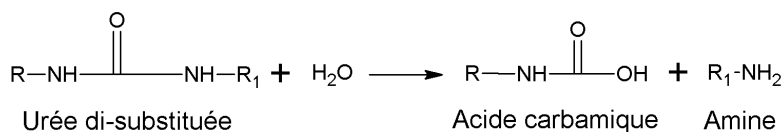


FIGURE 1.6 – Hydrolyse du groupement urée

L'acide carbamique formé est instable et peut facilement entraîner d'autres réactions. Le groupement uréthane, même s'il est moins susceptible de s'hydrolyser que les groupements ester et urée, peut s'hydrolyser en donnant un acide carbamique et l'alcool précurseur (Figure 1.7).

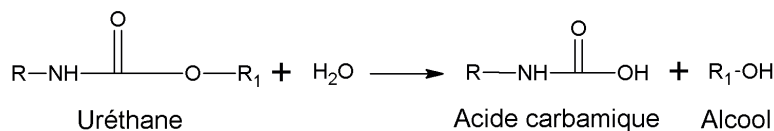


FIGURE 1.7 – Hydrolyse du groupement uréthane

Le choix du polyol et de l'isocyanate a une forte influence sur la stabilité hydrolytique du polymère final. Un polyol éther est plus résistant à l'hydrolyse qu'un polyol ester et, un système à base de MDI s'hydrolyse moins facilement qu'un système à base de TDI [1]. Un autre facteur qui a une forte influence sur l'hydrolyse est la

température. Pour les deux familles de polyuréthane, plus la température est élevée, plus la dépolymérisation hydrolytique est rapide.

Oxydation thermique

Dans la chaîne moléculaire du polyuréthane, le groupement éther est le plus sensible à la thermo-oxydation.

Le processus peut être décrit de la façon suivante (Figure 1.8) : l'énergie apportée par la chaleur provoque la perte d'un hydrogène du carbone en position alpha du groupement éther. L'action de l'oxygène sur le radical formé donne un radical peroxyde. Le radical peroxyde peut se protoner avec un hydrogène de la chaîne polymère pour former un hydro-peroxyde. L'hydro-peroxyde se décompose ensuite en donnant un radical oxyde et un radical hydroxyle libre. Le radical oxyde peut ensuite se décomposer par rupture de la liaison avec le carbone adjacent ou par rupture de la liaison avec l'oxygène adjacent. Dans le premier cas la décomposition du radical oxyde donne un formate, et dans le deuxième cas un aldéhyde [1]. L'ordre de stabilité à l'oxydation thermique des groupements présents dans une chaîne polyuréthane est le suivant : ester >urée >uréthane »éther.

Photo-oxydation

La photo-oxydation est généralement associée aux polyuréthanes à base d'isocyanates aromatiques tels que le MDI et le TDI. Dans ces cas la dégradation conduit à la formation de quinones et diquinones.

Le groupement uréthane s'oxyde donnant des groupements de type quinone-imide. Les quinones sont des molécules comportant des groupements chromophores à l'origine de la couleur jaune. Pour cette raison, ils sont considérés comme responsables du jaunissement du polyuréthane exposé à la lumière. Une oxydation ultérieure des quinone-imides produit des structures diquinone-imides dont les groupements chromophores sont responsables de la couleur ambre. Les diquinone-imides qui se forment au cours de la photo-oxydation confèrent au polyuréthane une coloration brunâtre [1].

Dans le cas d'un polyuréthane éther, l'oxydation peut également se produire par photo-oxydation du groupement éther présent dans la partie polyol. Comme Wilhelm l'a démontré, les principaux produits d'oxydation d'un polyuréthane éther sont les formates [10]. Une fois formés, ces formates peuvent se décomposer en donnant de l'éthylène et du formate de méthyle qui participent à la formation d'autres formates.

Outre la partie isocyanate et la partie polyol, le groupement uréthane est également sensible à la lumière. L'uréthane est soumis à un phénomène de photolyse. Lorsqu'il y a coupure de la liaison entre un azote et un carbone, il en résulte un radical aminé et un radical formate. Le radical formate libère ensuite du CO_2 formant un radical alkyle. Lorsque la coupure concerne la liaison entre un carbone et un

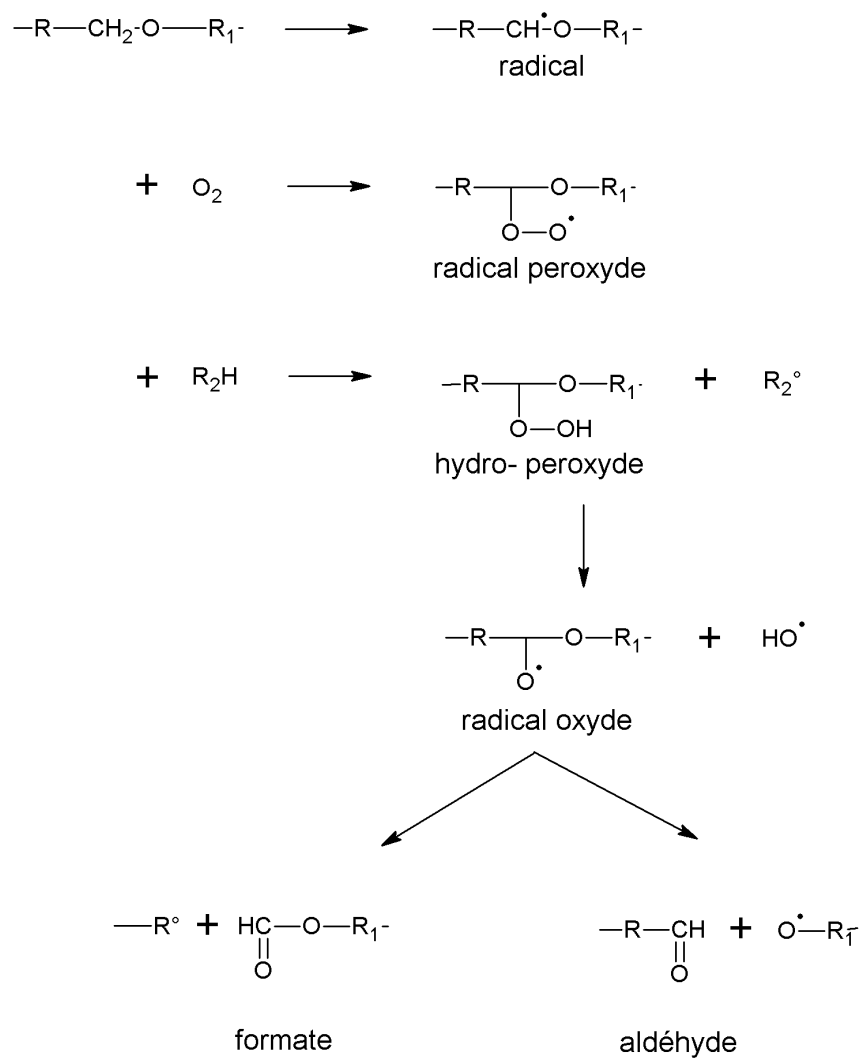


FIGURE 1.8 – Oxydation thermique du groupement éther

oxygène, un radical carbamyle et un radical alcoxy sont formés. Le radical carbamyle se décompose ensuite en donnant un radical aminé et du CO_2 . Les trois radicaux issus de la scission du groupement uréthane (aminé, alkyde et alcoxy) entraînent des réactions ultérieures. Ces processus de dégradation radicalaire peuvent être évités ou atténués par l'utilisation de stabilisants (antioxydants et stabilisants UV). Par exemple, les phénols stériquement encombrés ou les amines aromatiques vont agir en tant que terminateurs de la réaction radicalaire. Les thioéthers et les phosphates ont un effet inhibiteur sur les peroxydes et arrêtent les processus de dégradation [1].

1.2 La caractérisation des mousses de polyuréthane

Les principales techniques analytiques employées pour la caractérisation des polyuréthanes sont présentées. Les avantages et les limites de chaque technique vis-à-vis de l'analyse du polyuréthane sous forme de mousse sont discutées.

1.2.1 La microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet de visualiser la structure des matériaux alvéolaires. Les images obtenues par MEB informent sur la structure d'une mousse polymère à travers l'épaisseur des arêtes, la morphologie et le diamètre des cellules. La Figure 1.9 illustre la différence entre la structure d'une mousse à cellules partiellement ouvertes et la structure d'une mousse à cellules fermées. Dans l'image 1.9 (a) les cellules de la mousse présentent des arêtes bien formées avec un faible pourcentage de membranes solides minces, tandis que dans l'image 1.9 (b) toutes les faces des cellules sont constituées par des membranes solides.

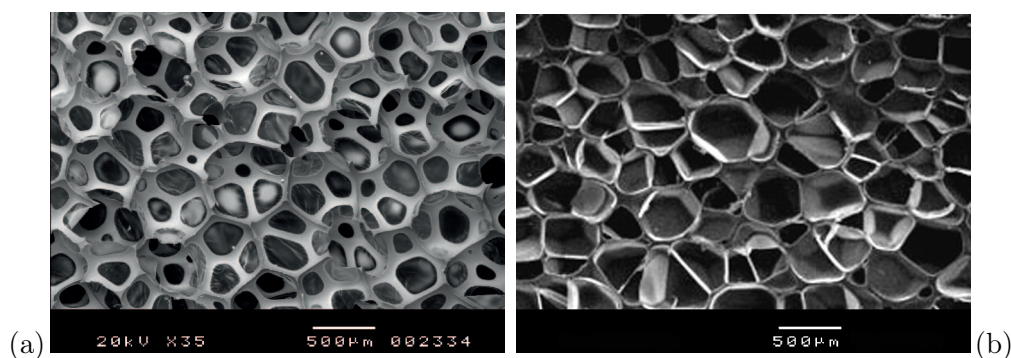


FIGURE 1.9 – Images obtenues par MEB exemples de mousses polymère avec différents types de structures : (a) mousse de polyuréthane à cellule partiellement ouvertes (densité 30 kg/m^3), (b) [11] mousse de polychlorure de vinyle à cellules fermées (densité 200 kg/m^3)

Avec le MEB, il est également possible d'identifier la présence de charges organiques ou inorganiques utilisées pour améliorer les propriétés mécaniques des mousses.

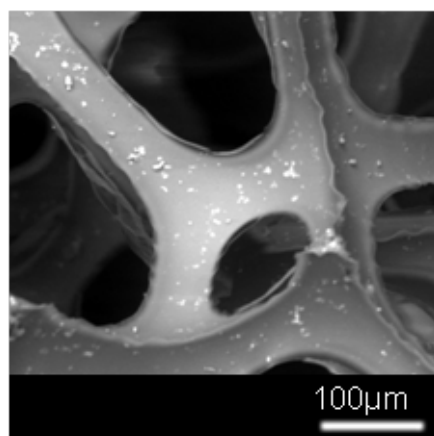


FIGURE 1.10 – Image obtenue par MEB d’une mousse de polyuréthane éther à cellules ouvertes avec grains de charge inorganiques

La Figure 1.10 présente une mousse de polyuréthane chargée avec des grains de carbonate de calcium. Sarier et al. ont prouvé la formation de micelles de matériaux à changement de phase à l’intérieur de la structure d’une mousse de polyuréthane grâce à des images obtenues par MEB [12].

Cette technique peut être également employée pour suivre la dégradation des polyuréthanes. Elle permet de visualiser les transformations qui s’opèrent à la surface lors du vieillissement. Yang et al. ont utilisé des images obtenues par MEB et par microscopie à force atomique (AFM) pour suivre les changements morphologiques d’un revêtement de polyuréthane soumis à vieillissement accéléré (lumière, humidité et température) [13]. Ils ont mis en évidence la formation de “cloques” sur la surface du revêtement à partir de la deuxième semaine de vieillissement. Les “cloques” formées ont augmenté leur taille tout au long de la durée du vieillissement jusqu’à entraîner la formation de craquelures au niveau de la surface.

La microscopie électronique à balayage s’avère être une très bonne technique pour suivre les modifications de la structure des mousses de polyuréthanes. Elle peut être appliqué au suivi des changements survenant lors de la dégradation à la surface et pour observer l’influence d’un traitement de conservation sur la structure d’origine de la mousse.

1.2.2 Les tests mécaniques

Les tests mécaniques sont généralement utilisés, au niveau industriel, pendant la procédure de contrôle qualité. Les caractéristiques mécaniques du matériel sortant de la ligne de production sont ainsi vérifiées. Les méthodes de test les plus fréquemment utilisées pour l’analyse de matériel cellulaire souple sont standardisées dans la norme ASTM D3574 (2005) [14] [15]. Cette norme contient les méthodes de pré-conditionnement des échantillons de mousse et la description des procédures

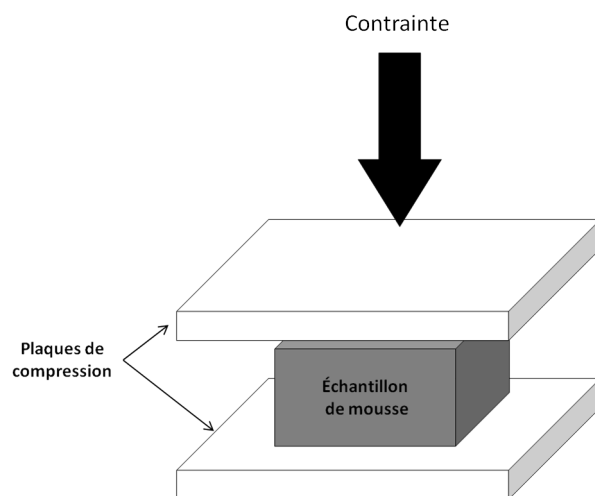


FIGURE 1.11 – Représentation d'un essai mécanique en compression

analytiques pour l'analyse des propriétés physiques telles que la densité, la résistance à la rupture, la résistance à la déchirure, le flux d'air, la résilience, la résistance à la compression et la déformation permanente.

Pour les matériaux alvéolaires tels que les mousses polymères, les propriétés mécaniques sont souvent mesurées par des tests de compression. Ainsi, l'échantillon est comprimé entre les deux plateaux de compression de l'appareil jusqu'à une déformation établie (Figure 1.11). La variation de la contrainte appliquée pour déformer l'échantillon est mesurée par un capteur de force et est enregistrée tout au long de la déformation. Grâce à l'analyse des données, les valeurs de contrainte sont visualisées en fonction des valeurs de déformation pour montrer la courbe contrainte-déformation.

La courbe contrainte-déformation caractéristique d'une mousse de polyuréthane (Figure 1.12) montre les trois régimes de déformation typiques des matériaux visco-élastiques. Le première partie de la courbe est linéaire et correspond au régime élastique. Au moment de la suppression de la contrainte, la déformation de l'échantillon est complètement réversible. La forme de la courbe correspondant au régime élastique est la même pour les mousses à cellules ouvertes et pour les mousses à cellules fermées [16]. Après la limite d'élasticité qui correspond à la fin de la partie linéaire, la courbe contrainte-déformation montre un long palier à contrainte presque constante. Cette partie correspond au régime plateau. Elle est associée à la déformation plastique de la structure et, dans le cas d'une mousse de polyuréthane fragile, à la rupture des parois des cellules. Lorsque la déformation augmente, les parois des cellules entrent en contact les unes avec les autres. Lorsque tous les vides sont remplis, la résistance de la mousse augmente rapidement, de manière proportionnelle à la contrainte mesurée. Cette dernière partie de la courbe est connue comme le régime de densification.

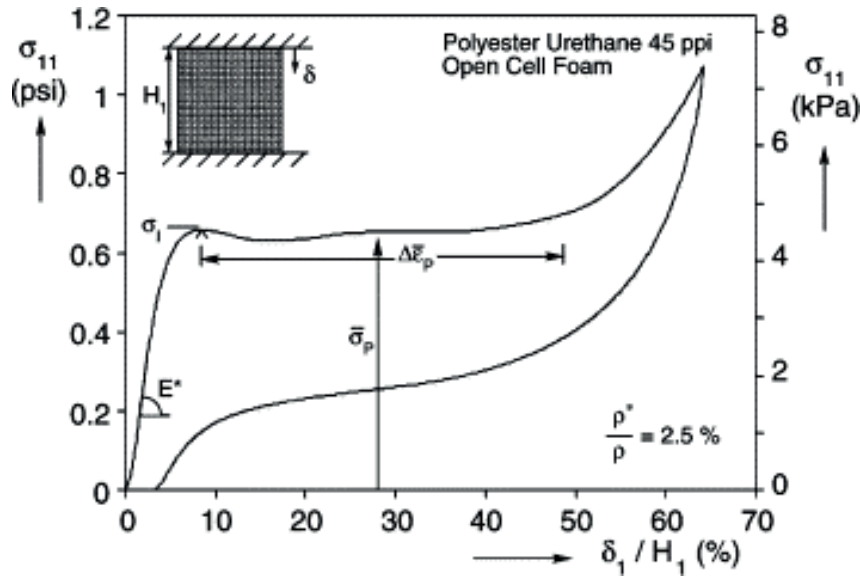


FIGURE 1.12 – Courbe contrainte-déformation caractéristique des mousses de polyuréthane [16]

Les propriétés mécaniques des mousses de polyuréthane dépendent fortement de la densité, de la structure des cellules (taille et forme) et du pourcentage de cellules ouvertes et fermées. Il peut se produire que la mousse présente une orientation préférentielle dans la structure des cellules. Les cellules apparaissent fréquemment allongées le long de la direction d'expansion. Gong et al. ont testé la réponse de plusieurs mousses de polyuréthane comprimées en direction parallèle ou en direction perpendiculaire à la direction d'expansion. Les résultats montrent qu'une mousse comprimée en direction perpendiculaire à la direction d'expansion a une valeur du module initial toujours inférieure à celle d'une mousse comprimée en direction parallèle [16]. Il a été démontré que lorsque la densité de la mousse augmente la limite d'élasticité et la hauteur du plateau augmentent [16] [17] tandis que l'élongation du plateau diminue [18]. Cela signifie qu'une mousse à haute densité résiste mieux aux contraintes appliquées qu'une mousse à faible densité. Cependant, la structure d'une mousse à haute densité atteint le régime de densification à de faibles déformations. Concernant les mousses rigides, au lieu d'observer une augmentation de la contrainte due à la densification, la valeur de contrainte diminue fortement à la fin du plateau. Cela correspond au moment où les parois des cellules se rompent et la structure de la mousse s'effondre [19].

Différents types de charges peuvent être ajoutés à la formulation pour améliorer les propriétés mécaniques des mousses polymères. Les charges utilisées peuvent être des fibres métalliques ou des poudres minérales. Saint-Michel et al. ont constaté que l'ajout de particules de carbonate de calcium de taille inférieure à celles des cellules de la mousse augmente la valeur du module initial dans la courbe contrainte-

déformation. En revanche, si les dimensions des particules ajoutées sont supérieures à celles des cellules, le renforcement n'est pas efficace [20].

Comme expliqué précédemment dans ce chapitre, les mousses de polyuréthane se composent d'un mélange de domaines rigides et de domaines souples. Il a été constaté que l'augmentation de la température ou de l'humidité détériore de manière significative les propriétés mécaniques des mousses [21]. Cette perte de propriétés mécaniques correspond à une diminution de la résistance à la traction et à la compression et elle est probablement liée à la scission des chaînes appartenant aux domaines rigides (liaisons urée et uréthane) et à la rupture des liaisons hydrogène [22].

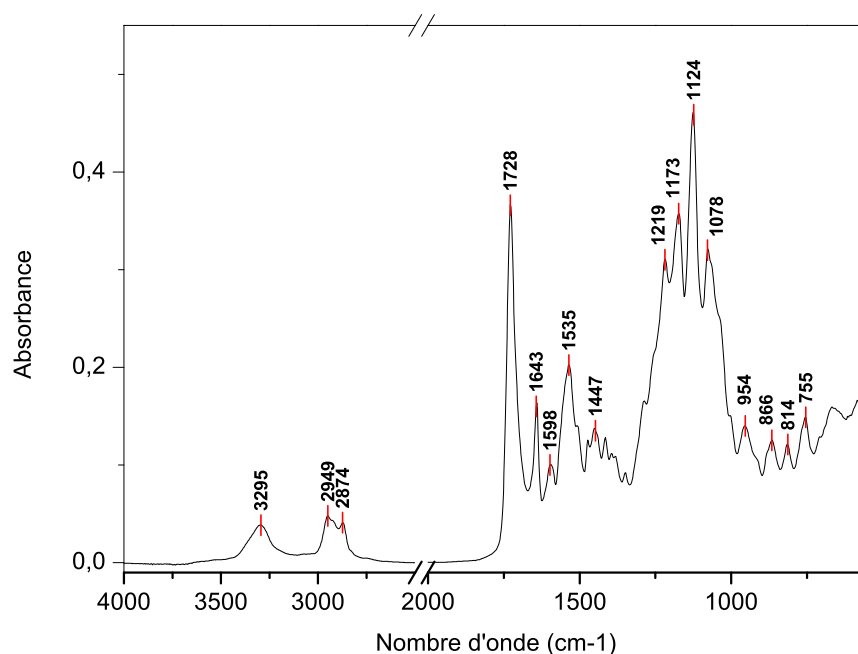
1.2.3 La spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est un outil simple et rapide pour la caractérisation de la composition moléculaire globale des polymères. Il s'agit par conséquent d'une technique très utile dans l'analyse des polyuréthanes. En particulier, elle peut être utilisée pour différencier le polyuréthane éther du polyuréthane ester et pour l'identification d'additifs. Dans les pages suivantes, les spectres réalisés en réflectance totale atténuée (ATR) et les pics d'absorption caractéristiques de trois différents polyuréthanes sont présentés. Il s'agit d'un polyuréthane ester à base de TDI (Figure 1.13), d'un polyuréthane éther à base de TDI (Figure 1.14) et d'un polyurethane éther à base de MDI (Figure 1.15).

Au-delà de la caractérisation des composants de base du polyuréthane, la spectroscopie infrarouge peut être également utilisée pour l'identification de produits de dégradation. L'acide adipique, produit de dégradation du polyuréthane ester (voir section 1.1.5), peut facilement être analysé par spectroscopie infrarouge. Il a été ainsi identifié principalement dans des mousses de polyuréthane ester conservées en atmosphère confinée [7] [28].

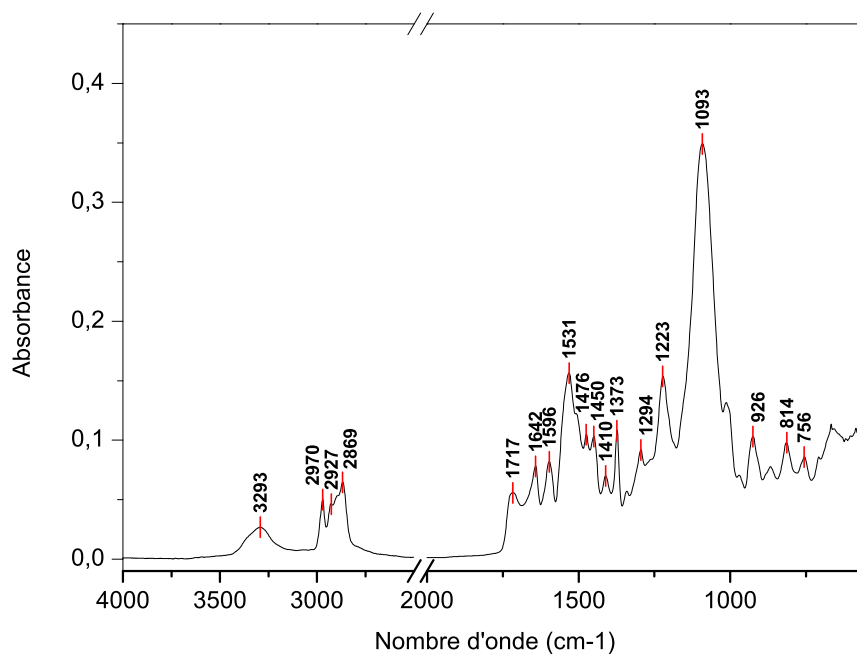
Le laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF) a étudié par spectroscopie infrarouge la dégradation photochimique du polyuréthane ester [9], du polyuréthane éther [10] et des polyuréthanes synthétisés à partir de di-isocyanates aromatiques [27].

Après vieillissement photochimique, on observe une diminution des bandes d'absorption correspondant au groupement uréthane est observée (N-H vibration d'élongation $\approx 3300\text{ cm}^{-1}$, amide II $\approx 1535\text{ cm}^{-1}$ et COO vibration de déformation $\approx 760\text{ cm}^{-1}$). En revanche, les bandes d'absorption relatives à la partie polyol ester ne présentent pas de modification. Cela confirme, encore une fois, la stabilité photochimique de la partie polyol du polyuréthane ester. Lorsque le vieillissement photochimique met en jeu de grandes longueurs d'onde, l'irradiation provoque l'oxydation des groupements uréthane donnant lieu à la formation d'acides carboxyliques (augmentation de la bande d'absorption à $\approx 1715\text{ cm}^{-1}$). Tandis qu'une irradiation à courtes longueurs d'onde provoque à la fois l'oxydation et la photolyse des groupements uréthane. La photolyse de l'uréthane implique la scission des liaisons carbone-azote et



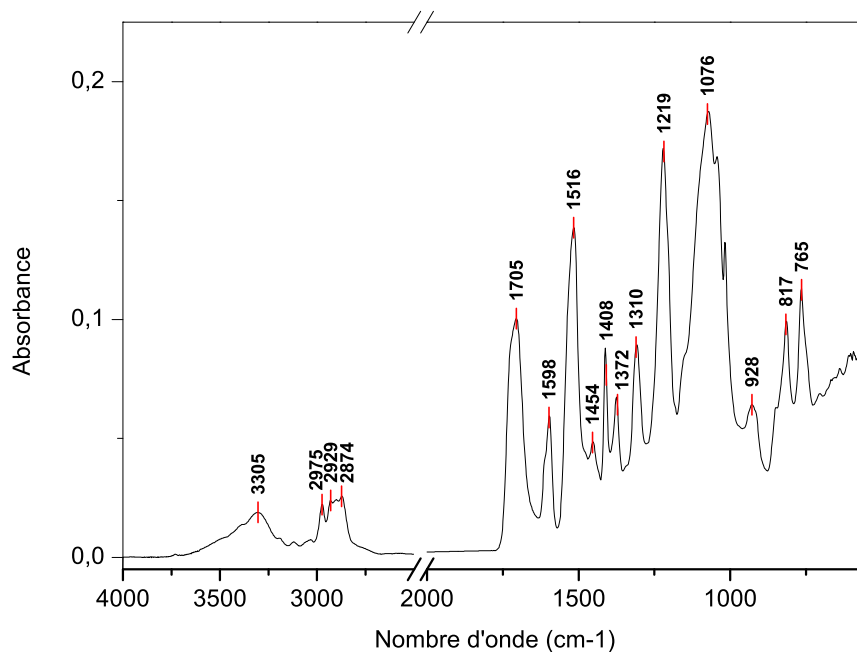
Nombre d'onde (cm^{-1})	Identification	Références
755	COO uréthane (vibration de déformation)	[23]
814	C-H aromatique (vibration de déformation)	[23] [24]
1078	C-O-C éther (vibration d'élongation)	[9] [24]
1124	C=O et O-CH ₂ (vibration d'élongation)	[9]
1173	C-O-C ester (vibration d'élongation)	[23]
1219	C-O-C uréthane (vibration d'élongation)	[24]
1447	CH ₂ (vibration de déformation)	[9] [25]
1535	N-H et C-N amide II	[9] [23] [24]
1598	C=C aromatique (vibration d'élongation)	[23] [24]
1643	C=O urée (vibration d'élongation)	[26]
1728	C=O ester et C=O uréthane (vibration d'élongation)	[9] [23]
2874	CH ₂ (vibration d'élongation)	[9] [25]
2949	CH ₂ (vibration d'élongation)	[9] [25]
3295	N-H (vibration d'élongation)	[9] [25]

FIGURE 1.13 – Spectre ATR-IRTF entre 4000 et 550 cm^{-1} d'un polyuréthane ester à base de TDI avec attribution des pics d'absorption caractéristiques



Nombre d'onde (cm^{-1})	Identification	Références
756	COO uréthane (vibration de déformation)	[23]
814	C-H aromatique (vibration de déformation)	[23] [24]
1093	C-O-C éther (vibration d'élongation)	[10] [25]
1223	C-O uréthane (vibration d'élongation)	[24]
1373	CH ₂ éther (vibration de déformation)	[10] [25]
1410	O-CH ₂ (vibration de cisaillement)	[24]
1450	CH ₂ (vibration de déformation)	[10] [25]
1476	CH ₂ (vibration de déformation)	[25]
1531	N-H et C-N amide II	[24]
1596	C=C aromatique (vibration d'élongation)	[23] [24]
1642	C=O urée (vibration d'élongation)	[26]
1717	C=O uréthane (vibration d'élongation)	[24]
2869	CH ₂ (vibration d'élongation)	[10] [25]
2927	CH ₂ (vibration d'élongation)	[10] [25]
2970	CH ₂ (vibration d'élongation)	[10] [25]
3293	N-H (vibration d'élongation)	[25]

FIGURE 1.14 – Spectre ATR-IRTF entre 4000 et 550 cm^{-1} d'un polyuréthane éther à base de TDI avec attribution des pics d'absorption caractéristiques



Nombre d'onde (cm^{-1})	Identification	Références
765	COO uréthane (vibration de déformation)	[23]
817	C-H aromatique (vibration de déformation)	[23] [24]
1076	C-O-C éther (vibration d'élongation)	[27] [24]
1219	C-O uréthane (vibration d'élongation)	[24]
1310	C-N uréthane	[24]
1372	CH éther (vibration de déformation)	[25]
1408	O-CH ₂ (vibration de cisaillement)	[24]
1454	CH ₂ (vibration de déformation)	[25]
1516	N-H et C-N amide II	[27] [24]
1598	C=C aromatique (vibration d'élongation)	[27] [23] [24]
1705	C=O uréthane (vibration d'élongation)	[27] [24]
2874	CH ₂ (vibration d'élongation)	[25]
2929	CH ₂ (vibration d'élongation)	[25]
2975	CH ₂ (vibration d'élongation)	[25]
3305	N-H (vibration d'élongation)	[27] [25]

FIGURE 1.15 – Spectre ATR-IRTF entre 4000 et 550 cm^{-1} d'un polyuréthane éther à base de MDI avec attribution des pics d'absorption caractéristiques

carbone-oxygène et peut être mise en évidence par spectroscopie infrarouge [9].

Pour la photo-oxydation du polyuréthane éther, la spectroscopie infrarouge met en évidence la formation de formates comme principaux produits d'oxydation. La diminution de bandes d'absorption du groupement éther suivie de leur complète disparition est observée (CH_2 vibration de déformation du groupement éther $\approx 1370\text{ cm}^{-1}$ et C-O-C vibration d'élongation du groupement éther $\approx 1090 - 1115\text{ cm}^{-1}$), les bandes d'absorption des formates apparaissent alors à 1725 et 1175 cm^{-1} . Lorsque les bandes d'absorption correspondantes aux segments souples de polyol éther disparaissent, des modifications des bandes d'absorption de groupements uréthane peuvent être observées [10].

Le comportement des polymères à base de diisocyanate vis-à-vis du vieillissement photo-chimique a été étudiée par Wilhelm et al. sur du polyuréthane à base de MDI [27]. Deux mécanismes de dégradation ont été mis en évidence par spectroscopie infrarouge. Le premier mécanisme est un homolyse de la liaison carbone-azote qui entraîne une réaction de type photo-Fries. Ce mécanisme de dégradation a lieu dans des conditions non-oxydantes et il est responsable du jaunissement du polymère. Sur les spectres infrarouge, la diminution de l'intensité de la bande d'absorption correspondant aux C-H aromatiques ($\approx 818\text{ cm}^{-1}$) et la diminution de l'intensité des bandes d'absorption du groupement uréthane sont observées en même temps que l'apparition d'une bande d'absorption à 840 cm^{-1} . La bande d'absorption qui apparaît à 840 cm^{-1} indique que le nombre de substituants sur le cycle aromatique augmente.

Le second mécanisme de dégradation est lié à la présence d'oxygène. Dans ce dernier cas, la photo-oxydation de la partie isocyanate MDI implique l'oxydation du groupement méthyle central et donne lieu à la formation d'hydroperoxydes. Les hydroperoxydes formés sont les premiers produits de la réaction qui conduisent à la formation de quinone-imides.

Avec les résultats des études présentés ci-dessous, Wilhelm et al. démontrent que la spectroscopie infrarouge permet de comprendre les modifications chimiques qui se produisent lors du vieillissement des polyuréthanes.

1.2.4 La chromatographie d'exclusion stérique

La chromatographie d'exclusion stérique (SEC - *Size Exclusion Chromatography*), également connue sous le nom de chromatographie de perméation de gel (GPC - *Gel Permeation Chromatography*), est une technique de séparation analytique qui permet de séparer des macromolécules en fonction de leur volume hydrodynamique. Les chromatogrammes obtenus indiquent la distribution des masses moléculaires des échantillons des polymères analysés. A partir de l'analyse des chromatogrammes, des informations sur la polydispersité et sur la masse moléculaire moyenne du polymère peuvent être facilement obtenues.

Avec l'utilisation de colonnes adaptées, la SEC peut être également utilisée pour

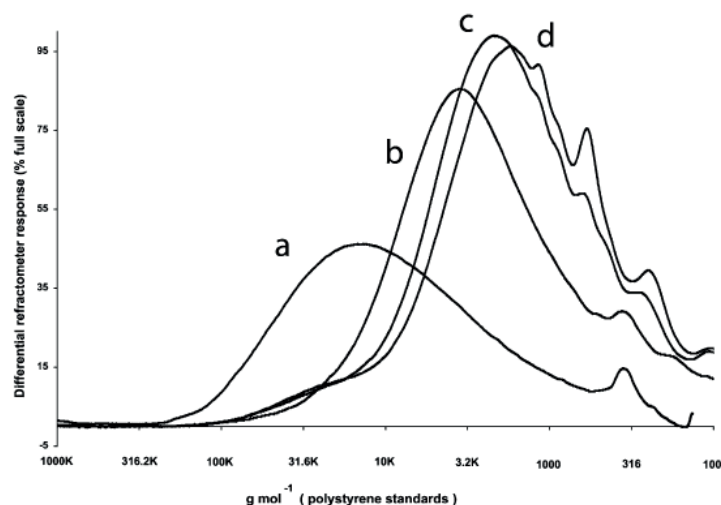


FIGURE 1.16 – Chromatogrammes SEC d'échantillons de bande magnétique vieillis (a) naturellement, (b) à 75°C et 100% *HR* pendant 9 jours, (c) à 75°C et 100% *HR* pendant 16 jours, (d) à 75°C et 100% *HR* pendant 36 jours [29]

la quantification de composés à faibles masses moléculaires tels que des additifs ou des produits de dégradation.

Le facteur limitant de cette technique est la nécessité de solubiliser l'échantillon de polymère à analyser. Comme expliqué dans la section 1.1.2 de ce chapitre, les polyuréthanes peuvent se présenter sous forme de polymères thermoplastiques ou de polymères thermodurcissables. Les thermoplastiques sont solubles dans certains solvants. Les thermodurcissables, au contraire, sont insolubles et ne peuvent pas être analysés par SEC. Il s'avère que la plupart des mousses de polyuréthane sont des polymères thermodurcissables et qu'elles ne peuvent pas être solubilisées et analysées avec cette technique.

Le tétrahydrofurane (THF) [29] [30] et la diméthylformamide (DMF) [31] [32] [33] ont été utilisés avec succès pour l'analyse chromatographique des polyuréthanes thermoplastiques.

Un exemple sur les possibilités analytiques offertes par cette technique est présenté dans une étude sur la dégradation des bandes magnétiques effectuée au Centre de Recherche sur la Conservation des Collections en 2008 [29]. Au cours de l'étude, la SEC a été utilisée pour l'analyse du revêtement magnétique. Ce revêtement, qui contient du polyuréthane ester, est reconnu comme un des constituants fragiles qui se détériorent au cours du temps.

Des échantillons de bande magnétique contenant du polyuréthane ester ont été vieillis artificiellement à 75°C et 100 % *HR*. Les analyses par SEC révèlent que la distribution de masse moléculaire se déplace vers des valeurs correspondants à de

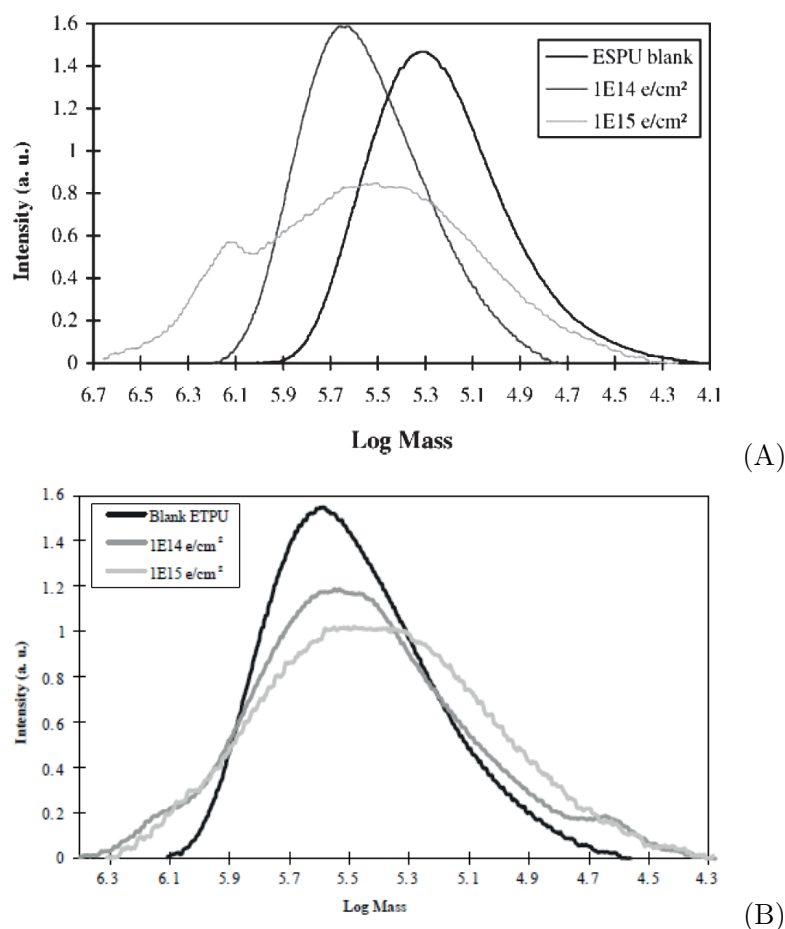


FIGURE 1.17 – Chromatogrammes SEC de (A) polyuréthanes ester [32] et (B) éther [33] irradiés à différents flux de rayonnement électronique

masses moléculaires plus faibles lorsque le polyuréthane ester est vieilli en condition d'humidité relative élevée. Cela confirme que l'échantillon de polyuréthane subit une dégradation hydrolytique. L'analyse en SEC permet donc de suivre l'évolution de la dégradation hydrolytique par la quantification des courtes chaînes polymères issues de l'hydrolyse. Un polyuréthane thermoplastique non dégradé où les segments souples (polyols) alternent avec les segments rigides (isocyanates + allongeurs de chaîne), est constitué par des macromolécules de poids moléculaire de quelques dizaines à quelques centaines de milliers de g/mol . Cela signifie que la distribution de masse moléculaire d'un polyuréthane non dégradé présente une quantité limitée de fragments dans la région des faibles poids moléculaires. Pour cette raison, dans l'étude réalisée au CRCC le niveau de dégradation du revêtement de polyuréthane a été corrélé à l'abondance des fragments de poids moléculaire inférieur à $5000 g/mol$.

Les résultats de Thiébaut et al. montrent également que, pour les échantillons fortement dégradés, les profils de distribution obtenus par SEC présentent des pics

étroits dans la région de faibles masses moléculaires (Figure 1.16). Thiébaut et al. attribuent ces pics aux oligomères issus de l'hydrolyse et constitués par la répétition d'unités diisocyanate. Ils correspondent aux segments rigides du polyuréthane.

La SEC a été utilisée également en association avec les spectroscopies infrarouge et UV pour étudier les effets de l'irradiation d'électrons sur le polyuréthane ester [32] et le polyuréthane éther [33]. Les résultats de ces études montrent, à la fois pour le polyuréthane ester et pour l'éther, le développement de phénomènes de réticulation après irradiation. Ces phénomènes de réticulation sont mis en évidence par un déplacement de la distribution des masses moléculaires vers des valeurs de masse plus élevées (Figure 1.17). Simultanément, la réticulation du polyuréthane induit une baisse progressive de la solubilité de l'échantillon dans le solvant utilisé. Pour le polyuréthane éther, une évolution vers de faibles masses moléculaires est également observée en raison de la dégradation oxydative des groupements éther. Des tendances similaires peuvent probablement être mises en évidence après vieillissement photochimique du polyuréthane.

Les données publiées montrent que la SEC est une technique intéressante pour suivre la dégradation hydrolytique et la photo-oxydation des polyuréthanes thermostables.

1.2.5 Les analyses thermiques

La température de fusion (T_m) ou la température de transition vitreuse (T_g) sont des constantes physiques utiles à la caractérisation des polymères. Elles peuvent être obtenues par calorimétrie différentielle à balayage (DSC - *Differential scanning calorimetry*), technique qui permet d'afficher ces caractéristiques en fonction de la température, comme montré en Figure 1.18.

La T_g correspond à l'intervalle de température pendant lequel la matière passe de l'état caoutchouteux à l'état vitreux. La T_m est la température à laquelle la matière passe de l'état solide à l'état liquide. Toutes les deux sont fortement dépendantes des procédés de fabrication, des propriétés structurales et des propriétés chimiques des matières plastiques. Des poids moléculaires élevés et l'augmentation du taux de réticulation ou de cristallinité font augmenter la valeur de la température de transition vitreuse. Dans une chaîne polymère, les extrémités de chaîne ont une plus grande mobilité que les segments de milieu de chaîne. Des chaînes à bas poids moléculaire ont une proportion plus élevée d'extrémités de chaîne par unité de volume que des chaînes à poids moléculaire élevé. Cela implique une augmentation du volume libre, et donc une T_g inférieure à celle des polymères à poids moléculaire plus élevé. De la même manière, la réticulation diminue le volume libre, les chaînes sont liées plus fortement entre elles et par conséquent la T_g du polymère augmente [34].

L'analyse thermogravimétrique (TGA - *Thermal Gravimetric Analysis*) est une technique qui permet de suivre la perte de masse d'un matériau lors d'un chauffage à haute température. La perte de masse observée est provoquée par la dégradation

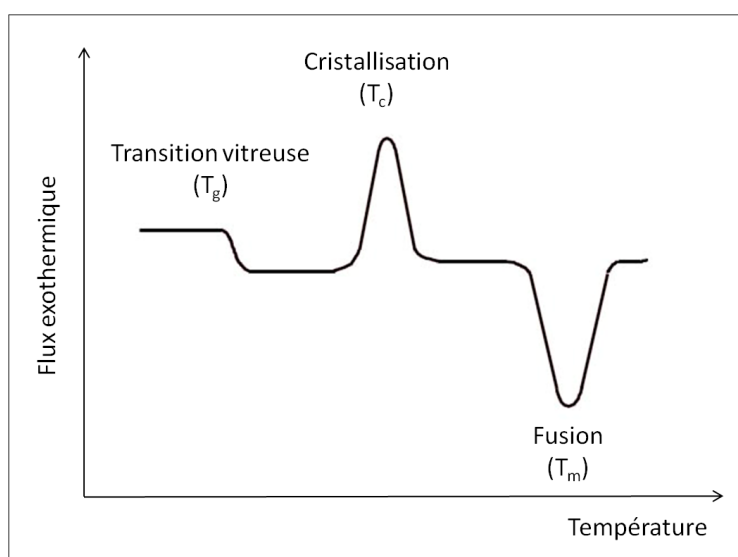


FIGURE 1.18 – Courbe caractéristique d’un polymère semi-cristallin obtenue par DSC

du matériau, par la perte de solvants résiduels ou de petites molécules.

Pendant la décomposition thermique des polyuréthanes, des phénomènes de scission de chaîne et de réticulation ont lieu. Lors de l’agitation thermique, les liaisons covalentes entre les chaînes polymériques sont soumises à des phénomènes de vibration et de rotation. Au cours de l’agitation thermique, en outre, les liaisons intermoléculaires peuvent se briser pour former une variété de fragments radicalaires ou de petites molécules, qui peuvent se recombinaison ou subir une nouvelle fragmentation. Ces fragments peuvent être vaporisés ou carbonisés. Le processus de décomposition se termine par la perte de tous les matériaux volatils et par la formation d’un résidu charbonneux. En général, la dégradation thermique des polyuréthanes comporte une étape initiale où les matières volatiles sont libérées, et une deuxième étape où ont lieu des phénomènes de scission et de dépolymérisation [35].

Par conséquent, les informations obtenues par TGA et DSC peuvent être utilisées pour suivre la dégradation d’un polymère. Ces techniques ont été utilisées avec succès pour étudier la dégradation thermique de mousses de polyuréthane. Des nombreux travaux ont été publiés sur la stabilité thermique des polyuréthanes et sur les essais d’agents ignifuges [36] [37].

Youssef et al. ont montré les résultats obtenus par TGA et DSC obtenus sur une mousse de polyuréthane rigide à base de MDI. Les courbes thermogravimétriques révèlent deux transitions correspondant à deux températures de dégradation. Ils attribuent la première transition (autours de 310°C) à la décomposition de la partie isocyanate. La deuxième transition (autours de 450°C) correspond à la dégradation de la partie polyol. Cette attribution est confirmée également par deux études récentes, l’une de Malikova et al. [38], qui confirme la dégradation de la partie iso-

cyanate et polyol par chemiluminescence, et l'autre, où l'étude est menée par PCFC (*Pyrolysis Combustion Flow Calorimetry*) [39].

Les analyses par DSC des polyuréthanes peuvent permettre d'identifier deux températures de transition vitreuse (T_g), qui correspondent l'une à la partie isocyanate ($40^\circ C$ - $80^\circ C$) et l'autre à la partie polyol ($-40^\circ C$) [40].

Des résultats similaires ont été obtenus dans le cas d'une étude interne au CRCC après analyse d'une mousse de polyuréthane éther souple par TGA. Deux transitions principales, respectivement à proximité de $300^\circ C$ et $360^\circ C$, apparaissent pour la mousse de polyuréthane non vieillie sous atmosphère inerte (N_2).

1.2.6 La résonance magnétique nucléaire

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est un outil performant pour la détermination de la structure des polymères. Elle peut être utilisée pour obtenir des informations qualitatives et quantitatives sur les composants de base utilisés dans la synthèse des polyuréthanes. La RMN est une technique analytique fréquemment appliquée à des échantillons à l'état liquide. Toutefois, il existe la possibilité de réaliser des spectres RMN à partir d'échantillons solides en faisant tourner l'échantillon très rapidement autour d'un axe incliné d'un certain angle (54.74°) par rapport au champ magnétique. Cet angle est communément dénommé l'angle magique, et la technique est appelée "rotation à l'angle magique" (MAS - *Magic Angle Spinning*). La RMN MAS à l'état solide s'avère très utile pour étudier les modifications au cours du vieillissement des mousses de polyuréthane.

Servay et al. ont utilisé la spectroscopie RMN à l'état solide pour identifier les changements au niveau de la structure moléculaire des polyuréthanes à base de MDI au cours du vieillissement thermique [41]. Les résultats obtenus se basent sur l'interprétation des spectres CP-MAS-RMN du proton (1H) et du carbone (^{13}C). Servay et al. ont observé des changements dans la structure moléculaire du polyuréthane vieilli qui peuvent être expliqués par l'oxydation du groupe méthylène central du MDI. Cette oxydation conduit à la formation d'une structure de type cétone (benzophénone) (Figure 1.19) qui apparaît sur les spectres avec des bandes à 131.9, 143.7 et 194.0 ppm. La RMN CP MAS a également permis d'obtenir des informations sur le degré d'oxydation du MDI par quantification de la benzophénone. L'intensité des signaux du groupement uréthane et des groupements chimiques relatifs aux parties polyester restent constantes avant et après vieillissement. Cela indique que la liaison uréthane et les segments souples polyester sont stables au cours du vieillissement thermique, tandis que les segments rigides isocyanate sont affectés.

Servay et al. concluent que l'oxydation des unités MDI conduit à la désintégration de la phase rigide. Les phases rigides agissent comme un agent physique de réticulation. Elles sont nécessaires pour permettre la mise en évidence de l'élasticité du matériau. Par conséquent, avec la perte de la phase rigide les propriétés élastiques du polyuréthane se détériorent.

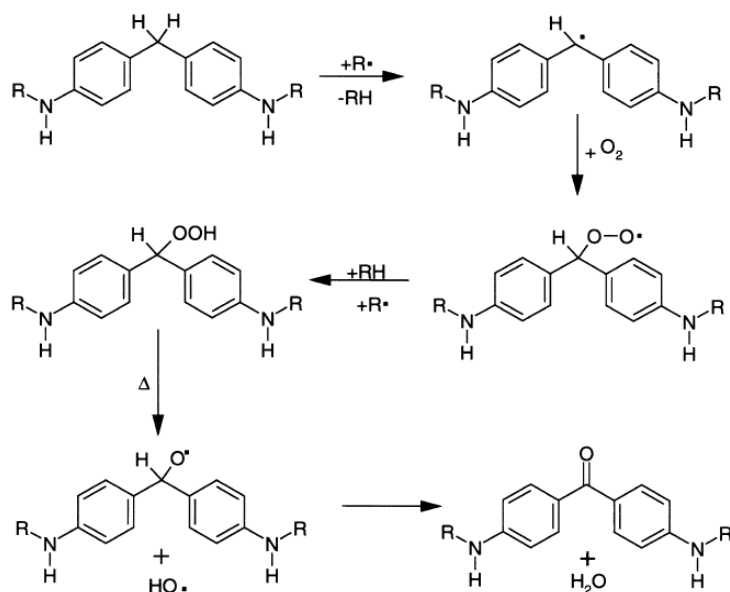


FIGURE 1.19 – Réaction d’oxydation de l’unité MDI du polyuréthane proposée par Servay et al. [41]

1.2.7 GC-MS et Py-GC-MS

La pyrolyse-chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (Py-GC-MS) est une technique qui permet de caractériser facilement la composition chimique du polyuréthane et de ses produits de dégradation [43] [44] [45]. Elle permet l’analyse d’échantillons de faible masse (quelques μg suffisent).

Sur les chromatogrammes obtenus, pour les polyuréthanes ester, les pics correspondants aux marqueurs de la dégradation hydrolytique comme l’acide adipique, le 2,5-diaminotoluène et le diéthylène glycol peuvent être ainsi identifiés (Figure 1.20). De la même manière, pour le polyuréthane éther, les pics correspondants aux dérivées glycols issus de la photo-oxydation peuvent être identifiés.

Une technique rarement appliquée à l’analyse des polyuréthanes est la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) [46].

Récemment, la micro-extraction sur phase solide (SPME “Solid Phase Microextraction”) suivie par l’analyse par GC-MS a été appliquée à l’étude de la dégradation des mousses de polyuréthane grâce à l’analyse de la fraction volatile émise lors du vieillissement [42]. Lattuati et al. ont démontré que cette technique permet de différencier le polyuréthane éther du polyuréthane ester uniquement par l’analyse de la fraction volatile émise. Cette différenciation peut être réalisée sur du polyuréthane neuf mais également sur du polyuréthane dégradé.

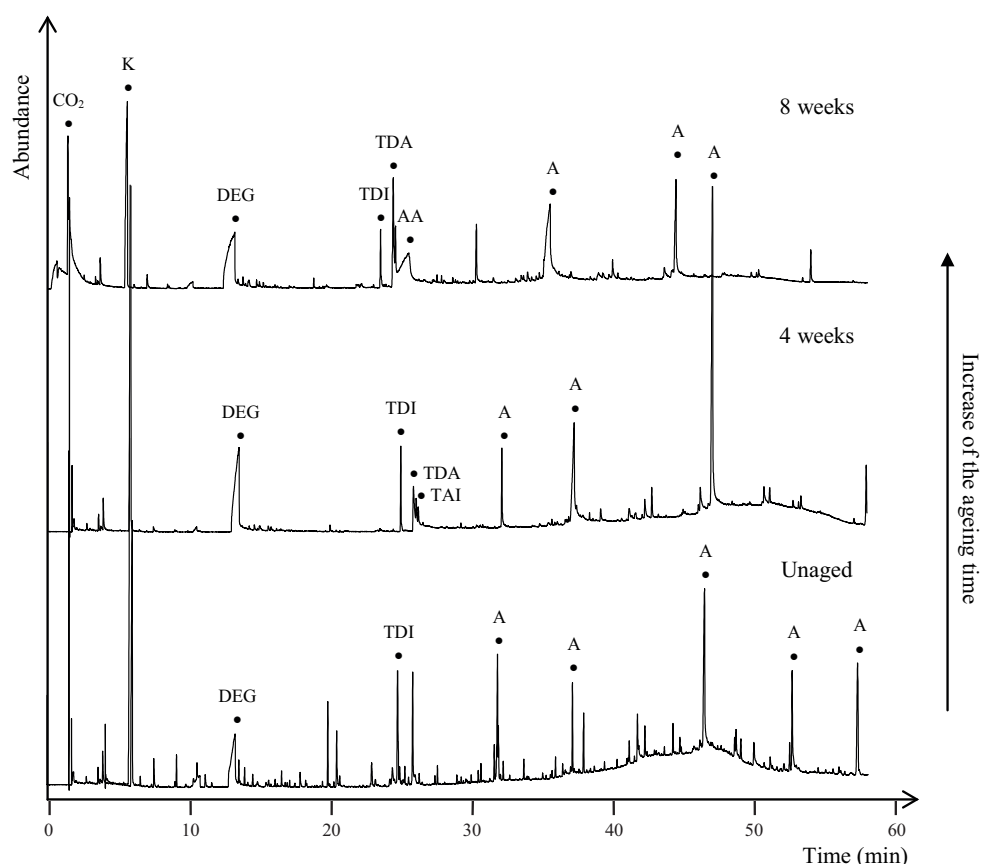


FIGURE 1.20 – Pyrogrammes obtenus par Py-GC-MS d’une mousse de polyuréthane ester neuve et artificiellement vieillie en atmosphère humide. Les pics marqués correspondent à (K) la cyclopentanone, (DEG) la diéthylène glycol, (TDI) les isomères du diisocyanate de toluène, (TDA) les isomères du 2,5-diaminotoluène, (TAI) les isomères de l’ amino isocyanate de toluène, (AA) l’acide adipique et (A) des dérivés adipate [42]

1.3 La conservation des mousses de polyuréthane

Les polyuréthanes font partie d'une vaste famille de polymères synthétiques aujourd'hui largement utilisés dans la production d'objets industriels de la vie quotidienne. Selon leur nature chimique ils peuvent être classés en deux grandes familles : les polyuréthanes éther et les polyuréthanes ester. La nature chimique diversifiée de ces polymères permet la synthèse de produits qui présentent de multiples propriétés physiques et mécaniques allant des plastiques durs aux élastomères souples. Cette grande variété de polyuréthane permet une très large gamme d'applications. Ils peuvent être utilisés en tant que revêtements, films, fibres, blocs, adhésifs et fréquemment mousses.

La première fibre de polyuréthane fut synthétisée par le professeur Otto Bayer en 1937 et commercialisée par la suite dans les années 1950. Depuis les années 1960, ces nouveaux matériaux ont attiré artistes et designers qui les ont employés dans la réalisation de sculptures, peintures, mobiliers, textiles et accessoires de mode [47] [48].

Ce travail de thèse traite exclusivement du polyuréthane utilisé sous forme de mousse. Parmi les sculptures les plus célèbres en mousse de polyuréthane, nous pouvons citer la série des "Tapis nature" que Piero Gilardi commence à produire en 1964



FIGURE 1.21 – : “Zucche e Fich” de Piero Gilardi (a) [49], “Untitled” de John Chamberlain (b) [50], “Expansion n°37” de César (c) [51], “Pratone” de la marque Gufram (d) [52]

[53], les sculptures en mousse de John Chamberlain (années 1963-1965), la série des “Expansions” de César (années 1967-1968 [54]) ou encore le porte-manteau “Cactus” et le pouf “Pratone” toujours commercialisés par la marque Gufram. Des exemples sont montrés en Figure 1.21.

Des nombreux études scientifiques ont été réalisées afin de mieux comprendre les comportements de cette famille de polymères au cours du vieillissement et d’une façon plus générale la stabilité au cours du temps. Certains travaux ont mis l’accent sur le problème de la conservation de la mousse de polyuréthane utilisée dans les œuvres d’art [55] [56] [7] [57] [58].

En effet, les mousses de polyuréthane se détériorent rapidement. Dans des conditions ambiantes, elles peuvent montrer des premiers signes de dégradation comme la perte de résilience, la fissuration, l’effritement et la décoloration à partir d’une vingtaine d’années. Pour la conservation des objets d’art, la perte de propriétés mécaniques des mousses est l’un des effets les plus notables de la dégradation qui peut rapidement conduire à la disparition de l’objet. Malheureusement, la relation entre la dégradation chimique et la perte de propriétés mécaniques n’est pas encore clairement établie. Il serait important pour les scientifiques de la conservation d’identifier le moment où les modifications chimiques commencent à affecter les propriétés mécaniques.

A partir des années 1990, les conservateurs et les restaurateurs d’art moderne et contemporain ont cherché des solutions pour prolonger la durée de vie des œuvres d’art constitués de polyuréthane. Le grand nombre d’études portant sur les stratégies de conservation d’œuvres en mousse de polyuréthane, listées par Waentig [48] et van Oosten [59], reflète l’importance de la recherche dans ce domaine.

Étant donné la difficulté de manipuler la mousse de polyuréthane dégradée et la porosité de cette matière, il est très difficile d’envisager des méthodes de nettoyage. Pour cette raison, les restaurateurs se sont plutôt concentrés sur la recherche de produits adhésifs et de méthodes de consolidation. Une vingtaine de produits ont été testés par différentes équipes au cours des vingt dernières années.

Pour combler les lacunes dues à la perte de matière, la solution choisie est souvent d’utiliser l’insertion d’une nouvelle mousse de polyuréthane qui respecte le plus possible les caractéristiques de la mousse d’origine [60]. La nouvelle mousse est modelée pour obtenir des blocs ayant les mêmes dimensions que celles des lacunes à combler. Ces blocs sont ensuite positionnés pour remplacer la matière perdue. Ce type d’intervention, qui peut être réversible, aide à conserver la solidité structurelle de l’objet et à former une barrière contre les agents de dégradation des parties de mousse d’origine précédemment exposée [48].

Pour la fixation de parties détachées ou le ré-encollage de parties fissurées, le Plextol B 500 (une résine acrylique) et la colle d’esturgeon ont été utilisés à plusieurs reprises sur l’œuvre de Gilardi “Still life with Watermelons” [55]. Ils ont été successivement ré-employés dans le cadre de différentes campagnes de restauration



FIGURE 1.22 – “Larry the Lamb” marionnette des années 1970 en très mauvais état de conservation

[61] [62]. Pour la consolidation locale, l'Ipranil DLV (une dispersion de polyuréthane éther et ester) a été largement utilisé en application par nébulisation [63] [62]. Une étude débutée en 2002 et conduite au Netherlands Cultural Heritage Agency (RCE) d'Amsterdam a porté sur l'application de différents consolidants pour le polyuréthane éther et sur la stabilité de ces traitements au cours du temps [64]. En 2006, le RCE a proposé l'utilisation de l'Ipranil DLV en mélange avec le stabilisateur UV Tinuvin®B75 comme étant la meilleure solution pour la protection contre la lumière [65]. Ce mélange appliqué par nébulisation permet, de manière préventive, de ralentir la dégradation du polyuréthane éther neuf et de manière curative de donner de l'élasticité au polyuréthane éther dégradé. Si pour la conservation du polyuréthane éther la solution proposée par le RCE en 2005 est efficace, pour le polyuréthane ester il n'existe actuellement aucune méthode de consolidation ne présentant pas d'inconvénient.

Pour le polyuréthane éther la dégradation est souvent limitée à la surface et les traitements peuvent donc se limiter à cette partie de l'œuvre. Pour d'autre types de polyuréthanes, comme les esters, il faudrait souvent intervenir sur l'intégralité de l'objet car la dégradation s'étend jusqu'au cœur du matériau. Seuls quelques exemples de consolidation intégrale de l'œuvre sont rapportés. Ainsi, “Larry the Lamb”, marionnette de la série télévisée “Toytow”, a été entièrement imprégnée avec du Dunlop®(une laque à base de caoutchouc). Ce traitement a permis d'arrêter son effritement et d'exposer la marionnette au public. Toutefois la mousse a changé de couleur de manière irréversible [48].

Un autre exemple de consolidation intégrale et irréversible est la méthode développée au Canadian Conservation Institute (CCI) à Ottawa [66] et appliquée sur du polyuréthane par Nilsen, en 1997. Cette méthode avait été appliquée pour la première fois sur des matériaux du patrimoine par Humphrey dans le but de consolider des papiers [67] [68]. Cette consolidation est obtenue par polymérisation de parylène à la surface de l'objet. Ce dépôt est réalisé en trois étapes (Figure 1.23). Une pre-

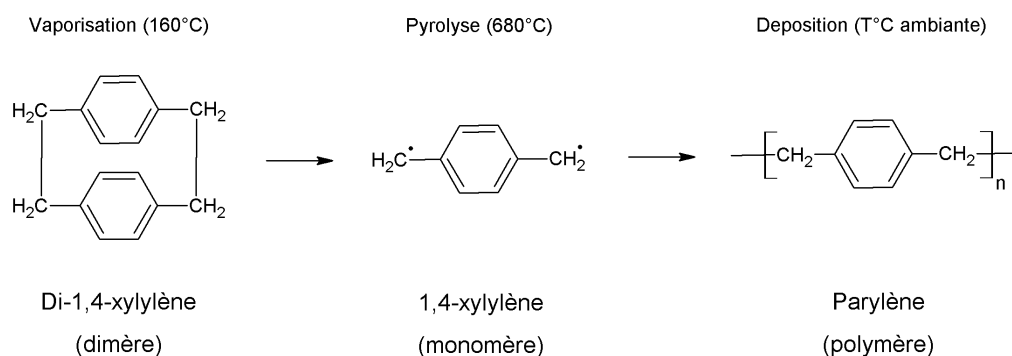


FIGURE 1.23 – Schéma réactionnelle de la polymérisation du parylène au cours de la méthode de déposition

mière étape à une température d'environ 160° C où le dimère solide (Di-1,4-xylylène, CAS 1633-22-3, $C_{16}H_{16}$, MM 208, 3g/mol) est vaporisé. Une deuxième étape de pyrolyse à une température d'environ 680° C qui permet la rupture des deux liaisons C-C aliphatiques et la formation des monomères sous forme radicalaire. Et en fin, les monomères sont injectés dans la chambre de déposition à température ambiante où ils sont adsorbés sur les surfaces et polymérisent formant ainsi un film cohérent.

Cette méthode présente l'inconvénient de nécessiter une chambre à vide pour l'application et, par conséquent, de ne pouvoir être appliquée qu'exclusivement à des petits objets. De plus, aucune information sur la durabilité d'un tel traitement appliqué aux mousses de polyuréthane n'est disponible actuellement [48].

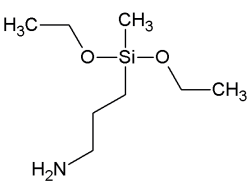
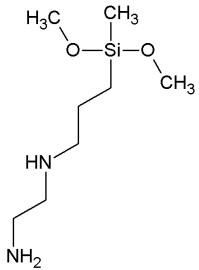
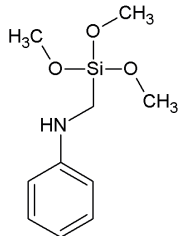
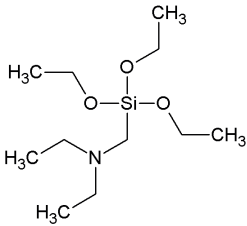
1.4 Introduction aux aminoalkylalkoxysilanes

Les aminoalkylalkoxysilanes sont des organosilanes avec un groupement amine primaire, secondaire ou tertiaire et des groupements alkoxysilyle (généralement des fonctions méthoxy ou éthoxy). En fonction du nombre de groupements alkoxysilyle ces molécules peuvent être di-fonctionnelles ou tri-fonctionnelles. La Table 1.4 présente des exemples d'aminalkylalkoxysilanes communs.

Grâce à la simple hydrolyse des groupements alkoxysilyle, les aminoalkylalkoxysilanes peuvent polymériser entre eux par condensation des fonctions silanol en donnant des molécules à squelette polysiloxane (silicium-oxygène-silicium). Les monomères di-fonctionnels polymérisent en donnant des polymères linéaires alors que les polymères tri-fonctionnels donnent des polymères tridimensionnels.

L'hydrolyse des groupements alkoxysilyle peut être provoquée par les molécules d'eau présentes dans l'air. À l'issue de cette réaction, des molécules de méthanol ou d'éthanol se forment en fonction de la nature des groupements alkoxy. L'éthanol ou le méthanol formés sont ensuite éliminés par évaporation. À titre d'exemple, le mécanisme de polymérisation du 3-Aminopropyl-méthyl-diéthoxysilane (AMDES)

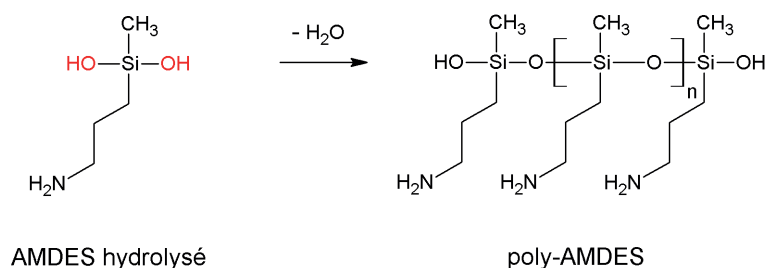
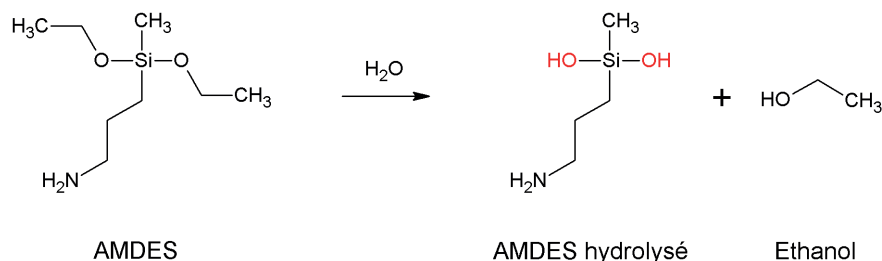
TABLE 1.4 – Exemples de monomères aminoalkylalkoxysilane di-fonctionels et tri-fonctionels

3-Aminopropyl-méthyl-diéthoxysilane (CAS 3179-76-8, $C_8H_{21}NO_2Si$, MM 191, 34g/mol)	
3-(2-Aminoéthylamino)propyl-diméthoxyméthylsilane (CAS 3069-29-2, $C_8H_{22}N_2O_2Si$, MM 206, 36g/mol)	
(N-phenylamino)méthyltriméthoxysilane (CAS 77855-73-3, $C_{10}H_{17}NO_3Si$, MM 227, 33g/mol)	
Diéthylamino-méthyl-triéthoxysilane (CAS 15180-47-9, $C_{11}H_{27}NO_3Si$, MM 249, 42g/mol)	

Les aminoalkylalkoxysilanes peuvent être utilisés pour l'immobilisation de biomolécules [69], pour la modification des propriétés de surfaces [70], pour la formation de matériaux hybrides [71], et comme additifs pour les résines polymères. Ces molécules peuvent être appliquées sur des matériaux organiques ou inorganiques [72]. Elles permettent la formation de réseaux interpénétrés [73] et sont principalement employées pour leur propriétés de renforcement.

Pour la restauration du papier, il a été démontré qu'un traitement à base d'aminoalkylalkoxysilanes forme une réserve alcaline dans le réseau cellulosique, améliore la résistance mécanique à la traction et reste efficace après vieillissement [77]. Les deux aminoalkylalkoxysilanes qui ont donné les meilleurs résultats pour le renforcement du papier sont le 3-Aminopropyl-méthyl-diethoxysilane (CAS 3179-76-8, $C_8H_{21}NO_2Si$, MM 191, 34g/mol) et le 3-(2-Aminoethylamino)propyl-dimethoxymethylsilane (CAS 3069-29-2, $C_8H_{22}N_2O_2Si$, MM 206, 36g/mol) [78] [73] [79].

HYDROLYSE



38 / 188

avec des aminoalkylalkoxysilanes [71] [80] [81]. En 2005, Subramani et al. [71] modifie le mélange pré-polymère constitué de chaînes à terminaisons isocyanates avec du 3-aminopropyl-triméthoxysilane (APTMS, CAS 13822-56-5, $C_6H_{17}NO_3Si$, MM 179,9g/mol). Les résultats de l'étude montrent que les fonctions amines des molécules d'APTMS réagissent avec la totalité des groupements isocyanates libres et donnent des groupements urées. Les films de polyuréthane obtenus à partir de ce pré-polymère modifié présentent des meilleures propriétés mécaniques, une meilleure stabilité thermique et sont plus hydrophobes.

Toutes les études démontrent que l'amélioration des propriétés mécaniques du matériau à renforcer (fibres naturelles, papier, résines polymères) peut être ajustée en faisant varier la quantité d'aminoalkylalkoxysilanes utilisés.

1.5 Les principales techniques analytiques pour la caractérisation des aminoalkylalkoxysilanes

Les deux techniques les plus employées pour la caractérisation de la composition chimique des AAAS sous forme de monomères comme de polymères sont la spectroscopie infrarouge (IRTF) et la résonance magnétique nucléaire (NMR).

La spectroscopie IRTF est un outil efficace pour l'identification rapide de la structure moléculaire des AAAS. En particulier, elle peut être facilement utilisée pour la vérification de la réaction de polymérisation par condensation des monomères AAAS [82] [70] [71]. Les groupements de type siloxane (Si-O-Si), de la chaîne des polymères AAAS, ont une bande de vibration d'élongation caractéristique très intense entre 1100 et 1000 cm^{-1} .

La technique RMN permet également l'identification de la structure moléculaire des monomères et des polymères AAAS, mais avec des temps d'expérience plus longs. L'avantage de la technique RMN est la possibilité d'identifier la présence de polymères cycliques [83] et de pouvoir calculer le degré de polymérisation moyen en nombre à partir de l'intégration des pics du spectre RMN du silicium [73] [79].

Chiang et al. rappellent que la microscopie électronique à balayage (MEB) a été employée dans les années 1960 pour l'observation de films d'AAAS absorbés sur des matrices en verre [82].

Deuxième partie

Partie expérimentale

Chapitre 2

Partie expérimentale

Ce chapitre présente les échantillons en mousse de polyuréthane ester de référence utilisés pour ce travail (Section 2.1), les vieillissements artificiels appliqués aux échantillons (Section 2.2), la méthode de consolidation par immersion des échantillons de mousse de polyuréthane (Section 2.3) et les méthodes d'analyse appliquées au cours de l'étude (Section 2.4).

2.1 Les échantillons

Les échantillons étudiés sont des mousses de polyuréthane industrielle (polyuréthanes ester). Ils ont été acquis chez *New Dimension Industries LLC (NDI LLC)*. Ces échantillons sont composés d'une mousse souple à cellules ouvertes de densité de 30 kg/m^3 . La formulation du polyuréthane est à base de 2,6- et 2,4- toluenediisocyanates (TDI). Cette formulation est la plus courante dans l'industrie pour la fabrication des mousses de polyuréthane ester. Selon une étude interne au CRCC sur les mousses présentes dans les collections de musées, il a été constaté que les mousses souples en polyuréthane ester les plus utilisées par les artistes sont celles à base de TDI isocyanates. Pour cette raison nous avons choisi d'étudier une mousse de polyuréthane ester à base de 2,6- et 2,4-TDI.

Les échantillons ont été pré-découpés par le fournisseur (*New Dimension Industries LLC (NDI LLC)*) en cubes de dimension $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$. La taille des cubes a été choisie pour faciliter l'exécution de toutes les analyses envisagées, et en particulier les tests mécaniques en compression.

2.2 Les vieillissements artificiels

Pour étudier les mécanismes de dégradation des mousses, les échantillons ont été vieillies artificiellement.

Les vieillissements en atmosphère humide ont été réalisés dans des chambres de

vieillissement *Vötsch Industrietechnik VC0020*. Ces chambres permettent le contrôle de la température et de l'humidité au cours du conditionnement avec une précision de la consigne de $\pm 0,3^\circ C$ pour la température et de ± 1 à $3\% HR$ pour l'humidité relative.

Les échantillons vieillis en atmosphère sèche ont été conditionnés dans une chambre *Memmert ULM 400* qui permet de contrôler exclusivement la température avec une précision de la consigne de $\pm 1^\circ C$. Des capteurs électroniques (hygro bouton *PLUG&TRACK* de *PROGES PLUS*) placés dans les enceintes à la température de $90^\circ C$ ont relevé une humidité inférieure à $1\% HR$.

Les échantillons vieillis à la lumière ont été exposés dans une chambre *Froilabo* équipée d'une source lumineuse *ATLAS solar* constant $575 Watt$. Cette chambre permet également le contrôle de la température et de l'humidité au cours de l'exposition avec une précision de la consigne de $\pm 1^\circ C$ pour la température et de $\pm 3\% HR$ pour l'humidité relative. Pendant le vieillissement artificiel la surface des échantillons a été maintenue à $40^\circ C$ et $20\% HR$.

2.3 Le traitement par immersion

Le traitement des échantillons a été réalisée par immersion. Cette méthode a été préférée aux applications par spray ou par nébulisation car elle permet d'obtenir des imprégnations homogènes et facilement reproductibles.

Le solvant choisi pour les solutions de traitement à base d'aminoalkylalkoxysilanes (AAAS) est l'hexaméthylidisiloxane (HMDS) (CAS 107-46-0, $C_6H_{18}OSi_2$, MM 162,4 g/mol). Ce solvant a été retenu d'abord pour sa faible densité d'énergie cohésive et sa faible tension de surface qui permettent un bon mouillage des surfaces de

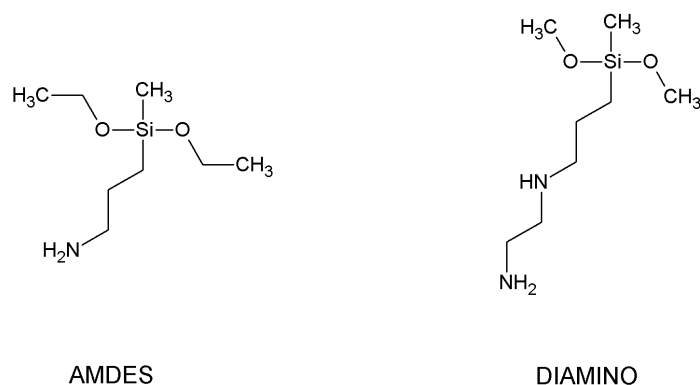


FIGURE 2.1 – Représentations semi-développées des deux monomères AAAS utilisés pour la consolidation de la mousse de polyuréthane ester. A gauche, le 3-Aminopropyl-méthyl-diéthoxysilane (AMDES) et, à droite, le 3-(2-Aminoéthyl-amino)propyl-diméthoxyméthylsilane (DIAMINO)

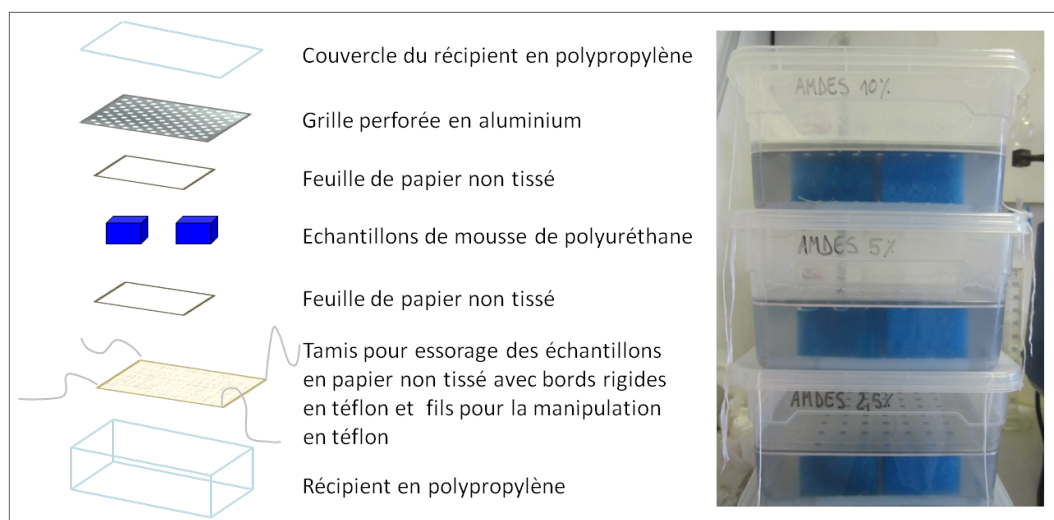


FIGURE 2.2 – (A gauche) représentation des différents éléments du montage utilisé pour le traitement par immersion des échantillons de mousse de polyuréthane et (à droite) photographie des échantillons lors du traitement

l'échantillon de polyuréthane. Ensuite, l'HMDS forme des interactions faibles (van der Waals), ce qui assure une bonne stabilité dimensionnelle à la structure de l'échantillon lors de l'évaporation du solvant.

Les AAAS choisis pour la consolidation de la mousse de polyuréthane sont le 3-aminopropyl-méthyl-diéthoxysilane (AMDES) (CAS 3179-76-8, $C_8H_{21}NO_2Si$, MM 191,3 g/mol) et le 3-(2-aminoethylamino)propyl-diméthoxyméthylsilane (DI-AMINO) (CAS 3069-29-2, $C_8H_{22}N_2O_2Si$, MM 206,4 g/mol). Ils sont présentés en Figure 2.1. Le choix de ces deux AAAS a été déterminé sur la base des résultats prometteurs de la recherche sur la consolidation du papier menée au CRCC. Parmi les AAAS testés, l'AMDES et le DIAMINO sont ceux qui améliorent le plus la résistance du papier. De plus, ils ont des structures moléculaires simples. Pour cette raison, ils ont été retenus pour cette première application aux mousses de polyuréthane ester.

Le solvant HMDS et les monomères AMDES et DIAMINO ont été fournis par *Abcr GmbH*. Tous les produits ont été utilisés sans purification.

Les solutions des deux monomères AMDES et DIAMINO dans du HMDS ont été préparées à trois concentrations (2.5%, 5% et 10% vol/vol). Les effets du solvant HMDS pur vis-à-vis de la mousse de polyuréthane ester ont été également évalués. La Table 2.1 présente la liste des échantillons traités avec les désignations qui seront utilisées tout au long du texte.

Pour permettre l'immersion des échantillons et éviter, d'une part, le flottage de ces derniers et, d'autre part, leur déformation, un montage adapté à ces besoins a été réalisé. La Figure 2.2 présente à gauche le schéma du montage pour l'immersion. Le contenant utilisé est une boîte de polypropylène avec couvercle dans laquelle

TABLE 2.1 – Liste des échantillons traités à base d'AAAS

Designations	Description de l'échantillon
PUR référence	mousse de polyuréthane ester de référence
PUR HMDS	mousse de polyuréthane ester traitée dans du HMDS
PUR AMDES 2.5%	mousse de polyuréthane ester traitée dans une solution à base d'AMDES à la concentration de 2.5% vol/vol dans du HMDS
PUR AMDES 5%	mousse de polyuréthane ester traitée dans une solution à base d'AMDES à la concentration de 5% vol/vol dans du HMDS
PUR AMDES 10%	mousse de polyuréthane ester traitée dans une solution à base d'AMDES à la concentration de 10% vol/vol dans du HMDS
PUR DIAMINO 2.5%	mousse de polyuréthane ester traitée dans une solution à base de DIAMINO à la concentration de 2.5% vol/vol dans du HMDS
PUR DIAMINO 5%	mousse de polyuréthane ester traitée dans une solution à base de DIAMINO à la concentration de 5% vol/vol dans du HMDS
PUR DIAMINO 10%	mousse de polyuréthane ester traitée dans une solution à base de DIAMINO à la concentration de 10% vol/vol dans du HMDS
PUR vieilli référence	mousse de polyuréthane ester artificiellement vieillie utilisé come référence pour les échantillons vieillis
PUR vieilli HMDS	mousse de polyuréthane ester vieillie traitée dans du HMDS
PUR vieilli AMDES 2.5%	mousse de polyuréthane ester vieillie traitée dans une solution à base d'AMDES à la concentration de 2.5% vol/vol dans du HMDS
PUR vieilli AMDES 5%	mousse de polyuréthane ester vieillie traitée dans une solution à base d'AMDES à la concentration de 5% vol/vol dans du HMDS
PUR vieilli AMDES 10%	mousse de polyuréthane ester vieillie traitée dans une solution à base d'AMDES à la concentration de 10% vol/vol dans du HMDS
PUR vieilli DIAMINO 2.5%	mousse de polyuréthane ester vieillie traitée dans une solution à base de DIAMINO à la concentration de 2.5% vol/vol dans du HMDS
PUR vieilli DIAMINO 5%	mousse de polyuréthane ester vieillie traitée dans une solution à base de DIAMINO à la concentration de 5% vol/vol dans du HMDS
PUR vieilli DIAMINO 10%	mousse de polyuréthane ester vieillie traitée dans une solution à base de DIAMINO à la concentration de 10% vol/vol dans du HMDS

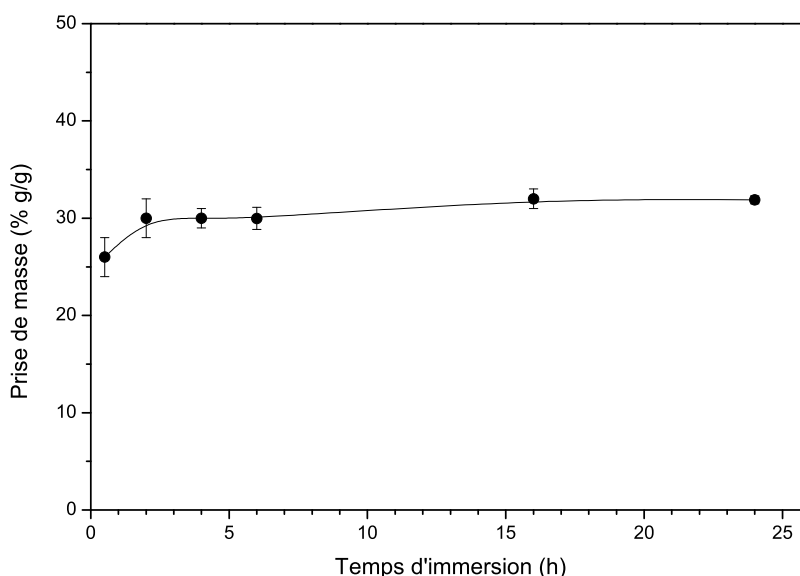


FIGURE 2.3 – Graphique de la prise de masse mesurée sur les échantillons de mousse de polyuréthane ester en fonction du temps d'immersion dans la solution de traitement à base de DIAMINO 2.5%

un tamis composé de tuyaux en téflon et de papier non tissé est inséré. Sur ce tamis, sont posés les échantillons de mousse à traiter. Des fils en téflon fixés aux quatre coins du tamis permettent l'égouttement des échantillons sans manipulation directe de ces derniers. Pour éviter le flottement des blocs de mousse, une grille en aluminium, de même dimension que celle de la boîte en polypropylène à mi-hauteur, est fixée à environ cinq centimètres du fond de la boîte. Les perforations de la grille permettent la percolation de la solution de traitement qui est versée jusqu'à recouvrir complètement la grille métallique. L'illustration présentée à droite dans la Figure 2.2 présente trois montages au cours du traitement des échantillons de mousse.

Les échantillons, après avoir été pesés, ont été immergés pour une durée minimale de six heures dans la solution à base d'AAAS. Des tests préliminaires ont montré qu'après quatre heures d'immersion la prise de masse des échantillons se stabilise (Figure 2.3). Un temps d'immersion de six heures a donc été considéré suffisant pour atteindre la valeur maximale d'impregnation.

Après immersion, les échantillons ont été placés sous vide pendant six heures à température ambiante pour accélérer le séchage. Une fois secs, ils ont été pesés une nouvelle fois afin de calculer la prise de masse due au traitement. Afin de s'assurer la complète évaporation du solvant cette deuxième pesée a été répétée deux semaines après la fin du traitement.

Pour la caractérisation des polymères issus de la polycondensation des monomères AMDES et DIAMINO, des échantillons de poly-AMDES et de poly-DIAMINO ont

été réalisés en laboratoire. Des solutions des deux monomères dans du HMDS à une concentration de 50% (vol/vol) ont été placées dans des cristallisoirs en verre à température et humidité ambiante. Après évaporation du solvant, les polymères formés ont été analysés (ATR-FTIR, DVS, RMN) et utilisés comme référence pour les consolidants.

2.4 Les techniques analytiques

2.4.1 Spectrophotométrie du visible

Les coordonnées colorimétriques ont été mesurées avec un spectrophotomètre *X-Rite* selon le modèle de couleur CIE $L^*a^*b^*$. Les paramètres utilisés pour l'analyse sont les suivants : diamètre du point de mesure 4 mm (avec une fenêtre de 6.5 mm), source illuminante du type D65, angle observateur standard 10° et composante spéculaire incluse (SPIN).

Lorsque le spectrophotomètre est positionné en contact avec la surface du bloc de mousse, la structure souple de l'échantillon risque d'être déformée par le poids de l'appareil de mesure. Cette déformation peut modifier les valeurs mesurées [84]. En conséquence, pour éviter tous type de déformation, une boîte noire rigide équipée d'une ouverture carré de 53x53 mm a été utilisée comme accessoire complémentaire au spectrophotomètre *X-Rite*. La Figure 2.4 illustre le déroulement des analyses réalisées avec le spectrophotomètre et l'accessoire complémentaire utilisé comme porte-échantillon. Lors de la mesure, les échantillons sont insérés à l'intérieur de l'ouverture centrale de l'accessoire. L'appareil, soutenu par l'accessoire rigide, est ainsi positionné en contact de la surface du bloc de mousse et la mesure est effectuée sans aucune déformation de la structure de l'échantillon.

Pour chaque échantillon, la mesure des coordonnées colorimétriques CIE L^* , a^* and b^* a été réalisée sur la surface supérieure du bloc de mousse. Elle a été répétée cinq fois à cinq endroits différents pour obtenir une moyenne représentative de la totalité de la surface. A partir des moyennes des valeurs L^* , a^* et b^* mesurées par

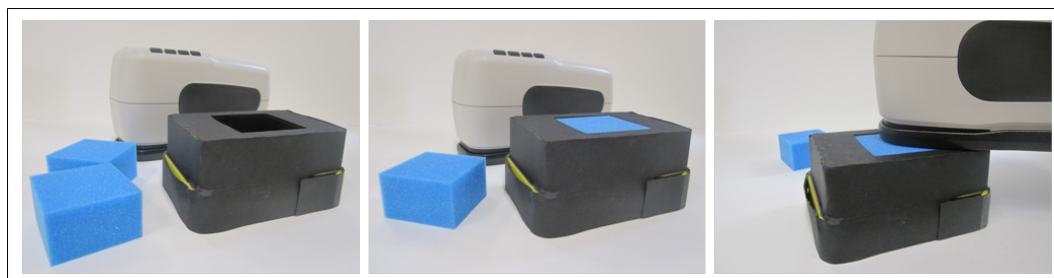


FIGURE 2.4 – Montage permettant d'éviter l'écrasement de la structure lors de l'analyse de la couleur à la surface des échantillons de mousse

l'instrument, l'écart de couleur (ΔE_{ab}^*) et la différence de chromaticité (ΔC_{ab}^*) entre les échantillons traités et la référence avant traitement ont été calculés. Les équations utilisées sont les équations colorimétriques standard définies dans la norme ASTM Standard D 2244-93 [85] :

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}, \quad (2.1)$$

$$C_{ab}^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2}, \quad (2.2)$$

$$\Delta C_{ab}^* = (C_{ab}^*)_{treated\ sample} - (C_{ab}^*)_{reference}, \quad (2.3)$$

où L^* est la luminosité, a^* est la composante qui représente la gamme de l'axe rouge-vert et b^* est la composante qui représente la gamme de l'axe jaune-bleu.

2.4.2 Microscopie électronique à balayage

Les images en électrons rétrodiffusés et les cartographies de la distribution élémentaire du silicium ont été réalisées par microscopie électronique à balayage (MEB) avec un appareil *Jeol JSM-5410LV* couplé à une sonde pour l'analyse élémentaire *Oxford Link Isis - Energy Dispersive X-ray Spectrometer* (EDS).

La préparation des échantillons implique la coupe des échantillons de mousse, avec une lame de scalpel, en morceaux de dimensions $5 \times 3 \times 2\text{ mm}$ approximativement. La coupe en morceaux de petites tailles est nécessaire pour permettre aux échantillons de rentrer dans la chambre à vide du microscope. Ce type de préparation de l'échantillon permet également d'exposer et de visualiser des sections des arêtes des cellules de la mousse aux endroits où l'échantillon a été coupé au scalpel.

Tous les échantillons ont été fixés sur des porte-échantillons en aluminium avec un adhésif en carbone double-face (NEM tape, *Nisshin EM Co. Ltd.*) et métallisés à l'or jusqu'à obtenir une couche d'épaisseur 300 Å environ. La métallisation a permis de couvrir la surface des échantillons d'une couche conductrice et d'éviter ainsi les phénomènes de cumul de charges.

Les conditions expérimentales utilisées pour les images en électrons rétrodiffusés et pour les cartographies élémentaires sont les suivantes : vide poussé, distance de travail 20 mm , tension d'accélération 20 kV , taille du spot de mesure entre 15 et 17 (unités constructeur), intensité de courant d'environ $50\text{ }\mu\text{A}$, diaphragme n° 1 ($30\text{ }\mu\text{m}$ Ø) pour les images en électrons rétrodiffusés et diaphragme n° 2 ($60\text{ }\mu\text{m}$ Ø) pour les cartographies élémentaires. Un diaphragme de diamètre plus petit a été utilisé pour les images en électrons rétrodiffusés afin d'obtenir une meilleure résolution.

2.4.3 Tests mécaniques en compression

L'appareil utilisé pour les tests en compression est un dynamomètre de marque *Adamel Lhomargy DY.20 B* utilisable en traction comme en compression. Les tests mécaniques en compression ont été réalisés suivant le test C ("Compression deflection value" - Résistance à la compression) défini dans la norme ASTM D3574 [86]. Ce test consiste à comprimer l'échantillon jusqu'à 50% de son épaisseur (qui correspond à 15 mm de hauteur) à une vitesse de déplacement de 50 mm/min. La compression est maintenue pour une durée de 60 ± 3 secondes. La courbe contrainte-déformation et la valeur finale de contrainte après les soixante secondes, définie comme résistance à la compression, sont enregistrées. La valeur du module de Young (E) est calculée par le logiciel d'acquisition selon la loi de Hooke (Équation 2.4 - où σ est la contrainte mesurée et ϵ est la déformation appliquée) et enregistrée.

$$E = \sigma / \epsilon. \quad (2.4)$$

La mesure a été répétée trois fois pour chaque échantillon (sur des éprouvettes différentes) et les données présentées pour chaque échantillon correspondent aux moyennes des valeurs enregistrées.

2.4.4 Analyses IRTF

L'acquisition des spectres infrarouges a été réalisée avec un spectrophotomètre *Nicolet 6700* équipé d'un système macro-ATR (réflectance totale atténuée) *Smart Endurance*. Les paramètres d'acquisition utilisés sont les suivants : gamme spectrale en nombres d'onde de 600 à 4000 cm^{-1} , 36 accumulations pour chaque spectre à une résolution spectrale de 8 cm^{-1} .

Pour obtenir des informations sur la distribution et l'homogénéité du traitement dans l'épaisseur des blocs de mousse de polyuréthane, les échantillons ont été coupés en tranches. Les tranches ainsi réalisées permettent l'analyse infrarouge à différents points dans l'épaisseur de l'échantillon. Cinq analyses ont été réalisées sur chaque tranche ; une à proximité de la surface supérieure, une à proximité de la surface inférieure et trois dans le cœur à intervalles réguliers d'environ 7 mm.

2.4.5 Analyses Raman

L'acquisition des spectres infrarouges a été réalisée avec un microscope Raman *Renishaw inVia* équipé d'un détecteur CCD *Renishaw*. Les paramètres d'acquisition utilisés sont les suivants : laser vert 532 nm avec une puissance de 1%, objectif du microscope x50, gamme spectrale en nombres d'onde de 100 à 3200 cm^{-1} , temps d'exposition 10 sec, 3 accumulations pour chaque spectre.

TABLE 2.2 – Méthode expérimentale DVS

Étape	Facteur discriminant	Consigne de fin d'étape	Humidité relative (%)
1	dm/dt	0.0001 %	0
2	dm/dt	0.0001 %	0
3	dm/dt	0.001 %	15
4	dm/dt	0.001 %	30
5	dm/dt	0.001 %	45
6	dm/dt	0.001 %	60
7	dm/dt	0.001 %	75
8	dm/dt	0.001 %	80
9	dm/dt	0.001 %	85
10	dm/dt	0.001 %	90
11	dm/dt	0.001 %	95
12	dm/dt	0.001 %	95
13	dm/dt	0.001 %	90
14	dm/dt	0.001 %	85
15	dm/dt	0.001 %	80
16	dm/dt	0.001 %	75
17	dm/dt	0.001 %	60
18	dm/dt	0.001 %	45
19	dm/dt	0.001 %	30
20	dm/dt	0.001 %	15
21	dm/dt	0.001 %	0
22	Temps	1440 min	0

2.4.6 Analyses des isothermes d'adsorption

Un appareil DVS (Dynamic Vapor Sorption) *ADVANTAGE 1.01 Surface Measurement Systems Ltd* a été utilisé pour les analyses d'absorption d'eau.

L'échantillon, de masse comprise entre 8 et 14 mg, est placé dans une cellule d'aluminium et inséré à l'intérieur de l'appareil DVS. Une cellule d'aluminium vide est utilisée comme référence. Un flux constant d'azote sec est mélangé avec un deuxième flux d'azote contenant la quantité de vapeur d'eau nécessaire pour atteindre la valeur d'humidité relative demandée.

La séquence d'analyse utilisée est reportée dans la Table 2.2. Tout au long de l'analyse la température est maintenue constante à 23°C. La première étape à 0 % HR qui est répétée deux fois successivement permet de sécher complètement l'échantillon pour en établir la masse à l'état sec. Pour assurer un bon séchage de l'échantillon l'humidité relative est maintenue constante à 0 % HR jusqu'à ce que la variation de masse par minute (dm/dt) soit inférieure ou égale à 0.0001 % durant 10 min, cette précision est supérieure à celle utilisée pour les étapes suivantes. Après séchage de l'échantillon, l'humidité relative augmente jusqu'à 95 % HR par intervalle

de 15 % *HR* (étapes 3 à 12) : cette partie de la séquence permet de mesurer l'adsorption d'eau par l'échantillon. Lorsque la variation de masse devient stable à 95 % *HR*, l'humidité relative redescend jusqu'à 0 % *HR* (étapes 13 à 21) : cette phase permet de mesurer la désorption d'eau. Pour les étapes 13 à 21, l'humidité relative est maintenue constante jusqu'à ce que la variation dm/dt soit inférieure ou égale à 0.001 % durant 10 *min*. La vingt-deuxième étape assure le séchage complet de l'échantillon en fin d'analyse maintenant l'humidité relative à 0 % *HR* durant 1440 *min*.

Les isothermes de sorption et désorption sont ainsi déterminées pour tous les échantillons analysés.

2.4.7 Analyses GC-MS et Py-GC-MS

Pour l'analyse par chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse (GC-MS), un extrait de l'échantillon de mousse de polyuréthane a été préparé. 189 *mg* de mousse de polyuréthane ont été immergés dans de l'eau deutérée (D_2O) et maintenus sous agitation magnétique pendant 24 *h*. La solution a été ensuite filtrée à l'aide d'une seringue en verre et d'un filtre seringue constitué d'une membrane en téflon avec des pores de 0.45 μm . L'analyse de l'extrait a été réalisée avec un chromatographe en phase gazeuse *Thermo Trace GC Ultra* couplé à un spectromètre de masse *Thermo Trace DSQ*, en mode de division du débit avec un rapport de 10 : 1 et avec une température d'injecteur de 270° *C*. Le gaz vecteur employé est l'hélium avec un débit constant de 1 *mL/min*. La colonne utilisée pour la séparation est une colonne capillaire *Zebron ZB-5MS* (95% diméthylpolysiloxane et 5%phénil-arylene) d'une longueur de 30 *m* avec un diamètre interne de 0.25 *mm* et une épaisseur du film de 0.25 μm . La température du four a été ainsi programmée :

- Température initiale 100° *C* maintenue durant 2 *min*
- Rampe à une vitesse de 10° *C/min* jusqu'à 320° *C*
- Température finale 320° *C* maintenue durant 10 *min*.

La température de l'interface est fixée à 280° *C* et celle de la source à 200° *C*. Les spectres de masse ont été acquis en mode impact électronique à 70 *eV* avec un balayage des masses compris entre m/z 30 et m/z 600.

L'analyse par pyrolyse/chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse (Py-GC-MS) de la mousse de polyuréthane a été effectuée sans dérivation sur l'échantillon de mousse de polyuréthane. L'échantillon a été analysé avec un chromatographe en phase gazeuse *Shimadzu GC2010* couplé à un spectromètre de masse *Shimadzu GCMS-QP2010 Plus* équipé d'un pyrolyseur *Frontier Lab PY-2020iD*. La température de pyrolyse est fixée à 610° *C* pendant 0.1 *sec* et la température d'interface du pyrolyseur est de 320° *C*. L'analyse a été réalisée en mode de division du débit avec un rapport de 10 : 1 et avec une température d'injecteur de 280° *C*. Le gaz vecteur employé est l'hélium avec un débit constant de 1 *mL/min*. La colonne utilisée

pour la séparation est une colonne capillaire *Frontier Lab UA-5* (95% diméthylpoly-siloxane et 5% phényl) d'une longueur de 30 m avec un diamètre interne de 0.25 mm et une épaisseur du film de 0.25 μm . La température du four a été ainsi programmée :

- Température initiale 40° C maintenue durant 5 min
- Rampe à une vitesse de 5° C/min jusqu'à 300° C
- Température finale 300° C maintenue durant 20 min

La température de l'interface est fixée à 280° C et celle de la source à 200° C. Les spectres de masse ont été acquis en mode impact électronique à 70 eV avec un balayage des masses compris entre m/z 40 et m/z 500.

2.4.8 Analyses RMN solide

L'analyse des échantillons par résonance magnétique nucléaire couplée à la rotation à l'angle magique (RMN MAS) a été réalisée avec un spectromètre *Bruker ASX* avec un champ magnétique de 11.7 T. Les échantillons ont été insérés dans des rotors en oxyde de zirconium de 4 mm de diamètre pour l'analyse du ^{29}Si et dans des rotors de 2.5 mm de diamètre, afin de permettre une rotation plus rapide, pour les analyses du ^1H et du ^{13}C .

Pour les spectres RMN ^{29}Si MAS (99.4 MHz), le rotor est mis en rotation à 8 kHz avec une impulsion ($\pi/2$) de 4 μs et un intervalle de répétition de 20 s. Chaque expérience est accumulée entre 3000 et 5000 fois suivant l'intensité de la réponse de l'échantillon.

Pour les analyses RMN ^1H MAS (500.1 MHz) et RMN ^{13}C MAS (125.7 MHz), le rotor est mis en rotation à 35 kHz avec une impulsion sélective ($\pi/2$) de 4 μs et un intervalle de répétition de 20 s. Chaque expérience est accumulée 24 fois pour le ^1H et entre 3000 et 5000 fois pour le ^{13}C .

Les spectres obtenus ont été décomposés à l'aide du logiciel *Dmfit2011* [87].

2.4.9 Analyses TGA

Les analyses thermogravimétriques (TGA) ont été réalisées avec un appareil *TA Instruments Q50* et effectuées sous flux d'azote. La masse d'échantillon prélevée varie entre 0,9 et 1,2 mg et elle est placée dans une nacelle en platine pour l'analyse. Chaque mesure a été réalisée à une vitesse de chauffe de 10° C/min depuis la température ambiante jusqu'à 600° C.

2.4.10 Analyses DSC

Les analyses par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont été réalisées avec un appareil *TA Instruments Q100* et effectuées sous flux azote. Pour la préparation de l'échantillon et pour la référence, des capsules en aluminium non hermétiques ont

été utilisées. La masse d'échantillon prélevée pour l'analyse varie entre 1,5 et 2,5 *mg*. La séquence retenue est la suivante :

- Équilibration à 20 °C
- Première chauffe - rampe à une vitesse de 10 °C/*min* jusqu'à 125 °C
- Rampe à une vitesse de 10 °C/*min* jusqu'à -100 °C
- Deuxième chauffe - rampe à une vitesse de 10 °C/*min* jusqu'à 250 °C, 200 °C ou 150 °C suivant la température de dénaturation identifiée par TGA

Les températures correspondant aux transitions thermiques de l'échantillon ont été relevées sur la partie de la courbe relative à la deuxième chauffe.

Troisième partie

Résultats et discussion

Chapitre 3

Évolution des propriétés des mousses de polyuréthane ester dans le temps

Ce chapitre discute l'évolution des propriétés chimiques et physiques des mousses de polyuréthane ester dans le temps.

La première partie du chapitre (Section 3.1) porte sur la caractérisation chimique de la mousse de polyuréthane ester utilisée comme matériau de référence dans cette étude. Ensuite, les vieillissements artificiels appliqués pour dégrader les échantillons de mousse sont présentés (Section 3.2). L'évolution dans le temps des propriétés chimiques et physiques des échantillons de mousse de polyuréthane vieillie est mise en évidence à l'aide de différentes techniques analytiques dans la troisième partie (Section 3.3). Cette troisième partie vise à identifier les techniques adaptées pour l'évaluation de la dégradation de la mousse de polyuréthane ester. Ces mêmes techniques seront utilisées ensuite pour identifier les changements apportés par les traitements de consolidation sur ce type de matériau. La dernière partie du chapitre (Section 3.4) porte sur la comparaison entre les résultats obtenus à partir des échantillons de mousse de polyuréthane artificiellement vieillie et des échantillons de mousse de polyuréthane ester naturellement vieillie.

3.1 Caractérisation de la mousse de polyuréthane

La mousse de polyuréthane ester utilisée comme matériau de référence est présentée dans la Figure 3.1. L'image obtenue par MEB (Figure 3.1 (b)) montre une mousse à cellules partiellement ouvertes. Des membranes cellulaires sont visibles entre les parois de certaines cellules, toutefois la majorité des cellules montrent l'absence de membranes. Comme décrit dans la Section 1.1.2, une mousse à cellules ouvertes ou partiellement ouvertes est généralement une mousse souple. Dans notre cas la

structure à cellules partiellement ouvertes est en accord avec la nature souple de la mousse.

La seule information sur la nature chimique de la mousse fournie par le fabricant était qu'il s'agit d'une mousse de polyuréthane ester à base de TDI. La caractérisation de la composition chimique de la partie isocyanate a été donc vérifiée et celle de la partie polyol a été étudiée par ATR-IRTF, Py-GC-MS et GC-MS.

La Figure 3.2 montre le spectre obtenu par ATR-IRTF de la mousse de polyuréthane. Les deux pics d'absorption à 1728 et 1124 cm^{-1} correspondant à l'absorption des groupements C=O confirment qu'il s'agit d'un polyuréthane de type ester. Les indications sur la nature de la partie isocyanate sont données par les pics d'absorption à 1598 et 814 cm^{-1} . Ces pics permettent d'identifier la présence de structures aromatiques.

L'identification exacte de l'isocyanate employé dans la formulation du polyuréthane a été obtenue par Py-GC-MS. Les pics à $24,6$ et $24,8\text{ min}$ (Figure 3.3) sont attribués à la partie isocyanate et permettent d'identifier cette partie comme un mélange de 2,4- et 2,6- TDI (CAS 584-84-9, $C_9H_6N_2O_2$, MM 174, $2g/mol$).

L'extrait dans l'eau deutérée de la mousse de polyuréthane analysé par GC-MS a permis d'identifier le polyol ester employé dans la formulation. Les pics à $10,9$ et $23,2\text{ min}$ permettent d'identifier le polydiéthylène glycol adipate comme le polyol ester utilisé dans la formulation de ce polyuréthane. Les chromatogrammes présentés en Figure 3.4 permettent la comparaison entre l'extrait de la mousse polyuréthane et une solution de polydiéthylène glycol adipate (CAS 9010-89-3, $C_{10n}H_{16n+2}O_{5+1}$) dans l'eau deutérée.

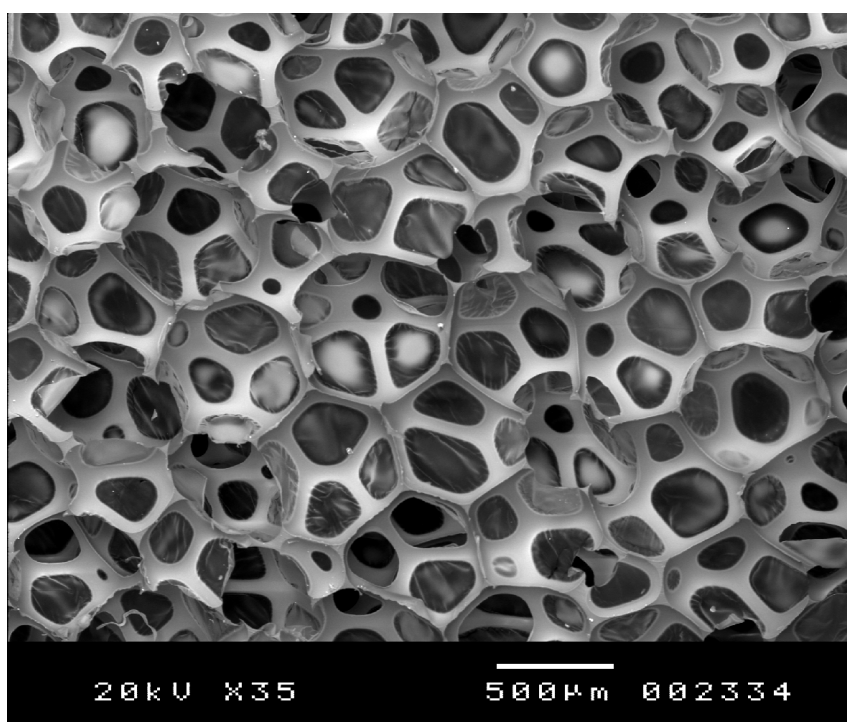
L'identification de la partie isocyanate du polyuréthane aux 2,4- et 2,6- TDI et l'identification de la partie polyol au polydiéthylène glycol adipate ont été également confirmées par 1H MAS RMN. La Figure 3.5 présente le spectre de la mousse de polyuréthane obtenu par 1H MAS RMN. Les déplacements chimiques des pics correspondent à ceux d'un polyuréthane à base de TDI et du polydiéthylène glycol adipate. Les quatre pics à 1.69 ppm , 2.38 ppm , 3.70 ppm et 4.23 ppm correspondent aux déplacements chimiques des protons constituant les chaînes de polydiéthylène glycol adipate. Les pics à 5.31 ppm et 7.37 ppm correspondent respectivement aux protons des groupements uréthane et aux protons présents sur le noyau aromatique des isocyanates. Les attributions des pics sont également indiquées sur la représentation de la molécule de polyuréthane (Figure 3.5).

La mousse que nous avons utilisé étant de couleur bleu et nous avons voulu connaître la nature de la matière colorante. Les informations obtenues par ATR-IRTF, Py-GC-MS, GC-MS et MAS RMN se sont révélées inadaptées pour l'identification de l'agent colorant. La concentration du colorant dans la matrice de polyuréthane est trop faible pour être détectée avec ces techniques.

En revanche, il a pu être identifié par spectroscopie Raman. Le spectre de la mousse de polyuréthane obtenu par spectroscopie Raman (Figure 3.6) a permis



(a)



(b)

FIGURE 3.1 – (a) Photographie et (b) image obtenue par MEB de la mousse de polyuréthane ester de référence

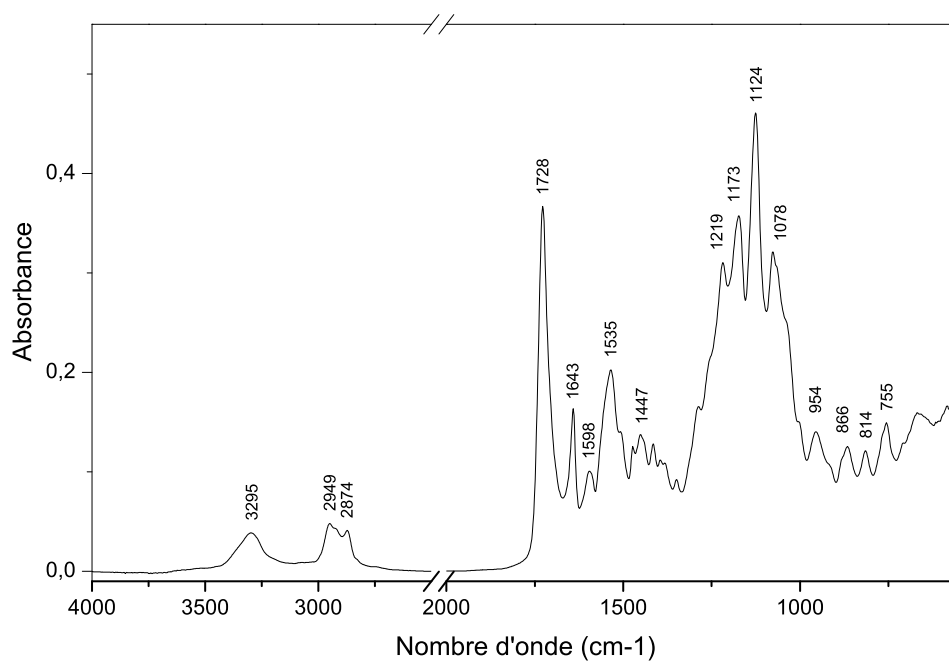


FIGURE 3.2 – Spectre obtenu par ATR-IRTF de la mousse de polyuréthane de référence

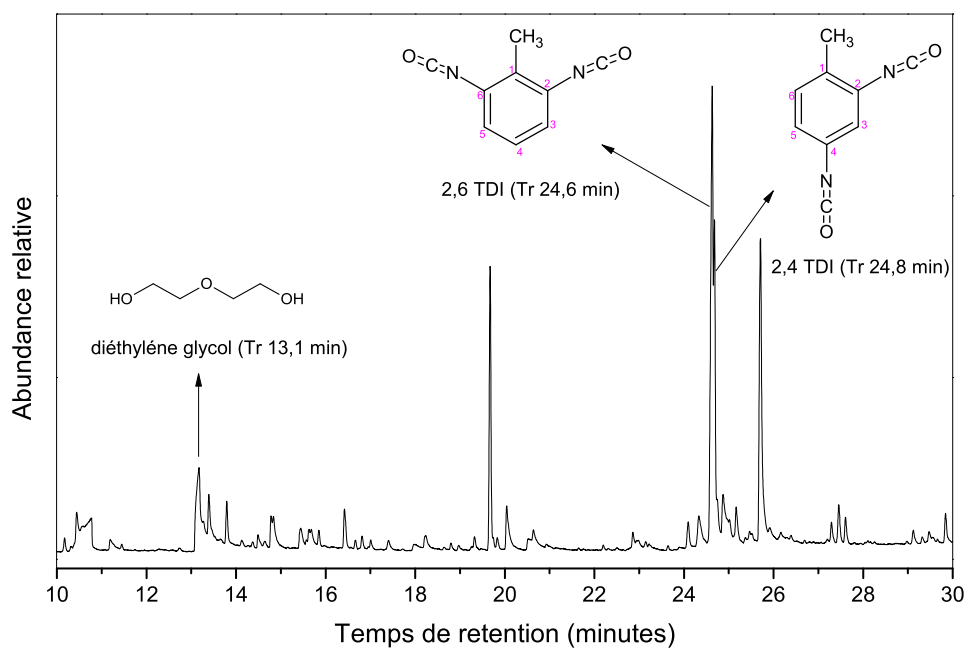


FIGURE 3.3 – Pyrogramme entre 10 et 30 minutes obtenu par Py-GC-MS de la mousse de polyuréthane de référence

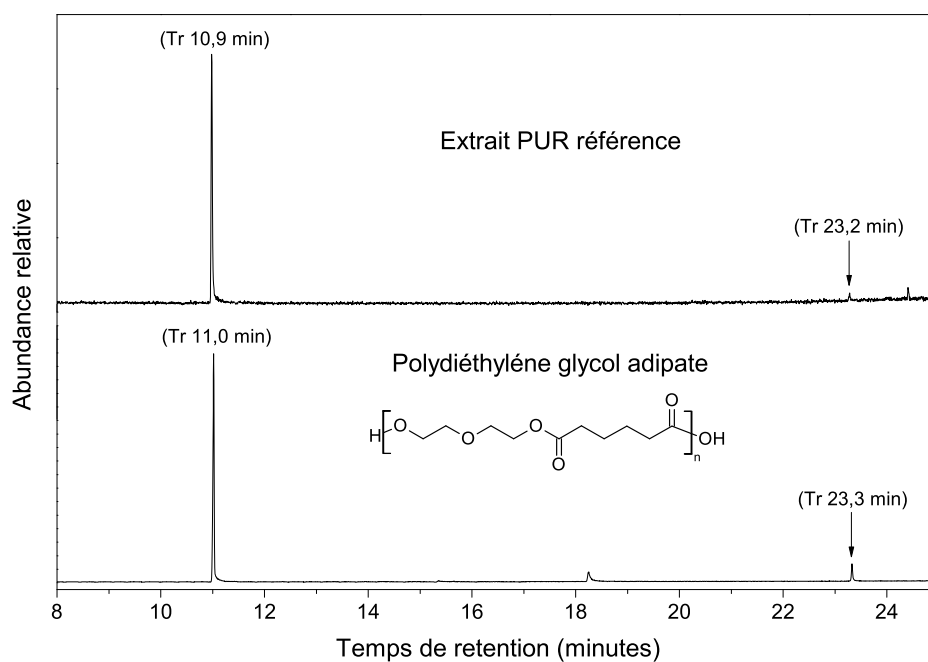


FIGURE 3.4 – Chromatogramme obtenu par CG-MS de l'extrait dans D_2O de la mousse de polyuréthane de référence en comparaison avec une solution de polydiéthylène glycol adipate dans D_2O

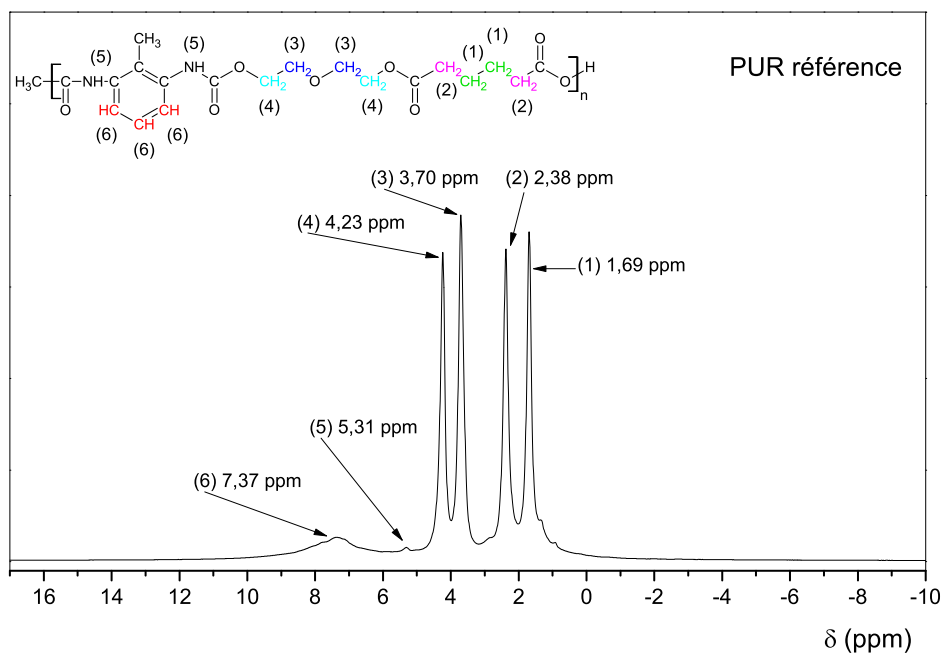


FIGURE 3.5 – Spectre obtenu par ^1H MAS RMN de la mousse de polyuréthane de référence avec les identifications des pics aux différents déplacements chimiques

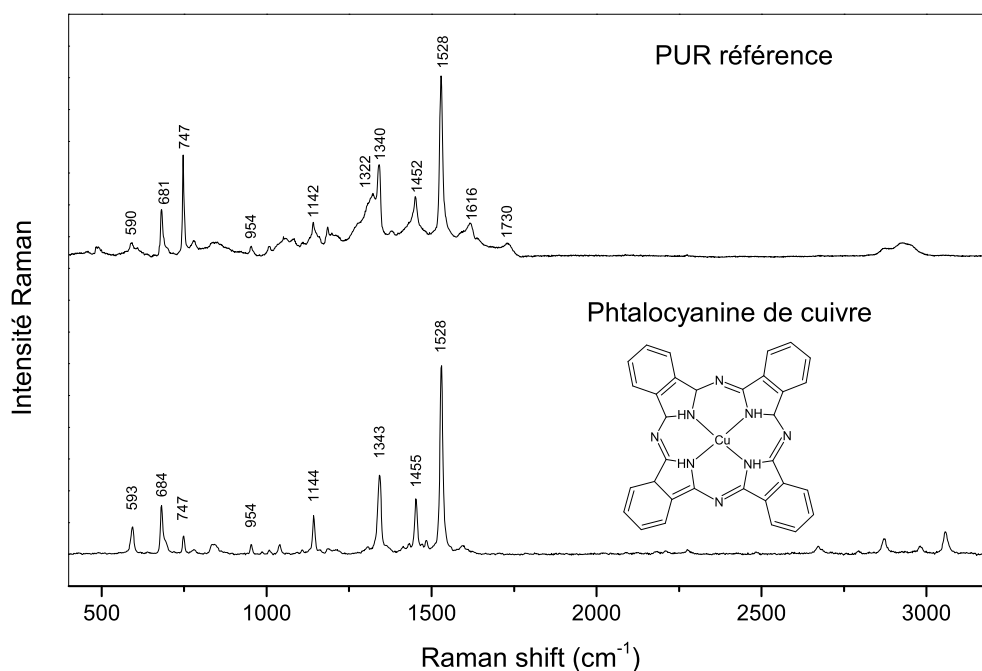


FIGURE 3.6 – Spectre obtenu par spectroscopie Raman de la mousse de polyuréthane de référence en comparaison avec le spectre de la phtalocyanine de cuivre

d'identifier la phtalocyanine de cuivre (CAS 147-14-8, $C_{32}H_{16}CuN_8$, MM 576, $1g/mol$) comme agent colorant employé dans la formulation de la mousse de polyuréthane.

La phtalocyanine de cuivre est un pigment synthétique bleu à pouvoir colorant élevé, très peu soluble dans les solvants organiques et stable thermiquement jusqu'à des températures supérieures à $500^{\circ}C$ [88]. Ce pigment est utilisé dans l'industrie pour la fabrication d'encre, de peintures et pour la teinture de fibres [89].

Les informations obtenues sont précieuses pour permettre l'étude des changements de la structure moléculaire au cours de la dégradation.

3.2 Les vieillissements artificiels

Cette partie de l'étude vise à évaluer la dégradation au cours du temps de ce polyuréthane et à définir les conditions de vieillissement artificiel qui permettent de simuler le plus fidèlement possible la dégradation observée sur des mousses de polyuréthane ester de même composition vieilles naturellement. La possibilité de reproduire en laboratoire à l'aide d'un vieillissement artificiel des échantillons de mousse dans un état d'altération proche de celui des mousses vieilles naturellement sera utile pour la suite de l'étude en permettant de tester l'efficacité des méthodes de consolidation sur des échantillons de polyuréthane dégradés.

Comme cela a été détaillé dans la partie bibliographique (Section 1.1.5), les recherches sur le polyuréthane indiquent que le polyuréthane ester est très sensible à l'humidité [8] [9] [1]. Différentes études ont montré que la vitesse de dégradation du polyuréthane ester est influencée par la température et l'humidité auxquelles le polyuréthane est conditionné [90] [91] [92] [93].

Bellenger et al. affirment que lorsque la température de vieillissement est inférieure à 100°C la vitesse de dégradation du polyuréthane est très lente [90]. Cela est confirmé par la recherche de Salazar et al. qui porte sur l'étude la dégradation hydrolytique de l'Estane, un polyuréthane ester avec une masse moléculaire moyenne en poids (M_w) de 250000 Dalton. Ils montrent par le suivi du degré de polymérisation, qu'à 50°C et 75%HR il faut attendre environ dix-huit mois pour obtenir un polyuréthane ayant une M_w inférieure à 10000 Dalton (valeur qui correspond à celle d'un polyuréthane complètement dépolymérisé), tandis que dans les mêmes conditions d'humidité relative mais à 70°C , quatre semaines suffisent.

La température de conditionnement utilisée pour les vieillissements artificiels a été choisie pour permettre l'observation de modifications sur les échantillons dans des temps compatibles (de l'ordre du mois) avec la durée de ce travail de recherche. Les échantillons vieillis artificiellement ont été conditionnés à une température de 90°C maintenue constante tout au long du vieillissement. Pour évaluer l'influence de l'humidité sur la dégradation du polyuréthane choisi, les échantillons ont été vieillis dans différentes conditions d'humidité relative. Considérant que dans des conditions muséales optimales l'humidité relative est aux alentours de 50 % HR, il a été choisi de vieillir les échantillons avec cette valeur d'humidité (50 % HR). Trois valeurs d'humidité relative réalistes qui entourent cette valeur ont également été retenus (40 %, 55 % et 60 % HR). Une partie des échantillons a également été vieillie en l'absence d'humidité (1 % HR) pour distinguer les changements provoqués par la seule température et ceux provoqués par l'humidité.

3.3 L'analyse du vieillissement

La totalité des échantillons vieillis a été analysée par spectrophotométrie du visible, par spectrométrie ATR-IRTF et par des tests mécaniques en compression. La série vieillie à 50 % HR a été choisie comme série de référence. Sur les échantillons de cette série, des analyses par imagerie MEB, par ATG et par DSC ont été également réalisées.

3.3.1 Le changement de la couleur

La Figure 3.7 présente les photos des échantillons de mousse conditionnés aux différentes humidités relatives jusqu'à six semaines de vieillissement. L'aspect des échantillons se modifie au cours du vieillissement. La couleur des échantillons évolue

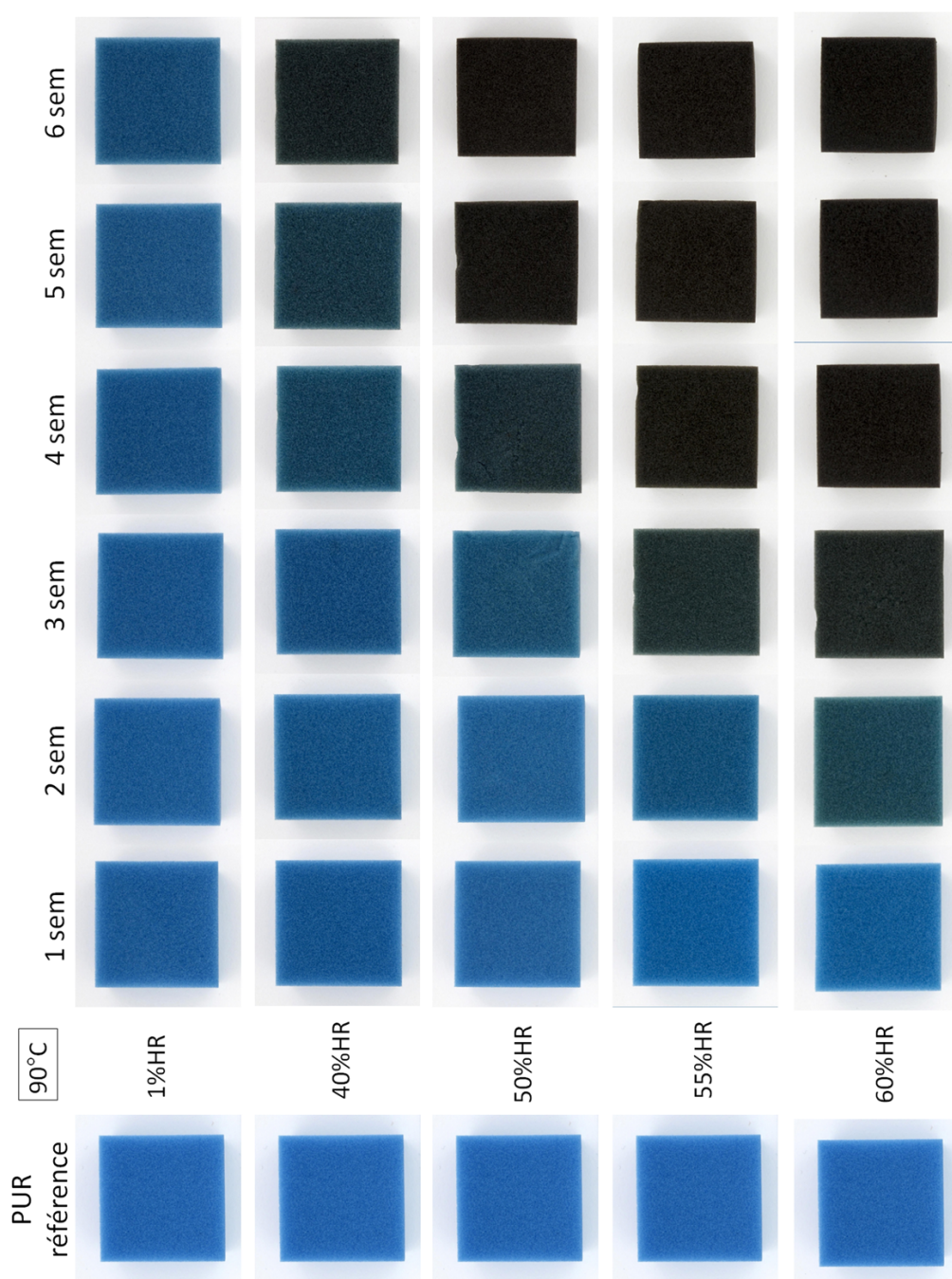


FIGURE 3.7 – Photographies des échantillons artificiellement vieillis à 90° C à différentes humidités jusqu’à six semaines de vieillissement artificiel

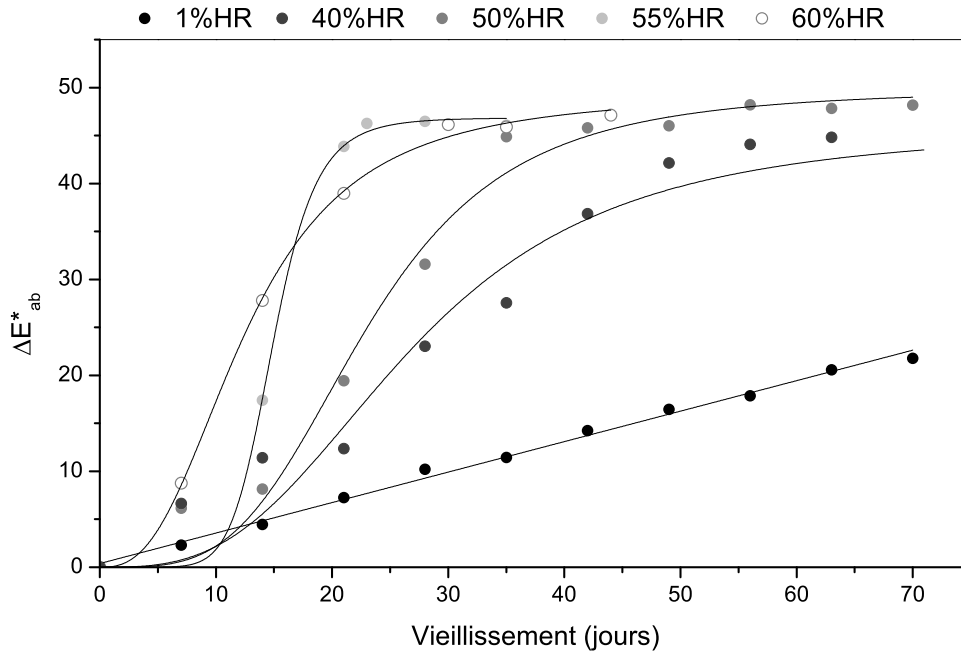


FIGURE 3.8 – Évolution de la valeur de $\Delta E_{a,b}^*$ entre les échantillons vieillis artificiellement et la mousse de polyuréthane de référence au cours des vieillissements à 90°C

du bleu, à l'origine, jusqu'à des teintes brunâtre voir noires. Un jaunissement suivi d'un brunissement a été signalé dans la littérature comme étant la conséquence du vieillissement thermique des polyuréthanes à base d'isocyanates aromatiques [94] [93].

Pour mesurer les modifications de la couleur à la surface des échantillons, la spectrophotométrie du visible a été utilisée et les valeurs de L^* , a^* et b^* mesurées pour chaque échantillon. L'écart de couleur totale ($\Delta E_{a,b}^*$) entre la surface des échantillons vieillis et la surface de la mousse PUR référence a été calculée à partir de l'équation 2.1 présentée dans la partie expérimentale (Partie II). Les valeurs de L^* , a^* et b^* obtenues et les valeurs de $\Delta E_{a,b}^*$ calculées sont reportées en annexe (Table A.1).

Pour faciliter la lecture des données, les valeurs de $\Delta E_{a,b}^*$ pour les différentes humidités ont été tracées en fonction du temps de vieillissement (Figure 3.8). On constate sur le graphe une augmentation de $\Delta E_{a,b}^*$ au cours du temps pour tous les vieillissements artificiels. L'augmentation de $\Delta E_{a,b}^*$ est d'autant plus rapide que l'humidité relative est élevée. Cette augmentation est suivie par une stabilisation de cette valeur qui correspond au moment où les échantillons deviennent de couleur brune/noire.

En absence d'humidité (1% HR), une variation linéaire de la couleur des échantillons est observée.

Les valeurs des coordonnées colorimétriques a^* et b^* indiquent que cette augmentation de $\Delta E_{a,b}^*$ est due à un accroît de b^* (jaunissement). Ceci est valable également pour les premières semaines des vieillissements artificiels réalisés en atmosphère humide. Les échantillons sur lesquels la mesure de $\Delta E_{a,b}^*$ est supérieure à 40 unités (échantillons bruns/noirs) montrent, en plus d'une augmentation de la valeur de b^* , une augmentation de la valeur de a^* vers de teintes plus rouges et une diminution de la luminosité.

Les résultats indiquent que le changement de couleur des échantillons de mousse de polyuréthane ester est influencé par le taux d'humidité dans lequel ils sont conditionnés. En particulier, l'humidité accélère le jaunissement du polyuréthane qui cependant subsiste en vieillissement à 1%HR. Cela signifie que l'humidité et la température sont deux facteurs qui contribuent conjointement au jaunissement de la mousse de polyuréthane ester.

3.3.2 Les modifications au niveau moléculaire

Les mesures par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier en Réflexion Totale Atténuée (ATR-IRTF) ont été réalisées à la surface et à l'intérieur des échantillons pour en vérifier l'homogénéité. Les spectres présentés dans cette section sont issus de la moyenne des cinq spectres réalisés dans l'épaisseur d'un même échantillon selon la méthode d'acquisition détaillée dans la partie expérimentale (Section 2.4.4).

Les modifications des bandes d'absorption du spectre infrarouge du polyuréthane permettent d'obtenir des information sur les modifications chimiques qui se produisent lors du vieillissement [9] [10]. Les effets de la dégradation hydrolytique identifiés à partir des spectres infrarouges obtenus sur les échantillons vieillis artificiellement sont discutés par la suite.

Dans le domaine spectral compris entre 2400 et 3700 cm^{-1} , l'absorption infrarouge augmente progressivement au cours du vieillissement (Figure 3.9). Cette augmentation correspond à l'absorption des groupements hydroxyle et des groupements amine en accord avec la formation de groupements alcool, de groupements acide et de groupements amine présentée dans la Section 1.1.5.

Les groupements alcools et les groupements acides issus de l'hydrolyse des groupements esters sont plus hydrophiles que le groupement ester initial [90]. Pour vérifier si les échantillons vieillis artificiellement sont plus hydrophiles que l'échantillon de mousse de polyuréthane de référence, des mesures d'adsorption et désorption ont été réalisées par la technique de DVS (Dynamic Vapor Sorption). La Figure 3.10 présente les courbes d'absorption-désorption de la mousse de polyuréthane ester de référence et d'un échantillon de mousse de polyuréthane vieilli. La courbe de la mousse de polyuréthane vieillie (90° C, 50% HR) indique que, pour des valeurs d'humidité relative entre 30 et 100%, l'échantillon artificiellement vieilli est plus hydrophile que l'échantillon de référence. Ce résultat confirme la formation de groupements plus hydrophiles au cours du vieillissement artificiel, comme les groupements alcools et

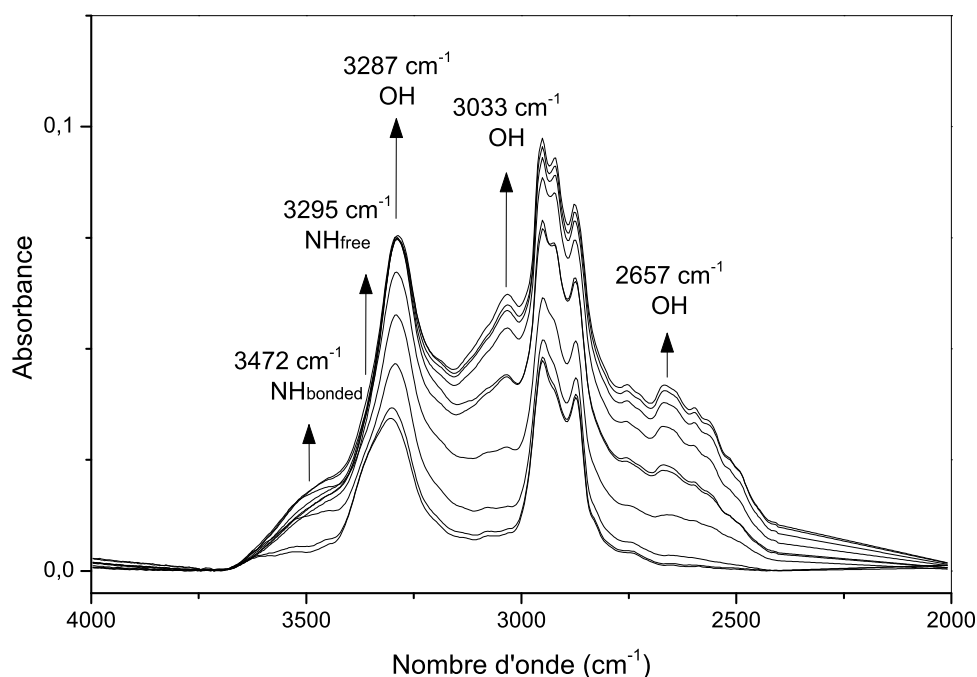


FIGURE 3.9 – Modifications entre 4000 cm^{-1} et 2000 cm^{-1} du spectre obtenu par ATR-IRTF de la mousse de polyuréthane vieillie à 90°C et 50 % HR

les groupements acides.

Sur les spectres infrarouges, nous observons également l'augmentation de la bande d'absorption à 1535 cm^{-1} (Figure 3.12). Cette bande d'absorption a été précédemment attribuée à la bande de déformation dans le plan (bending) du groupement NH_2 [9]. L'augmentation des groupements NH_2 est issue de l'hydrolyse du groupement uréthane. Dans ce cas particulier, les 2,6- et le 2,4- TDI sont les isocyanates utilisés pour la synthèse du polyuréthane; le 2,5-diaminotoluène (TDA) est alors obtenu comme produit d'hydrolyse. La formation de TDA et la disparition progressive des TDI ont été également confirmées par Py-CG-SM. La Figure 3.11 montre le chemin hydrolytique qui mène à la formation de TDA.

L'hydrolyse de la partie polyol du polyuréthane, et notamment des groupements ester, est mise en évidence par la baisse d'intensité des bandes d'absorption à 1727 cm^{-1} , 1126 cm^{-1} et 1076 cm^{-1} (Figure 3.12). Elle est également confirmée par l'apparition des bandes d'absorption à 1682 cm^{-1} , 1273 cm^{-1} , 1189 cm^{-1} , 916 cm^{-1} et 733 cm^{-1} . Ces bandes correspondent à la formation d'acide adipique, produit de dégradation caractéristique des polyuréthanes adipate ester [7]. La Figure 3.13 montre le spectre ATR-IRTF caractéristique de l'acide adipique. Les bandes d'absorption qui apparaissent sur le spectre du polyuréthane entre 1900 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} au cours du vieillissement et qui permettent l'identification de l'acide adi-

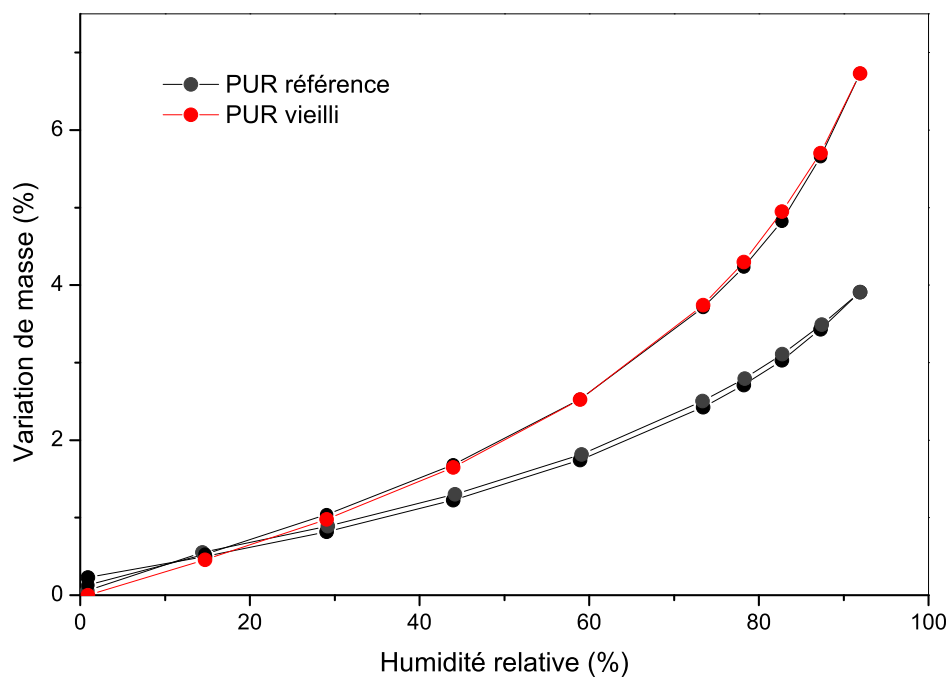


FIGURE 3.10 – Courbes d’absorption-désorption obtenues par DVS de la mousse de polyuréthane de référence et de l’échantillon vieilli artificiellement trois semaines à 90° C et 50% HR

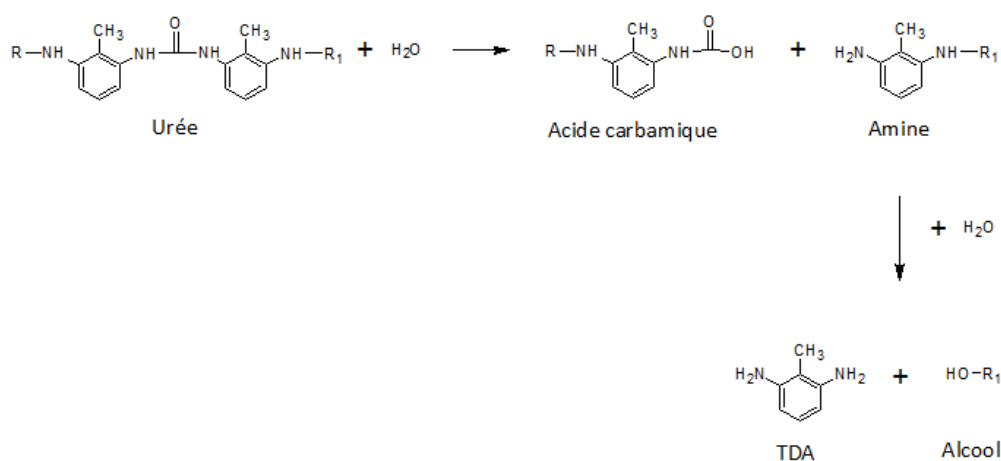


FIGURE 3.11 – Formation de 2,5-diaminotoluène (TDA) lors de l’hydrolyse du polyuréthane

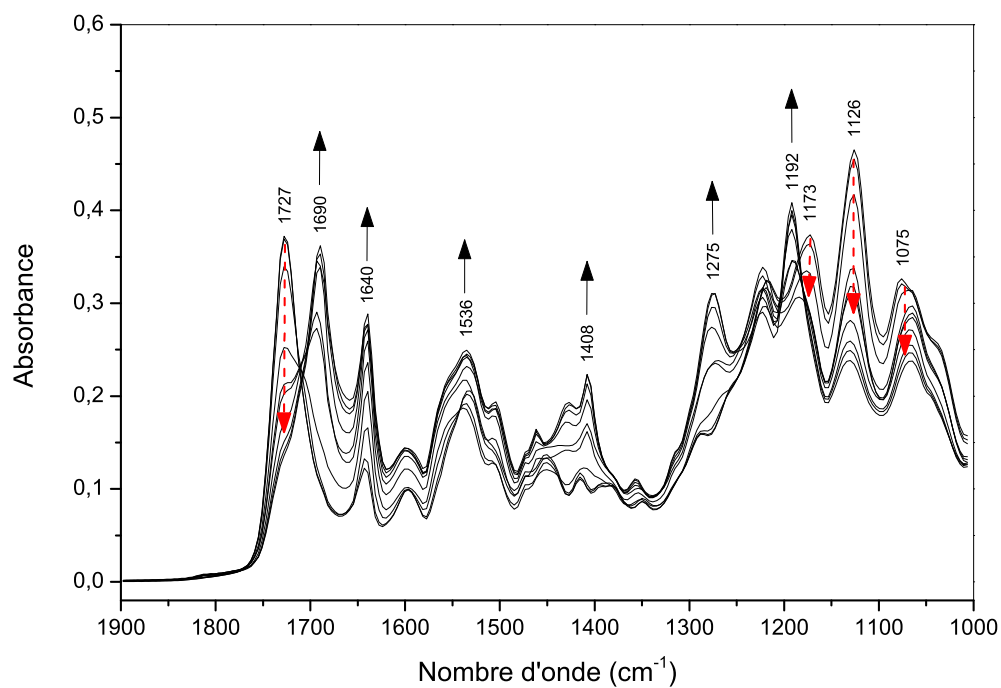


FIGURE 3.12 – Modifications du spectre obtenu entre 1900 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} par ATR-IRTF de la mousse de polyuréthane vieillie artificiellement à $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ et 50 % HR

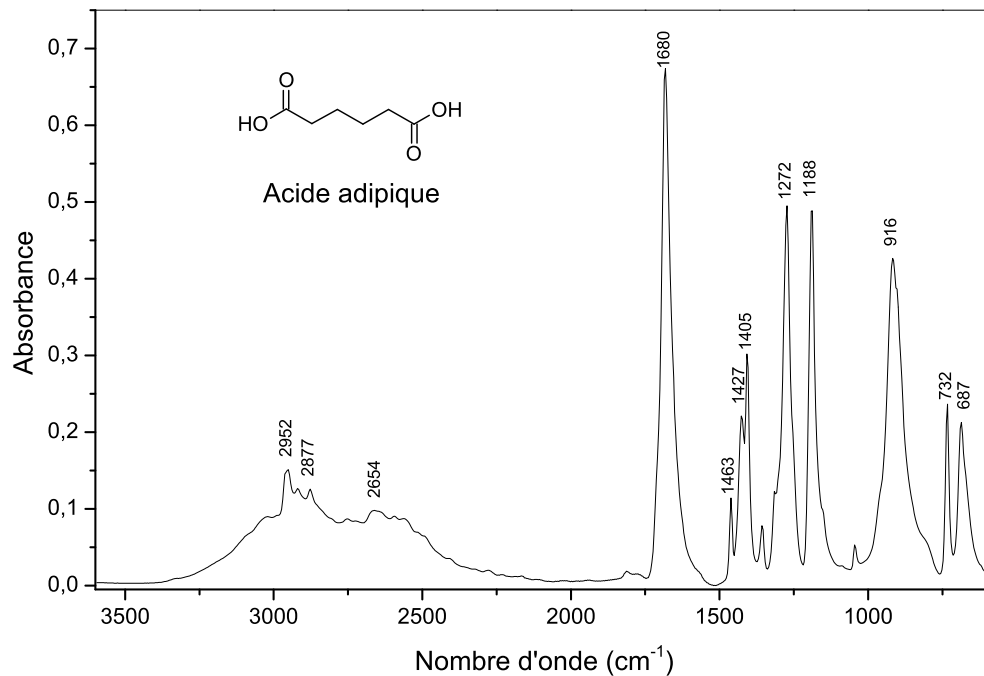


FIGURE 3.13 – Spectre obtenu par ATR-IRTF de l'acide adipique

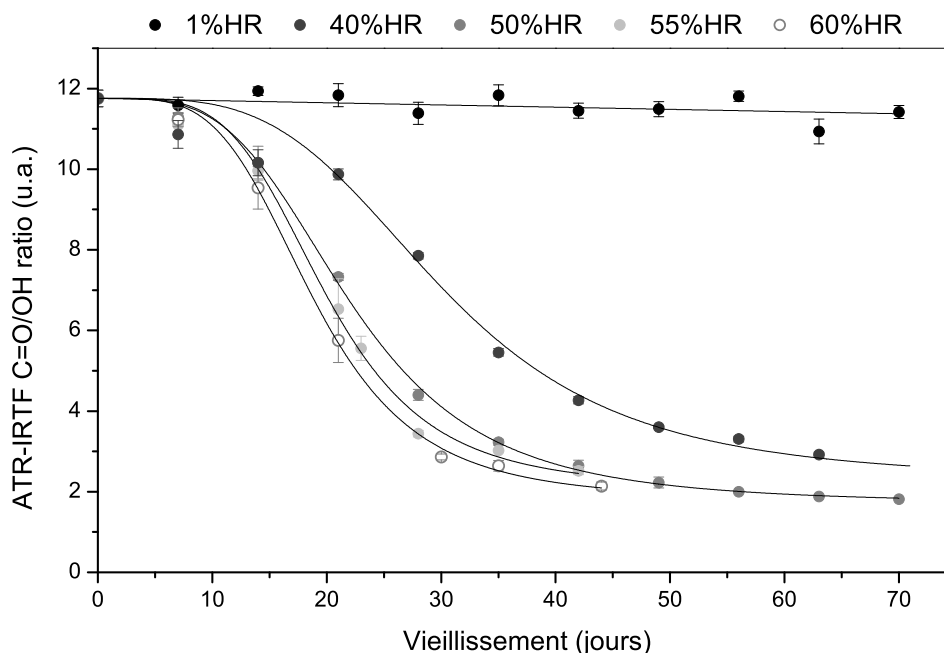


FIGURE 3.14 – Évolution du ratio C=O/OH au cours du vieillissement

pique sur les échantillons vieillis artificiellement sont indiquées dans la Figure 3.12.

Étant donné la possibilité de suivre l'hydrolyse des groupements ester sur les spectres IRTF, nous avons sélectionné la bande d'absorption du groupement ester à 1727 cm^{-1} et la bande d'absorption du groupement hydroxyle à 3290 cm^{-1} . Le rapport entre les hauteurs de ces deux bandes d'absorption (ratio ester/hydroxyle) nous a permis de suivre l'hydrolyse de la partie polyol à différents taux d'humidité.

La Figure 3.14 présente le ratio ester/hydroxyle en fonction du temps de vieillissement pour les différentes séries d'échantillons vieillis artificiellement. Ce ratio, pour une mousse non vieillie, est d'environ 11,5. Les échantillons vieillis en atmosphère humide illustrent la tendance au cours du vieillissement : l'intensité de la bande d'absorption des groupements C=O diminue en faveur de l'augmentation de la bande d'absorption des groupements OH jusqu'à atteindre un plateau lorsque le rapport ester/hydroxyle arrive à des valeurs de 1,5 – 2.

De même que pour l'évolution de la couleur, l'évolution du ratio des intensités C=O/OH est liée au taux d'humidité appliqué au cours du vieillissement. La vitesse de dégradation croît avec l'humidité, comme le montrent les courbes des échantillons vieillis à 40 % HR, 50 % HR et 52 % HR. Toutefois, la Figure 3.14 révèle que, pour les échantillons vieillis en absence d'humidité (1 % HR), le ratio reste constant autour de 11,5. Ce résultat prouve que les produits de dégradation qui causent le jaunissement du polyuréthane en absence d'humidité, ne sont pas liés à la dégradation hydrolytique.

3.3.3 La modification des propriétés mécaniques

Pour suivre l'évolution des propriétés mécaniques de la mousse de polyuréthane au cours du vieillissement artificiel, des tests mécaniques de compression ont été effectués. Des images de la mousse après le test en compression ont été obtenues par MEB pour vérifier les effets de la contrainte appliquée sur la structure de la mousse de polyuréthane.

La Figure 3.15 présente la courbe contrainte-déformation de la mousse de polyuréthane ester de référence en comparaison avec celle d'une mousse vieillie artificiellement. La courbe contrainte-déformation de la mousse de référence montre la progression décrite dans la littérature pour les mousses de polyuréthane : une première partie correspondant au domaine linéaire élastique, suivie par un long plateau de déformation plastique.

Au cours du vieillissement, les propriétés mécaniques de la mousse se dégradent en accord avec le phénomène de scission des chaînes macromoléculaires suggéré par l'analyse ATR-IRTF. La diminution de la valeur de contrainte à la limite d'élasticité et la diminution du module d'Young montrent que le matériau devient moins rigide. En même temps la ténacité correspondant à la mesure de l'aire sous la courbe

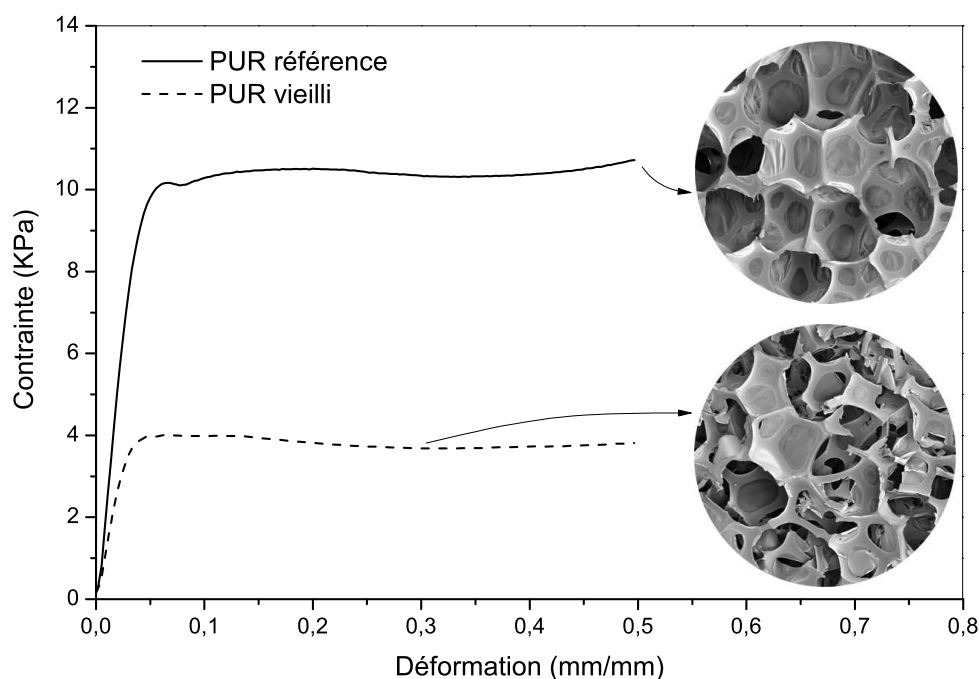


FIGURE 3.15 – Courbes contrainte-déformation de la mousse de polyuréthane de référence et de l'échantillon de mousse vieilli à $90^{\circ}C$ et 50% HR pendant 3 semaines. Les images obtenues par MEB présentées sur la droite montrent la surface des deux échantillons après l'essai de compression

contrainte-déformation et la valeur de résistance à la compression obtenue selon le "test C" contenu dans la norme ASTM D 3574-03 [86] (voir la section 2.4.3) diminuent.

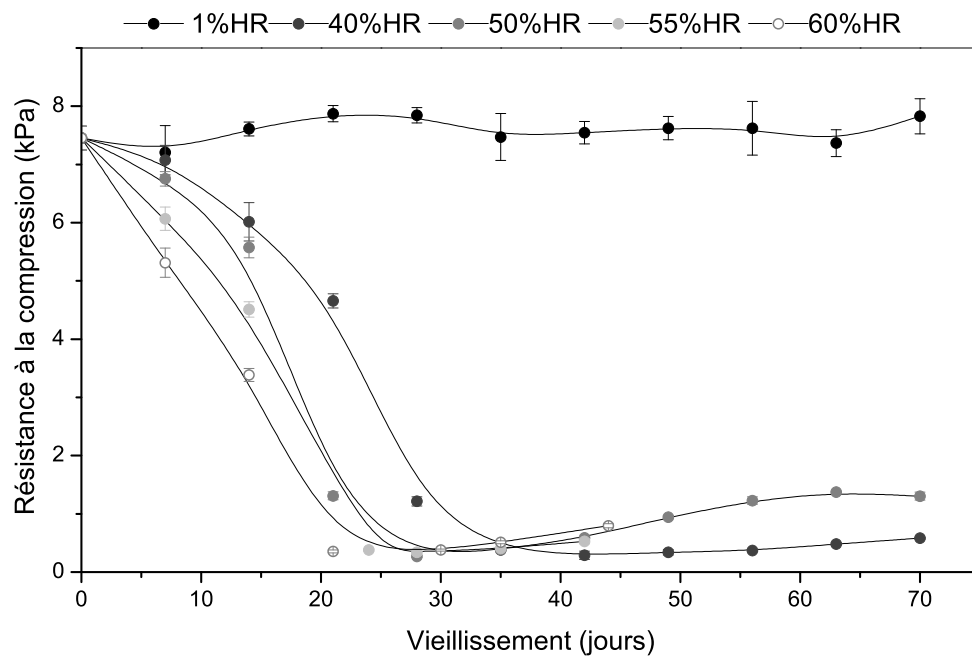
La mousse de polyuréthane ester de référence est un matériau ductile, capable de se déformer plastiquement sans se rompre, elle est aussi capable de récupérer son épaisseur initiale une fois la charge de compression supprimée. Au cours de la dégradation, la mousse passe du régime ductile au régime fragile. Cette fragilisation induit la rupture des cellules au cours du plateau de déformation, ce qui entraîne une déformation irréversible. Dans la Figure 3.15, les images obtenues par MEB présentent la structure des échantillons de mousse après la compression. L'image de l'échantillon vieilli artificiellement révèle l'effondrement de la structure de la mousse provoquée au cours du test de compression.

Nous allons maintenant mettre en relation la modification des propriétés mécaniques avec les vieillissements artificiels à diverses humidités relatives.

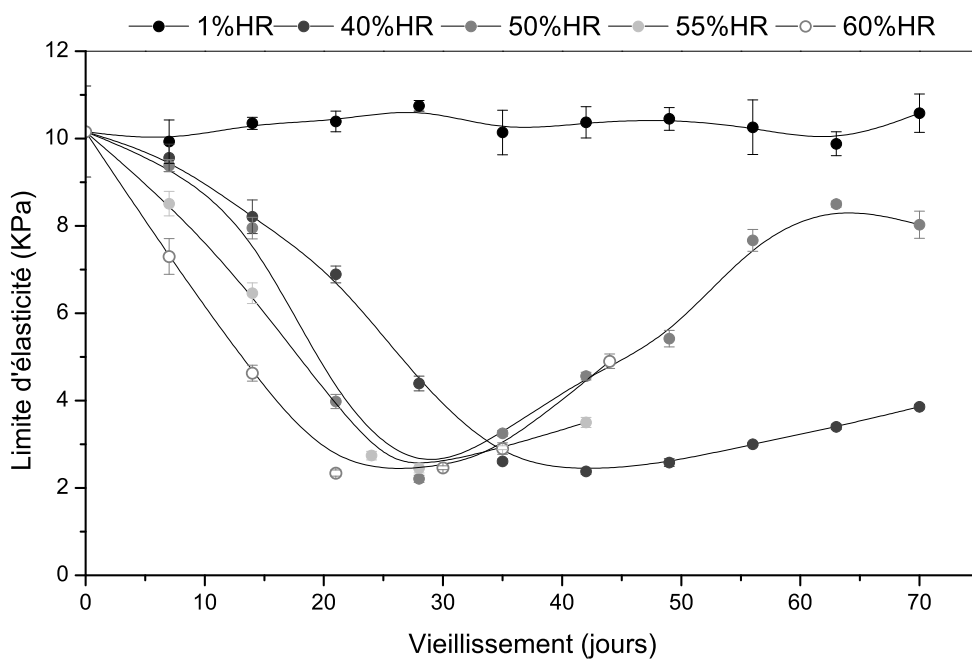
La figure 3.16 (a) présente l'évolution de la résistance à la compression en fonction du temps de vieillissement. Les échantillons vieillis en chaleur sèche conservent leur résistance à la compression tout au long du vieillissement, tandis que les échantillons vieillis en atmosphère humide deviennent de moins en moins résistants. La perte de résistance à la compression se produit plus rapidement lorsque l'humidité relative augmente. Ces résultats nous permettent d'affirmer que la perte de résistance de la mousse est gouvernée par la dégradation hydrolytique du polyuréthane.

La Figure 3.16 (b) montre l'évolution de la limite d'élasticité au cours du vieillissement. Pour les échantillons vieillis en atmosphère humide, ces résultats indiquent une première diminution de la limite d'élasticité qui correspond à la diminution de la résistance à la compression. Toutefois, après cette première diminution, la limite d'élasticité croît. Les échantillons qui montrent une augmentation de la limite d'élasticité montrent également un module de Young plus élevé : ils deviennent plus rigides. Cette accroissement de la rigidité, pour des longues durées de vieillissement artificiel, peut être expliquée par des phénomènes de réticulation des chaînes macromoléculaires ou par la cristallisation de produits de dégradation.

Les mesures en spectrophotométrie du visible, par ATR-IRTF et par les tests mécaniques en compression révèlent que les échantillons vieillis en atmosphère humide présentent tous la même tendance : la vitesse de dégradation croît avec l'humidité. Les échantillons vieillis artificiellement à 90 °C et 50% HR permettent de bien suivre toutes les étapes de la dégradation de la mousse de polyuréthane ester. Aussi ils ont été utilisés afin de mieux comprendre les effets du vieillissement artificiel. Les échantillons ont été analysés par imagerie MEB, par TGA et par DSC. Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous.



(a)



(b)

FIGURE 3.16 – Évolution (a) de la résistance à la compression et (b) de la limite d'élasticité des échantillons de mousse de polyuréthane au cours du vieillissement artificiel

3.3.4 La modification de la morphologie de la mousse

Les images obtenues par MEB de la surface des échantillons vieilliss artificiellement ont permis d’observer les modifications de la structure de la mousse. Les Figures 3.17 et 3.18 présentent les images obtenues sur les échantillons vieilliss artificiellement à $90^{\circ}C$ et 50% *HR*. Au cours des deux premières semaines de vieillissement, aucune modification de la structure de la mousse n’est observée. L’échantillon vieilli pendant trois semaines présente des craquelures au niveau des cellules et celui vieilli quatre semaines se caractérise par l’effondrement de la structure alvéolaire. Il convient de préciser que les endommagements de la structure de ces deux derniers échantillons sont liés à leur préparation car ils ont dû être découpés afin de permettre leur insertion dans la chambre d’analyse. La limite d’élasticité de ces deux échantillons, vieilliss trois et quatre semaines, est de 3,98 *KPa* et de 2,21 *KPa*, respectivement. Des pressions très faibles suffisent donc à les déformer de manière irréversible. A partir de la cinquième semaine de vieillissement, les échantillons se rigidifient à nouveau, comme le montre la variation de la limite d’élasticité (Figure 3.16), et ils peuvent être préparés pour l’analyse MEB sans endommagement de la structure.

Les images obtenues par MEB ont également permis d’observer la formation de grains sur les surfaces des cellules de la mousse au cours du vieillissement. Après cinq semaines de vieillissement apparaissent des cloques de forme circulaire d’environ 20 μm de diamètre (Figure 3.19 a). A partir de six semaines de vieillissement, les cellules sont complètement recouvertes de grains dont les dimensions varient entre 1 μm et 10 μm (Figure 3.19 b). Les images MEB montrent également qu’après l’apparition des grains les surfaces des cellules ont un aspect plus rugueux. Pour identifier la composition chimique des grains formés sur la surface des cellules, des prélèvements ont été effectués et analysés par ATR-IRTF et par Py-GC-MS. Ces analyses montrent qu’il s’agit d’acide adipique. Les grains visibles sur les images en électrons retrodiffusés sont donc des cristaux d’acide adipique. A partir de la sixième semaine de vieillissement artificiel ($90^{\circ}C$, 50% *HR*), les cristaux d’acide adipique sont visibles à l’œil nu sur les échantillons sous forme de petits grains blancs.

Les images MEB de la surface des échantillons vieilliss sept semaines, huit semaines, neuf semaines et dix semaines ne présentent pas de grains d’acide adipique (Figure 3.18 “7sem”, “8sem”, “9sem” et “10sem”). Toutefois, les grains d’acide adipique, absents sur la surface externe des échantillons, sont présents dans tout l’épaisseur du cube de mousse comme on le voit dans la Figure 3.19 c qui présente l’image en électrons retrodiffusés de l’intérieur de l’échantillon vieilli artificiellement (dix semaines). L’acide adipique, en conditions d’humidité suffisamment élevée, se solubilise, et, en surface, il se volatilise. Pour vérifier cette hypothèse, de l’acide adipique en poudre a été déposé dans des cristallisoirs en verre et placé à $90^{\circ}C$, 60% *HR* pendant trois, cinq et dix jours. Après vieillissement la masse d’acide adipique déposé se réduit considérablement (voir Table 3.1). Après dix jours, il ne reste que 3 % de l’acide adipique déposé au départ. Ce résultat confirme que l’acide peut se volatiliser, surtout

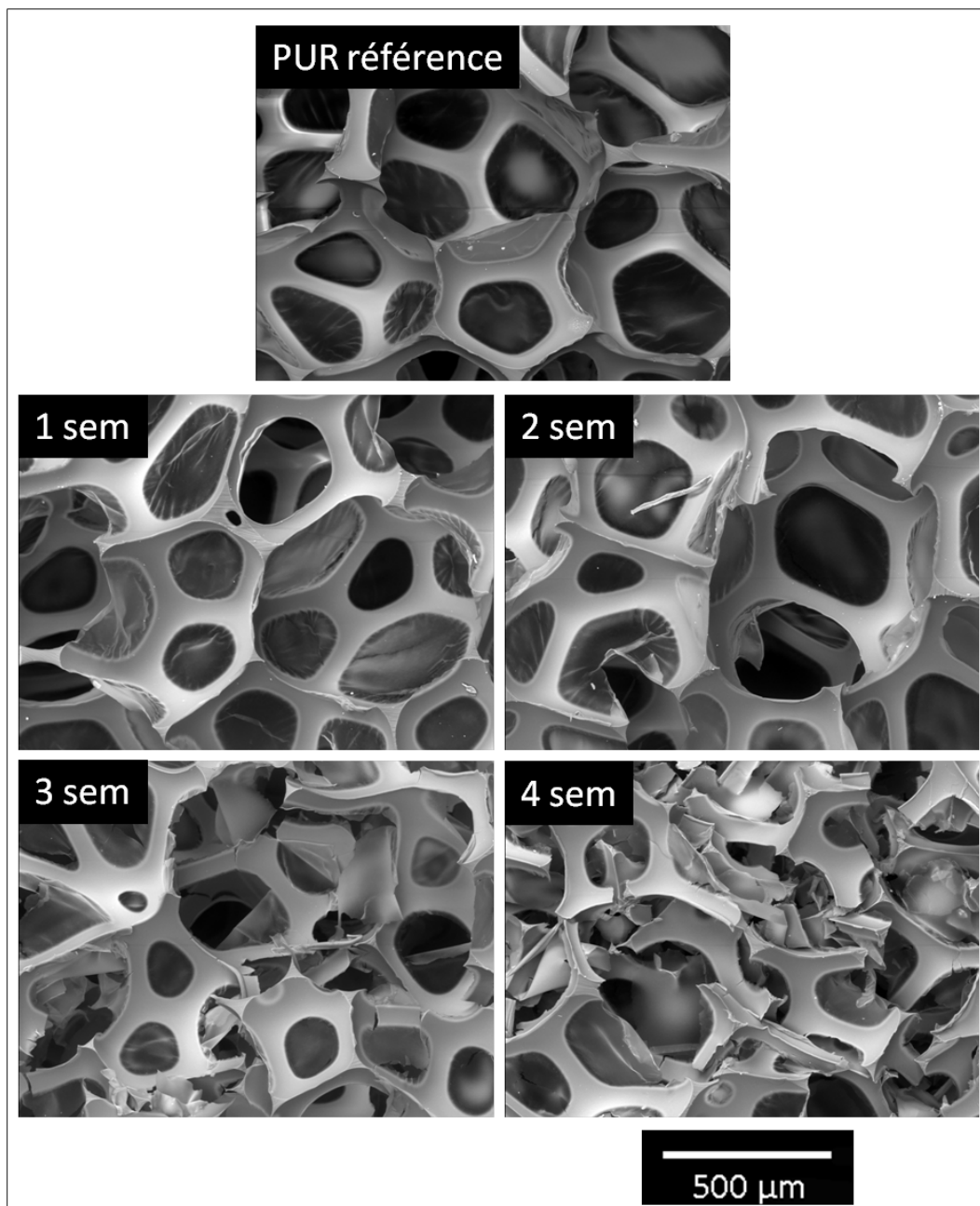


FIGURE 3.17 – Images obtenues par MEB de la surface de la mousse de référence et des échantillons vieillis à 50% *HR* et 90° *C* (de 1 à 4 semaines)

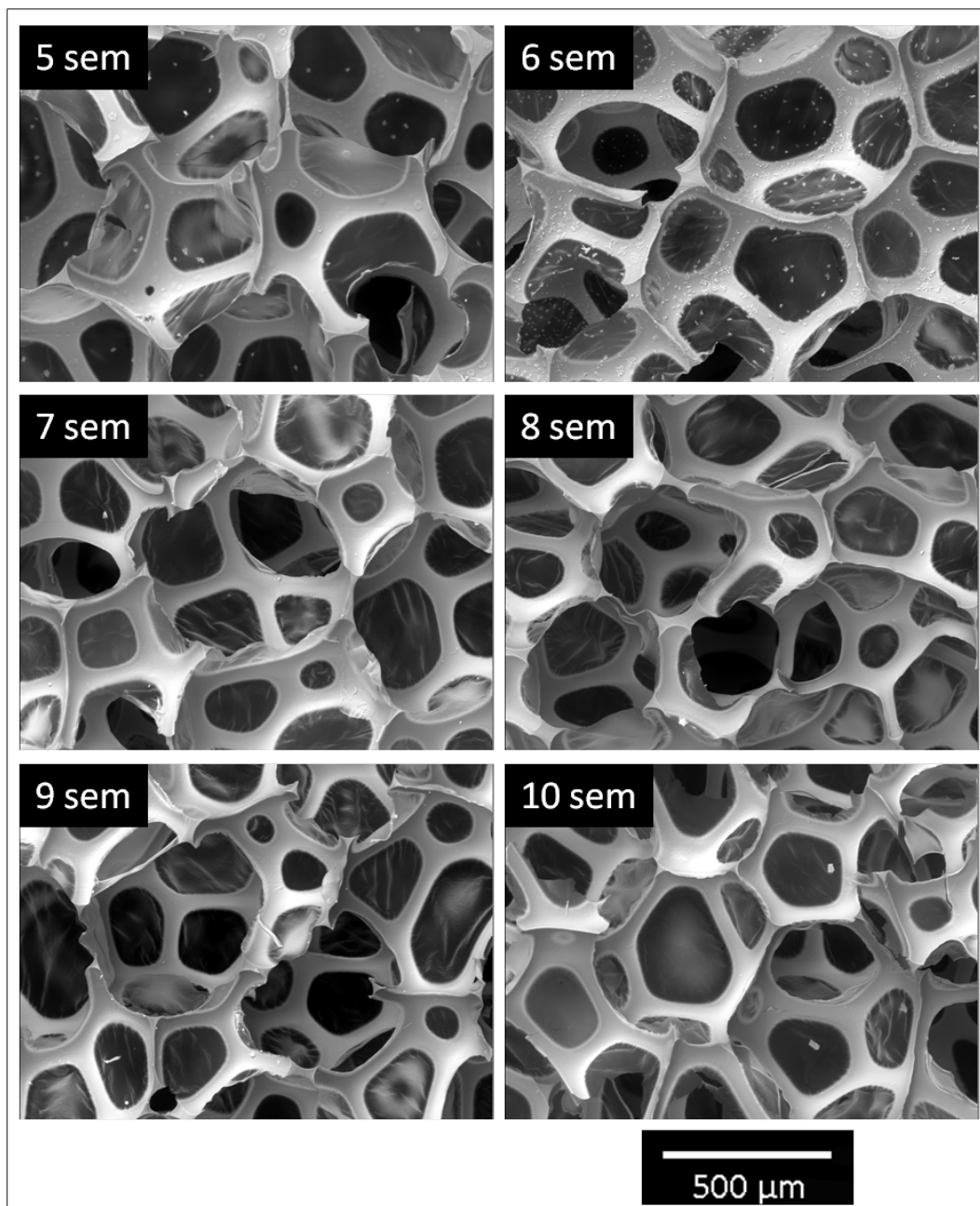


FIGURE 3.18 – Images obtenues par MEB de la surface des échantillons vieillis à 50% *HR* et 90 ° *C* (de 5 à 10 semaines)

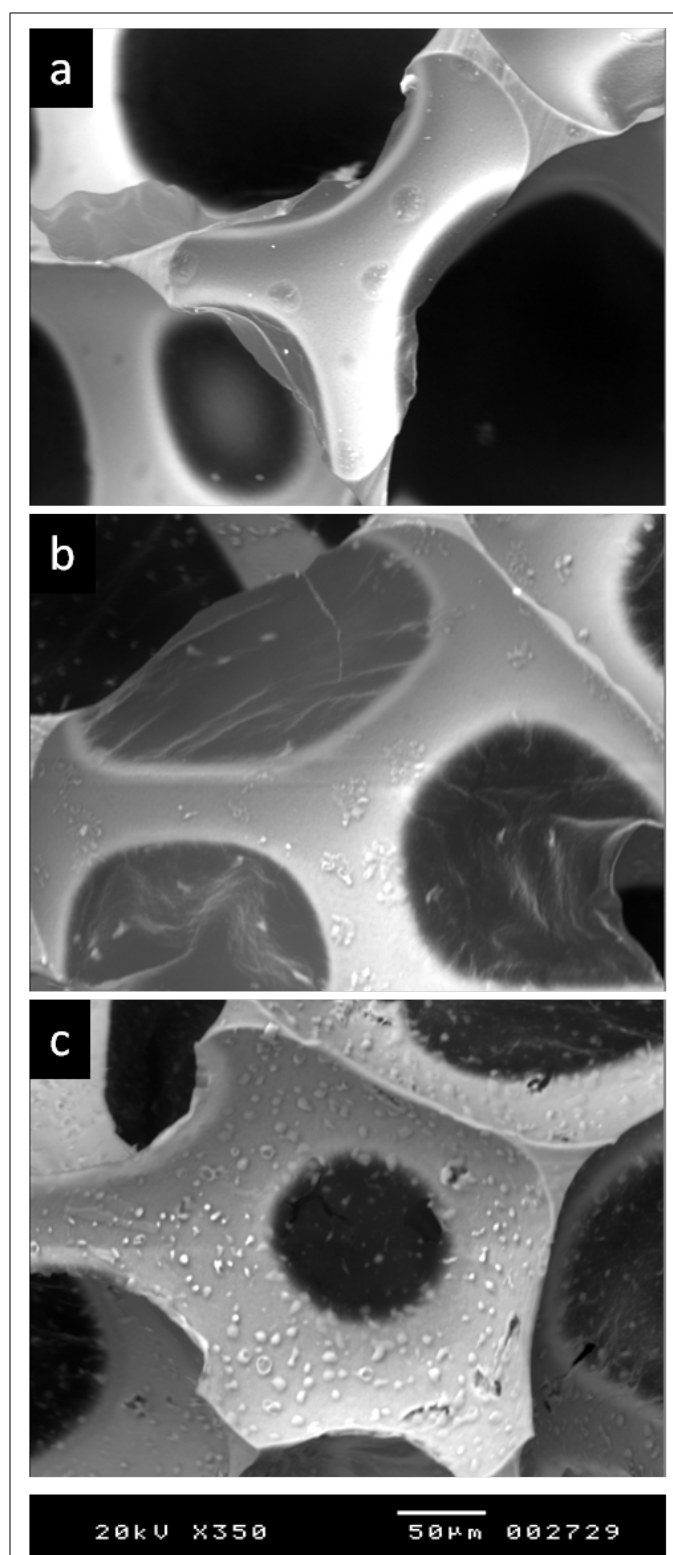


FIGURE 3.19 – Images obtenues par MEB de la partie intérieure des échantillons vieillis à 50% HR et $90^{\circ}C$ pendant (a) cinq semaines, (b) six semaines et (c) dix semaines

TABLE 3.1 – Suivi de la perte de poids de l’acide adipique conditionné à $90^{\circ}C$ et 60% HR

Vieillessement (jours)	Masse d’acide adipique (mg)	Perte de masse après vieillissement	
		(mg)	(% mg/mg)
3	39,59 mg	−31,04 mg	−78%
5	35,28 mg	−30,64 mg	−87%
10	29,72 mg	−28,85 mg	−97%

s’il se trouve en atmosphère ventilée, comme dans les enceintes climatiques où sont réalisés les vieillissements artificiels.

Ce comportement singulier de l’acide adipique nous indique que ce composé ne peut pas être considéré comme un bon marqueur de la dégradation du polyuréthane. Une mousse de polyuréthane dégradé pourrait ne plus montrer la présence d’acide adipique si elle est conservée dans des conditions qui en favorisent la volatilisation.

3.3.5 La modification des propriétés thermiques

Les analyses par TGA ont été réalisées sur la série d’échantillons vieillis artificiellement à $90^{\circ}C$ et 50% HR. Tous les échantillons, de la mousse de référence à celle vieillie pendant dix semaines, ont été analysés. La Figure 3.20 présente les courbes TGA pour l’échantillon de polyuréthane de référence (courbe continue) et l’échantillon vieilli artificiellement pendant dix semaines (courbe pointillée).

La courbe de la mousse de polyuréthane de référence montre deux transitions thermiques à $260^{\circ}C$ et à $340^{\circ}C$. Ces transitions ont été attribuées par plusieurs auteurs [37] [38] [39] à différentes parties de la structure des polyuréthanes. La première transition correspond à la dégradation de la partie isocyanate, la deuxième transition correspondant à la dégradation de la partie polyol.

A partir de cinq semaines de vieillissement, une troisième transition apparaît à plus basse température (maximum autours de $190^{\circ}C$). Cette transition correspond probablement à la perte de l’acide adipique formé au cours du vieillissement. En effet, la courbe obtenue par TGA de l’acide adipique pur indique une seule transition avec un maximum autour de $210^{\circ}C$. Une sélection des courbes obtenues par TGA permettant de mettre en évidence le passage de deux à trois transitions thermiques est présentée dans la Figure 3.21. Les dérivées premières de la perte de masse en pourcentage sont présentées en gris. Sur la courbe de l’échantillon vieilli cinq semaines, la troisième transition avec un maximum à $190^{\circ}C$ est particulièrement visible.

Les analyses en calorimétrie différentielle à balayage (DSC) des polyuréthanes permettent de mesurer les températures de transition vitreuse (T_g), qui correspondent à la partie isocyanate, entre $40^{\circ}C$ et $80^{\circ}C$, et à la partie polyol vers $-40^{\circ}C$ [40]. Les analyses en DSC présentées dans cette partie concernent la sé-

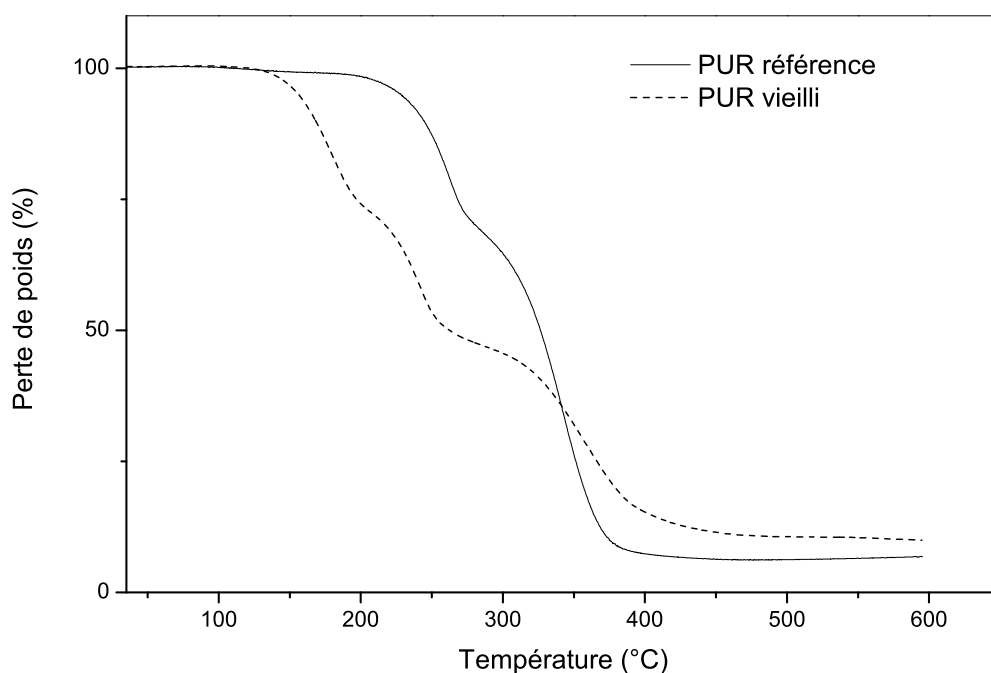


FIGURE 3.20 – Courbes thermogravimétriques (TGA) de la mousse de polyuréthane ester de référence et de l'échantillon vieilli artificiellement à 90 °C et 50 % HR pendant dix semaines

rie d'échantillons vieillis à 90 °C et 50 % HR. Les courbes réalisées sur cette série d'échantillons nous ont permis de mesurer la T_g de la partie polyol pour tous les états de dégradation et d'en suivre l'évolution. La T_g de la partie isocyanate n'a pas pu être caractérisée, car les courbes obtenues ne montrent aucun signal de T_g aux températures positives. Nous avons donc suivi l'évolution de la T_g pour suivre les modifications au niveau de la mobilité moléculaire de la partie polyol du polyuréthane.

Sur la Figure 3.22 on constate que pour les deux premières semaines de vieillissement, la T_g ne varie pas. Mais, dès la troisième semaine, on observe une diminution de -30°C à -45°C . Cette diminution traduit une augmentation du volume libre dans le polymère, elle peut être liée à la diminution du degré de polymérisation, de réticulation ou de cristallinité. Selon la loi de Flory-Fox, la T_g est liée à la masse molaire moyenne du polymère :

$$T_g = T_g^\infty - \frac{K}{\overline{Mn}}. \quad (3.1)$$

Dans cette équation, K c'est une paramètre empirique lié au volume libre, $\overline{Mn}$ est la masse moléculaire moyenne en nombre et T_g^∞ est la température de transition vitreuse maximale que pourrait atteindre une molécule de poids moléculaire infini.

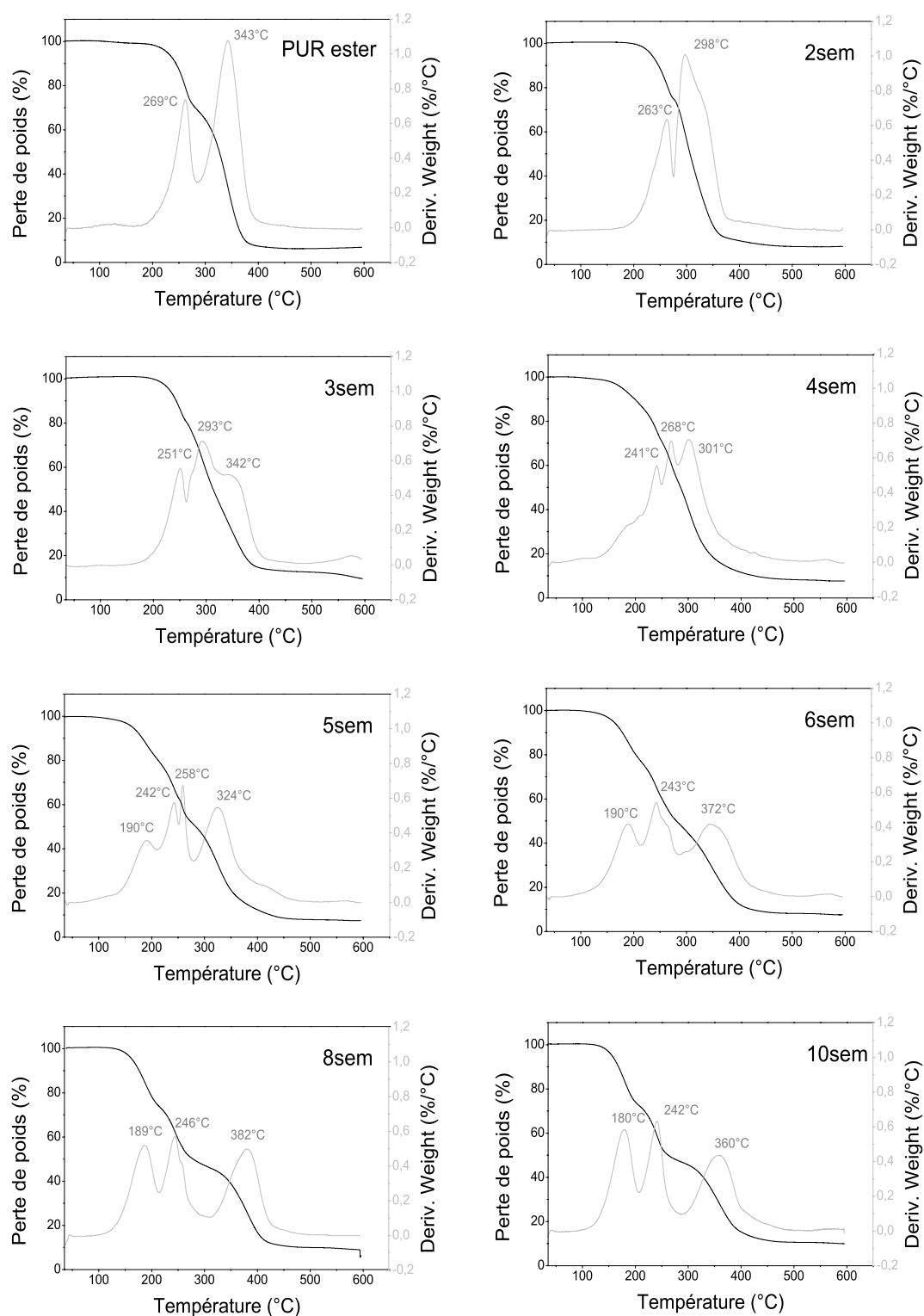


FIGURE 3.21 – Courbes thermogravimétriques (TGA) des échantillons de mousse de polyuréthane ester vieillis artificiellement à 90 °C et 50 % HR. Les courbes grises correspondent à la dérivée première du pourcentage de perte de masse

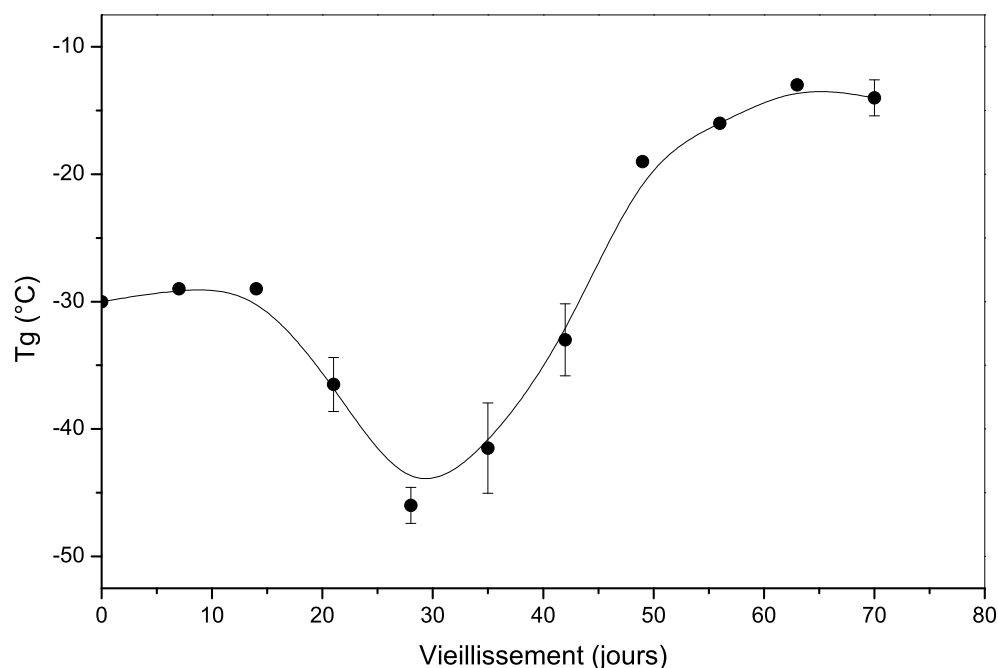


FIGURE 3.22 – Évolution de la température de transition vitreuse (T_g) sur les échantillons vieillis artificiellement à 90°C et 50 % HR

Selon cette équation, une diminution de masse molaire, par exemple due à des réactions de coupure, correspond donc à une diminution de la T_g . Dans le cas de la mousse de polyuréthane ester, la diminution de la T_g s'explique par l'hydrolyse de la partie polyol précédemment caractérisée par IRTF, qui provoque la fragmentation des chaînes du polymère et donc une diminution de la masse molaire moyenne, une augmentation du volume libre et de la mobilité moléculaire. Après quatre semaines de vieillissement, on observe une augmentation de la T_g qui atteint la valeur de -13°C sur l'échantillon vieilli dix semaines. Cette variation de la T_g correspond à une diminution du volume libre provoqué par une réticulation ou par l'augmentation du taux de cristallinité, voire les deux processus simultanés.

Sur la Figure 3.23 on compare la variation de la T_g et celle de la limite élastique présentée dans la Section 3.3.3. Cette inversion de tendance correspond exactement à l'augmentation de température de transition vitreuse du polymère. La diminution de volume libre, se traduit, à l'échelle macromoléculaire, par une structure plus rigide.

Sur les courbes obtenues en DSC nous trouvons d'autres informations. À partir de la cinquième semaine de vieillissement, on constate sur ces courbes la formation d'un pic de fusion vers 100°C et un pic de cristallisation vers 45°C . La fusion et la cristallisation observées indiquent la présence d'un produit de dégradation avec une structure cristalline. La température de fusion (T_m) et la température de cristalli-

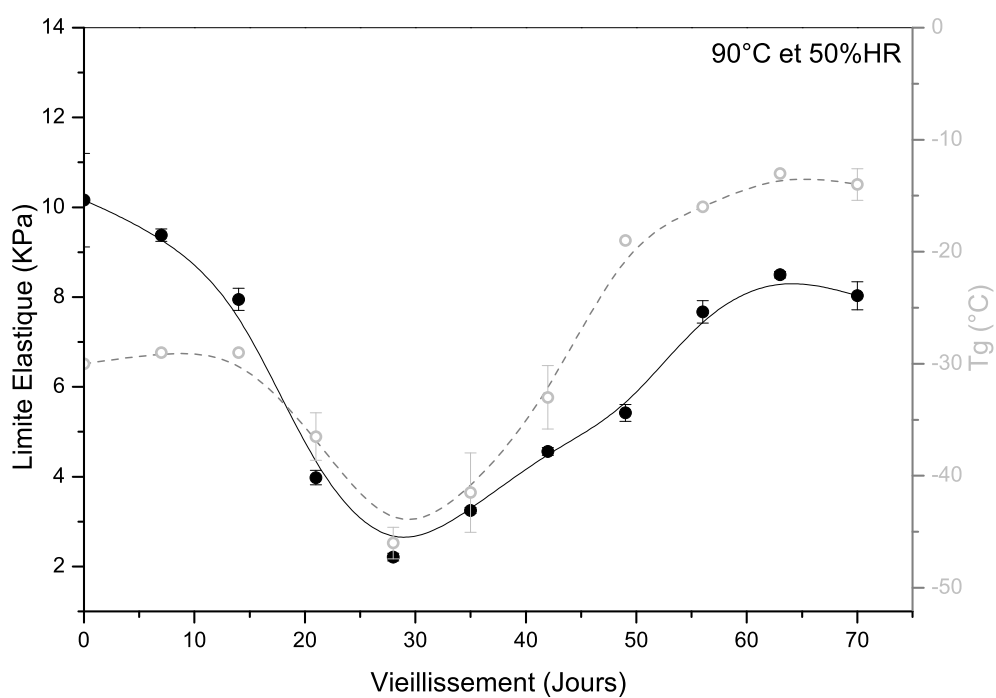


FIGURE 3.23 – Comparaison entre la variation de la limite élastique et la variation de la température de transition vitreuse (T_g) sur les échantillons vieillis artificiellement à 90° C et 50% HR

sation (T_c) de ce produit augmentent au cours du vieillissement jusqu'à atteindre des valeurs de T_m de $120^\circ C$ environ et des valeurs de T_c de $90^\circ C$ environ, pour les échantillons très dégradés. L'acide adipique ayant une T_m de $150^\circ C$, nous pouvons exclure qu'il en soit à l'origine.

3.4 Corrélation entre le vieillissement naturel et le vieillissement artificiel

Nous avons tenté de comparer la dégradation produite artificiellement et celle produite naturellement. Des échantillons de mousse de polyuréthane ester d'âges différentes et présentant des états de conservation différents ont été rassemblés. La majorité des prélèvements ont été réalisés sur des mousses de polyuréthane ester utilisées dans des boîtes de stockage. D'autres proviennent d'objets de la vie quotidienne (A et G).

La quantité de mousse de chaque prélèvement était très variable, de quelques grammes à quelques milligrammes. La seule technique analytique qui permettait l'analyse de tous les échantillons était la spectroscopie infrarouge. Nous n'avons pas assez de matière disponible pour appliquer les autres techniques analytiques mentionnées précédemment (test mécanique en compression, DVS, TGA et DSC).

La Table 3.2 présente la liste des échantillons analysés avec la description de l'échantillon, l'état de dégradation et le ratio ester/hydroxyle calculé à partir du spectre infrarouge. Les échantillons sont classés suivant l'état de dégradation visuellement estimé du moins dégradé au plus dégradé.

La présence des bandes d'absorption de l'acide adipique a été constatée seulement sur les spectres infrarouge de trois échantillons (H, I et K). Les échantillons sur lesquels l'acide adipique a été identifié sont tous en mauvais état de conservation, toutefois l'inverse n'est pas toujours vrai. En effet, les échantillons J et L qui sont en très mauvais état de conservation ne présentent pas les bandes d'absorption de l'acide adipique sur les spectres infrarouge. Ainsi la présence d'acide adipique est caractéristique d'une mousse de polyuréthane ester dégradée, en revanche son absence ne peut pas être utilisé comme indicateur du degré de dégradation de la mousse.

Les résultats des analyses infrarouge sur les échantillons vieillis artificiellement avait montré que la variation du ratio ester/hydroxyle est un critère pertinent pour suivre la dégradation hydrolytique du polyuréthane. Ce ratio a donc été calculé pour les échantillons naturellement vieillis; les valeurs obtenues sont présentées dans la Table 3.2. Ce ratio se révèle être un bon indicateur de l'état de dégradation du polyuréthane ester même sur les prélèvements de mousse naturellement vieillis. Les valeurs du ratio entre 9 et 12 unités correspondent aux échantillons de mousse en bon état de conservation, les valeurs entre 7 et 5 correspondent à des mousses moyennement dégradées qui n'ont pas complètement perdu leur résistance mécanique, et les valeurs autour de 4 ou inférieures correspondent aux mousses en très mauvais état

TABLE 3.2 – Liste des prélèvements de mousses de polyuréthane ester naturellement vieilles avec l’indication de l’état de conservation et du ratio ester/hydroxyle obtenu à partir des spectres ATR-IRTF

Mousse PUR ester, de la moins dégradée à la plus dégradée	Description	État de conservation	Ratio C=O/OH
A	CleanWIPE -Éponge de nettoyage Foamtec International	très bon état - mousse neuve	12,116
B*	Mousse bleue de stockage	bon état	12,045
C*	Mousse rouge de stockage	bon état	10,329
D*	Mousse grise de stockage	bon état	9,510
E*	Mousse grise de stockage	bon état	9,498
F	Mousse rouge de stockage pour vials	bon état	9,250
G	Mousse jaune	état moyen - début d’effritement	7,170
H	Mousse de stockage d’une boîte d’accès-soires de microscopie	mauvais état - mousse partiellement effritée	5,268
I	Mousse de stockage Galerie de Paléontologie	très mauvais état - mousse effritée	4,198
J*	Mousse de stockage Galerie de Paléontologie	très mauvais état - mousse effritée	4,104
K	Mousse de stockage des tiroirs de la Galerie de Paléontologie	très mauvais état - mousse effritée	3,972
L	Mousse de stockage des tiroirs de la Galerie de Paléontologie	très mauvais état - mousse effritée	3,758

* échantillons provenant du laboratoire du C2RMF fournis par Nathalie Balcar

de conservation qui ont perdu leur résistance mécanique.

La valeur de ce ratio calculée sur l'échantillon le plus dégradé (PLII) est de 3,7. Sur les échantillons vieillis artificiellement la valeur est plus faible et, pour des durées de vieillissement très longues, elle se stabilise autour de 2. Des vieillissements artificiels où les échantillons de dégradent jusqu'à atteindre des ratio inférieur à 3,7 ont été considérés non représentatifs du vieillissement naturel.

Un des objectifs de cette première partie du travail de thèse était d'identifier les conditions de vieillissement artificiel permettant de simuler au mieux la dégradation naturelle afin de réaliser des échantillons de référence de mousse de polyuréthane ester dégradée.

Nous avons alors choisi de travailler sur des échantillons moyennement dégradés, sur lesquels une action de conservation peut encore être envisageable. D'après les résultats obtenus, les conditions de vieillissement artificiels qui permettent d'obtenir des échantillons avec ces caractéristiques correspondent à un vieillissement de trois semaines dans des conditions de 90° C et 50% HR. Une centaine d'échantillons a donc été artificiellement vieilli dans ces conditions. Ces échantillons seront utilisés pour tester l'efficacité des produits de consolidation. On connaît ainsi les caractéristiques initiales du matériau non dégradé. Les modifications apportées par des produits de consolidation sur les échantillons vieillis artificiellement pourront être comparées aux propriétés du matériau de départ.

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé la mousse de polyuréthane utilisée comme matériau de référence. Les résultats obtenus par ATR-IRTF, Py-GC-MS, GC-MS et 1H MAS RMN ont permis d'identifier la composition chimique de base du polyuréthane. Il s'agit d'une mousse de polyuréthane ester à base de 2,4- et 2,6-TDI, pour la partie isocyanate, et de polydiéthylène glycol adipate pour la partie polyol. La spectroscopie Raman a permis d'identifier le colorant bleu employé dans la formulation, du phtalocyanine de cuivre.

Les analyses effectuées sur les échantillons de mousse de polyuréthane vieillis artificiellement ont permis d'évaluer l'évolution dans le temps des propriétés chimiques et physiques. Les résultats montrent que le processus de dégradation de la mousse de polyuréthane ester choisie pour cette étude est en accord avec les données de la littérature. L'hydrolyse de la partie polyol, caractéristique des polyuréthanes à base ester a été mise en évidence par ATR-IRTF sur les échantillons vieillis en atmosphère humide. Il a été démontré que le ratio ester/hydroxyle calculé à partir des spectres infrarouge est un indice pertinent de l'avancement de l'hydrolyse du polyuréthane ester. Les tests mécaniques en compression sur les échantillons vieillis artificiellement permettent de quantifier la perte des propriétés mécaniques au cours du temps. Le passage du régime ductile au régime fragile de la structure, du à l'hy-

drolyse des chaînes de polyuréthane, résulte en la rupture des cellules au cours de la déformation. Ces résultats seront très importants dans l'évaluation de l'efficacité des traitements de consolidation. Ils permettront d'estimer si les traitements peuvent rétablir les propriétés mécaniques originales des mousses de polyuréthane. L'étude menée sur le vieillissement artificiel a permis également d'identifier des conditions de vieillissement adaptées pour simuler le plus fidèlement possible la dégradation observée sur des mousses de polyuréthane ester vieillies naturellement.

Chapitre 4

La consolidation des mousses de polyuréthane par les aminoalkylalkoxysilanes

Ce chapitre a pour objectif de développer et d'évaluer des traitements de consolidation adaptés aux mousses de polyuréthane, en particulier des aminoalkylalkoxysilanes (AAAS). La première partie (Section 4.1) présente les échantillons retenus pour les tests et justifie le choix de deux types différents d'échantillons.

La deuxième partie (Section 4.2) porte sur l'évaluation des modifications à l'échelle macroscopique apportées par les traitements. La prise de masse, le changement de la couleur, la modification de la structure et des propriétés mécaniques sont discutés.

La troisième partie (Section 4.3) porte sur les effets du traitement à l'échelle microscopique. L'analyse du traitement à l'échelle moléculaire, la pénétration des AAAS dans la structure de la mousse de polyuréthane et l'étude des interactions entre les deux matériaux sont présentées.

Enfin, une quatrième partie (Section 4.4) porte sur l'évaluation de la stabilité du traitement de consolidation au cours du temps. Des résultats préliminaires évaluant le comportement des mousses de polyuréthane traitées vis-à-vis de la lumière (4.4.1) et de l'humidité (4.4.2) sont présentés.

4.1 L'approche préventive et l'approche curative

L'enjeu principal de ce travail était de tester l'efficacité de nouveaux produits pour la consolidation des mousses de polyuréthane ester. L'approche suivie vise à évaluer le renforcement de la mousse de polyuréthane dans deux cas différents. La première situation simulée est celle d'un traitement préventif appliqué à une mousse non dégradée. L'objectif de ce type de traitement est d'empêcher ou, au moins, de ralentir la dégradation du matériau sur lequel le traitement est appliqué. Un

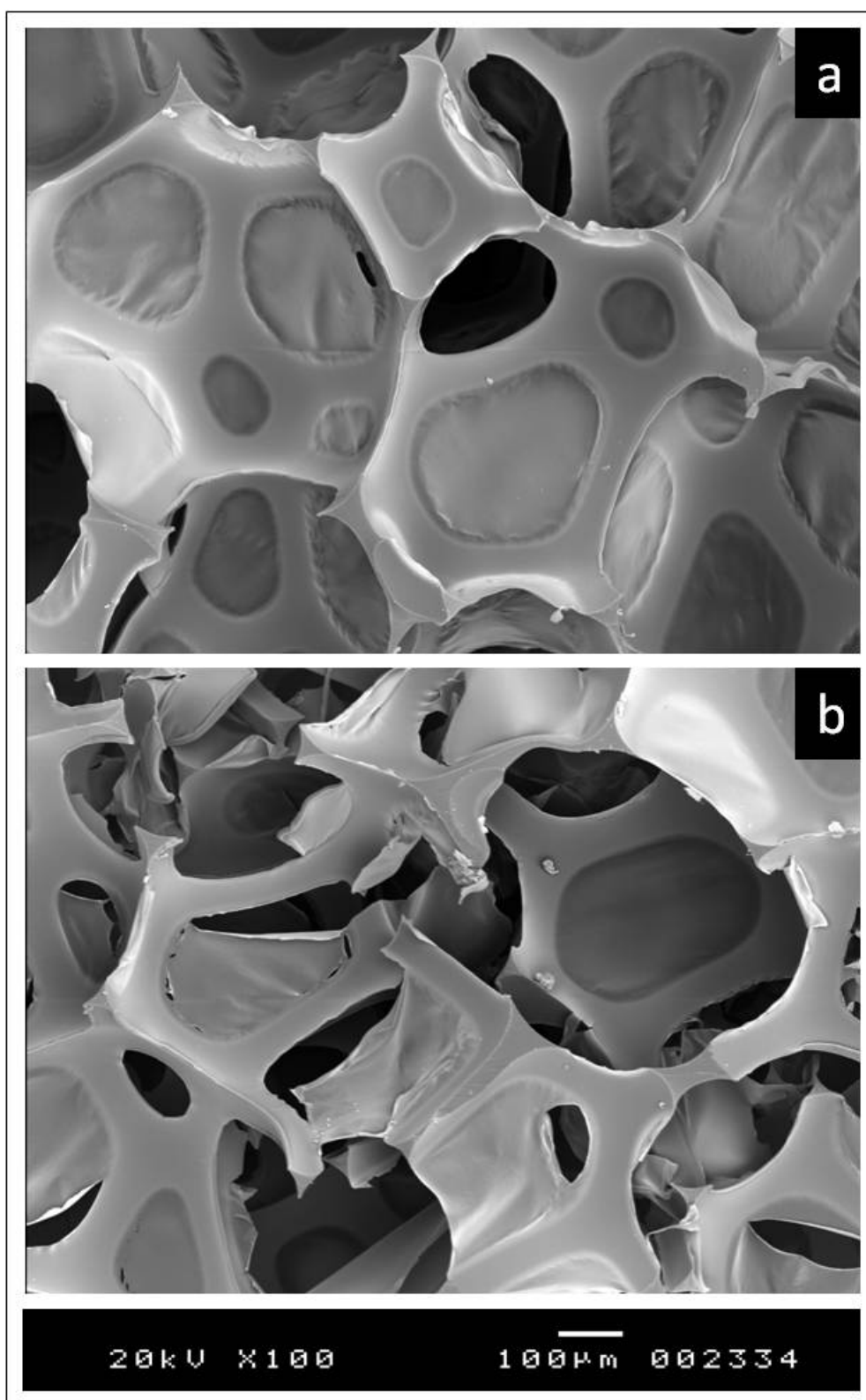


FIGURE 4.1 – Images en électrons rétrodiffusés obtenues par MEB après compression (a) de la mousse de polyuréthane de référence et (b) de celle artificiellement vieillie

traitement préventif efficace doit donc assurer un rôle de protection du vieillissement.

Le deuxième situation simulée est celle d'un traitement de restauration appliqué sur une mousse dégradée. Ce traitement vise à renforcer une mousse qui a perdu ou qui commence à perdre ses propriétés mécaniques afin d'éviter l'effondrement de sa structure et par conséquent la perte définitive et irréversible de l'objet.

L'étude a donc été menée sur deux types différents d'échantillons. Les échantillons de la mousse de polyuréthane de référence (caractérisée dans la Section 3.1) et les échantillons de la même mousse artificiellement vieillie dans les conditions de vieillissement choisies dans le chapitre précédent (trois semaines à $90^{\circ}C$ et 50% HR). La Figure 4.1 illustre les effets de la compression sur la mousse de référence (a) et sur la mousse artificiellement vieillie (b). La structure de la mousse de référence n'est pas affectée par la compression car nous sommes dans le cas d'un matériau ductile. Le traitement appliqué à ce type d'échantillons sera donc un traitement préventif. Il a comme objectif de préserver les propriétés mécaniques de la mousse le plus longtemps possible et de retarder sa dégradation.

La structure de la mousse artificiellement vieillie (Figure 4.1 b) est effondrée par la compression car, comme il a été montré dans le Chapitre 3, nous sommes dans le cas d'un matériau fragile. Le traitement de ce type d'échantillon a comme objectif de renforcer la structure de la mousse avant qu'elle ne s'effondre et d'éviter la rupture des arêtes des cellules lors d'une éventuelle compression. Il doit donc être appliqué avant la contrainte. Les échantillons de mousse artificiellement vieillie doivent être manipulés avec précaution afin de ne pas altérer la structure avant son traitement de consolidation.

Les composés qui ont été retenus pour les tests de consolidation sont des AAAS déjà utilisés au CRCC pour la consolidation du papier : le 3-Aminopropylmethyldiethoxysilane (AMDES) ([78] [73]) et le N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxysilane (DIAMINO) ([79]). Les deux types d'échantillon ici présentés ont donc été traités par immersion selon la méthode présentée dans la partie expérimentale (section 2.3) avec les deux types de monomère AAAS choisis.

La Figure 4.2 présente les deux type d'échantillons avant et après traitement à base d'AMDES. Les échantillons traités à base de DIAMINO ne sont pas présentés car ils ont, visuellement, le même aspect que les échantillons traités à base d'AMDES.

Les résultats des analyses obtenus sur les deux types d'échantillon et les deux types de monomère employés pour les traitements sont présentés ci-dessous.

4.2 Les effets du traitement à l'échelle macroscopique

4.2.1 La prise de masse

L'accroissement de la masse des mousses après traitement est une information importante pour deux raisons. La première est qu'une différence de masse après

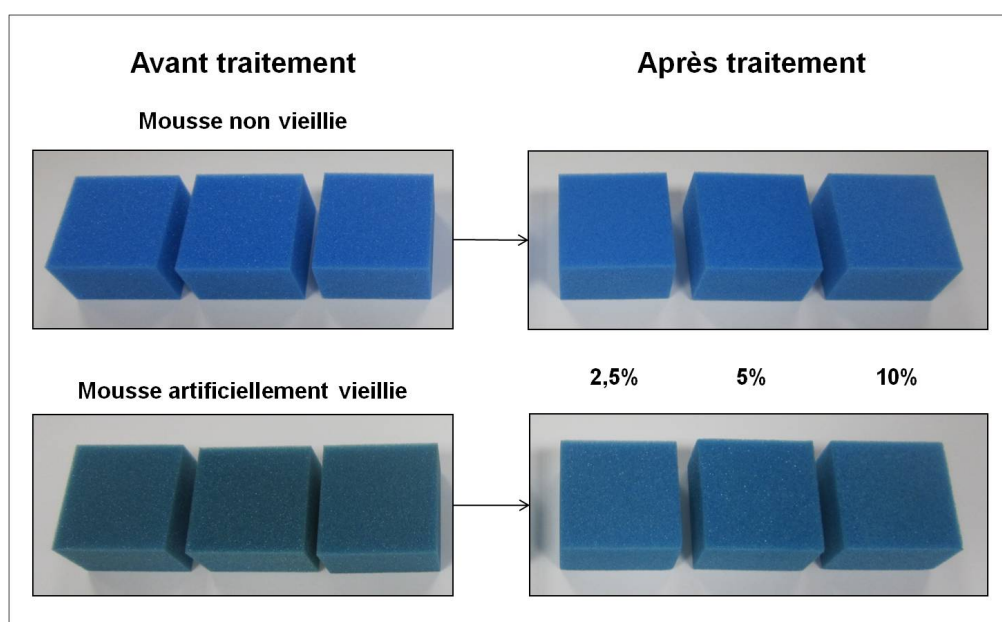


FIGURE 4.2 – Échantillons de mousse de polyuréthane ester de référence et échantillons de mousse de polyuréthane artificiellement vieillie, avant et après traitement à base d'AMDES

traitement, indique le dépôt d'un nouveau matériau sur la mousse de polyuréthane et implique donc une certaine affinité entre le produit de traitement et le matériau traité. La deuxième raison relève du respect de l'authenticité de l'objet, il est conseillé d'utiliser des traitements qui modifient modérément ses caractéristiques originales, la variation de masse doit donc être limitée.

Les valeurs de prise de masse des échantillons de mousse de polyuréthane traités ont été mesurées après complète évaporation du solvant. La Figure 4.3 montre les valeurs de prise de masse mesurées sur les échantillons traités en fonction de la concentration de monomère AAAS utilisée dans la solution de traitement. Ainsi, pour l'AMDES comme pour le DIAMINO, plus la concentration d'AAAS en solution est élevée plus la prise de masse mesurée sur les échantillons est élevée. De plus, avec les solutions les plus concentrées, les prises de masse atteignent 120%. Ce résultat révèle une très forte affinité des monomères AAAS avec le polyuréthane ester. Toutes les valeurs de prise de masse mesurées sont plus élevées pour le traitement à base de DIAMINO que pour celui à base d'AMDES. Cette différence est probablement liée à la double fonction amine présente exclusivement dans le monomère DIAMINO.

La Figure 4.3 montre également que lorsque les traitements à base d'AMDES ou de DIAMINO sont appliqués aux échantillons artificiellement vieillis, les prises de masse sont plus élevées que celles mesurées lorsque les traitements sont appliqués aux échantillons non vieillis. Cela suggère une grande affinité des monomères AAAS vers les composés issus de la dégradation hydrolytique du polyuréthane, notamment

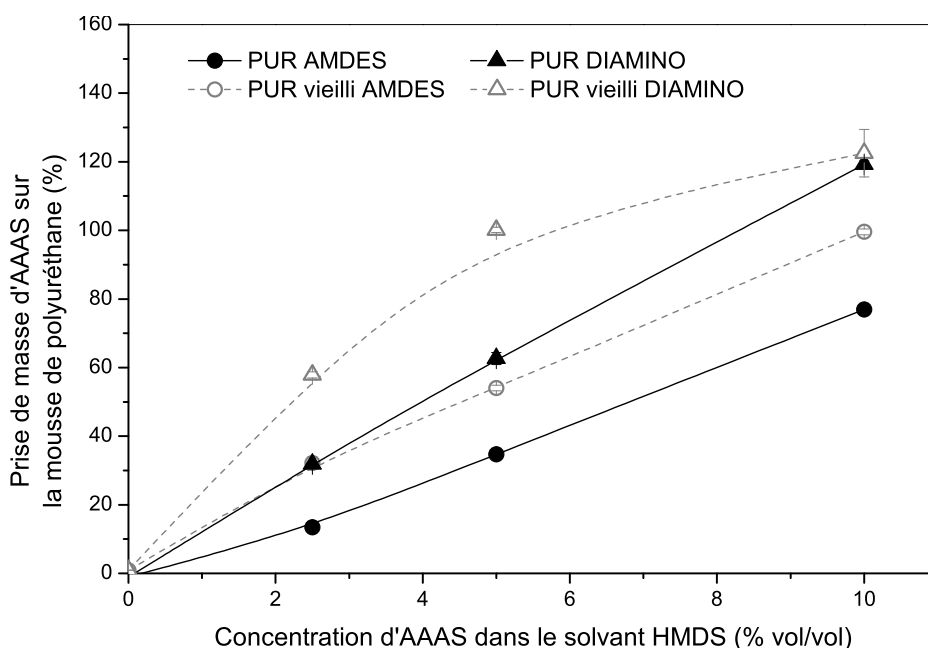


FIGURE 4.3 – Graphique de la prise de masse des échantillons de mousse de polyuréthane traités avec l'AMDES et le DIAMINO en fonction de la concentration d'AAAS en solution

les acides carboxyliques. Cette observation est en accord avec le caractère basique des AAAS utilisés et explique pourquoi l'utilisation du monomère avec une double fonction amine (le DIAMINO) produit une prise de masse plus élevée.

4.2.2 Le changement de la couleur

Un aspect important dans les traitements de conservation appliqués aux objets de musée porte sur l'impact visuel. Il est donc important de minimiser les changements de la couleur dus à l'addition d'un nouveau produit.

Ce changement de couleur peut être facilement exprimé par l'écart de couleur totale ($\Delta E_{a,b}^*$) entre les échantillons traités et la référence calculé à partir des valeurs des coordonnées colorimétriques L^* , a^* et b^* (équation 2.1).

Les coordonnées colorimétriques L^* , a^* et b^* mesurées à la surface des échantillons et la valeur de $\Delta E_{a,b}^*$ calculée entre les échantillons traités et la mousse de polyuréthane de référence sont reportés en annexe, pour le traitement préventif (Annexe A.2) et le traitement curatif (Annexe A.3). Pour le traitement curatif, la valeur de $\Delta E_{a,b}^*$ a été également calculée entre les échantillons traités et l'échantillon de mousse vieillie de référence (Annexe A.4) pour avoir une mesure directe de la différence de la couleur avant et après le traitement.

Les échantillons traités uniquement avec du solvant HMDS présentent des valeurs

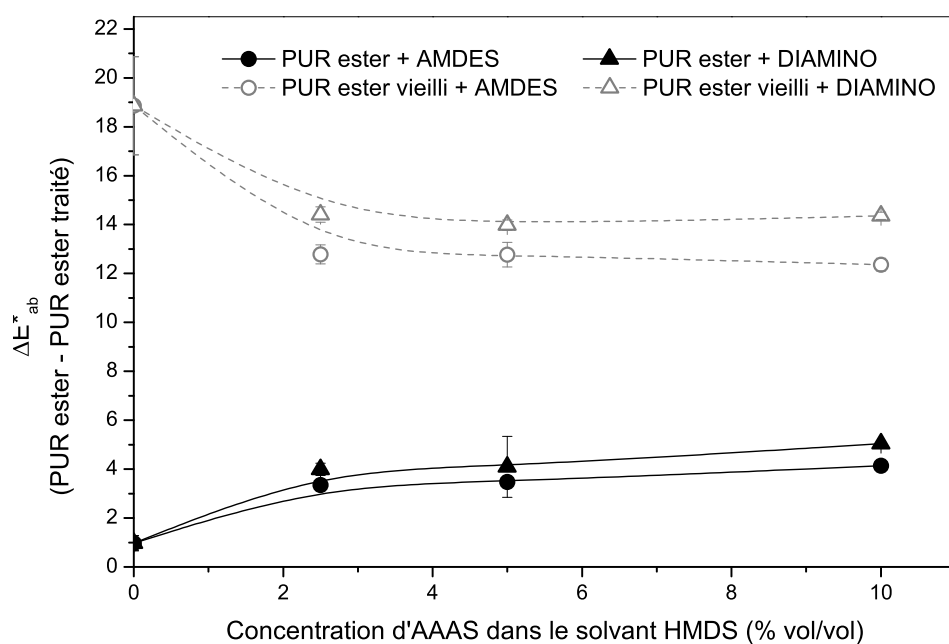


FIGURE 4.4 – Écart de couleur totale $\Delta E_{a,b}^*$ entre les échantillons traités et la mousse de polyuréthane de référence en fonction de la concentration d'AAAS en solution

de $\Delta E_{a,b}^*$ de 0,97 pour le traitement des échantillons non vieillis et de 2,32 pour le traitement des échantillons vieillis. Par conséquent, aucune différence de couleur n'est perçue avant et après traitement avec le solvant seul. Le solvant HMDS n'a donc aucune influence perceptible sur la couleur de la mousse de polyuréthane.

Les valeurs de $\Delta E_{a,b}^*$ calculées entre les échantillons traités à base d'AMDES et de DIAMINO et la mousse de polyuréthane de référence sont présentées dans la Figure 4.4. Les résultats obtenus seront commentés séparément pour le traitement préventif (courbes tracées en noir) et pour le traitement curatif (courbes tracées en gris).

Le changement de la couleur pour le traitement préventif

Comme montré dans la Figure 4.4, les valeurs de $\Delta E_{a,b}^*$ entre les échantillons traités et la mousse de référence sont comprises entre 3,0 et 5,0 unités. Les écart de la couleur les plus élevées correspondent aux concentrations d'AAAS les plus élevées.

Les échantillons traités à base de DIAMINO présentent des valeurs de $\Delta E_{a,b}^*$ légèrement plus élevées que les échantillons traités à base d'AMDES. Ce résultat est lié aux valeurs de prise de masse plus élevées qui ont été mesurées sur les échantillons traités à base de DIAMINO (voir la section 4.2.1). Une prise de masse plus importante implique une quantité de produit déposé sur les surfaces de l'objet plus élevée. Par conséquent, une quantité de produit déposé plus élevée a une influence

plus importante sur le changement de la couleur.

L'analyse des coordonnées colorimétriques L^* , a^* et b^* mesurées sur les échantillons après traitement indique que les valeurs de L^* pour les échantillons traités augmentent en fonction de la concentration d'AAAS utilisée. Plus la concentration d'AAAS est élevée, plus les valeurs de luminosité sont élevées. La conséquence de cette augmentation de luminosité est mise en évidence par des valeurs de ΔL^* comprises entre 2,45 et 4,22 unités.

Il est possible d'affirmer que lorsque les traitements sont appliqués aux échantillons non vieillis, la différence de couleur entre les échantillons traités et la mousse de référence n'est pas perceptible. Les valeurs de $\Delta E_{a,b}^*$ mesurées sont liées davantage à une différence de luminosité qu'à une différence de chromaticité pour les deux traitements (AMDES et DIAMINO).

Le changement de la couleur pour le traitement curatif

Les valeurs de $\Delta E_{a,b}^*$ entre les échantillons de mousse vieillie traités et la mousse vieillie de référence sont comprises entre 5,0 et 8,0 unités (Annexe A.4). Ces valeurs de $\Delta E_{a,b}^*$ correspondent à des variations de couleur perceptibles à l'œil nu lorsque les échantillons sont comparés l'un à côté de l'autre sous un éclairage naturelle. Comme pour le traitement préventif, les valeurs de $\Delta E_{a,b}^*$ les plus élevées correspondent aux concentrations d'AAAS les plus élevées.

Les valeurs de $\Delta E_{a,b}^*$ calculés entre les échantillons vieillis traités et l'échantillon PUR référence (Annexe A.3) montrent que l'écart de couleur totale diminue après les traitements à base d'AAAS (Figure 4.4). Ce résultat indique que la couleur d'un échantillon vieilli évolue, après traitement, vers une couleur proche de celle de l'échantillon de mousse non vieillie. Ces variations résultent en une diminution apparente du jaunissement des échantillons. Comme pour les échantillons non vieillis, les échantillons artificiellement vieillis deviennent plus lumineux lorsque la concentration d'AAAS en solution augmente.

Lorsque les traitements sont appliqués avec une approche curatif sur les échantillons vieillis artificiellement, l'écart de couleur devient perceptible. Les valeurs de $\Delta E_{a,b}^*$ mesurées sont liées à une variation de b^* qui augmente vers la valeur originale de la mousse de référence pour les deux traitements testés (AMDES et DIAMINO).

4.2.3 La modification de la structure de la mousse et de ses propriétés mécaniques

Pour évaluer la capacité de renforcement des traitements à base d'AAAS des tests mécaniques en compression ont été effectués avant et après traitement. Les images obtenues par MEB des échantillons traités ont permis d'observer l'aspect du dépôt d'AAAS et les éventuelles modifications de la structure de la mousse induites par le traitement.

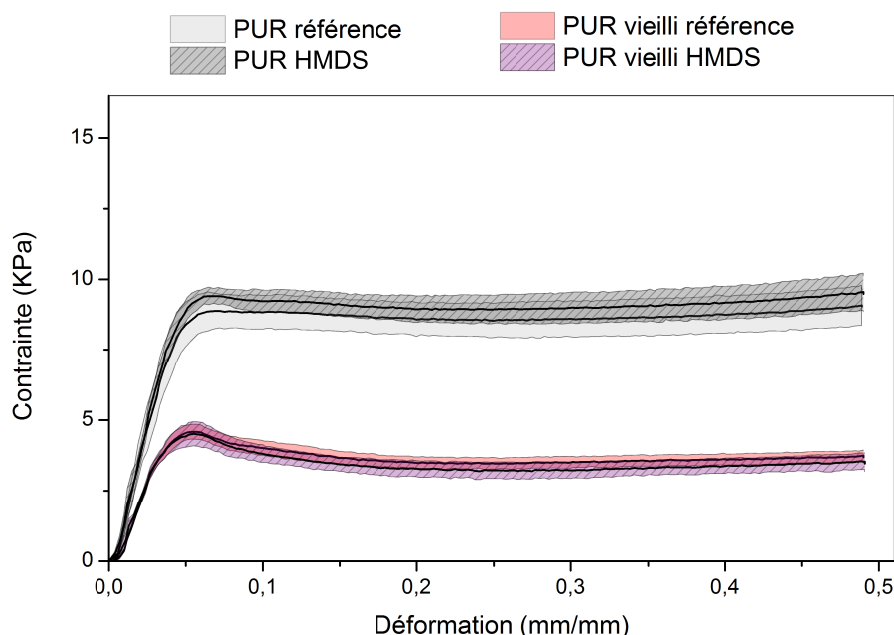


FIGURE 4.5 – Courbes contrainte-déformation des échantillons de référence et des échantillons traités dans du HMDS

D'abord, il était indispensable de vérifier que le solvant HMDS utilisé pour les traitements ne provoque aucune modification des propriétés mécaniques de la mousse de polyuréthane. Pour cette raison, des échantillons traités dans du solvant HMDS seul ont été testés en compression. La Figure 4.5 montre les courbes contrainte-déformation des échantillons de référence et des échantillons traités dans du HMDS. La moyenne des courbes obtenues pour chaque échantillon est tracée en noir et l'erreur de mesure sur chaque point de la courbe est représentée par la partie colorée. Prenant en considération l'erreur de mesure sur chaque courbe, nous observons que les courbes des échantillons traités dans du HMDS se superposent aux courbes des échantillons de référence. Ces résultats démontrent que l'utilisation du solvant seul n'a pas d'influence sur la courbe contrainte-déformation de la mousse. Toutes les modifications des propriétés mécaniques observées par la suite seront donc uniquement liées aux monomères AAAS utilisés en solution dans le solvant.

La Figure 4.6 et la Figure 4.7 montrent les courbes contrainte-déformation des échantillons de mousse de polyuréthane traités. La Figure 4.9 et la Figure 4.10 présentent les courbes contrainte-déformation obtenues après traitement des échantillons de mousse de polyuréthane artificiellement vieillis. Toutes les courbes montrent les déformations caractéristiques des matériaux visco-élastiques.

Ne considérons dans un premier temps que les résultats des traitements réalisés sur les échantillons non vieillis. Les courbes des Figures 4.6 et 4.7 montrent, qu'après

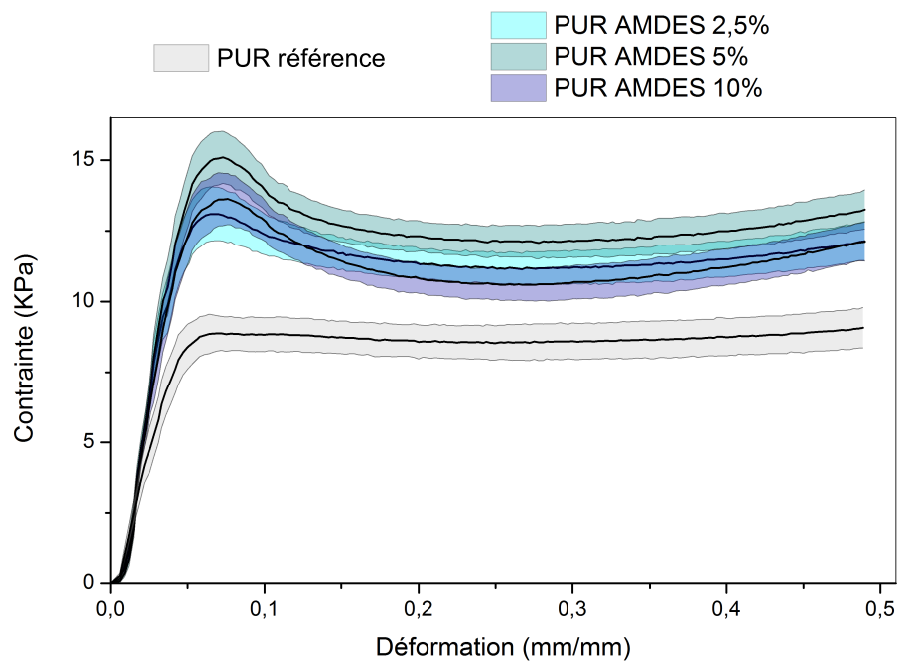


FIGURE 4.6 – Courbes contrainte-déformation des échantillons de mousse de polyuréthane traités à base d'AMDES aux différents concentrations d'AMDES dans du HMDS

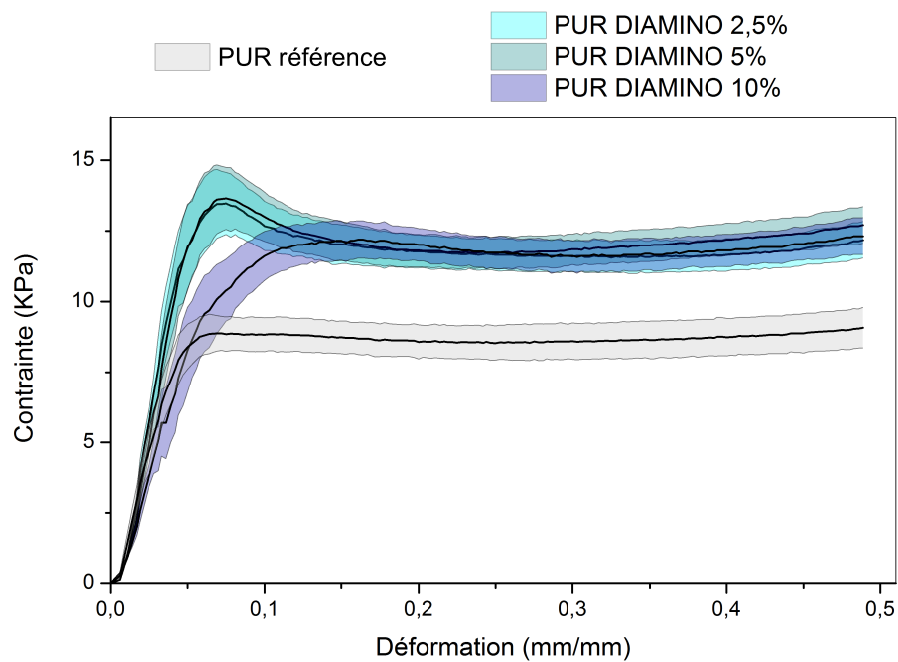


FIGURE 4.7 – Courbes contrainte-déformation des échantillons de mousse de polyuréthane traités à base de DIAMINO aux différents concentrations de DIAMINO dans du HMDS

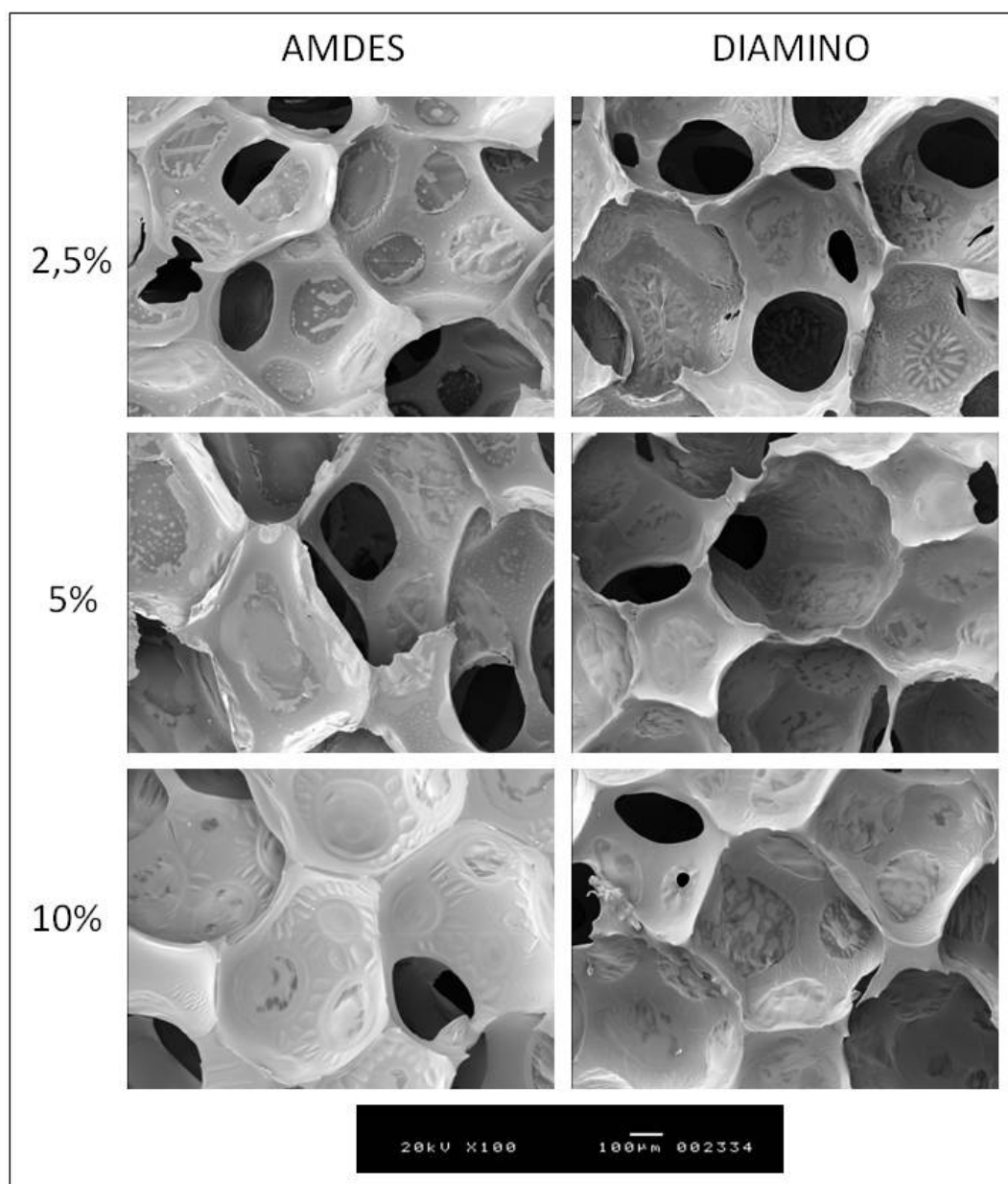


FIGURE 4.8 – Images MEB obtenues après les tests en compression des échantillons de mousse de polyuréthane traités. Echantillons traités (à gauche) à base d'AMDES et (à droite) à base de DIAMINO

traitement, la pente de la partie linéaire (entre 0 et 0,05 mm/mm) devient plus raide. La limite d'élasticité se déplace vers des valeurs de contrainte plus élevées et l'aire sous la courbe augmente. Ces modifications indiquent que les échantillons de mousse deviennent plus rigides, plus résistants à la compression et plus tenaces. Les résultats obtenus pour le traitement à base d'AMDES et le traitement à base de DIAMINO montrent que ces deux traitements augmentent la résistance à la compression et la ténacité des échantillons de mousse de polyuréthane. Toutefois, ces résultats ne nous permettent pas de mesurer une appréciable différence entre les trois concentrations d'AAAS testées. Les courbes contrainte-déformation des échantillons traités avec des solutions à 2,5 %, 5 % et 10 % d'AAAS dans du HMDS se superposent, au moins partiellement, pour tous les échantillons traités.

Les courbes contrainte-déformation des échantillons PUR AMDES 10 % et PUR DIAMINO 10 % présentent des différences de forme par rapport aux courbes des échantillons traités avec des concentrations d'AAAS plus faibles. La limite d'élasticité se déplace vers des valeurs de contrainte plus faibles et la déformation plastique commence à des valeurs de déformation plus élevées.

Il faut considérer, qu'après traitement, nous obtenons un matériau composite constitué par la mousse de polyuréthane ester et les monomères AAAS déposés en surface. Ceci est confirmé par les images au MEB (Figure 4.8) des échantillons traités à base d'AMDES et de DIAMINO, aux trois différentes concentrations, après le test mécanique en compression. Ces images montrent la formation d'un dépôt sur les arêtes et les membranes des cellules de la mousse, ce dépôt augmente et devient de plus en plus homogène lorsque la concentration d'AAAS en solution augmente.

Les propriétés mécaniques varient selon le pourcentage des deux constituants du matériau composite. Le pourcentage en masse du constituant AAAS est calculé grâce à la valeur de prise de masse mesurée après traitement. Plus la prise de masse est importante, plus les propriétés mécaniques sont influencées par le dépôt créé avec le traitement. Les échantillons PUR AMDES 10 % et PUR DIAMINO 10 % présentent des valeurs de prise de masse élevées et égales à 77 % et 120 %, respectivement. Ces résultats suggèrent que, pour que la contribution de la mousse de polyuréthane reste prédominante, la concentration d'AAAS en solution doit être inférieure à 10 %.

Considérons maintenant les résultats obtenus pour les traitements réalisés sur les échantillons artificiellement vieillis. Les courbes présentées dans les Figures 4.9 et 4.10 montrent que les propriétés mécaniques mesurées sur les échantillons vieillis traités à base d'AMDES et de DIAMINO sont très différentes. La Figure 4.9 présente les courbes contrainte-déformation des échantillons vieillis après traitement à base d'AMDES. Le graphe montre que ce traitement augmente la limite d'élasticité et la résistance à la compression des échantillons artificiellement vieillis pour les trois concentrations d'AMDES utilisées en solution. Toutefois, même si le traitement renforce la structure du polyuréthane, les modifications des propriétés mécaniques apportées par celui-ci ne permettent pas d'obtenir un matériau avec les mêmes carac-

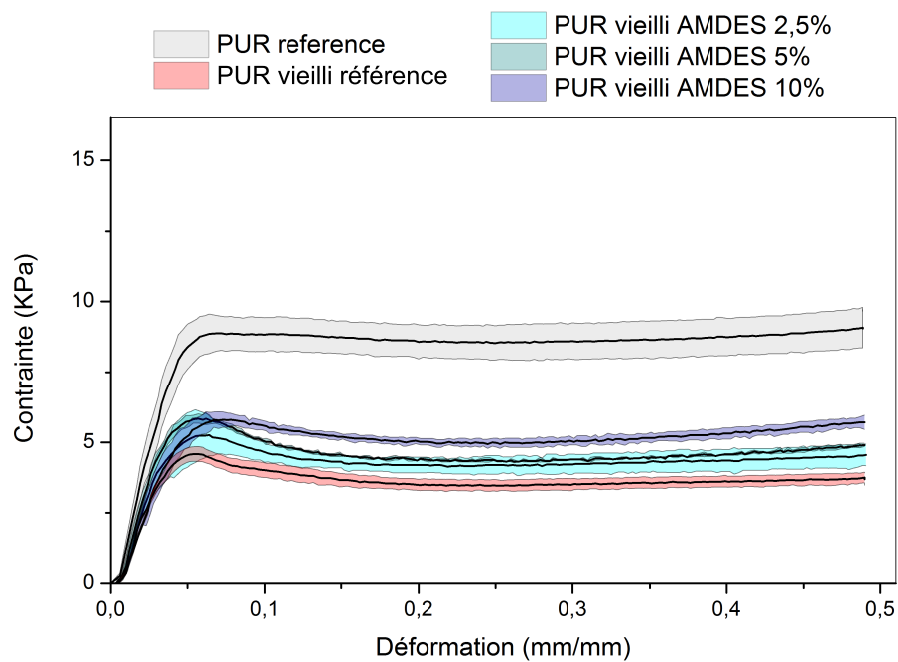


FIGURE 4.9 – Courbes contrainte-déformation des échantillons de mousse de polyuréthane vieillie traités à base d'AMDES aux différents concentrations d'AMDES dans du HMDS

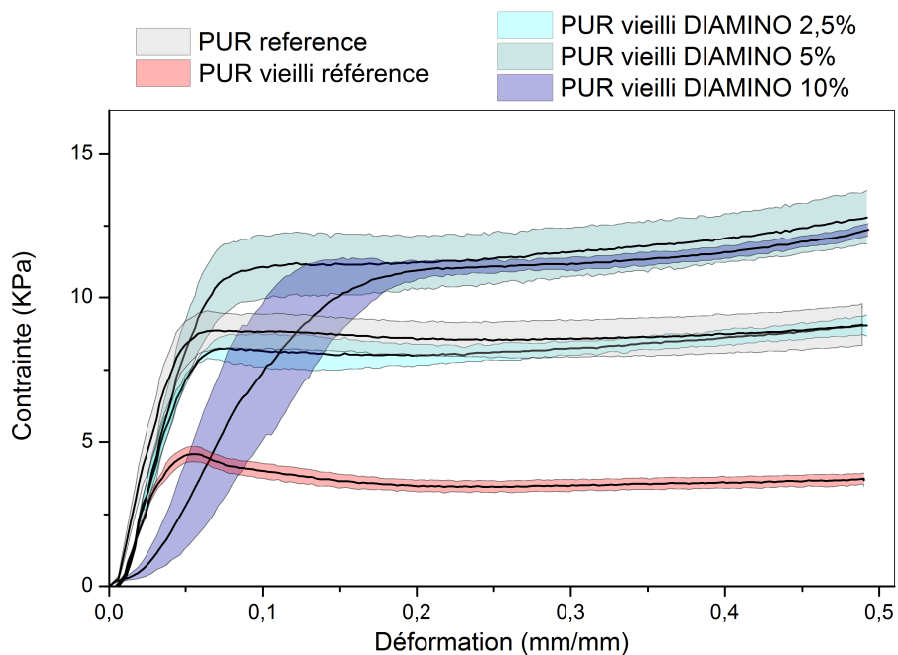


FIGURE 4.10 – Courbes contrainte-déformation des échantillons de mousse de polyuréthane vieillie traités à base de DIAMINO aux différents concentrations de DIAMINO dans du HMDS

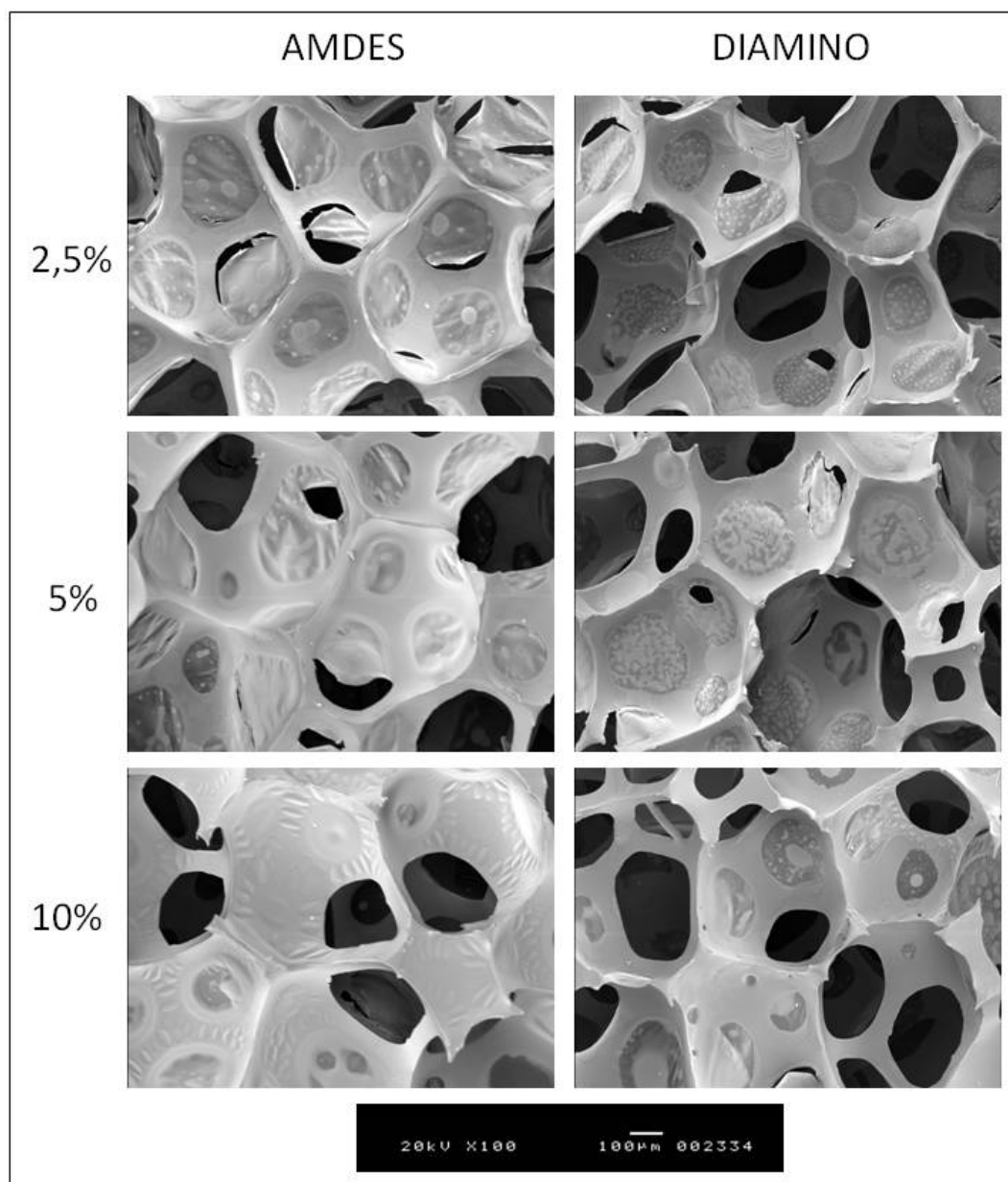


FIGURE 4.11 – Images MEB obtenues après les tests en compression des échantillons de mousse de polyuréthane artificiellement vieillis et traités. A gauche, les échantillons traités à base d'AMDES et, à droite, ceux traités à base de DIAMINO

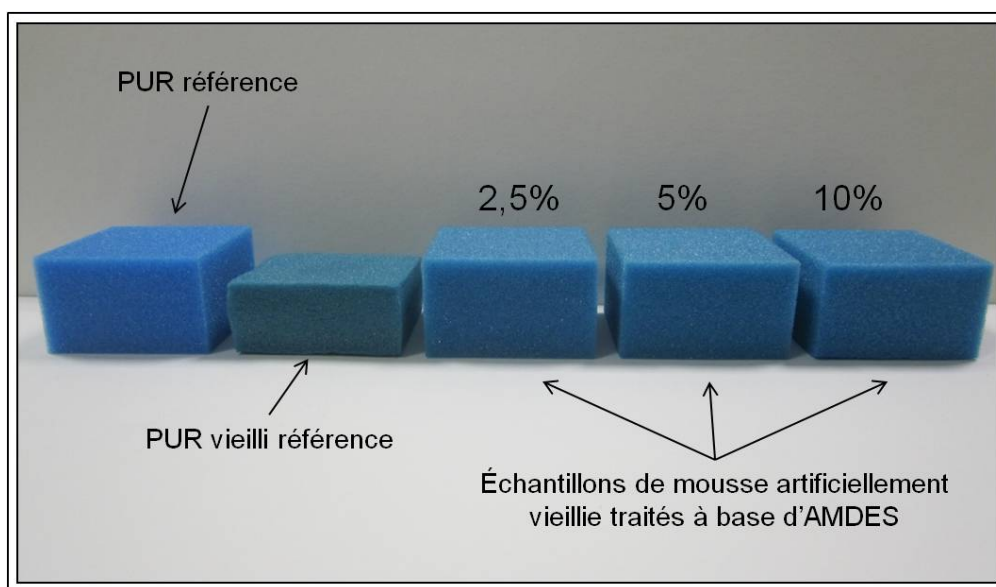


FIGURE 4.12 – Photographie réalisée après les tests en compression de l'échantillon de mousse de polyuréthane de référence, de l'échantillon de mousse de référence artificiellement vieilli et des échantillons de mousse artificiellement vieillis traités à base d'AMDES

téristiques que le polyuréthane non vieilli (PUR référence - courbe grise). La valeur de contrainte à laquelle se situe le plateau de déformation plastique reste autour de $4 - 5 \text{ KPa}$ alors que le plateau de déformation de la mousse de polyuréthane de référence se situe autour de $8,5 \text{ KPa}$.

Les mêmes courbes obtenues après le traitement à base de DIAMINO (Figure 4.10) présentent des valeurs de contrainte plus élevées que pour le traitement à base d'AMDES. En particulier, la courbe de l'échantillon PUR vieilli DIAMINO 2,5% présente un plateau de déformation plastique avec une valeur de contrainte très proche de celui de l'échantillon de polyuréthane de référence. Les deux valeurs se trouvent autour de 8 KPa . Les échantillons traités avec des concentrations de DIAMINO en solution plus élevées (PUR vieilli DIAMINO 5% et PUR vieilli DIAMINO 10%) montrent une résistance à la compression et une limite d'élasticité supérieures à celles de l'échantillon de polyuréthane de référence. Ces résultats indiquent que le traitement à base de DIAMINO à une concentration de 2,5% est suffisant pour que l'échantillon vieilli artificiellement récupère des propriétés mécaniques comparables à celles de la mousse de polyuréthane de référence.

Comme pour les traitements appliqués aux échantillons non vieillis, l'échantillon PUR vieilli DIAMINO 10% présente une courbe contrainte-déformation avec des caractéristiques différentes. La valeur du module d'Young est plus faible, ce qui correspond à un matériau moins rigide, et la déformation plastique commence à des valeurs de déformation plus élevées. La prise de masse de cet échantillon est de

120 %. La contribution du dépôt de DIAMINO apportée aux propriétés mécaniques de la structure est si importante qu'elle modifie de manière significative les propriétés mécaniques de la mousse de polyuréthane.

La Figure 4.11 montre les images obtenues par MEB des échantillons artificiellement vieillis traités à base d'AMDES et de DIAMINO aux trois concentrations différentes après le test mécanique en compression. Comme pour les échantillons non vieillis, la formation d'un dépôt qui augmente en fonction de la concentration d'AAAS en solution est observée. Les observations au MEB obtenues après compression permettent également de constater que la structure d'une mousse artificiellement vieillie qui a été soumise au traitement à base d'AAAS, résiste à la compression et ne présente pas de rupture des arêtes des cellules. Le fait que les cellules ne s'effondrent pas montre que, avec ces deux traitements, la mousse passe du régime fragile au régime ductile. Ce changement de régime permet à tous les échantillons traités (AMDES ou DIAMINO) de revenir à leur épaisseur initiale après suppression de la contrainte exercée au cours du test en compression (Figure 4.12).

4.2.4 Effets du traitement sur hydrophilicité de la mousse

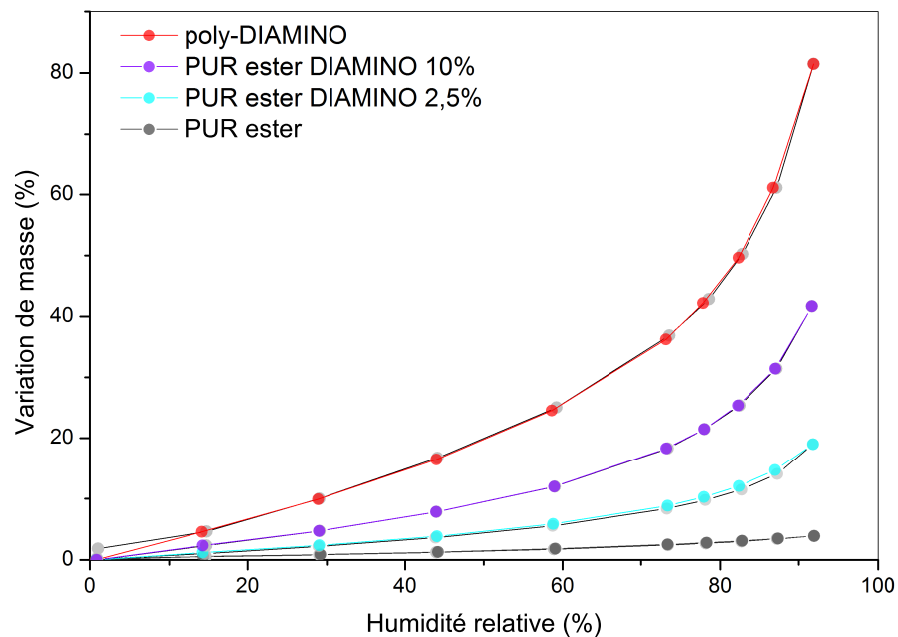


FIGURE 4.13 – Courbes d'absorption-désorption obtenues par DVS de la mousse de polyuréthane ester de référence, du poly-DIAMINO préparé en laboratoire, de l'échantillon PUR ester DIAMINO 2.5% (pourcentages en masse : PUR ester 71% - poly-DIAMINO 29%) et de l'échantillon PUR ester DIAMINO 10% (pourcentages en masse : PUR ester 46% - poly-DIAMINO 54%)

Il a été choisi d'évaluer la capacité d'absorption et de désorption d'eau sur les échantillons traités par la technique DVS (Dynamic Vapour Sorption). Les analyses ont été réalisées sur la mousse de référence, sur les échantillons PUR DIAMINO 2,5%, PUR DIAMINO 10% et sur l'échantillon de poly-DIAMINO obtenu par polycondensation (voir page 48).

La Figure 4.13 présente les courbes d'adsorption-désorption obtenues à partir des échantillons analysés. Le polyuréthane de référence est l'échantillon le moins hygroscopique. Lorsque l'humidité relative croît jusqu'à 95%, la variation de masse est aux alentours de 3%. L'échantillon de poly-DIAMINO est, en revanche, très hygroscopique et, lorsque l'humidité relative croît jusqu'à 95%, sa variation de masse est aux alentours de 80%. Les échantillons de mousse de polyuréthane traités montrent par conséquent des propriétés moyennes entre les deux matériaux. Plus la quantité de DIAMINO déposé sur la mousse de polyuréthane augmente plus l'échantillon devient hygroscopique.

Le traitement à base de DIAMINO augmente l'hydrophilicité de la mousse. Il serait donc intéressant de vérifier l'influence de cette absorption d'eau sur les propriétés mécaniques de la mousse dans différentes conditions d'humidité relative.

4.3 Les effets du traitement à l'échelle moléculaire

4.3.1 La polymérisation et la pénétration du traitement

A ce stade de notre recherche, il a été montré, qu'après traitement à base d'AAAS, un dépôt se forme sur la surface des cellules de la mousse et que les propriétés mécaniques de la structure se modifient donnant un matériau plus résistant à la compression. Dans cette section, nous allons évaluer au niveau moléculaire le dépôt formé après traitement et son affinité pour le polyuréthane.

La spectroscopie ATR-IRTF a été utilisée pour déterminer si les monomères AAAS utilisés en solution dans du HMDS polymérisent sur les surfaces de la mousse, pour obtenir une estimation de la distribution des AAAS dans l'épaisseur des échantillons et vérifier l'homogénéité du traitement. La sonde d'analyse élémentaire EDS intégrée au microscope MEB a été ensuite utilisée pour confirmer la présence de silicium dans le dépôt formé, pour observer au niveau microscopique la morphologie du dépôt et pour mettre en évidence la pénétration éventuelle des molécules AAAS à l'intérieur des arêtes des cellules de mousse de polyuréthane.

Sur les spectres ATR-IRTF des échantillons traités, les bandes d'absorption caractéristiques des polymères à base d'AAAS ont été identifiées. A partir des données de la littérature [82] [25] [95], ces bandes ont été attribuées aux groupements suivants : 1257 cm^{-1} ($\nu\text{Si-CH}_3$ vibration d'élongation symétrique), 1003 cm^{-1} ($\nu\text{Si-O-Si}$ vibration d'élongation), 791 cm^{-1} ($\nu\text{Si-C}$ vibration d'élongation et δCH_3 vibration de déformation) et 755 cm^{-1} ($\delta-(\text{CH}_2)_3$ - vibration de déformation). La présence de

la bande d'absorption à 1003 cm^{-1} des groupements Si-O-Si confirme la polymérisation des monomères AAAS sur les surfaces de la mousse. La Figure 4.14 présente, à titre d'exemple, les spectres obtenus par ATR-IRTF de la mousse de polyuréthane de référence, d'une mousse traitée à base d'AMDES et du poly-AMDES.

Comme précédemment montré sur les images obtenues par MEB, l'application du traitement forme un dépôt sur les arêtes et les faces des cellules. Par conséquent, le signal enregistré sur le spectre infrarouge appartient principalement au dépôt poly-AAAS qui s'est formé sur les surfaces. Ainsi, sur les spectres infrarouge des échantillons traités, presque toutes les bandes d'absorption relatives au polyuréthane ester sont masquées par les bandes d'absorption du polymère AAAS déposé sur les surfaces. La seule exception est la bande d'absorption de la vibration d'élongation du groupement ester ($\nu\text{C=O}$ à 1727 cm^{-1}) qui est toujours visible.

A partir de ces résultats, il a été décidé de calculer le ratio entre la hauteur de la bande d'absorption du groupement Si-CH₃ à 1257 cm^{-1} (un groupement Si-CH₃ est présent sur chaque monomère d'AAAS utilisé) et la hauteur de la bande d'absorption de la vibration d'élongation du C=O du polyuréthane ester à 1727 cm^{-1} . Ce ratio a été considéré comme un indicateur de la quantité d'AAAS déposé sur la surface de la mousse. Plus la quantité d'AAAS augmente plus la valeur du ratio Si-CH₃/C=O doit augmenter.

La Figure 4.15 et la Figure 4.16 présentent la quantification relative de l'AMDES et du DIAMINO déposés sur les surfaces des échantillons non vieillis exprimée avec le ratio Si-CH₃/C=O. Ce ratio est tracé en fonction de la profondeur du point analysé à l'intérieur du bloc de mousse. En accord avec les valeurs de prise de masse, les traitements avec des concentrations d'AAAS en solution plus élevées donnent des échantillons qui ont des valeurs de ratio Si-CH₃/C=O plus élevées. Ce résultat confirme la formation de dépôts d'AAAS plus importants lorsque la concentration d'AAAS en solution augmente. Les graphes présentés dans la Figure 4.15 et Figure 4.16 montrent que le dépôt d'AAAS est uniformément présent dans l'épaisseur des échantillons non vieillis traités, à exception de l'échantillon PUR DIAMINO 10%. Cet échantillon est le seul pour lequel une concentration d'AAAS significativement plus élevée sur la partie inférieure du bloc de mousse a été mesurée. La Figure 4.17 et la Figure 4.18 présentent la quantification relative de l'AMDES et du DIAMINO déposés sur les surfaces des échantillons artificiellement vieillis exprimée à travers le ratio Si-CH₃/C=O. Ce ratio est tracé en fonction de la profondeur du point analysé à l'intérieur du bloc de mousse. Comme pour le traitement des échantillons non vieillis, les traitements avec des concentrations d'AAAS en solution plus élevées donnent des échantillons qui ont des valeurs de ratio Si-CH₃/C=O plus élevées. Les échantillons artificiellement vieillis présentent, après traitement, un dépôt d'AAAS moins homogène que les échantillons non vieillis. Les ratios Si-CH₃/C=O sont plus élevés lorsque la mesure est effectuée près des surfaces supérieure et inférieure du bloc de mousse. Ce résultat indique que la concentration d'AAAS est plus élevée à proximité des sur-

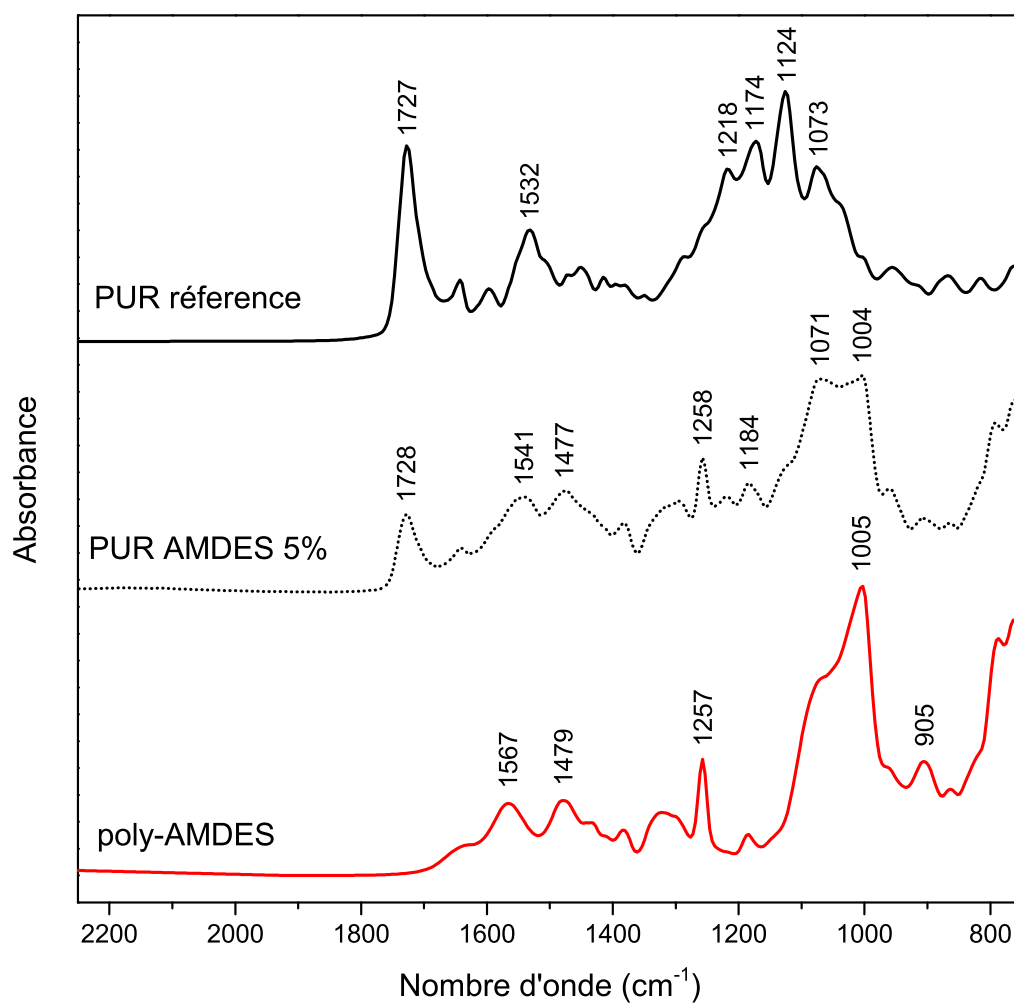


FIGURE 4.14 – Spectres obtenus par ATR-IRTF des échantillons PUR référence, PUR AMDES 5% et poly-AMDES

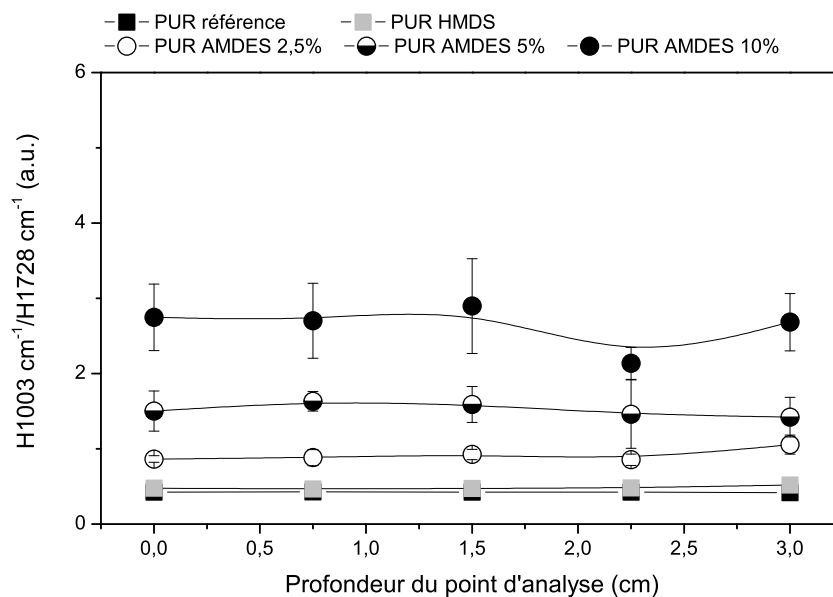


FIGURE 4.15 – Quantification relative d'AMDES (ratio entre la bande d'absorption Si-CH₃ de l'AMDES et la bande d'absorption C=O du polyuréthane ester) tracée en fonction de la profondeur du point d'analyse dans l'épaisseur des blocs de mousse de polyuréthane

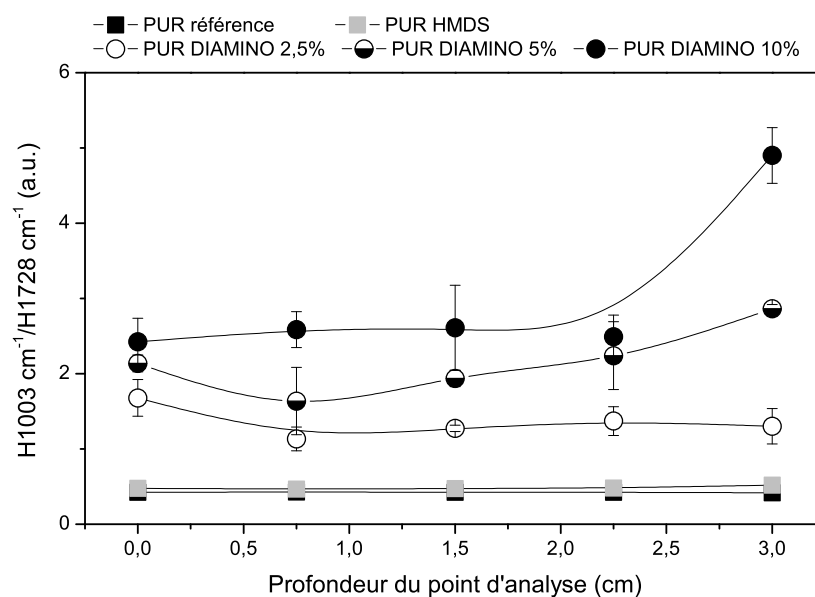


FIGURE 4.16 – Quantification relative du DIAMINO (ratio entre la bande d'absorption Si-CH₃ du DIAMINO et la bande d'absorption C=O du polyuréthane ester) tracée en fonction de la profondeur du point d'analyse dans l'épaisseur des blocs de mousse de polyuréthane

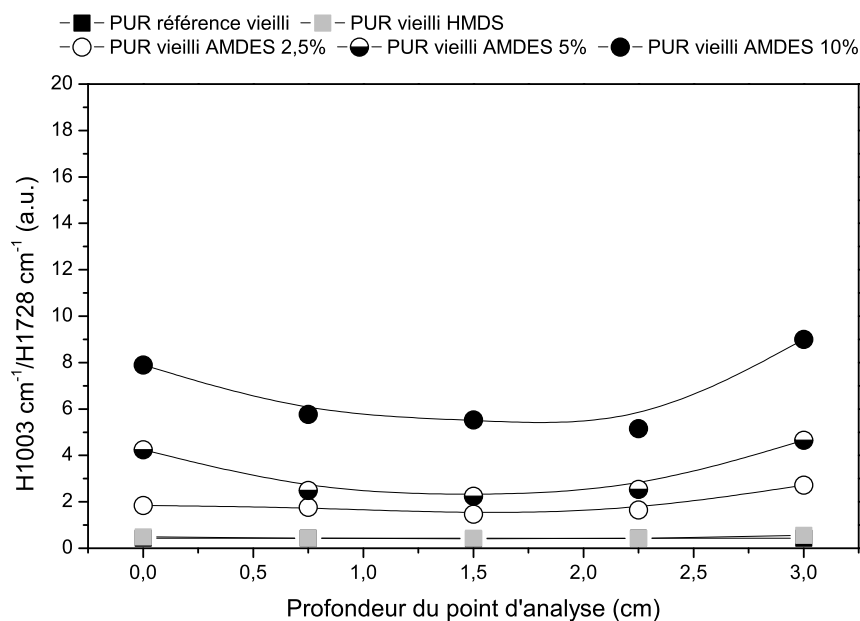


FIGURE 4.17 – Quantification relative d'AMDES (ratio entre la bande d'absorption Si-CH₃ de l'AMDES et la bande d'absorption C=O du polyuréthane ester) tracée en fonction de la profondeur du point d'analyse dans l'épaisseur des blocs de mousse de polyuréthane artificiellement vieillie

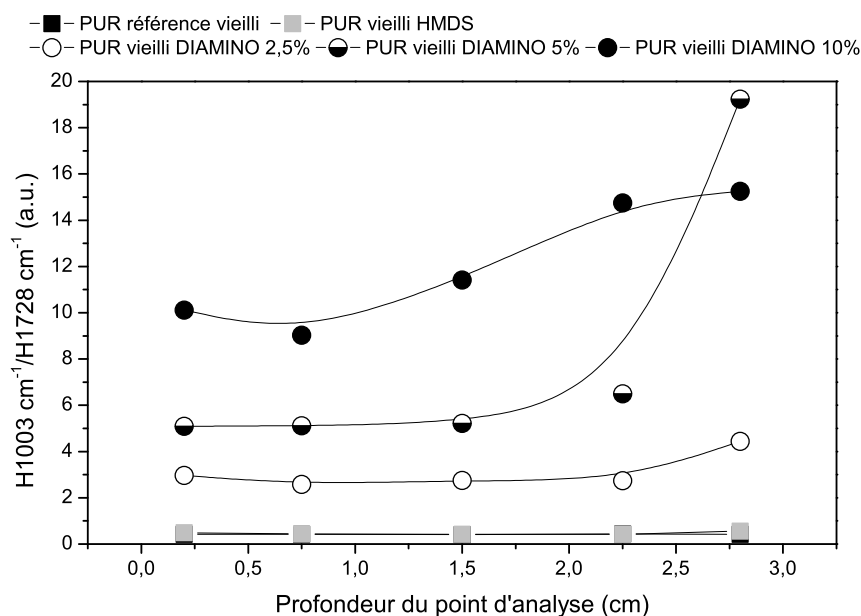


FIGURE 4.18 – Quantification relative de DIAMINO (ratio entre la bande d'absorption Si-CH₃ du DIAMINO et la bande d'absorption C=O du polyuréthane ester) tracée en fonction de la profondeur du point d'analyse dans l'épaisseur des blocs de mousse de polyuréthane artificiellement vieillie

faces externes et qu'elle est plus faible à l'intérieur du bloc de mousse. La raison de cette différence de concentration est probablement due à un vieillissement artificiel qui n'est pas parfaitement homogène. Comme il a été observé à partir des résultats de prise de masse, les AAAS montrent plus d'affinité avec le polyuréthane artificiellement vieilli qu'avec le polyuréthane non vieilli, probablement en raison des acides formés lors du vieillissement artificiel. Une concentration d'acides plus élevée à proximité des surfaces externe du bloc de mousse serait responsable d'une concentration plus élevée en AAAS près des surfaces.

Après avoir vérifié la polymérisation des AAAS sur le polyuréthane et avoir observé la distribution du poly-AAAS à l'intérieur des blocs de mousse, des cartographies élémentaires de la distribution du silicium ont été réalisées à différentes échelles pour confirmer, avec une autre technique (basée sur la détection du silicium) que le dépôt observé est constitué d'AAAS. Les cartographies enregistrées à faible grossissement (x35) permettent de visualiser les différences entre une mousse traitée et une mousse non traitée à la surface des cellules. En même temps, les cartographies enregistrées à des grossissements élevés (x750) permettent d'analyser la pénétration éventuelle des AAAS à l'intérieur des arêtes des cellules, et donc de mieux évaluer l'affinité des AAAS avec le polyuréthane.

La Figure 4.19 montre l'image en électrons rétrodiffusés obtenue par MEB (a) de l'échantillon de polyuréthane de référence en comparaison avec (a') un des échantillons traités à base d'AMDES. La partie centrale de l'image présente (b, b') la cartographie de la distribution du silicium et la partie inférieure présente (c, c') la cartographie de la distribution de l'or obtenues sur le même échantillon. La cartographie de l'or sera toujours présentée dans les images suivantes afin de vérifier l'homogénéité de la couche d'or déposée lors de la métallisation.

Sur l'image en électrons rétrodiffusés du polyuréthane traité (Figure 4.19 a, a'), le dépôt d'AMDES se présente sous forme de gouttelettes de dimensions variables (entre $10\ \mu\text{m}$ et $50\ \mu\text{m}$). La cartographie MEB-EDS du silicium (Figure 4.19 a', b') montre que le silicium est détecté sur toute la surface de l'échantillon traité (b'). Ce résultat indique la présence d'un film d'AMDES qui recouvre la surface à l'intérieur des cellules. Les cartographies réalisées sur les échantillons traités à base d'AMDES et de DIAMINO permettent d'observer la formation du film d'AAAS avec les deux traitements.

La formation d'un film d'AAAS a été également vérifiée sur la surface des échantillons artificiellement vieillis et traités. A titre d'exemple, la Figure 4.20 montre l'image en électrons rétrodiffusés obtenue par MEB (a) de l'échantillon de mousse de polyuréthane de référence artificiellement vieilli en comparaison avec (a') un des échantillons traités à base de DIAMINO. Comme dans la Figure 4.19, la partie centrale de l'image présente la cartographie de la distribution du silicium (b, b') et la partie inférieure présente la cartographie de la distribution de l'or (c, c') obtenues sur le même échantillon. La cartographie du silicium montre que, sur les échantillons

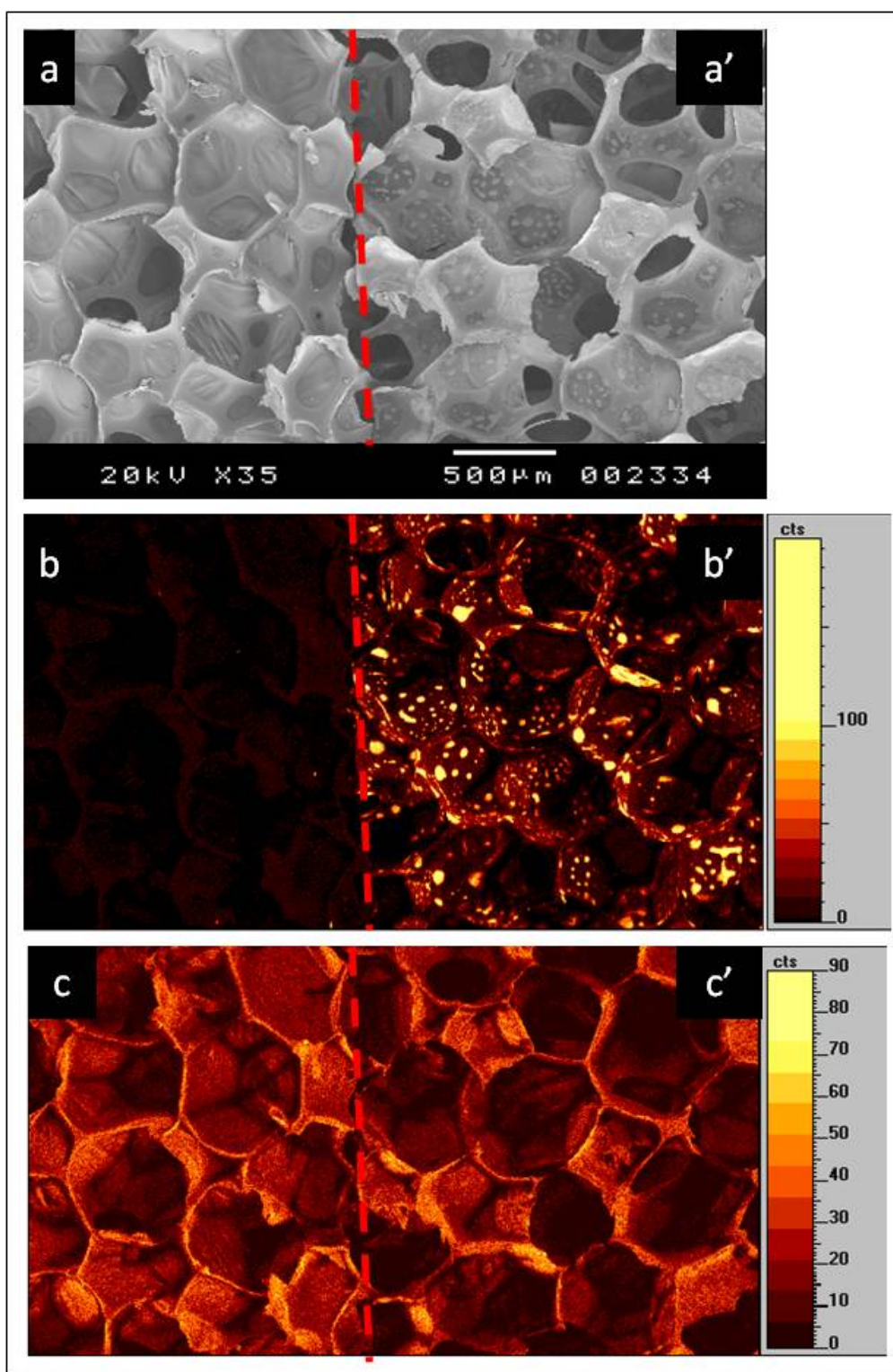


FIGURE 4.19 – Échantillon PUR référence (a, b, c) en comparaison avec l'échantillon PUR AMDES 2,5% (a', b', c'). (a, a') Image en électrons rétrodiffusés obtenue par MEB (grossissement x35), (b, b') cartographie EDS du silicium et (c, c') cartographie EDS de l'or

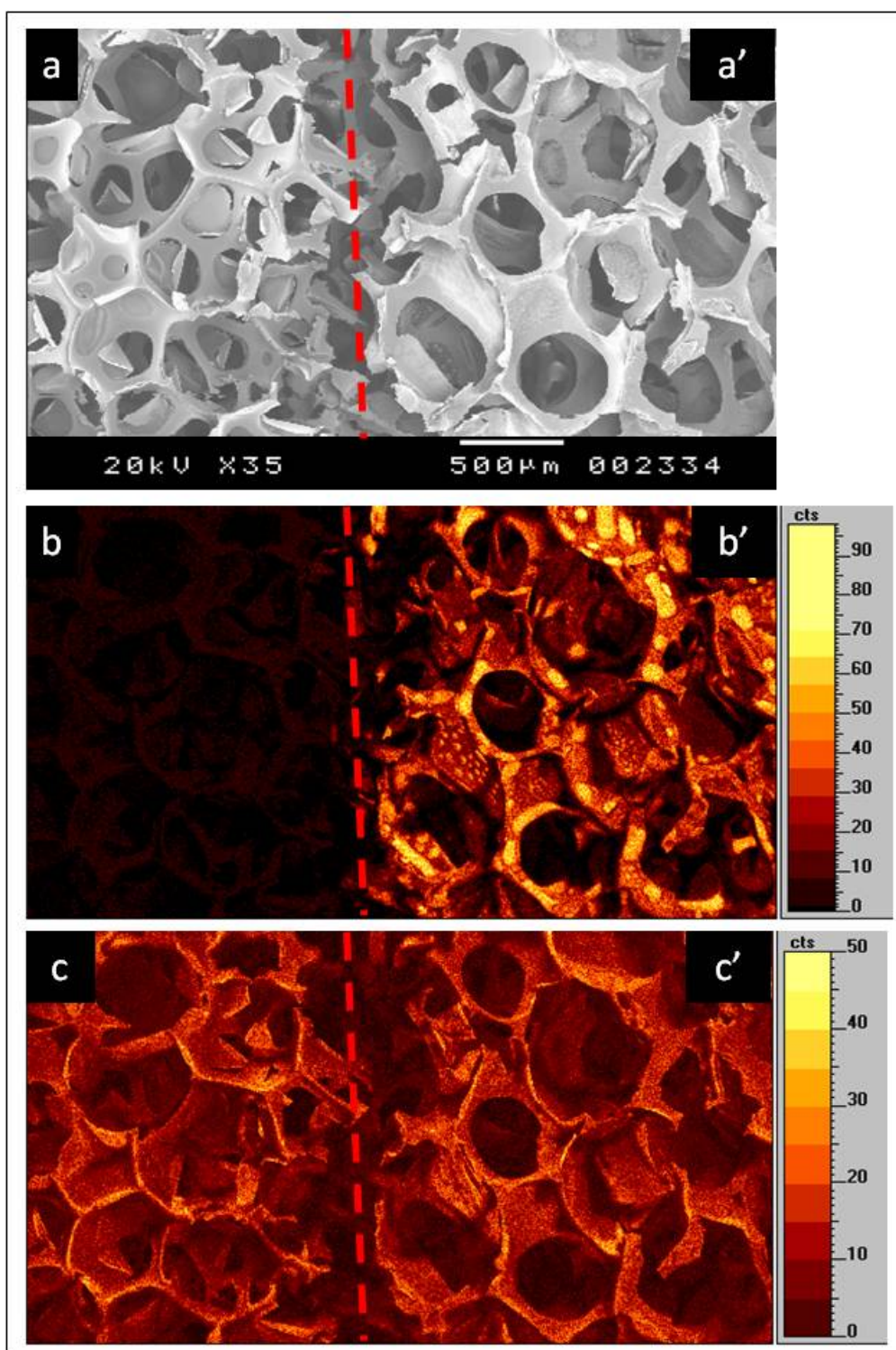


FIGURE 4.20 – Échantillon PUR vieilli référence (a, b, c) en comparaison avec l'échantillon PUR vieilli DIAMINO 2,5% (a', b', c'). (a, a') Image en électrons rétrodiffusés obtenue par MEB (grossissement x35), (b, b') cartographie EDS du silicium et (c, c') cartographie EDS de l'or

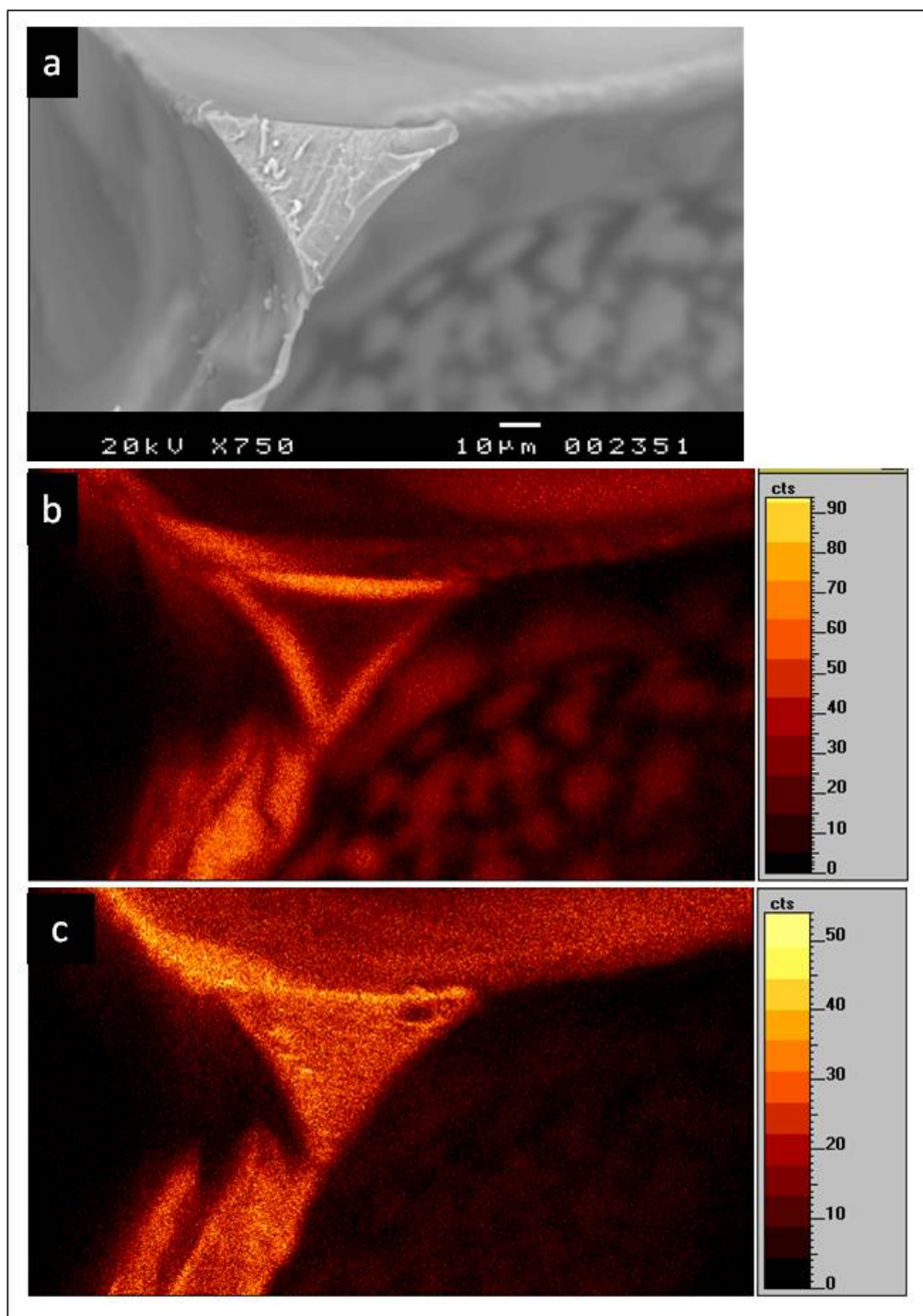


FIGURE 4.21 – Image en électrons rétrodiffusés obtenue par (a) MEB (grossissement x750), (b) cartographie EDS du silicium et (c) cartographie EDS de l’or de la section d’une arête de l’échantillon PUR DIAMINO 5%

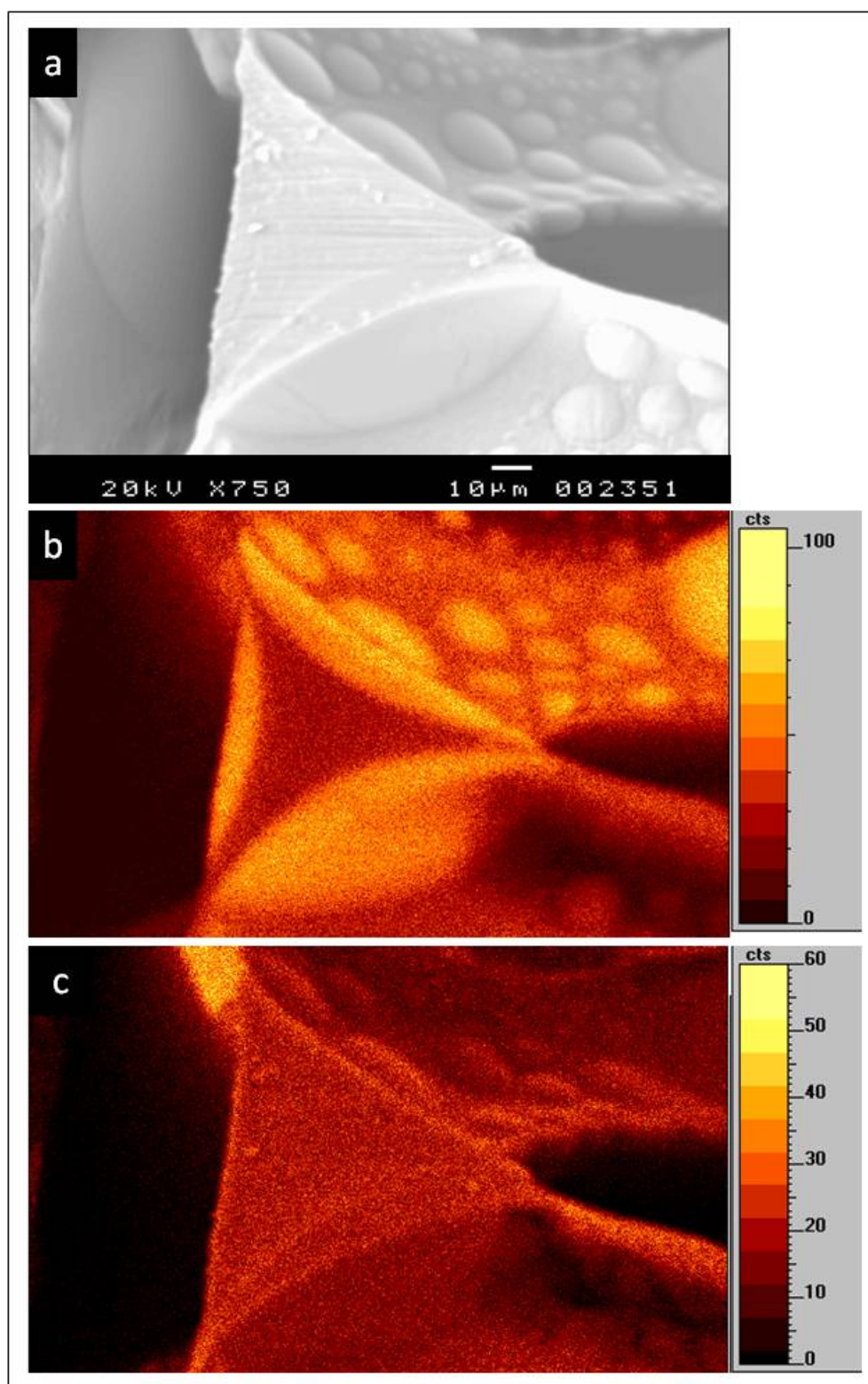


FIGURE 4.22 – Image en électrons rétrodiffusés obtenue par (a) MEB (grossissement x750), (b) cartographie EDS du silicium et (c) cartographie EDS de l'or de la section d'une arête de l'échantillon PUR vieilli DIAMINO 5%

artificiellement vieillis comme sur les échantillons non vieillis, se forme un film qui recouvre les surfaces internes des cellules.

Les cartographies MEB-EDS de la distribution du silicium ont été également utilisées pour vérifier la pénétration des consolidants à l'intérieur des arêtes des cellules. La Figure 4.21 présente l'image en électrons rétrodiffusés (a) (grossissement $\times 750$) et les cartographies EDS correspondantes du silicium (b) et de l'or (c) de la section de l'échantillon non vieilli traité à base de DIAMINO. L'image en électrons rétrodiffusés (Figure 4.21 a) montre la section triangulaire d'une des arêtes de la mousse après traitement. La cartographie EDS du silicium (Figure 4.21 b) indique que cet élément est présent à l'intérieur de l'arête et qu'il a pénétré le polyuréthane à partir des surfaces extérieures sur une distance d'environ $5\text{ }\mu\text{m}$. Le même type d'analyse réalisée sur un échantillon artificiellement vieilli traité à base de DIAMINO est présentée dans la Figure 4.22. La cartographie EDS du silicium (Figure 4.22 b) montre que le silicium pénètre également à l'intérieur des arêtes du polyuréthane artificiellement vieilli.

Ces résultats prouvent que le traitement à base d'AAAS diffuse partiellement à l'intérieur des arêtes de la mousse de polyuréthane. Par conséquent, ils suggèrent qu'un réseau polymère interpénétré entre la structure de polyuréthane et les chaînes du polymère à base d'AAAS est formé. Une vingtaine de cartographies de ce type ont été réalisées sur les échantillons traités avec l'AMDES et le DIAMINO. Nous avons observé que la diffusion à l'intérieur des arêtes a lieu pour les deux traitements sur les deux types d'échantillons (artificiellement vieillis et non vieillis).

L'analyse infrarouge et l'analyse élémentaire EDS ne donnent cependant aucune information sur l'affinité chimique entre le polyuréthane ester et les molécules d'AAAS qui diffusent à l'intérieure de la structure de la mousse. Des analyses RMN à l'état solide ont donc été réalisées pour mieux caractériser les polymères AAAS et évaluer l'existence de réactions chimiques entre le polyuréthane et les AAAS.

4.3.2 Interaction entre les AAAS et le polyuréthane ester

Pour pouvoir étudier le degré de polymérisation des polymères AAAS formés et évaluer l'existence d'interactions chimiques entre le polyuréthane et les AAAS, des analyses par RMN ^{29}Si MAS, RMN ^1H MAS et RMN ^{13}C MAS ont été réalisées sur les échantillons à l'état solide. Étant donné les temps longs d'acquisition, en particulier pour les analyses RMN ^{29}Si MAS, et le temps d'accès aux équipements restreint, il a été décidé de limiter ce type d'analyse à un seul des deux traitements. Les échantillons traités à base de DIAMINO ont été choisis car ils donnent les meilleurs résultats en terme de consolidation, et sont donc considérés comme les plus intéressants.

La polymérisation des monomères AAAS sur les surfaces de polyuréthane a été confirmée par les analyses ATR-IRTF avec l'apparition, après traitement, de la bande du groupement siloxane Si-O-Si. Toutefois, les analyses ATR-IRTF ne donnent au-

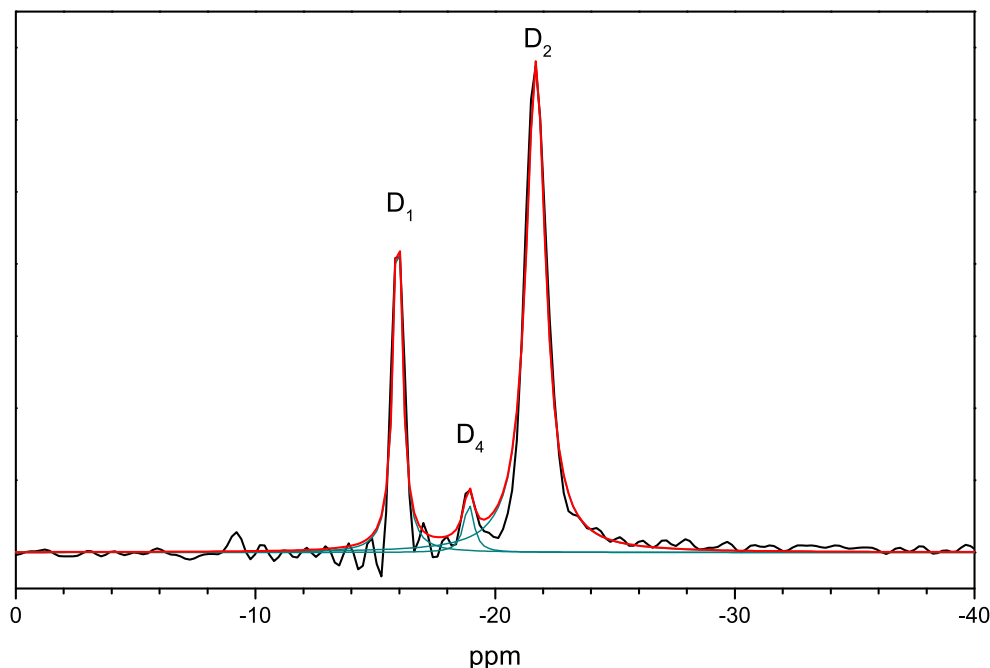


FIGURE 4.23 – Spectre obtenu par RMN ^{29}Si MAS de l'échantillon de poly-DIAMINO préparé en laboratoire

cune information sur la longueur des chaînes des polymères AAAS formés. Pour connaître le degré de polymérisation moyen, des analyses RMN ^{29}Si MAS ont été réalisées. Le spectre RMN ^{29}Si MAS du poly-DIAMINO est présenté dans la Figure 4.23. Le spectre montre trois pics à -16 , -19 et -22 ppm. Selon la littérature, ces résonances correspondent à des silicium ayant deux oxygènes dans leur première sphère de coordination et sont notées D . Le pic à -22 ppm correspond à un silicium lié à deux substituants $-\text{O}-\text{Si}$. Il correspond donc à des siliciums formant des chaînes $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ et il est appelé silicium D_2 . Le pic à -19 ppm correspond au silicium dans des tétramères cycliques D_4 , et le pic à -16 ppm correspond au silicium lié à un seul groupement $-\text{O}-\text{Si}$ D_1 ; c'est le silicium en terminaison de chaîne [83] [73].

L'analyse par RMN ^{29}Si MAS est une analyse qui peut être considérée comme quantitative. A partir des intégrations des pics D_1 et D_2 , il est possible de calculer le degré de polymérisation moyen en nombre ($\overline{DP}_n$) des chaînes de poly-DIAMINO. La valeur de $\overline{DP}_n$ a été calculée selon la formule suivante :

$$\overline{DP}_n = (D_2 \times \frac{2}{D_1}) + 2.$$

Les résultats montrent que 95% des monomères DIAMINO ($D_2 + D_1$) a réagi pour former des chaînes constituées en moyenne de 10 unités monomères. Le restant 5% (D_4) de monomères a formé des tétramères cycliques. Le spectre montre également

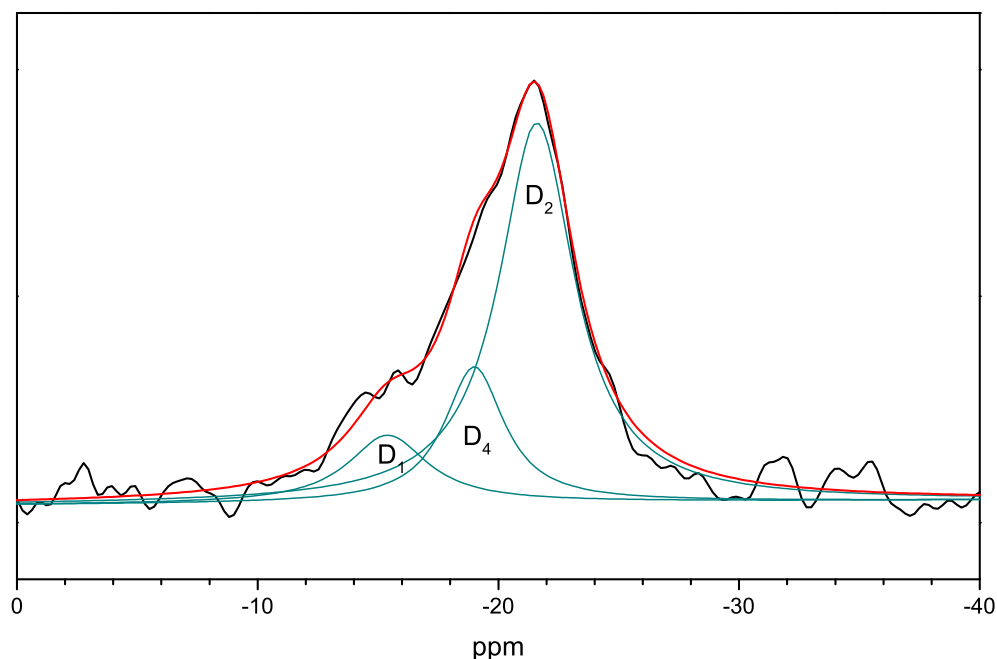


FIGURE 4.24 – Spectre obtenu par RMN ^{29}Si MAS de l'échantillon PUR DIAMINO 2,5%

qu'il ne reste aucune trace de monomère n'ayant pas réagi. Ceci est confirmé par l'absence du pic à -4 ppm correspondant au silicium du monomère libre et prouve la polymérisation complète du DIAMINO. Le même type d'analyse RMN ^{29}Si MAS a été réalisée sur l'échantillon PUR DIAMINO 2,5 % (Figure 4.24). Malheureusement, le spectre obtenu sur cet échantillon est moins bien résolu que celui du spectre précédent. Cette différence est due à la faible concentration de DIAMINO présente dans l'échantillon (environ 30 %). Elle est inférieure à celle de l'échantillon poly-DIAMINO (100 %). Toutefois, la décomposition du spectre en trois gaussiennes de même largeur suggère que le processus de polymérisation est très similaire à celui du poly-DIAMINO préparé en laboratoire. L'absence du pic à -4 ppm confirme la polymérisation complète des monomères DIAMINO appliqués au polyuréthane. Les chaînes poly-DIAMINO formées sont composées d'environ 10 unités monomères, comme obtenu pour le poly-DIAMINO de référence.

Cependant, la technique de RMN ^{29}Si MAS simple impulsion est limitée par des problèmes de sensibilité. Le spectre obtenu sur l'échantillon de mousse traitée a une faible résolution et un faible rapport signal/bruit. La séquence de polarisation croisée couplée avec la rotation à l'angle magique (RMN ^1H - ^{29}Si CP MAS) a été donc utilisée pour améliorer la sensibilité du spectre et vérifier la valeur de $\overline{DP}_n$ obtenue pour le poly-DIAMINO déposé sur les surfaces de la mousse de polyuréthane. Il a été choisi

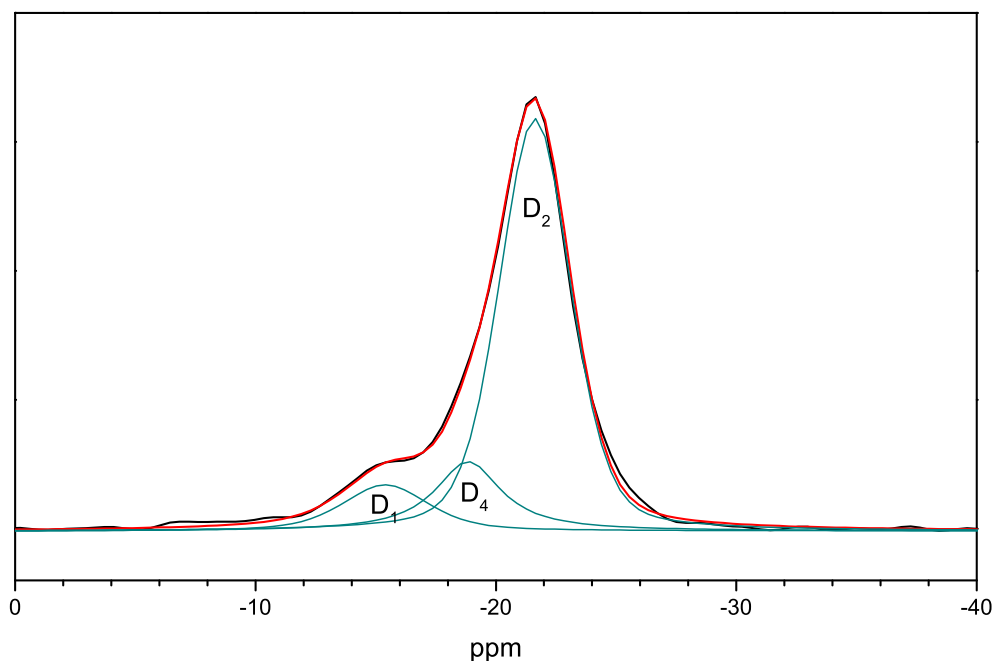


FIGURE 4.25 – Spectre obtenu par RMN ^1H - ^{29}Si CP MAS de l'échantillon PUR DIAMINO 10%

d'analyser avec cette deuxième technique l'échantillon de polyuréthane traité qui a montré la prise de masse la plus élevée après traitement à base de DIAMINO. Il s'agit de l'échantillon PUR DIAMINO 10%. Cet échantillon montre une prise de masse de 119%. Il est composé de 45% en masse de mousse de polyuréthane et de 55% en masse de poly-DIAMINO. Le spectre RMN ^1H - ^{29}Si CP MAS obtenu est présenté dans la Figure 4.25. La valeur de $\overline{DP}_n$ calculée à partir des intégrations des pics est d'environ 15 unités monomères. Cette valeur n'est cependant que indicative car la méthode CP MAS n'est pas strictement quantitative. La décomposition du spectre obtenu par polarisation croisée nous confirme également la présence d'un pic à -19 ppm qui correspond au silicium de tétramères cycliques. Ces analyses ont prouvé que le poly-DIAMINO qui se dépose sur les surfaces de la mousse en polyuréthane polymérise de la même façon que le poly-DIAMINO de référence préparé en laboratoire. Les deux échantillons analysés présentent une valeur de $\overline{DP}_n$ de l'ordre de 10 unités monomères et montrent la présence de tétramères cycliques.

Pour confirmer ces résultats, et en particulier la valeur du degré de polymérisation obtenue par RMN ^{29}Si MAS, des analyses par GPC de la fraction soluble du traitement pourraient être envisagées.

Pour étudier la présence d'une éventuelle interaction chimique entre le poly-DIAMINO et le polyuréthane des analyses par RMN ^1H MAS et par RMN ^{13}C MAS

ont été réalisées. Il a été décidé de limiter les analyses à trois échantillons : l'échantillon PUR référence, l'échantillon poly-DIAMINO et l'échantillon PUR DIAMINO 10%. Afin d'améliorer la sensibilité sur les analyses des échantillons contenant du poly-DIAMINO, la séquence de polarisation croisée couplée avec la rotation à l'angle magique (RMN ^1H - ^{13}C CP MAS) a été utilisée. Le choix de ces trois échantillon permettra de comparer les résultats obtenus sur les deux matériaux de référence avec les résultats obtenus sur le matériau composite formé après traitement. Les Figures 4.26 à 4.32 présentent les spectres obtenus par RMN ^1H MAS, RMN ^{13}C MAS et RMN ^1H - ^{13}C CP MAS sur les trois échantillons analysés.

Le spectre du proton (Figure 4.26) et le spectre du carbone (Figure 4.27) de l'échantillon de polyuréthane de référence permettent d'identifier la totalité des pics caractéristiques de la chaîne de polyuréthane ester. Les attributions des pics avec leurs intégrations respectives sont présentées en bas des spectres.

Le spectre du proton (Figure 4.28) et le spectre du carbone (Figure 4.29) de l'échantillon de poly-DIAMINO permettent également d'identifier la totalité des pics caractéristiques du polymère poly-DIAMINO. Toutefois, le spectre du proton (Figure 4.28) révèle un pic avec un déplacement chimique de 4,4 *ppm* qui n'avait pas été attribué. L'intégration de ce pic correspond à six protons et, par conséquent, il ne peut pas être attribué à l'un des groupements de l'unité monomère DIAMINO. Il est plus probablement lié à l'eau adsorbée par le poly-DIAMINO. Considérant le fait que le poly-DIAMINO est un matériau hygroscopique (voir section 4.2.4 sur les analyses d'absorption de l'eau), que lors de l'analyse par RMN à l'état solide les conditions d'humidité relative ne sont pas contrôlées et que les déplacements chimiques des protons de l'eau peuvent apparaître dans cette zone, l'attribution du pic à 4,4 *ppm* à de l'eau est très probable. Cette hypothèse est renforcée par l'analyse en deux dimensions HETCOR (HETerogeneous dipolar CORrelation) $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ effectuée sur l'échantillon de poly-DIAMINO (Figure 4.30) qui révèle, à travers le couplage dipolaire, l'existence ou non de relations de proximité entre les protons et les carbones. L'absence de tache de corrélation confirme qu'il n'y a pas de carbone dans le voisinage des protons responsables du pic à 4,4 *ppm*.

Sur le spectre du proton (Figure 4.31) de l'échantillon de polyuréthane traité à base de DIAMINO, les pics sont moins bien résolus que sur les spectres du proton des matériaux de référence en raison de la superposition des signaux. La décomposition du spectre permet pourtant de mettre en évidence la plupart des pics caractéristiques du polyuréthane ester et du poly-DIAMINO. Le spectre du proton montre, en plus des pics relatifs aux deux matériaux de référence, l'apparition d'un pic à 6 *ppm*. Ce pic pourrait correspondre à une interaction entre le polyuréthane et le poly-DIAMINO et être généré par les protons mobiles des groupements formés. Le spectre du carbone (Figure 4.32) réalisé sur le même échantillon montre des pics supplémentaires (aux spectres du carbone des matériaux de référence) à 61 *ppm*, 73 *ppm*, 164 *ppm* et 180 *ppm*. L'apparition de ces nouveaux pics sur les spectres du

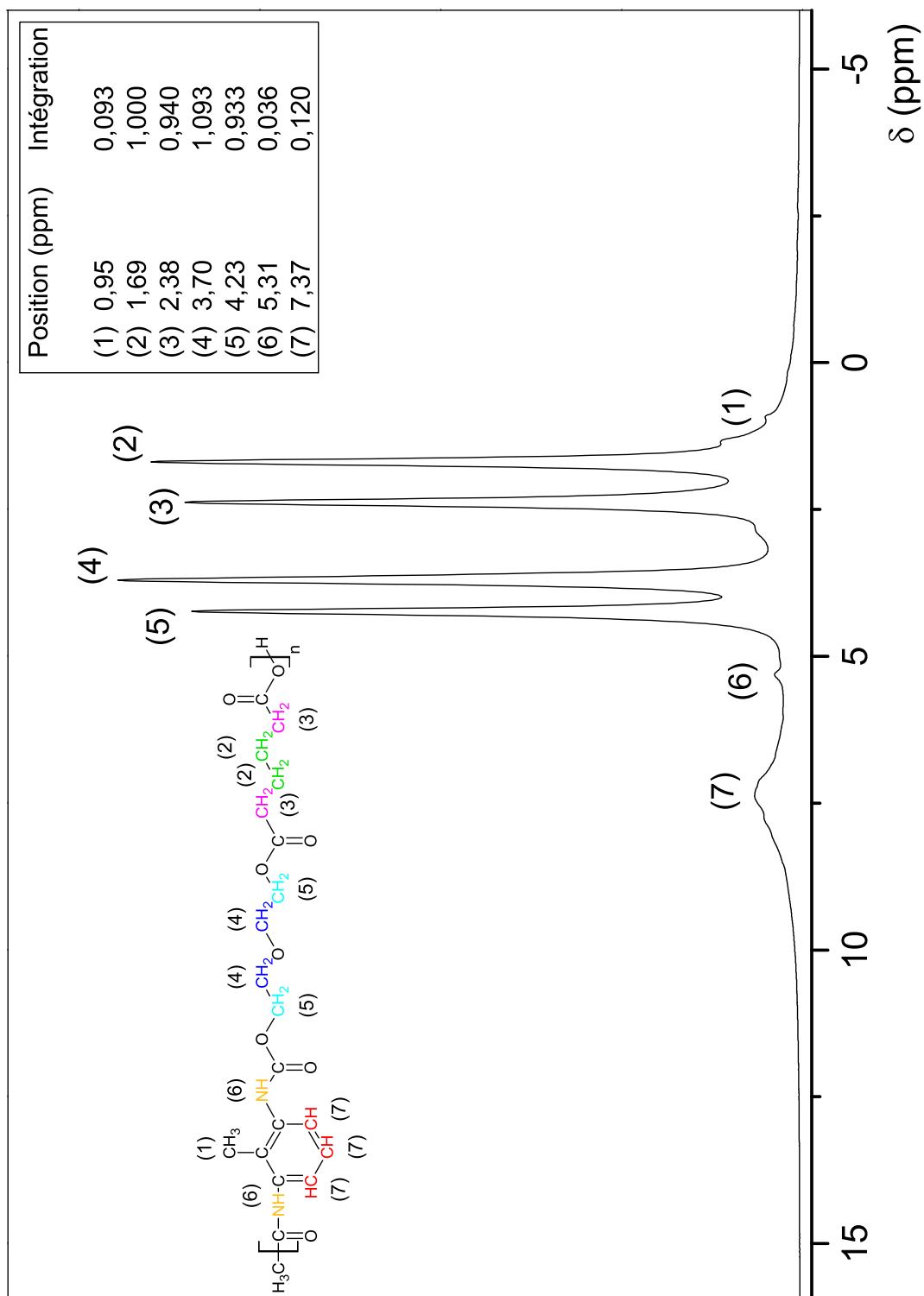


FIGURE 4.26 – Spectre obtenu par RMN ^1H MAS sur l'échantillon PUR référence

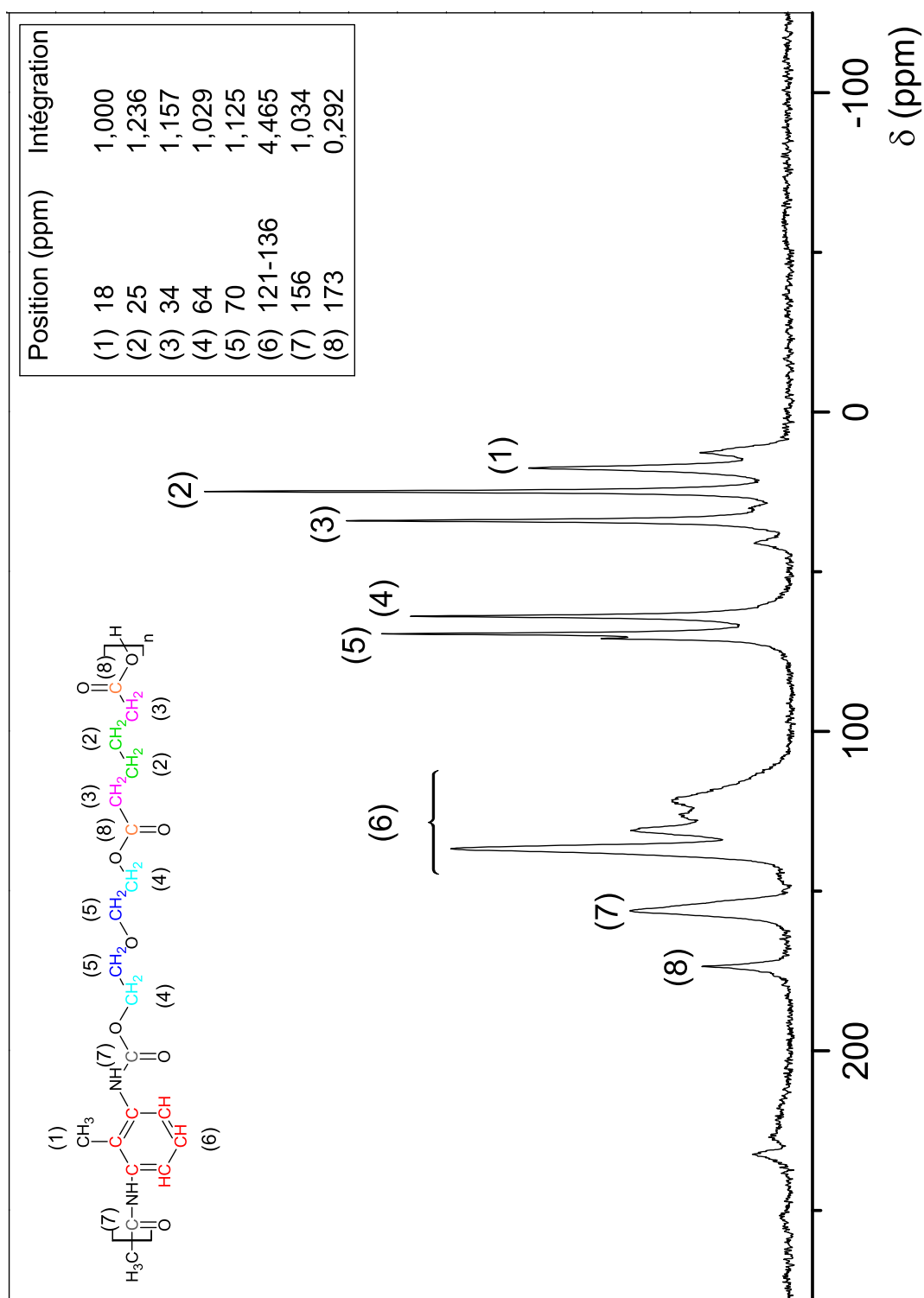


FIGURE 4.27 – Spectre obtenu par RMN ^1H - ^{13}C CP MAS sur l'échantillon PUR référence

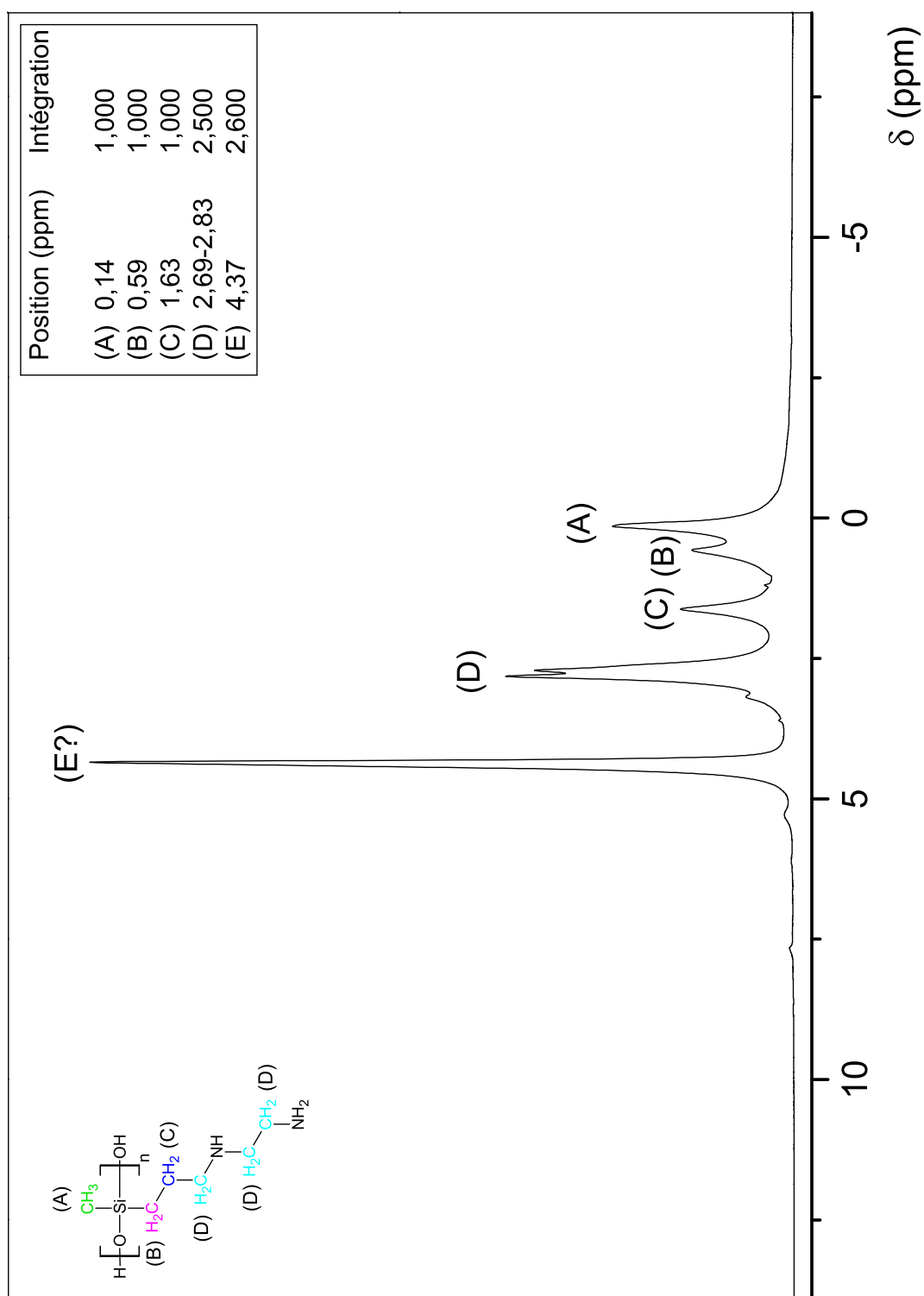


FIGURE 4.28 – Spectre obtenu par RMN ^1H MAS sur l'échantillon de poly-DIAMINO

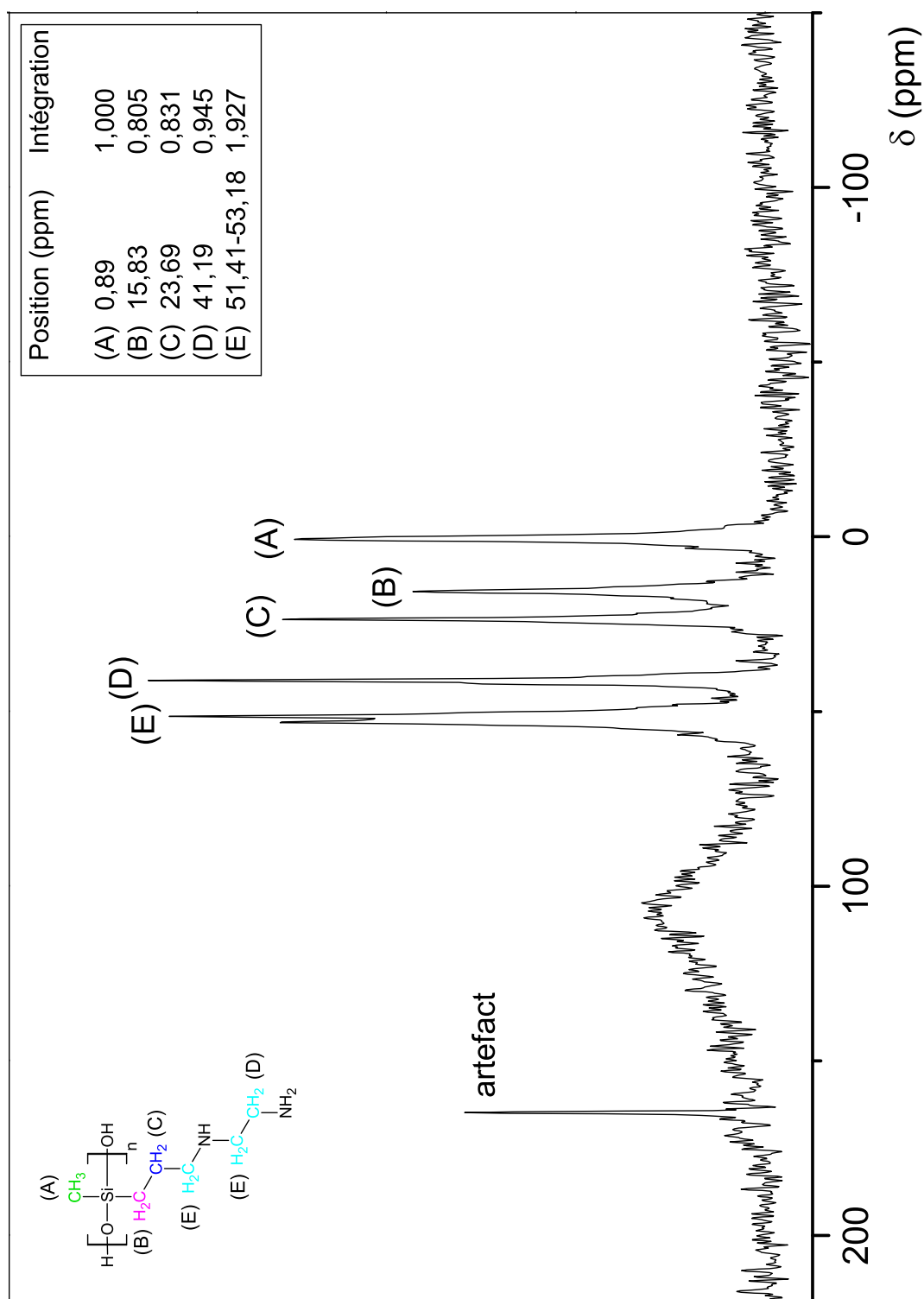


FIGURE 4.29 – Spectre obtenu par RMN ^{13}C MAS en impulsion unique sur l'échantillon de poly-DIAMINO

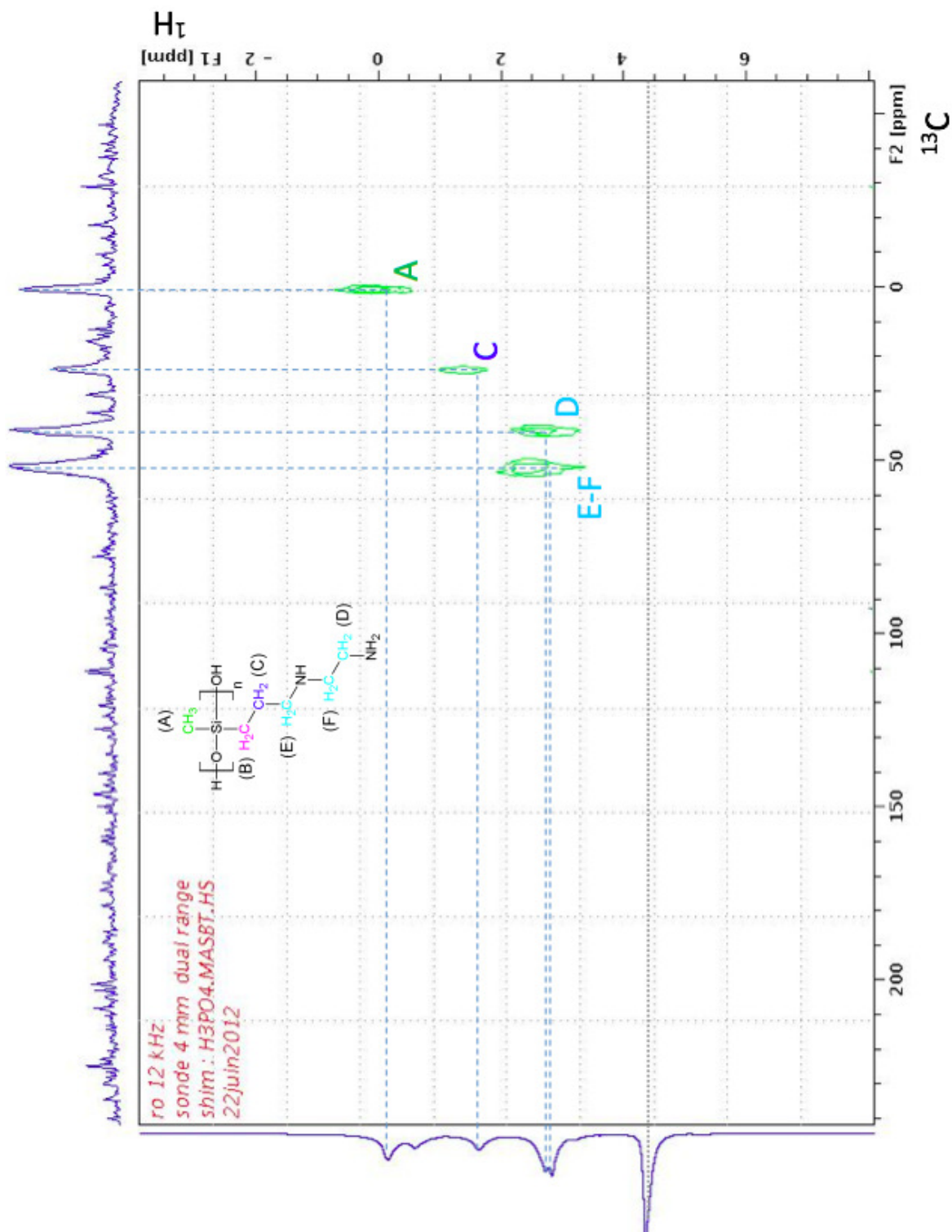


FIGURE 4.30 – Analyse en deux dimensions RMN $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ MAS sur l'échantillon de poly-DIAMINO

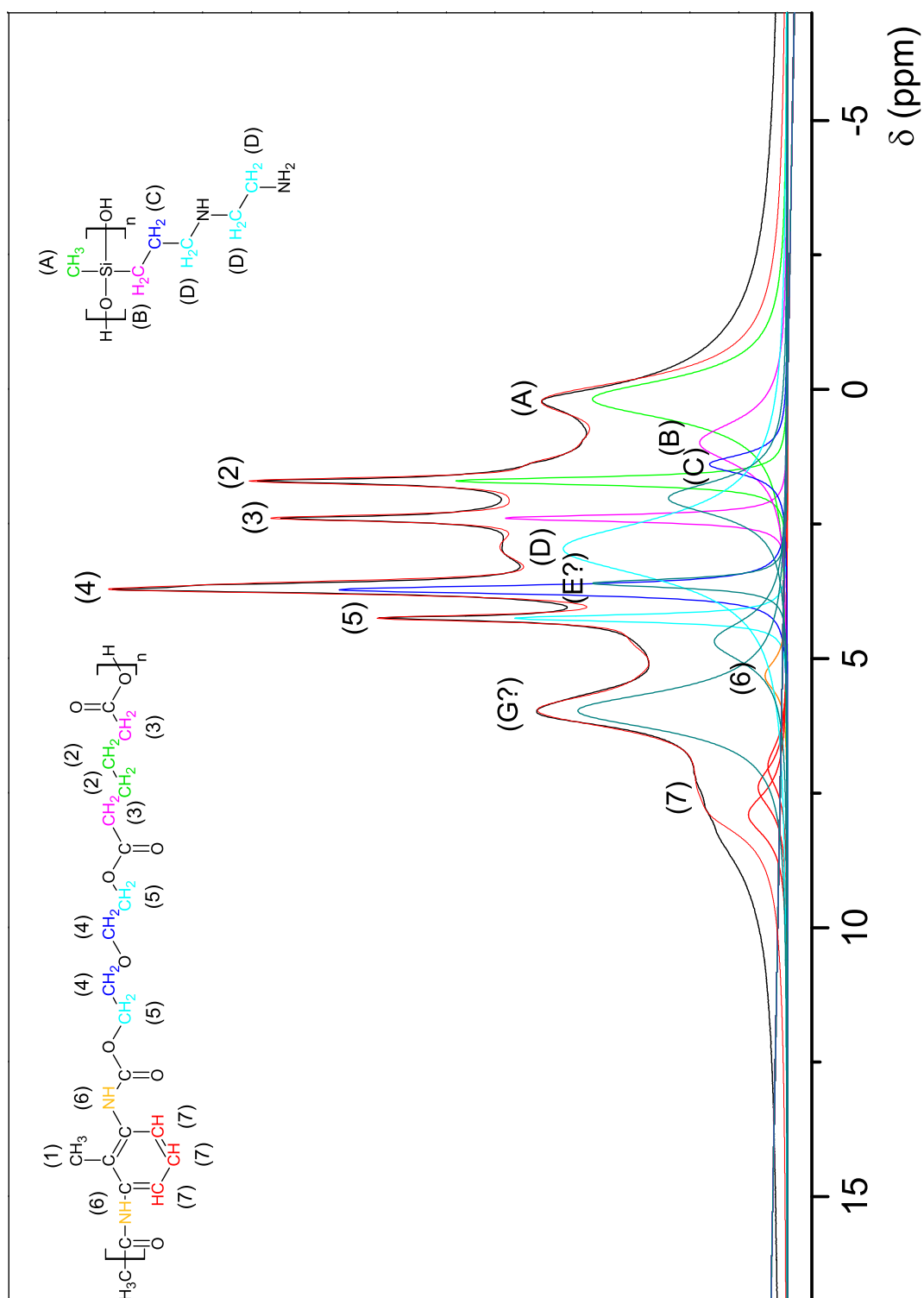


FIGURE 4.31 – Spectre obtenu par RMN ^1H MAS sur l'échantillon PUR DIAMINO 10%

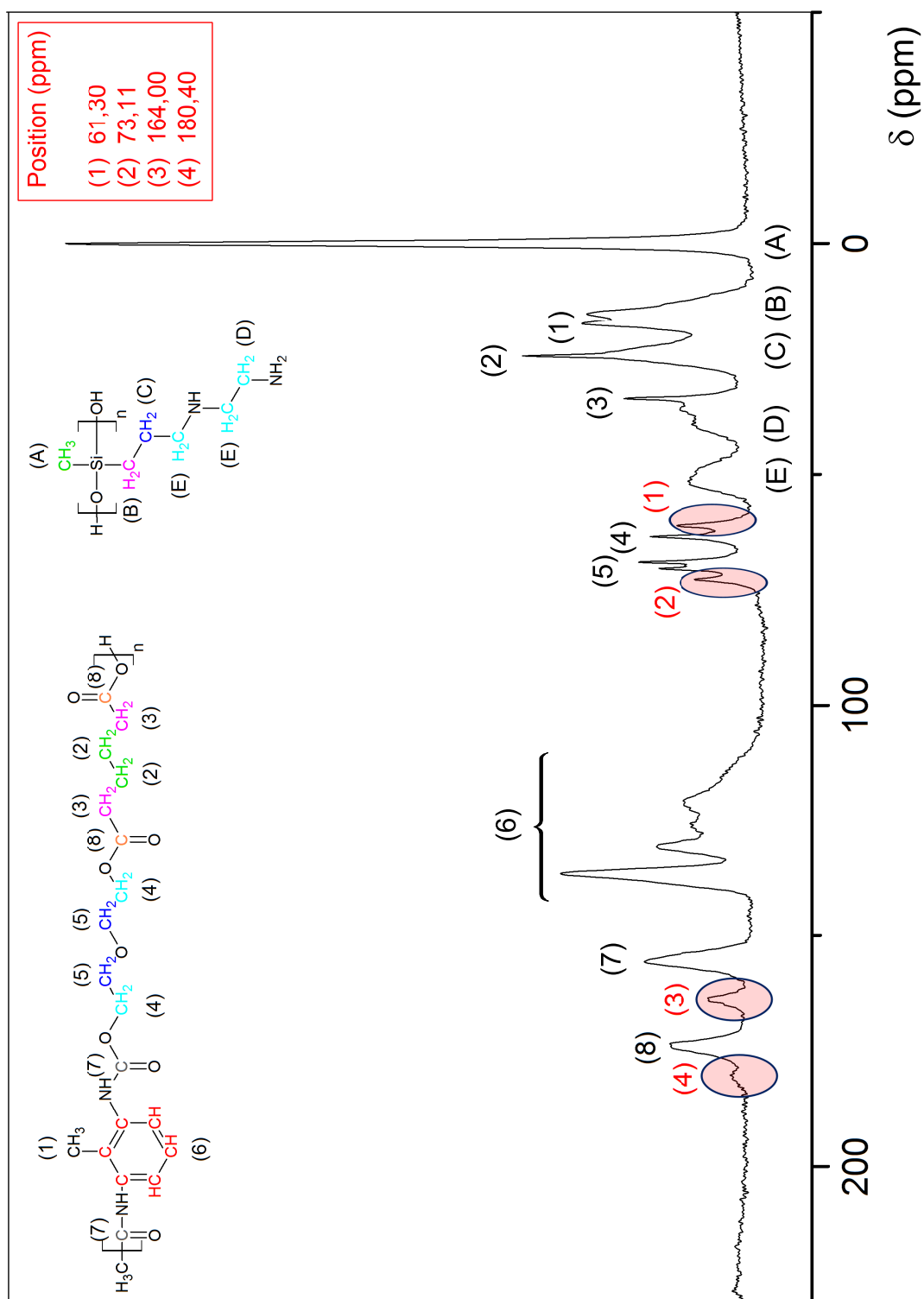


FIGURE 4.32 – Spectre obtenu par RMN ^1H - ^{13}C CP MAS sur l'échantillon PUR DIAMINO 10%

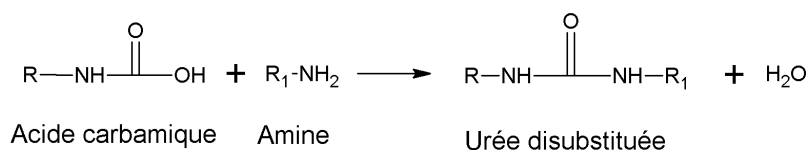


FIGURE 4.33 – Formation d’une urée di-substituée à partir d’un acide carbamique et une amine

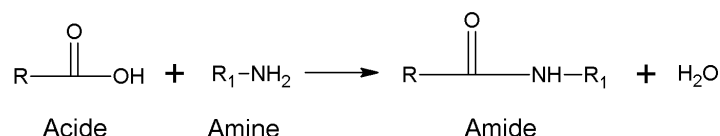


FIGURE 4.34 – Formation d’une amide à partir d’un acide et une amine

proton et du carbone du polyuréthane après traitement suggère que des interactions chimiques entre le polyuréthane et le poly-DIAMINO ont lieu. La comparaison entre les spectres obtenus et les spectres publiés [96] a permis de proposer les hypothèses suivantes :

Le pic observé à 164 *ppm* pourrait correspondre au groupement carbonyle (C=O) d’une urée di-substituée. Par exemple, le groupement carbonyle de la diéthylurée, se situe à 159,34 *ppm*. La différence de déplacement chimique peut s’expliquer par le fait que les méthylènes du polyuréthane subissent un effet inductif attracteur dû au voisinage de l’oxygène dans la chaîne de l’éthylène glycol. La formation de l’urée di-substituée peut s’expliquer par la réaction de la fonction amine des AAAS avec les acides carbamiques résiduels de la polymérisation du polyuréthane (Figure 4.33).

Le pic observé à 180 *ppm* pourrait correspondre au groupement carbonyle d’une amide comme la propionamide (C=O à 177,36 *ppm*) ou l’isobutyramide (C=O à 179,07 *ppm*). Des amides peuvent se former par réaction de la fonction amine des AAAS avec les acides issus de l’hydrolyse de la fonction ester du polyuréthane (Figure 4.34).

En ce qui concerne les pics à 61 *ppm* et 73 *ppm*, ils pourraient appartenir à la série des carbones du type *CH₂-O*. Toutefois, pour avoir une attribution sûre et pour montrer le couplage de ces carbones avec les hydrogènes correspondant, il faudrait réaliser une analyse en deux dimensions ¹H/¹³C (ce qui n’a pas pu être réalisé).

4.4 Évaluation de la stabilité du traitement

Avant de pouvoir tester l'application des AAAS étudiés sur des objets patrimoniaux, une étude approfondie sur la stabilité des mousse de polyuréthane traitées est nécessaire. Des résultats préliminaires, effectués sur les échantillons préparés lors de cette étude, sont présentés ci-dessous. L'influence de la lumière sur la modification de la couleur ainsi que l'influence de la température et de l'humidité sur la couleur et les propriétés mécaniques sont discutées.

4.4.1 L'influence de la lumière

Des échantillons traités PUR DIAMINO 2.5% et PUR vieilli DIAMINO 2.5% ont été exposés à 45000 *lux* pour des durées comprises entre 70 et 360 *heures*. Le temps d'exposition maximale (360 *heures*) correspond à environ 38 ans d'exposition dans des conditions de musée (200 *lux*, 8 *h/jour* et 260 *jours/an*).

Pour permettre la comparaison entre les échantillons traités et les échantillons non traités, les échantillons PUR référence et PUR vieilli référence ont été exposés de la même manière.

Lors de ces premiers tests de stabilité à la lumière, les échantillons traités à base de DIAMINO sont apparus plus stables que les échantillons non traités. Cette stabilité est mise en évidence, visuellement, par les images des échantillons (Figures 4.35 et 4.36) et par les valeurs de $\Delta E_{a,b}^*$ mesurées (Figure 4.37) entre les échantillons vieillis et l'échantillon PUR référence. En considérant le traitement préventif (PUR

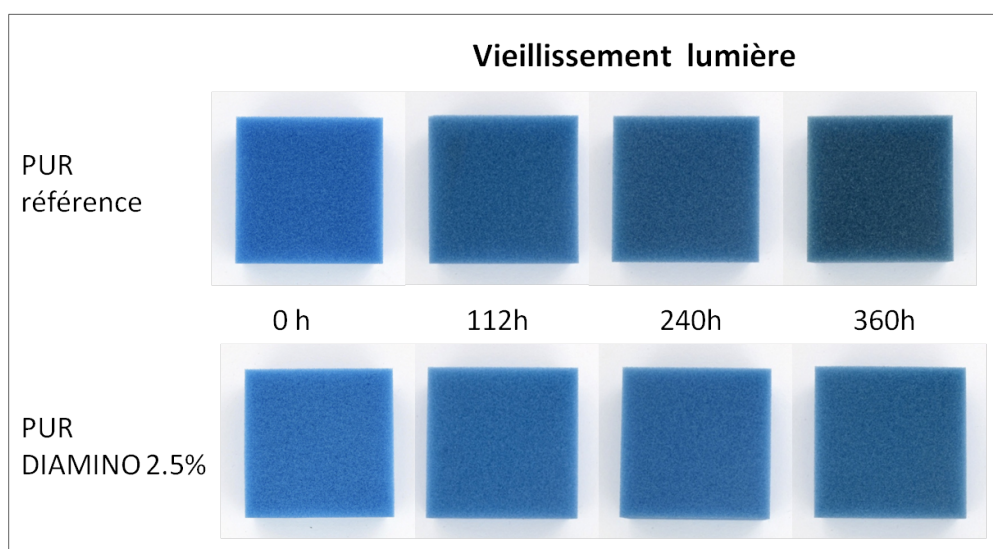


FIGURE 4.35 – Photographies des échantillons de référence (PUR référence) et des échantillons traités (PUR DIAMINO 2.5%) à différentes durées d'exposition à la lumière

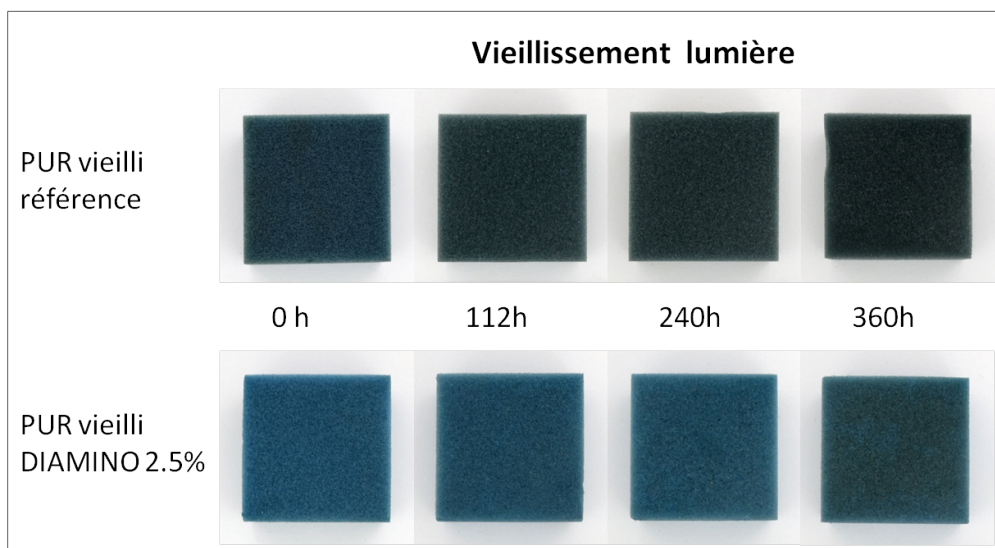


FIGURE 4.36 – Photographies des échantillons vieillis de référence (PUR vieilli référence) et des échantillons vieillis traités (PUR vieilli DIAMINO 2.5%) à différentes durées d'exposition à la lumière

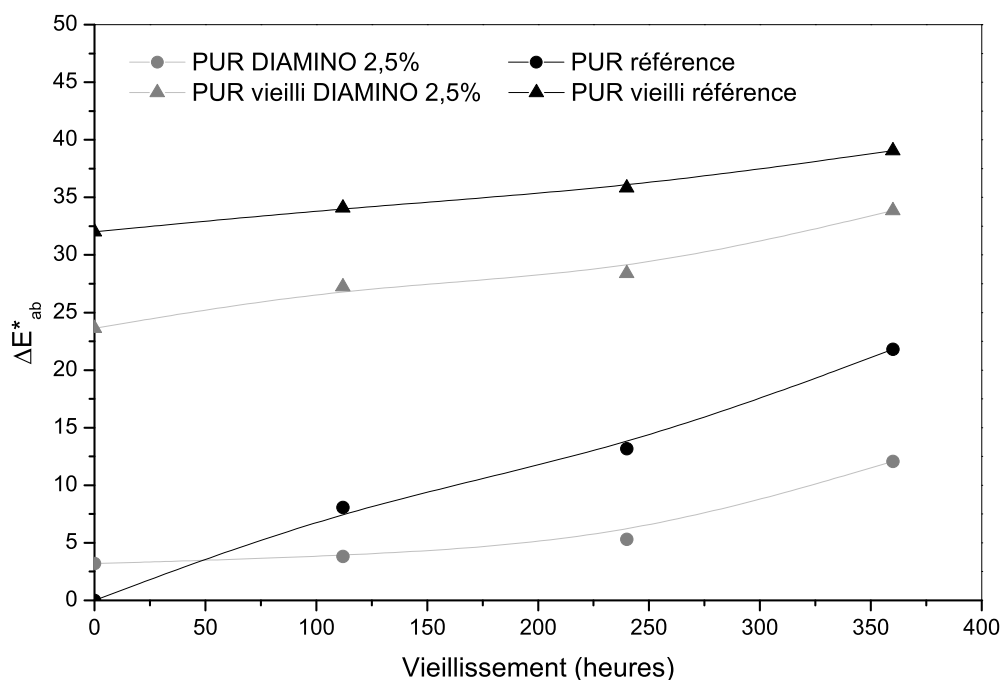


FIGURE 4.37 – Graphique de la valeur de $\Delta E_{a,b}^*$ calculée entre les échantillons vieillis à la lumière et l'échantillon PUR référence en fonction du temps de vieillissement

DIAMINO 2.5%), la variation de $\Delta E_{a,b}^*$ est plus rapide pour les échantillons n'ayant pas subi de traitement (PUR référence). Pour le traitement curatif, la variation de $\Delta E_{a,b}^*$ des échantillons traités (PUR vieilli DIAMINO 2.5%) reste inférieure à celle des échantillons non traités (PUR vieilli référence) tout au long du vieillissement.

4.4.2 L'influence de la température et de l'humidité

Les mêmes types d'échantillons que ceux vieillis à la lumière ont été vieillis artificiellement en atmosphère humide à 70% HR pour une durée totale de quinze jours avec des prélèvements tous les cinq jours. Le vieillissement a été réalisé à une température constante de 50° C. Cette température, proche de la température ambiante, a été choisie pour limiter au maximum les modifications du matériau non représentatives du vieillissement naturel.

Pour ces conditions de vieillissement, les échantillons ne montrent pas de variations de couleur visibles à l'œil nu (Figures 4.38 et 4.39). Les valeurs de $\Delta E_{a,b}^*$ présentées dans la Figure 4.40 indiquent que, même si elles ne sont pas visibles à l'œil nu, des variations de la couleur ont lieu. Un léger jaunissement est mesuré pour tous les échantillons sauf pour l'échantillon PUR référence. Le traitement à base de DIAMINO, très stable à la lumière, peut donc jaunir en atmosphère humide.

Même si une légère variation de la couleur a été mesurée, les échantillons traités ont montrés des propriétés mécaniques stables au cours du temps (Figure 4.41).

En particulier, pour les échantillons traités avec une approche curative (PUR vieilli DIAMINO 2.5%), le vieillissement en atmosphère humide entraîne une aug-

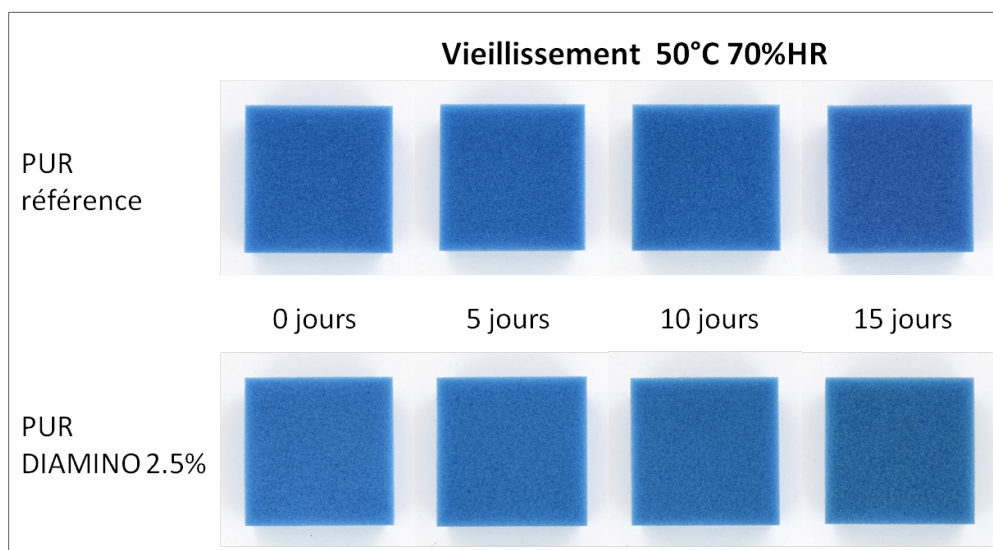


FIGURE 4.38 – Photographies des échantillons de référence (PUR référence) et des échantillons traités (PUR DIAMINO 2.5%) à différentes durées de vieillissement en atmosphère humide

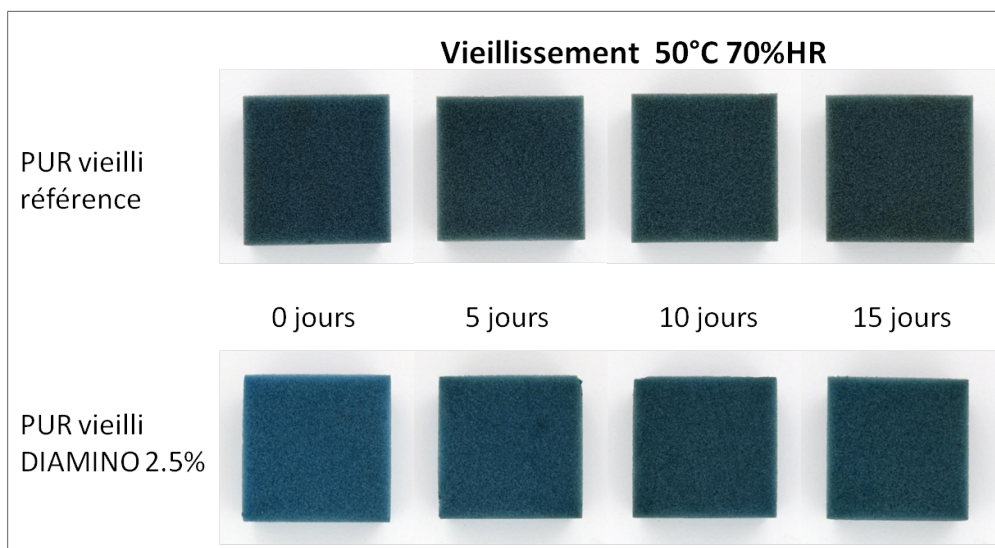


FIGURE 4.39 – Photographies des échantillons vieillis de référence (PUR vieilli référence) et des échantillons vieillis traités (PUR vieilli DIAMINO 2.5%) à différentes durées de vieillissement en atmosphère humide

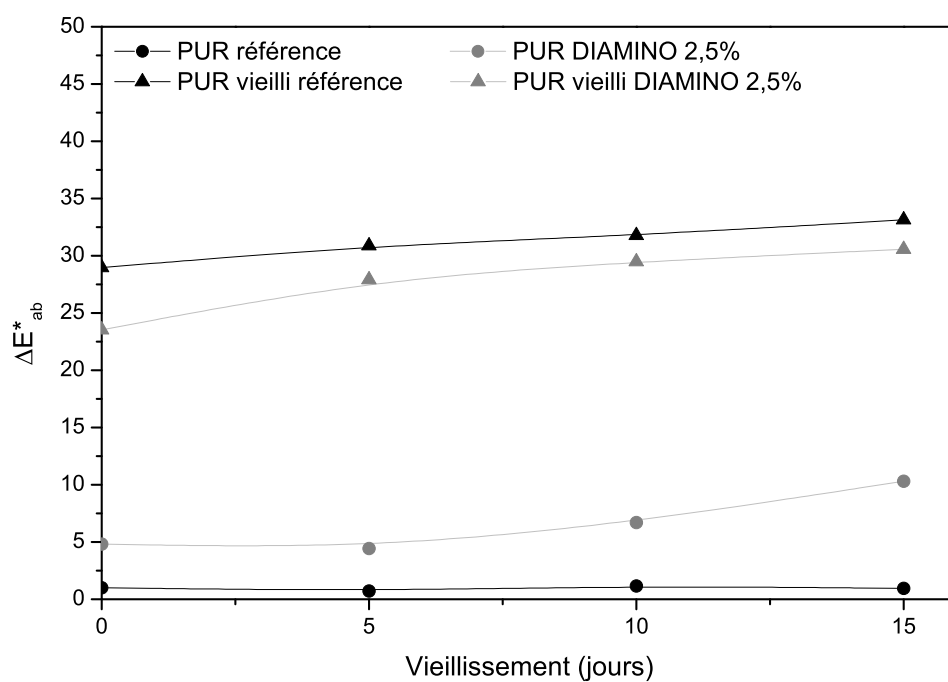


FIGURE 4.40 – Graphique de la valeur de $\Delta E^*_{a,b}$ calculée entre les échantillons vieillis à la lumière et l'échantillon PUR référence en fonction du temps de vieillissement en atmosphère humide

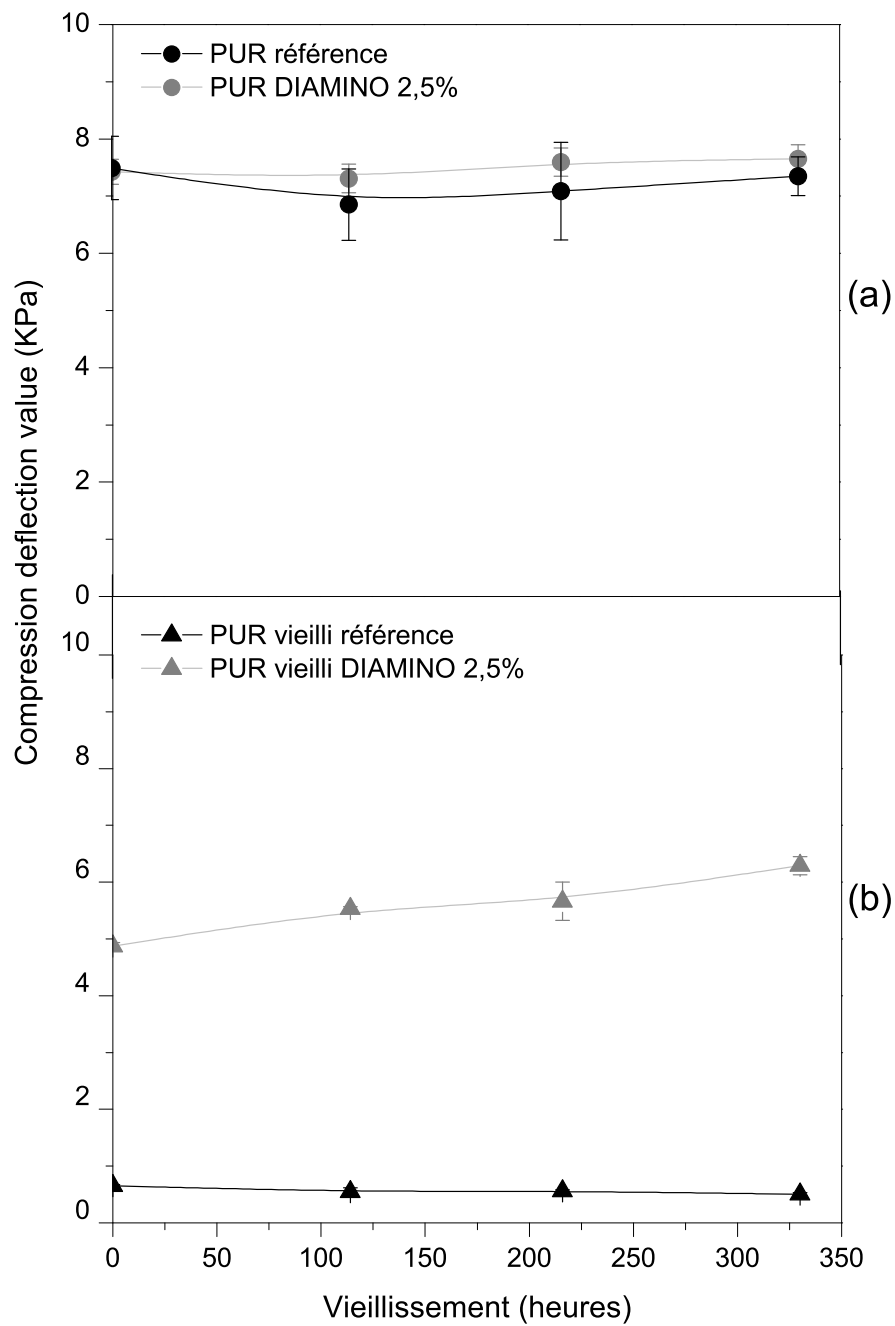


FIGURE 4.41 – Graphique de la variation de la résistance à la compression en fonction de la durée de vieillissement en atmosphère humide, (a) pour le traitement préventif et (b) pour le traitement curatif

mentation de la résistance des échantillons à la compression. L'humidité pourrait favoriser une polymérisation ultérieure des chaînes de poly-DIAMINO en augmentant le degré de polymérisation du polymère AAAS et en améliorant la résistance mécanique.

Les différences de propriétés mesurées entre les échantillons traités et les échantillons non traités restent toutefois très faibles à cause des courtes durées de vieillissement artificiel. Ces résultats, qui suggèrent une relative stabilité du traitement doivent être confirmés par une étude réalisée sur une durée plus longue.

4.5 Conclusion

La possibilité d'utiliser les AAAS dans le cas d'un traitement préventif et dans le cas d'un traitement curatif d'une mousse de polyuréthane ester a été évaluée à l'échelle macroscopique et à l'échelle moléculaire.

A l'échelle macroscopique, les variations de masse, de couleur, de propriétés mécaniques et de morphologie de la structure ont été suivies.

La prise de masse des mousses après traitement montre que les AAAS ont une bonne affinité avec le polyuréthane, et ce d'autant plus lorsqu'il est dégradé. Cependant, même lorsque la prise de masse est excessive (jusqu'à 120% en masse), la structure alvéolaire de la mousse est préservée. Les cellules de la mousse restent ouvertes et les traitements ne colmatent pas les faces des cellules. Ces observations pourraient suggérer un phénomène de "polymérisation template" où les monomères AAAS polymérisent sur la surface du polyuréthane en formant une première mono couche sur laquelle des couches successives polymériseraient. Ainsi, la polymérisation aurait lieu toujours à partir des surfaces et préserverait les vides de la structure.

Les traitements à base des deux AAAS ne modifient pas de manière perceptible la couleur des échantillons non vieillis. En revanche, dans le cas des traitements appliqués aux échantillons artificiellement vieillis, un changement de la couleur perceptible également à l'œil nu est mesuré. Ce changement correspond à une diminution apparente du jaunissement sur les échantillons de mousse.

Les propriétés mécaniques de la structure de la mousse sont modifiées par les AAAS ajoutés au polyuréthane. La résistance des échantillons traités est toujours améliorée par comparaison avec celle des échantillons avant traitement. En particulier, les traitements appliqués aux échantillons artificiellement vieillis permettent de transformer le matériau vieilli et fragile en un matériau ductile. Cette modification empêche la rupture des cellules de la mousse lorsque elle est soumise à une contrainte, elle préserve donc la structure de l'échantillon. C'est sur la modification des propriétés mécaniques que nous pouvons faire une distinction entre les deux AAAS testés. Si pour le traitement des échantillons non vieillis aucune différence n'a été mesurée entre les deux types de monomères employés, pour le traitement des échantillons artificiellement vieillis, le traitement à base de DIAMINO est beaucoup plus efficace que le traitement à base d'AMDES. Une explication possible est donnée par l'hydrophilicité des fonctions amine. Comme les monomères de DIAMINO possèdent une double fonction amine, ces molécules sont capables d'adsorber une quantité plus importante d'eau, ce qui confère une plasticité plus importante au poly-DIAMINO qu'au poly-AMDES qui ne possède qu'une seule fonction amine.

A l'échelle moléculaire, la polymérisation des monomères AAAS sur le polyuréthane, leur pénétration au niveau des arêtes de la mousse et les éventuelles interactions chimiques entre les AAAS et le polyuréthane ont été étudiées.

Il a été démontré que les monomères AAAS employés dans la solution de trai-

tement polymérisent en chaînes d'une dizaine d'unité monomère. Ces nouvelles molécules polymérisent sur les surfaces de la mousse de polyuréthane jusqu'au cœur du bloc de mousse et pénètrent également à l'intérieur des arêtes des cellules. Une interaction chimique entre le polyuréthane et le polymère AAAS a également été mise en évidence.

Ces résultats démontrent que l'utilisation des AAAS peut être envisagée pour des mousses en polyuréthane ester à la fois pour des traitements préventifs et des traitements curatifs.

Les tests préliminaires sur la stabilité du traitement à base d'AAAS suggèrent que ce dernier limite le jaunissement de la mousse de polyuréthane provoqué par la lumière pour les échantillons traités de manière préventive comme pour ceux traités de manière curative. Dans des conditions humides, un léger jaunissement est mesuré sur les échantillons traités. Toutefois, ce dernier n'est pas visible à l'œil nu. En ce qui concerne la modification des propriétés mécaniques, aucune différence n'a été mise en évidence pour les échantillons traités de manière préventive, alors qu'un renforcement a été mesuré sur les échantillons traités de manière curative.

Pour mieux comprendre le comportement des échantillons traités au cours du temps, des vieillissements artificiels de plus longue durée couplés au suivi du vieillissement naturel des échantillons traités deviennent nécessaires.

Quatrième partie

Conclusions

Chapitre 5

Conclusion générale et perspectives

Face au problème de conservation des mousses de polyuréthane ester constituants de nombreux objets patrimoniaux, l'application de nouveaux produits consolidants et l'évaluation de leur efficacité ont été étudiées dans ce travail de recherche.

Le travail de recherche a été mené en deux étapes : la première porte sur la caractérisation de la mousse de polyuréthane et l'étude de son comportement vis-à-vis du vieillissement, la deuxième évalue l'efficacité des traitements de consolidation à base d'AAAS appliqués avec une approche préventive ou une approche curative.

L'ensemble du travail a été réalisé sur une mousse de polyuréthane ester industrielle à base de 2,4- et 2,6- TDI et de polydiéthylène glycol adipate caractérisée au cours de cette étude.

La première partie de la recherche a permis, grâce à la mise en place de vieillissements artificiels, d'évaluer l'évolution des propriétés chimiques et physiques de la mousse de référence au cours du temps. Les analyses ont montré que la dégradation correspond aux mécanismes d'altération décrits dans la littérature.

L'hydrolyse de la partie polyol a été mise en évidence sur tous les échantillons vieilliss artificiellement en atmosphère humide. De plus, il a été démontré qu'un bon indice du degré d'hydrolyse du polyuréthane ester est le ratio entre les hauteurs des bandes d'absorption infrarouges des groupements ester et des groupements hydroxyle. La valeur de ce ratio diminue lorsque l'hydrolyse du polyuréthane augmente. Cette variation a été mise en évidence pour les échantillons vieilliss artificiellement comme pour des échantillons vieilliss naturellement. Ces résultats nous ont conduit à considérer la mousse choisie comme un bon matériau de référence représentatif des mousses de polyuréthane à base ester.

L'influence de l'hydrolyse sur les propriétés mécaniques de la mousse a été quantifiée et a permis de mettre en évidence le passage du régime ductile au régime fragile

de la structure de la mousse ainsi que sa perte de résistance au cours du temps. Cette perte des propriétés mécaniques au cours du temps est à l'origine des problèmes de conservation particulièrement en milieu muséal.

Les résultats de cette première étape du travail de recherche ont été le point de départ pour l'évaluation de l'efficacité des traitements de consolidation. Ils ont permis d'évaluer la capacité des traitements de consolidation à rétablir les propriétés mécaniques originales de la mousse de polyuréthane.

L'étude des conditions de vieillissement artificiel a également permis d'établir les conditions les mieux adaptées afin de simuler le plus fidèlement possible la dégradation observée au cours d'un vieillissement naturel. Des échantillons artificiellement vieillis suivant ces conditions et les échantillons de référence ont permis d'évaluer l'efficacité des traitements de consolidation dans le cas d'une approche curative et dans le cas d'une approche préventive.

Dans la deuxième partie de l'étude, la consolidation de la mousse de polyuréthane ester par les AAAS a été étudiée à l'échelle macroscopique et à l'échelle moléculaire.

A l'échelle macroscopique, les variations de masse, de couleur, de propriétés mécaniques et de morphologie de la structure dues au traitement ont été mesurées.

La variation de la masse des échantillons après traitement a révélé que les AAAS ont une bonne affinité avec le polyuréthane qui croît avec le vieillissement du polyuréthane. L'application du traitement préserve la structure alvéolaire de la mousse. Les cellules de la mousse restent ouvertes et les traitements ne bouchent jamais les faces des cellules. Ces observations pourraient suggérer un phénomène de "polymérisation template" où les monomères AAAS polymérisent à la surface du polyuréthane en formant une première mono couche sur laquelle polymériseraient les couches successives. Ainsi, la polymérisation aurait lieu toujours à partir des surfaces préservant les vides de la structure alvéolaire.

Les mesures de couleur indiquent que les traitements à base d'AAAS (AMDES et DIAMINO) ne modifient pas de manière perceptible la couleur des échantillons non vieillis. En revanche, dans le cas des traitements appliqués aux échantillons artificiellement vieillis, on constate une diminution du jaunissement.

Les propriétés mécaniques de l'ensemble des échantillons de mousse traités sont améliorées par les traitements à base d'AMDES et de DIAMINO. En particulier, les traitements appliqués aux échantillons artificiellement vieillis permettent de passer d'un matériau vieilli fragile à un matériau ductile. Ce traitement empêche la rupture des cellules lorsqu'elle est soumise à une contrainte, il préservera donc intacte la structure de l'échantillon lors d'une manipulation. Le traitement des échantillons artificiellement vieillis avec du DIAMINO s'est révélé beaucoup plus efficace que celui à base d'AMDES.

Au niveau moléculaire, il a été démontré que les monomères AAAS appliqués en solution polymérisent en chaînes d'une dizaine d'unité monomère. Ces molécules

polymérisent sur les surfaces de la mousse de polyuréthane mais également en profondeur, jusqu'au cœur du bloc de mousse. Elles pénètrent également à l'intérieur des arêtes des cellules. L'existence d'une interaction chimique entre le polyuréthane et la fonction amine primaire des polymères AAAS a été mise en évidence par RMN MAS à l'état solide.

A partir de tests préliminaires de stabilité, il semble que le traitement à base d'AAAS des échantillons neufs ou vieillis limite le jaunissement de la mousse de polyuréthane à la lumière. En revanche, une atmosphère humide induit un léger jaunissement à peine perceptible à l'œil nu. En ce qui concerne la modification des propriétés mécaniques, aucune différence n'a été mise en évidence pour les échantillons en bon état, alors qu'un renforcement a été mesuré sur les échantillons dégradés.

Pour mieux évaluer le comportement des échantillons traités au cours du temps, des vieillissements artificiels plus longs couplés au suivi du vieillissement naturel des échantillons traités pourraient être envisagés. Enfin, pour que le traitement soit réellement applicable aux œuvres patrimoniales, une étude sur l'optimisation des modes d'application des AAAS (par spray ou par nébulisation) reste à réaliser.

Bibliographie

- [1] M. Szycher. *Szycher's handbook of polyurethanes*. CRC Press LLC, Boca Raton, 1999.
- [2] J-C. Berthier. *Polyuréthane PUR*, volume 3 of *Plastiques et Composites*, chapter AM3425. Thecniques de l'Ingenieur, Paris, 2009.
- [3] J-P. Trotignon, J. Verdu, and A. Dobraczynski. *Matières plastiques structures-propriétés, mise en œuvre, normalisation*. Collection Précis. Afnor Nathan, [La Plaine-Saint-Denis] Paris, [Édition mise à jour] edition, 2006.
- [4] Lorna J. Gibson and M. F. Ashby. *Cellular solids : structure and properties*. Cambridge University Press, Cambridge, 2nd ed. edition, 1997.
- [5] A. Blaga. Rigid thermosetting plastic foams, 1974.
- [6] J. Bikard. *Fabrication des mousses en polyuréthane*, volume 3 of *Plastiques et composites*, chapter AM3714. Thecniques de l'Ingenieur, Paris, 2009.
- [7] T. van Oosten. *Crystals and crazes : degradation in plastics due to microclimates*, pages 80–89. Siegl, Munchen, 2002. in : T. van Oosten, Y. Shashoua, F. Waentig (Eds.), *Plastics in art : history, technology, preservation*.
- [8] N. Kerr and J. Batcheller. Degradation of polyurethanes in 20th-century museum textiles. In David W. Grattan, editor, *Saving the Twentieth Century : The Conservation of Modern Materials*, pages 189–206. Canadian Conservation Institute, 1993.
- [9] C. Wilhelm and J-L. Gardette. Infrared analysis of the photochemical behaviour of segmented polyurethanes : 1. aliphatic poly(ester-urethane). *Polymer*, 38(16) : 4019–4031, 1997.
- [10] C. Wilhelm and J-L. Gardette. Infrared analysis of the photochemical behaviour of segmented polyurethanes : aliphatic poly(ether-urethane)s. *Polymer*, 39(24) : 5973–5980, 1998.

- [11] D. D. Luong, D. Pinisetty, and N. Gupta. Compressive properties of closed-cell polyvinyl chloride foams at low and high strain rates : Experimental investigation and critical review of state of the art. *Composites Part B : Engineering*, 2012.
- [12] N. Sarier and E. Onder. Thermal characteristics of polyurethane foams incorporated with phase change materials. *Thermochimica Acta*, 454(2) :90–98, 2007.
- [13] X. F. Yang, C. Vang, D. E. Tallman, G. P. Bierwagen, S. G. Croll, and S. Rohlik. Weathering degradation of a polyurethane coating. *Polymer Degradation and Stability*, 74(2) :341–351, 2001.
- [14] M. W. Quintero, J. A. Escobar, A. Rey, A. Sarmiento, C. R. Rambo, A. P. Novaes de Oliveira, and D. Hotza. Flexible polyurethane foams as templates for cellular glass–ceramics. *Journal of Materials Processing Technology*, 209 (12–13) :5313–5318, 2009.
- [15] M. Sonnenschein, B. L. Wendt, A. K. Schrock, J-M. Sonney, and A. J. Ryan. The relationship between polyurethane foam microstructure and foam aging. *Polymer*, 49(4) :934–942, 2008.
- [16] L. Gong, S. Kyriakides, and W. Y. Jang. Compressive response of open-cell foams. part i : Morphology and elastic properties. *International Journal of Solids and Structures*, 42(5–6) :1355–1379, 2005.
- [17] F. Saint-Michel, L. Chazeau, J-Y. Cavaillé, and E. Chabert. Mechanical properties of high density polyurethane foams : I. effect of the density. *Composites Science and Technology*, 66(15) :2700–2708, 2006.
- [18] M. C. Saha, H. Mahfuz, U. K. Chakravarty, M. Uddin, Md E. Kabir, and S. Jee-lani. Effect of density, microstructure, and strain rate on compression behavior of polymeric foams. *Materials Science and Engineering : A*, 406(1–2) :328–336, 2005.
- [19] H. Jin, W-Y. Lu, S. Scheffel, T. D. Hinnerichs, and M. K. Neilsen. Full-field characterization of mechanical behavior of polyurethane foams. *International Journal of Solids and Structures*, 44(21) :6930–6944, 2007.
- [20] F. Saint-Michel, L. Chazeau, and J-Y. Cavaillé. Mechanical properties of high density polyurethane foams : Ii effect of the filler size. *Composites Science and Technology*, 66(15) :2709–2718, 2006.
- [21] D. V. Dounis and G. L. Wilkes. Structure-property relationships of flexible polyurethane foams. *Polymer*, 38(11) :2819–2828, 1997.

- [22] J. C. Moreland, G. L. Wilkes, and R. B. Turner. Viscoelastic behavior of flexible slabstock polyurethane foams : Dependence on temperature and relative humidity. i. tensile and compression stress (load) relaxation. *Journal of Applied Polymer Science*, 52(4) :549–568, 1994.
- [23] L. Irusta and M. J. Fernandez-Berridi. Aromatic poly(ester–urethanes) : effect of the polyol molecular weight on the photochemical behaviour. *Polymer*, 41(9) :3297–3302, 2000.
- [24] J.A. Hiltz and J.P. Szabo. Ft-ir study of poly(ether)urethanes. Technical Report DREA-TM-2001-073, Recherche et développement pour la défense Canada, 01-06-2001 2001.
- [25] J. Coates. *Interpretation of Infrared Spectra, a Practical Approach*, pages 10815–10837. Wiley, Chichester ; New York, 2000. in : R. A. Mayers (Ed.), *Encyclopedia of analytical chemistry : applications, theory, and instrumentation*.
- [26] B. D. Kaushiva, S. R. McCartney, G. R. Rossmly, and G. L. Wilkes. Surfactant level influences on structure and properties of flexible slabstock polyurethane foams. *Polymer*, 41(1) :285–310, 2000.
- [27] C. Wilhelm, A. Rivaton, and J-L. Gardette. Infrared analysis of the photochemical behaviour of segmented polyurethanes : 3. aromatic diisocyanate based polymers. *Polymer*, 39(5) :1223–1232, 1998.
- [28] B. Thiébaut, A. Lattuati-Derieux, M. Hocevar, and L-B. Vilmont. Application of headspace spme-gc-ms in characterisation of odorous volatile organic compounds emitted from magnetic tape coatings based on poly(urethane-ester) after natural and artificial ageing. *Polymer Testing*, 26(2) :243–256, 2007.
- [29] B. Thiébaut, L-B. Vilmont, and B. Lavédrine. Characterization of u-matic videotape deterioration by size exclusion chromatography and pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry and the role of adipic acid. *Journal of Cultural Heritage*, 10(2) :183–197, 2009.
- [30] C. Molero, A. de Lucas, and J. F. Rodríguez. Recovery of polyols from flexible polyurethane foam by “split-phase” glycolysis : Glycol influence. *Polymer Degradation and Stability*, 91(2) :221–228, 2006.
- [31] V. Rek, H. J. Mencer, and M. Bravar. Gpc and structural analysis of polyurethane degradation. *Polymer Photochemistry*, 7 :273–283, 1986.
- [32] B. Ravat, M. Grivet, Y. Grohens, and A. Chambaudet. Electron irradiation of polyesterurethane : study of chemical and structural modifications using ftir, uv spectroscopy and gpc. *Radiation Measurements*, 34(1–6) :31–36, 2001.

- [33] B. Ravat, B. Oudot, M. Grivet, Y. Grohens, and A. Chambaudet. Electron irradiation of polyurethane using uv spectroscopy, gpc and swelling analyses. *Radiation Physics and Chemistry*, 63(1) :93–99, 2002.
- [34] P. C. Painter and M. M. Coleman. *Fundamentals of polymer science : an introductory text*. Technomic Pub. Co., Lancaster, Pa., 2nd edition, 1997. 'Copyright 1997 by CRC Press LLC. Originally published by Technomic Publishing.'
- [35] D. K. Chattopadhyay and Dean C. Webster. Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes. *Progress in Polymer Science*, 34(10) :1068–1133, 2009.
- [36] E. Dominguez-Rosado, J. J. Liggat, C. E. Snape, B. Eling, and J. Pichtel. Thermal degradation of urethane modified polyisocyanurate foams based on aliphatic and aromatic polyester polyol. *Polymer Degradation and Stability*, 78(1) :1–5, 2002.
- [37] B. Youssef, B. Mortaigne, M. Soulard, and J. Saiter. Fireproofing of polyurethane by organophosphonates. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 90(2) :489–494, 2007.
- [38] M. Malíková, J. Rychlý, L. Matisová-Rychlá, K. Csomorová, I. Janigová, and H-W. Wilde. Assessing the progress of degradation in polyurethanes by chemiluminescence. i. unstabilised polyurethane films. *Polymer Degradation and Stability*, 95(12) :2367–2375, 2010.
- [39] R. H. Krämer, M. Zammarano, G. T. Linteris, U. W. Gedde, and J. W. Gilman. Heat release and structural collapse of flexible polyurethane foam. *Polymer Degradation and Stability*, 95(6) :1115–1122, 2010.
- [40] Edith A. Turi. *Thermal characterization of polymeric materials*. Academic Press, New York ; London, 2001. edited by Edith A. Turi. First edition 1981.
- [41] T. Servay, R. Voelkel, H. Schmiedberger, and S. Lehmann. Thermal oxidation of the methylene diphenylene unit in mdi-tpu. *Polymer*, 41(14) :5247–5256, 2000.
- [42] A. Lattuati-Derieux, S. Thao-Heu, and B. Lavédrine. Assessment of the degradation of polyurethane foams after artificial and natural ageing by using pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry and headspace-solid phase microextraction-gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1218(28) :4498–4508, 2011.
- [43] R. P. Lattimer, M. J. Polce, and C. Wesdemiotis. Maldi-ms analysis of pyrolysis products from a segmented polyurethane. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 48(1) :1–15, 1998.

- [44] M. Boutin, J. Lesage, C. Ostiguy, and M. J. Bertrand. Comparison of ei and metastable atom bombardment ionization for the identification of polyurethane thermal degradation products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 70 (2) :505–517, 2003.
- [45] R. Font, A. Fullana, J. A. Caballero, J. Candela, and A. Garcia. Pyrolysis study of polyurethane. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58–59(0) :63–77, 2001.
- [46] N. S. Parsons, M. H. W. Lam, S. E. Hamilton, and F. Hui. A preliminary investigation into the comparison of dissolution/digestion techniques for the chemical characterization of polyurethane foam. *Science & Justice*, 50(4) :177–181, 2010.
- [47] A. Quye and C. Williamson. *Plastics : collecting and conserving*. NMS Pub., Edinburgh, 1999.
- [48] F. Waentig. *Plastics in art : a study from the conservation point of view*. Imhof, Petersberg, 2008. Originally published as : *Kunststoffe in der Kunst*. [English translation, Michael Scuffil].
- [49] <http://www.presseventsgroup.com>.
- [50] <http://www.mutualart.com>.
- [51] <http://www.exibart.com>.
- [52] <http://www.brunoarredamenti.com>.
- [53] E. Rentetzi. Piero gilardi dai tappeti natura alle installazioni interattive, 2008. <http://www.artonweb.it>.
- [54] J-C. Hachet. Du 8 juin au 15 octobre 1997, une rétrospective de l'œuvre de césar au musée national du jeu de paume à paris, 1997. <http://www.lmgallery.com/artists/john-chamberlain/>.
- [55] A. Lorne. Experiments in the conservation of a foam object. In IJsbrand M. C. Hummelen and Dionne Sille, editors, *Modern art - who cares ? : an interdisciplinary research project and an international symposium on the conservation of modern and contemporary art*, pages 143–148. Archetype, 1999.
- [56] E. Rodrigo, L. Beerkens, T. van Oosten, and P. Keune. Henk peeters 59-18. In IJsbrand M. C. Hummelen and Dionne Sillé, editors, *Modern art - who cares ? : an interdisciplinary research project and an international symposium on the conservation of modern and contemporary art*, pages 43–51. Archetype, 1999.

- [57] D. Lovett and D. Eastop. The degradation of polyester polyurethane : preliminary study of 1960s foam-laminated dresses. In Ashok Roy and Perry Smith, editors, *Modern art, new museums : contributions to the IIC Bilbao Congress, 13-17 September 2004*, pages 100–104. International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, 2004.
- [58] A. Colombini, G. Corbin, and V. Leal. Les matériaux en polyuréthane dans les œuvres d'art : des fortunes diverses. cas de la sculpture "foot soldier" de kenji yanobe, 2008. CeROArt <http://ceroart.revues.org/432>.
- [59] T. van Oosten. *PUR facts : conservation of polyurethane foam in art and design*. Amsterdam University Press, [Amsterdam], 2011. "PUR Research Project by Thea van Oosten, Aleth Lorne, Olivier Béringuer."
- [60] R. Andorfer. *Probleme der Erhaltung von bemalten und durchgefärbtem Polyurethanweisschaum : Konservierung und Restaurierung von "Pietre di Fiume", Piero Gilardi, 1966, Diplomarbeit*. Akademie der Bildenden Künste, 2001.
- [61] K. Bützer, J.; Kefler. *Kunststoff als Werkstoff : Celluloid und Polyurethan-Weisschaum. Material, Eigenschaften, Erhaltung*. Kölner Beiträge zur Restaurierung und Konservierung von Kunst und Kulturgut ; Bd. 13. Siegl, München, 2001.
- [62] A. Rava, R. Verteramo, and O. Chiantore. *The restoration of a group of works of art by Piero Gilardi*. International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, London, 2004.
- [63] I. Winkelmeyer. Zeitgenössische kunst aus polyurethanweisschaum entstehung, alterung, restaurierung, lagerung, 2000. [electronic resource] : Iris Winkelmeyer.
- [64] T. van Oosten. Research into the influence of impregnating agents on the ageing of polyurethane (pur) foams using ftir spectroscopy. In Marcello Picollo, editor, *Proceedings of the sixth Infrared and Raman Users Group Conference (IRUG6) : March 29th-April 1st, 2004*, pages 155–161. Il Prato, 2005.
- [65] T. van Oosten and O. Béringuer. Research into the effects of a light stabiliser system on the ageing of polyurethane ether foam, 2006. Research internal report.
- [66] D. W. Grattan. *Parylene at the Canadian Conservation Institute : An initial survey of some applications*, page 2 v. (840 p.). ICOM Committee for Conservation, 1990.
- [67] B. J. Humphrey. The application of parylene conformal coating technology to archival and artifact conservation. *Studies in Conservation*, 29(3) :117–123, 1984.

- [68] B. J. Humphrey. Vapor phase consolidation of books with the parylene polymers. *Journal of the American Institute for Conservation*, 25(1) :15–29, 1986.
- [69] N. K. Kamisetty, S. P. Pack, M. Nonogawa, K. C. Devarayapalli, T. Kodaki, and K. Makino. Development of an efficient amine-functionalized glass platform by additional silanization treatment with alkylsilane. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 386(6) :1649–1655, 2006.
- [70] G. Arslan, M. Ozmen, B. Gunduz, X. L. Zhang, and M. Ersroz. Surface modification of glass beads with an aminosilane monolayer. *Turkish Journal of Chemistry*, 30(2) :203–210, 2006.
- [71] S. Subramani, J. M. Lee, I. W. Cheong, and J. H. Kim. Synthesis and characterization of water-borne crosslinked silylated polyurethane dispersions. *Journal of Applied Polymer Science*, 98(2) :620–631, 2005.
- [72] Power Chemical Corporation. Products : Regular commercial amino silanes, 2009. [http ://www.powerchemical.net/silanes/aminosilanes.html](http://www.powerchemical.net/silanes/aminosilanes.html).
- [73] Z. Souguir, A-L. Dupont, J-B. d’Espinose de Lacaillerie, B. Lavédrine, and H. Cheradame. Chemical and physicochemical investigation of an aminoalkylalkoxysilane as strengthening agent for cellulosic materials. *Biomacromolecules*, 12(6) :2082–2091, 2011.
- [74] Y. J. Xu, H. Yin, H. F. Zheng, S. F. Yuan, and Z. R. Chen. Application performance and surface morphologies of amino polysiloxanes with different amino values and amino types. *Journal of Applied Polymer Science*, 119(4) : 2326–2333, 2011.
- [75] E. Rousset, S. Ipert, and H. Cheradame. Mass deacidification of paper and books ii : Deacidification in the liquid phase using aminosilanes. *Restaurator*, 25 :104–118, 2004.
- [76] S. Ipert, E. Rousset, and H. Cheradame. Mass deacidification of paper and books iii : Study of a paper strengthening and deacidification process with amino alkyl alkoxy silanes. *Restaurator*, 26 :250–264, 2005.
- [77] S. Ipert, A. L. Dupont, B. Lavédrine, P. Bégin, E. Rousset, and H. Cheradame. Mass deacidification of papers and books iv. a study of papers treated with aminoalkylalkoxysilanes and their resistance to ageing. *Polymer Degradation and Stability*, 91(12) :3448–3455, 2006.
- [78] A. L. Dupont, B. Lavédrine, and H. Cheradame. Mass deacidification and reinforcement of papers and books vi. study of aminopropylmethyldiethoxysilane treated papers. *Polymer Degradation and Stability*, 95(12) :2300–2308, 2010.

- [79] Z. Souguir, A-L. Dupont, K. Fatyeyeva, G. Mortha, H. Cheradame, S. Ipert, and B. Lavédrine. Strengthening of degraded cellulosic material using a diamine alkylalkoxysilane. *RSC Advances*, 2012.
- [80] A. Rekondo, M. J. Fernández-Berridi, and L. Irusta. Synthesis of silanized polyether urethane hybrid systems. study of the curing process through hydrogen bonding interactions. *European Polymer Journal*, 42(9) :2069–2080, 2006.
- [81] H. Sardon, L. Irusta, M. J. Fernández-Berridi, M. Lansalot, and E. Bourgeat-Lami. Synthesis of room temperature self-curable waterborne hybrid polyurethanes functionalized with (3-aminopropyl)triethoxysilane (aptes). *Polymer*, 51(22) :5051–5057, 2010.
- [82] C-H. Chiang and J. L. Koenig. Fourier transform infrared spectroscopic study of the adsorption of multiple amino silane coupling agents on glass surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 83(2) :361–370, 1981.
- [83] V. Bennevault-Celton, O. Maciejak, B. Desmazières, and H. Cheradame. Condensation of alkoxysilanes in alcoholic media : li. oligomerization of aminopropylmethyldiethoxysilane and co-oligomerization with dimethyldiethoxysilane. *Polymer International*, 59(9) :1273–1281, 2010.
- [84] N. Binnie. Personal communication, 30/08/2011 2011.
- [85] ASTM. Standard d2244-02, standard test method for calculation of color differences from instrumentally measured color coordinates, 2003.
- [86] ASTM. Standard d3574-03, standard test methods for flexible cellular materials - slab, bonded and molded urethane foams, 2003 2003.
- [87] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, and G. Hoatson. Modelling one- and two-dimensional solid-state nmr spectra. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 40(1) :70–76, 2002.
- [88] B. N. Achar, G. M. Fohlen, K. S. Lokesh, and T. M. M. Kumar. Gc-ms studies on degradation of copper phthalocyanine sheet polymer. *International Journal of Mass Spectrometry*, 243(3) :199–204, 2005.
- [89] S. H. Fu, C. S. Du, M. J. Zhang, A. L. Tian, and X. Zhang. Preparation and properties of polymer-encapsulated phthalocyanine blue pigment via emulsion polymerization. *Progress in Organic Coatings*, 73(2-3) :149–154, 2012.
- [90] V. Bellenger, M. Ganem, B. Mortaigne, and J. Verdu. Lifetime prediction in the hydrolytic aging of polyesters. *Polymer Degradation and Stability*, 49(1) : 91–97, 1995.

- [91] M. R. Salazar and R. T. Pack. Degradation of a poly(ester urethane) elastomer. ii. kinetic modeling of the hydrolysis of a poly(butylene adipate). *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 40(2) :192–200, 2002.
- [92] M. R. Salazar, J. M. Lightfoot, B. G. Russell, W. A. Rodin, M. McCarty, D. A. Wroblewski, E. B. Orler, D. A. Spieker, R. A. Assink, and R. T. Pack. Degradation of a poly(ester urethane) elastomer. iii. estane 5703 hydrolysis : Experiments and modeling. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 41(8) : 1136–1151, 2003.
- [93] A. Boubakri, N. Haddar, K. Elleuch, and Y. Bienvenu. Influence of thermal aging on tensile and creep behavior of thermoplastic polyurethane. *Comptes Rendus Mécanique*, 339(10) :666–673, 2011.
- [94] F. R. Flandrin, J-M. Widmaier, and J-J. Flat. Thermal ageing of polyurethane with hydrogenated polyisoprene soft segments. *Polymer Degradation and Stability*, 57(1) :59–67, 1997.
- [95] H. A. Szymanski. *Infrared band handbook*. Plenum Press, New York, 1963.
- [96] C. J. Pouchert and J. Behnke. *The Aldrich Library of ^{13}C and ^1H NMR spectra*. Wiley, 1993.
- [97] E. Pellizzi, A. Lattuat-Derieux, B. Lavédrine, and H. Cheradame. Flexible polyurethane ester foam consolidation : Preliminary study of aminopropylmethyldiethoxysilane reinforcement treatment. In *Symposium 2011 – Adhesives and Consolidants for Conservation*. Canadian Conservation Institute, 2011. <http://www.cci-icc.gc.ca/symposium/2011/index-eng.aspx>.
- [98] E. Pellizzi, A. Lattuat-Derieux, and B. Lavédrine. 4.3.3 *Aminolalkylalkoxysilane consolidation*, pages 281–287. Editions du CTHS, Paris, 2012. in *Preservation of Plastic Artefacts in Museum Collections*, Edited by Bertrand Lavédrine, Alban Fournier and Graham Martin.
- [99] E. Pellizzi, A. Lattuat-Derieux, J-B. d’Espinose de Lacaille, B. Lavédrine, and H. Cheradame. Reinforcement properties of 3-aminopropylmethyldiethoxysilane and n-(2-aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxysilane on polyurethane ester foam. *Polymer Degradation and Stability*, 97(11) :2340–2346, 2012.

Annexes

Annexe A

Tables des coordonnées colorimétriques

TABLE A.1 – Coordonnées colorimétriques L^* a^* b^* mesurées à la surface des échantillons vieillis artificiellement et valeurs relatives de $\Delta E_{a,b}^*$ calculées entre la mousse de polyuréthane de référence et les échantillons vieillis artificiellement

	L^*	a^*	b^*	$\Delta E_{a,b}^*$
PUR référence	48,51	-15,15	-31,15	-
PUR 90° C 1% HR				
1 sem	$47,87 \pm 0,17$	$-16,36 \pm 0,07$	$-28,85 \pm 0,18$	2,30
2 sem	$47,58 \pm 0,08$	$-16,90 \pm 0,07$	$-26,71 \pm 0,07$	4,46
3 sem	$46,43 \pm 0,14$	$-17,64 \pm 0,08$	$-24,21 \pm 0,13$	7,26
4 sem	$45,10 \pm 0,18$	$-18,08 \pm 0,19$	$-21,54 \pm 0,47$	10,20
5 sem	$46,19 \pm 0,04$	$-17,74 \pm 0,09$	$-19,81 \pm 0,27$	11,43
6 sem	$43,99 \pm 0,26$	$-18,35 \pm 0,12$	$-17,58 \pm 0,19$	14,24
7 sem	$43,58 \pm 0,18$	$-18,66 \pm 0,19$	$-15,39 \pm 0,49$	16,46
8 sem	$42,93 \pm 0,23$	$-18,26 \pm 0,19$	$-14,00 \pm 0,09$	17,88
9 sem	$41,47 \pm 0,24$	$-18,54 \pm 0,12$	$-11,68 \pm 0,22$	20,57
10 sem	$41,75 \pm 0,11$	$-17,53 \pm 0,07$	$-10,14 \pm 0,11$	21,77

Table A.1 ...suite de la page précédente

	L^*	a^*	b^*	$\Delta E_{a,b}^*$
PUR 90° C 40% HR				
1 sem	46,35 ± 0,31	-17,75 ± 0,11	-24,98 ± 0,19	6,64
2 sem	46,75 ± 0,13	-18,67 ± 0,15	-19,19 ± 0,08	11,41
3 sem	46,03 ± 0,26	-18,22 ± 0,09	-18,98 ± 0,09	12,36
4 sem	43,40 ± 0,75	-18,55 ± 0,04	-8,48 ± 0,24	23,05
5 sem	41,01 ± 0,87	-15,64 ± 0,42	-4,20 ± 0,20	27,55
6 sem	34,80 ± 0,30	-7,75 ± 0,20	2,69 ± 0,06	36,84
7 sem	32,12 ± 0,49	-2,64 ± 0,06	6,06 ± 0,11	42,14
8 sem	29,53 ± 0,45	-0,76 ± 0,24	6,38 ± 0,14	44,07
9 sem	27,85 ± 0,18	0,68 ± 0,17	5,77 ± 0,16	44,80
10 sem	26,40 ± 0,39	1,64 ± 0,06	5,50 ± 0,15	45,62
PUR 90° C 50% HR				
1 sem	48,53 ± 0,74	-17,66 ± 0,25	-25,08 ± 0,31	6,16
2 sem	47,97 ± 0,55	-17,62 ± 0,10	-22,96 ± 0,07	8,14
3 sem	47,11 ± 2,35	-19,80 ± 0,48	-11,86 ± 0,37	19,45
4 sem	40,42 ± 1,42	-10,70 ± 0,38	-0,48 ± 0,15	31,60
5 sem	28,76 ± 0,29	0,42 ± 0,22	6,49 ± 0,11	44,89
6 sem	28,68 ± 0,09	2,07 ± 0,03	6,81 ± 0,17	45,80
7 sem	26,05 ± 0,34	2,23 ± 0,13	5,49 ± 0,25	46,00
8 sem	22,54 ± 0,26	2,40 ± 0,08	5,94 ± 0,15	48,21
9 sem	22,45 ± 0,46	2,28 ± 0,03	5,44 ± 0,09	47,84
10 sem	20,92 ± 0,36	1,93 ± 0,05	4,91 ± 0,16	48,18
PUR 90° C 55% HR				
1 sem	46,96 ± 0,14	-18,15 ± 0,11	-25,01 ± 0,24	6,61
2 sem	45,23 ± 0,23	-20,39 ± 0,07	-14,44 ± 0,07	17,40
3 sem	32,25 ± 0,44	-6,25 ± 0,31	9,05 ± 0,17	43,86

Table A.1 ...suite de la page précédente

	L^*	a^*	b^*	$\Delta E_{a,b}^*$
4 sem	$28,61 \pm 0,49$	$0,02 \pm 0,21$	$8,23 \pm 0,14$	46,28
5 sem	$27,84 \pm 0,20$	$1,45 \pm 0,06$	$7,48 \pm 0,06$	46,48
6 sem	$25,78 \pm 0,14$	$2,35 \pm 0,07$	$5,36 \pm 0,17$	46,08
PUR 90° C 60% HR				
1 sem	$47,18 \pm 0,12$	$-18,83 \pm 0,13$	$-22,85 \pm 0,15$	8,78
2 sem	$42,01 \pm 0,17$	$-20,31 \pm 0,15$	$-4,17 \pm 0,33$	27,80
3 sem	$35,00 \pm 0,31$	$-8,08 \pm 0,32$	$5,15 \pm 0,20$	38,96
4 sem	$27,71 \pm 0,92$	$2,10 \pm 0,10$	$6,70 \pm 0,22$	46,14
5 sem	$26,68 \pm 0,35$	$2,33 \pm 0,10$	$5,70 \pm 0,13$	45,90
6 sem	$24,06 \pm 0,46$	$2,37 \pm 0,06$	$5,58 \pm 0,13$	47,13

TABLE A.2 – Coordonnées colorimétriques L^* , a^* et b^* mesurées à la surface des échantillons traités et valeurs relatives de $\Delta E_{a,b}^*$ calculées entre la mousse de polyuréthane de référence et les échantillons traités

AAAS dans HMDS				
(% vol/vol)	L^*	a^*	b^*	$\Delta E_{a,b}^*$
PUR référence				
-	$48,51 \pm 0,61$	$-15,15 \pm 0,17$	$-31,15 \pm 0,19$	-
PUR HMDS				
0%	$47,75 \pm 0,60$	$-15,53 \pm 0,17$	$-30,98 \pm 0,55$	0,97
PUR AMDES				
2.5%	$49,95 \pm 0,32$	$-17,09 \pm 0,09$	$-32,02 \pm 0,09$	3,34
5%	$50,20 \pm 0,60$	$-16,98 \pm 0,16$	$-31,89 \pm 0,39$	3,48
10%	$50,96 \pm 0,45$	$-17,15 \pm 0,16$	$-31,10 \pm 0,32$	4,13
PUR DIAMINO				
2.5%	$50,74 \pm 0,43$	$-17,24 \pm 0,17$	$-31,02 \pm 0,38$	3,99
5%	$50,44 \pm 1,33$	$-17,56 \pm 0,15$	$-32,14 \pm 0,30$	4,09
10%	$51,42 \pm 0,48$	$-18,11 \pm 0,12$	$-31,63 \pm 0,16$	5,04

TABLE A.3 – Coordonnées colorimétriques L^* a^* b^* mesurées à la surface des échantillons vieillis artificiellement et traités et valeurs relatives de $\Delta E_{a,b}^*$ calculées entre la mousse de polyuréthane de référence et les échantillons vieillis artificiellement et traités

AAAS dans HMDS				
(% vol/vol)	L^*	a^*	b^*	$\Delta E_{a,b}^*$
PUR référence				
-	$48,51 \pm 0,61$	$-15,15 \pm 0,17$	$-31,15 \pm 0,19$	-
PUR vieilli HMDS				
0%	$43,32 \pm 0,68$	$-19,67 \pm 0,40$	$-13,29 \pm 2,06$	18,86
PUR vieilli AMDES				
2.5%	$46,49 \pm 0,60$	$-20,31 \pm 0,32$	$-19,46 \pm 0,50$	12,78
5%	$46,30 \pm 0,46$	$-20,92 \pm 0,30$	$-19,76 \pm 0,43$	12,77
10%	$47,78 \pm 0,99$	$-21,46 \pm 0,40$	$-20,50 \pm 0,45$	12,36
PUR vieilli DIAMINO				
2.5%	$46,72 \pm 0,60$	$-21,03 \pm 0,39$	$-17,99 \pm 0,46$	14,41
5%	$47,49 \pm 0,46$	$-21,91 \pm 0,21$	$-18,87 \pm 0,29$	13,98
10%	$45,63 \pm 0,98$	$-22,86 \pm 0,17$	$-19,11 \pm 0,60$	14,36

TABLE A.4 – Valeurs de $\Delta E_{a,b}^*$ calculées entre la mousse de polyuréthane ester vieillie artificiellement et les échantillons vieillis artificiellement et traités

Ensemble et les échantillons vieillis artificiellement et traités			
	L^*	a^*	b^*
PUR vieilli référence	$43,95 \pm 0,36$	$-19,76 \pm 0,25$	$-13,45 \pm 0,19$
AAAS dans HMDS (% vol/vol)	$\Delta E_{a,b}^*$		
PUR vieilli HMDS			
0%	2,3		
PUR vieilli AMDES			
2.5%	6,57		
5%	7,29		
10%	8,21		
PUR vieilli DIAMINO			
2.5%	5,48		
5%	6,77		
10%	6,70		

Annexe B

Publications

- B.1 Flexible Polyurethane Ester Foam Consolidation : Preliminary Study of Aminopropylmethyldiethoxysilane Reinforcement Treatment [[97](#)]

Flexible Polyurethane Ester Foam Consolidation: Preliminary Study of Aminopropylmethyldiethoxysilane Reinforcement Treatment

**Eleonora Pellizzi, Agnès Lattuati-Derieux, Bertrand Lavédrine,
and Hervé Cheradame**

(biographies and contact information for authors can be found at the end of this paper)

Abstract

Museum artifacts made of polyurethane foam are affected when the foam loses its mechanical properties. While effective treatments are available for polyurethane ether foams, no convenient consolidation treatments exist for polyurethane ester foams. One possible solution is aminopropylmethyldiethoxysilane (AMDES), which has already been used successfully for deacidification and consolidation of paper. To explore this possibility, we tested AMDES on industrial flexible polyurethane ester foam samples. Various concentrations of AMDES solutions were applied to unaged samples and to samples that had been artificially aged hydrothermally. Mechanical properties were studied using a compression force deflection test, and the results showed that AMDES treatment improved the resistance to compression of both aged and unaged foams. To investigate the AMDES distribution in the thickness of the samples, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM) were used. The colour of the samples was monitored before and after consolidation to assess the impact of the AMDES on the visual aspect of the treated samples, and the colour difference was negligible for all the samples treated. These results suggest that the AMDES could be an efficient solution for the consolidation of polyurethane ester foams.

Titre et Résumé

Consolidation de la mousse souple de polyuréthane à base d'ester : étude préliminaire d'un traitement de renforcement à l'aminopropylméthyldiéthoxysilane

Les objets de musée en mousse de polyuréthane se dégradent lorsque la mousse perd ses propriétés mécaniques. Bien que des méthodes efficaces pour traiter les mousses de polyuréthane à base d'éther sont disponibles, il n'existe pas de traitement de consolidation adéquat pour les mousses de polyuréthane à base d'ester. Les solutions permettant de régler ce problème comprennent, entre autres, l'utilisation d'aminopropylméthyldiéthoxysilane (AMDES), un produit qui a été employé avec succès pour effectuer la désacidification et la consolidation du papier. Afin de valider la pertinence de cette approche, nous avons mis à l'épreuve des échantillons de mousse souple de polyuréthane à base d'ester commerciale traités à l'AMDES. Des solutions d'AMDES de diverses concentrations ont été appliquées sur des échantillons non vieillis et des échantillons ayant subi un vieillissement hydrothermal artificiel. Les propriétés mécaniques des mousses ont été étudiées en réalisant des essais de flexion sous compression : les résultats indiquent que le traitement à l'AMDES améliore la résistance à la compression des mousses vieilles et non vieilles. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la microscopie électronique à balayage (MEB) ont servi à étudier la répartition de l'AMDES dans toute l'épaisseur des échantillons. La couleur des échantillons a été déterminée avant et après le

traitement de consolidation, afin d'évaluer les effets de l'AMDES sur leur aspect : tous les échantillons traités présentent une altération de la couleur négligeable. L'ensemble des résultats semblent donc indiquer que l'utilisation de l'AMDES pourrait constituer une solution efficace au problème de consolidation des mousses de polyuréthane à base d'ester.

Introduction

Nowadays polyurethanes (PUR) cover a very large family of polymers widely used for common life and industrial objects. Their flexibility and diverse chemistry allows the synthesis of products that exhibit different physical properties, from hard plastics to soft elastomers. Because of their multiple applications, since the 1960s, PURs attracted artists and designers, who utilized them for sculptures, paintings, design furniture, textiles and accessories (Williamson 1999; Waenting 2008).

PUR foams deteriorate rapidly; the effects of degradation can appear after 20-30 years of natural ageing. Consequently, conservation issues mainly related to the loss of their mechanical properties now affect these artefacts. The main symptoms of degradation are discolouration, loss of flexibility and crumbling, which occur under influence of moisture, heat and light (Szycher 1999). During the degradation process, PURs undergo both chain scission and cross-linking phenomena. For the two main families of PUR ester and PUR ether several studies demonstrated that the esters are more sensitive to hydrolysis while the ethers are more sensitive to oxidation (Kerr 1993; Wilhelm 1997; Wilhelm 1998; Szycher 1999).

Several studies concerning degradation and conservation strategies for PUR foams used by artists are reported in the literature (Lorne 1999; Rodrigo 1999; van Oosten 2002; Lovett 2004; Colombini 2008). However, while Van Oosten (2004) reported that impregnation of PUR ether foam with a mixture of Impranil DLV and vitamine E (an anti-oxidant) inhibits the photo-oxidation and gives flexibility to PUR ether foam, no convenient consolidation treatment exists for PUR ester foams, and curators of modern and contemporary art are still seeking solutions to extend the lifetime of works of art made from this material.

The 3-aminopropylmethyldiethoxysilane (AMDES), already used for deacidification and consolidation of paper (Dupont 2010), was chosen to be tested on industrially flexible PUR ester foam samples. For paper conservation the use of aminoalkylalcoxysilanes (AAAS) provides an alkaline buffer on the cellulosic network, improves the mechanical resistance of the paper and remains effective even after ageing (Ipert 2006). AMDES was thus chosen to be tested on a series of aged and unaged PUR ester foam samples to evaluate its consolidation effect on PUR.

This paper will present the results of the analysis performed on treated samples in comparison with untreated ones. Colorimetric measurements, scanning electron microscopy (SEM) images, stress/strain compression curves and Fourier transform infrared (FTIR) spectra will be discussed to evaluate the effectiveness of AMDES treatment for PUR ester foam consolidation.

Methods

Samples

New Dimension Industries LLC (NDI LLC) supplied the foam used as a reference. It is an open-cell flexible blue foam with a density of 30kg/m^3 , PUR ester formulated with 2,6- and 2,4-toluenediisocyanates (TDI) and poly[di(ethylene glycol) adipate]. Nowadays this formulation is the most common in PUR ester flexible foam industry, and from an internal study on foams from museum collections it was found that PUR ester flexible foams were usually formulated with TDI isocyanates. The foam was pre-cut by NDI LLC in cubic regular samples (50 mm x 50 mm x 30 mm) suitable for compression tests.

Artificial ageing

Artificial thermal ageing has been performed at 90 °C and 50% RH for a period of 21 days in an environmental chamber Vötsch HC0020. The ageing conditions were chosen to obtain samples closely reproducing common conditions of naturally aged foams.

AMDES treatment

Solutions of AMDES in hexamethyldisiloxane (HMDS) solvent were prepared at different AMDES concentrations (2.5%, 5% and 10% vol/vol). Each solution was used to treat aged (AMDES 2.5% aged, AMDES 5% aged, AMDES 10% aged) and unaged samples (AMDES 2.5%, AMDES 5%, AMDES 10%). HMDS solvent alone was also tested on aged (HMDS aged) and unaged samples (HMDS). The foam samples were weighed and immersed for 24 hours in each solution using closed polypropylene containers. After immersion the samples were dried under vacuum for 6 hours and once completely dried they were weighed once more in order to determine the AMDES uptake.

Colorimetric measurements

The CIE $L^*a^*b^*$ coordinates were measured with a portable sphere spectrophotometer X-Rite SP64 using the following set-up parameters: 4mm measurement area (6.5mm target window), illuminant type D65, 10° standard observer angle and specular component included (SPIN). The measurements were repeated on the top surface of two replicate samples at 5 different locations on each, with the mean value for L^* , a^* and b^* of the 10 measurements reported in Table 2. The mean values were used to calculate the colour differences between the treated and the reference samples (unaged or aged) using the standard colorimetric formulae reported hereafter according to the ASTM D 2244-93.

$$\Delta C_{ab}^* = \sqrt{(a_1 + b_1)^2} - \sqrt{(a_2 + b_2)^2}$$

and

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)}$$

The foam flexible structure is deformed by the weight of the spectrophotometer if it is applied directly in contact with the foam surface; this deformation could affect the chromaticity coordinate value measurements (Binnie 2011). Therefore to avoid deformation of the cell structure of the foam, for both unaged and aged samples, a rigid black box with a hole of 53x53cm on the top was used as an additional device to the spectrophotometer X-Rite. The samples were in-

serted in the central hole of the box so that the portable spectrophotometer positioned onto the box could be in close contact with the foam surface and analyse it without any deformation.

Mechanical tests

Mechanical properties have been studied by Compression Force Deflection Test according to the ASTM D 3574-03 test C method using an Adamel Lhomargy DY.20 B tensile/compression instrument. Two specimens per sample were tested and the value reported is the mean value of those observed. Every specimen was compressed 50% of its thickness (15 mm) at 50 mm/min and kept under compression for 60 seconds. The entire stress/strain curve was recorded and the final force after 60 seconds determined.

SEM imaging

Backscattered electron images of the foam surfaces before and after treatment were obtained with a SEM Jeol JSM-5410LV. The samples were stuck with a carbon adhesive on aluminum sample holders and coated with gold to a thickness of approximately 300 Å. The analyses were performed at a working distance of 26 mm and accelerating voltage of 20 kV.

FTIR spectroscopy

The FTIR spectra were recorded on a Nicolet 6700 spectrophotometer, equipped with a diamond ATR macro-system (Smart Endurance) scanning from 600 to 4000 cm^{-1} , 36 scans were recorded for each spectrum at a resolution of 8 cm^{-1} . To identify AMDES infrared absorption bands, a reference polymerized monomer solution was used.

Results and Discussion

AMDES uptake

The AMDES uptake values obtained after treatment show that higher concentration of AMDES in solution results in larger uptakes (Figure 1). In addition, aged samples always show larger uptakes than unaged samples (except for those treated with pure HMDS). This uptake difference between aged and unaged foams could be explained by AMDES higher affinity to hydrogen bonding with carboxyl groups (Souguir 2011), which are formed by hydrothermal degradation processes.

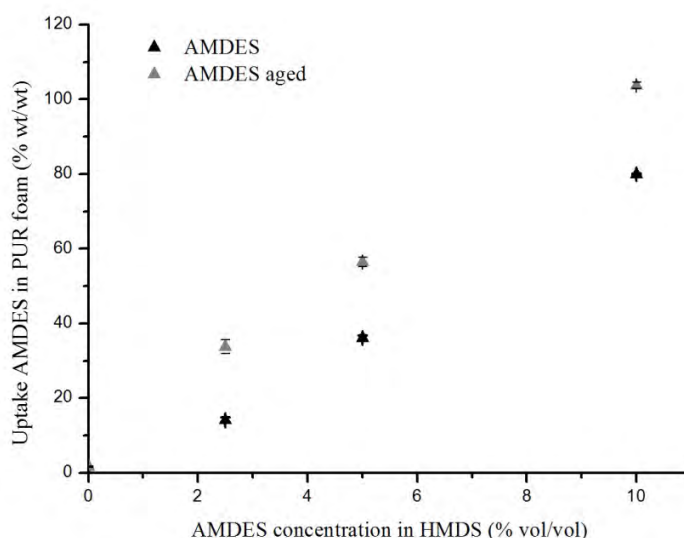


Figure 1. Uptake of AMDES in the foam samples (% wt/wt) as a function of the concentration of AMDES in HMDS (% vol/vol)

Colorimetric measurements

An important issue of conservation treatments dealing with art works is the impact of the treatment on the original colour of the object treated. For this reason it is important to minimize the colour change due to the addition of a new material. The colorimetric coordinates a^* and b^* of the CIE $L^*a^*b^*$ colour space measured on the sample surface are represented in Figure 2. Table 1 reports the values of L^* , a^* , b^* , the metric chroma difference ΔC^*_{ab} and the total colour difference ΔE^*_{ab} .

Unaged samples

The unaged reference sample has a^* and b^* value of -15.23 and -31.15 respectively, corresponding to a blue hue.

After treatment, unaged samples show a small colour difference between treated and reference samples not readily visible. The change of metric chroma value is essentially the same for all unaged treated samples (ΔC^*_{ab} values between -0.83 and -1.62), while the lightness of the colour rises with the increasing AMDES concentration. The HMDS treated sample, compared to the reference sample, has a ΔE^*_{ab} less than 1 unit, therefore no difference in colour can be seen before and after pure HMDS treatment. The AMDES treated samples show a trend of higher L^* values with higher AMDES concentrations values. The consequence of this lightness increasing is highlighted by L^* values between 47.31 and 50.96.

Aged samples

The aged reference sample shows severe discolouration and hue change from blue to greenish-blue as a consequence of hydrothermal ageing highlighted by a^* and b^* values of -19.76 and -13.45 respectively.

Aged treated samples show higher ΔE^*_{ab} values than unaged treated samples, the difference in colour between aged treated and reference samples is visible when samples are compared side by side under natural illumination. Nevertheless, as mentioned in ASTM D 2244, the texture of the foam may hide the difference in colour appearance. The colour of the aged reference and HMDS-treated samples have significantly lower b^* values than the aged samples treated with AMDES, consequently they appear less saturated in chroma than the aged AMDES treated samples. The AMDES treatment applied to aged samples causes a colour shift in the aged treated samples such that the b^* values increase in a direction that results in a colour trend back towards the original colour of the reference. The a^* and b^* values of aged AMDES treated samples show a trend towards higher colour saturation with increasing AMDES concentration. As for unaged treated samples, the aged treated samples become lighter with increasing AMDES concentration.

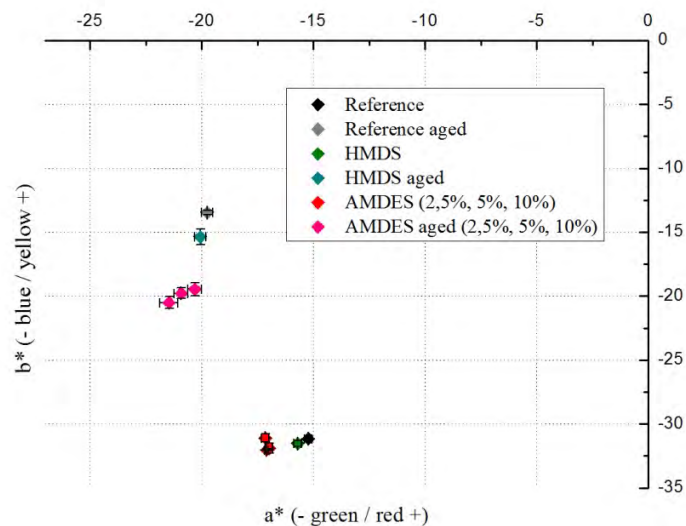


Figure 2. Representation of the colorimetric coordinates CIE a^* and CIE b^* of CIE $L^*a^*b^*$ colour space (each value is the average of the measured values from 2 samples with 5 measurements on the top surface of each sample and the error is expressed as 1 standard deviation)

Table 1. Colorimetric coordinates of CIE L*a*b* colour space (each value is the average of the measured values from 2 samples with 5 measurements on the top surface of each sample and the error is expressed as 1 standard deviation)

	L*	a*	b*	ΔC^*_{ab}	ΔE^*_{ab}
Unaged samples					
Reference	47.31 ± 0.61	-15.23 ± 0.17	-31.15 ± 0.19	—	—
HMDS	47.78 ± 0.87	-15.7 ± 0.16	-31.53 ± 0.23	-0.54	0.98
AMDES 2.5%	49.95 ± 0.32	-17.09 ± 0.09	-32.02 ± 0.09	-1.62	3.34
AMDES 5%	50.2 ± 0.61	-16.98 ± 0.16	-31.89 ± 0.39	-1.45	3.48
AMDES 10%	50.96 ± 0.45	-17.15 ± 0.16	-31.1 ± 0.32	-0.83	4.13
Aged samples					
Reference	43.95 ± 0.36	-19.76 ± 0.25	-13.45 ± 0.19	—	—
HMDS	44.01 ± 0.51	-20.06 ± 0.25	-15.35 ± 0.62	-1.36	1.97
AMDES 2.5%	46.49 ± 0.60	-20.31 ± 0.32	-19.46 ± 0.5	-4.23	6.57
AMDES 5%	46.3 ± 0.46	-20.92 ± 0.30	-19.76 ± 0.43	-4.87	6.83
AMDES 10%	47.78 ± 0.99	-21.46 ± 0.40	-20.5 ± 0.45	-5.77	8.21

Mechanical tests

For polymer foams compressive properties are usually tested to evaluate the mechanical features of the material. For this reason, a compression force deflection test (ASTM D 3574-03) has been used to evaluate the mechanical properties evolution of PUR ester foam after AMDES treatment. In Figure 3 and Figure 4 stress-strain diagrams of treated and untreated samples are reported. In Table 2 stress values are reported for each sample at five different strains to provide the measurement uncertainty. All the curves presented exhibit a first domain with a linear elastic behaviour which ends with a limit load maximum (yield strength). This first linear part is followed by a large plateau which involves either plastic deformation or rupture of the cell walls. Rupture of the cell walls is occurring after compression of the aged reference sample. After AMDES treatment, both aged and unaged foams show a stiffening effect on the initial modulus, the slope of the curve between 0 and 0.05 mm/mm becomes steeper. They also show an increase of the maximum load, the stress at yield point increases. This results in stiffer materials more resistant to compression. Furthermore the whole stress plateau moves to higher stress values, corresponding to an increase of the whole toughness. The reinforcement effect appears larger for the treatment applied on unaged foams, even if the uptake values measured are greater for aged samples.

The use of the solvent (HMDS) alone does not affect the compression properties of the foams, neither for aged nor for unaged samples which confirms that the resistance to compression is strictly related to the AMDES polymer. It is worth noting that treating an aged sample with a 10% AMDES solution in HMDS confers a resistance to compression around 6 kPa. This value is higher than that of the untreated aged sample (around 3.5 kPa) and not too far from that of the initial value (around 9 kPa) giving hope about the restoration of the initial foam strength.

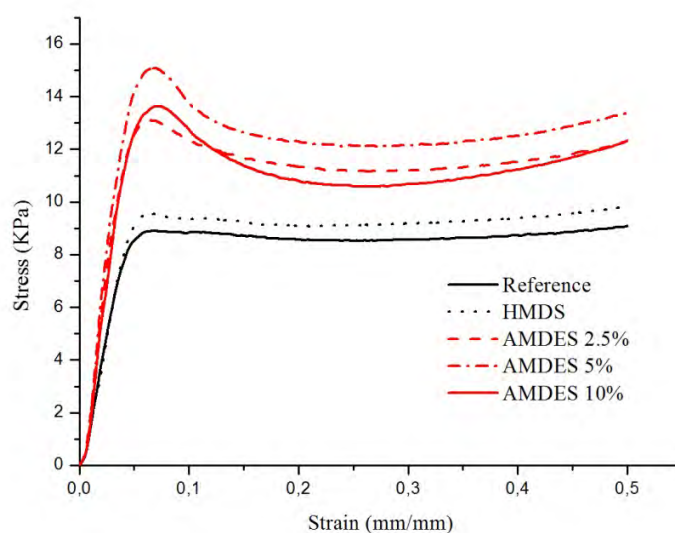


Figure 3. Compression stress/strain curves of unaged samples

Table 2. Stress values for a strain of 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 and 0.5 mm/mm. Each value is reported as the mean value of the two specimen tested.

	0.1 mm/mm	0.2 mm/mm	0.3 mm/mm	0.4 mm/mm	0.5 mm/mm
Reference	8.86 ± 0.38	8.56 ± 0.33	8.56 ± 0.42	8.71 ± 0.44	9.12 ± 0.43
Reference aged	4.07 ± 0.28	3.56 ± 0.19	3.59 ± 0.21	3.67 ± 0.22	3.81 ± 0.21
HMDS	9.33 ± 0.5	9.08 ± 0.64	9.20 ± 0.69	9.39 ± 0.75	9.85 ± 0.89
HMDS aged	3.90 ± 0.42	3.43 ± 0.36	3.41 ± 0.33	3.55 ± 0.30	3.78 ± 0.36
AMDES 2.5%	12.28 ± 0.16	11.32 ± 0.19	11.22 ± 0.22	11.53 ± 0.16	12.34 ± 0.39
AMDES 2.5% aged	4.57 ± 0.31	4.20 ± 0.28	4.24 ± 0.33	4.33 ± 0.47	4.60 ± 0.08
AMDES 5%	13.65 ± 0.94	12.26 ± 0.58	12.16 ± 0.61	12.51 ± 0.66	13.45 ± 0.72
AMDES 5% aged	5.02 ± 0.05	4.39 ± 0.05	4.39 ± 0.00	4.57 ± 0.03	4.96 ± 0.08
AMDES 10%	12.61 ± 1.03	10.75 ± 0.83	10.69 ± 0.97	11.24 ± 1.03	12.36 ± 1.16
AMDES 10% aged	5.51 ± 0.19	5.02 ± 0.11	5.04 ± 0.19	5.37 ± 0.16	5.83 ± 0.25

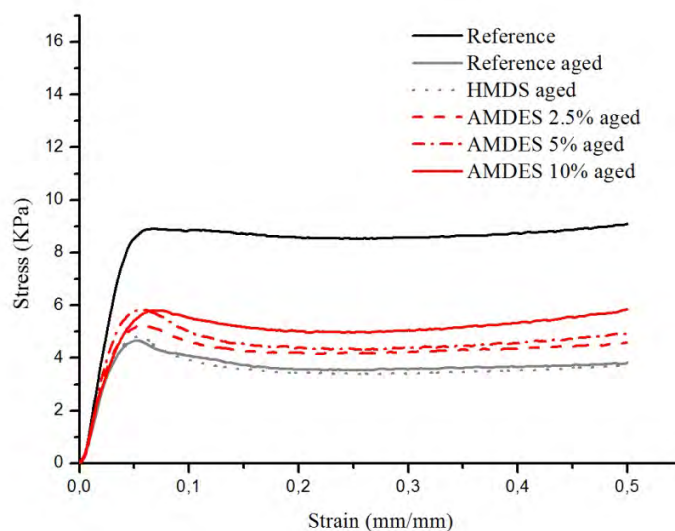


Figure 4. Compression stress/strain curves of aged samples

SEM imaging

The sample images recorded after compression by the SEM allow for observation of the AMDES's interaction with the foam surfaces and the investigation of reinforcement effect at microscopic scale. Backscattered electron images allowed the deposits after treatment to be highlighted on the foam structure. Figure 5 shows the images of all the samples of this study (magnification x100). The unaged reference sample, flexible and elastic, keeps its structure intact after compression while, after artificial ageing, cell wall breaking occurs and the material loses its recovery properties. In Figure 5 it is shown that AMDES treatment inhibits cell wall breaking during compression and permits the recovering of the original structure when the load is removed.

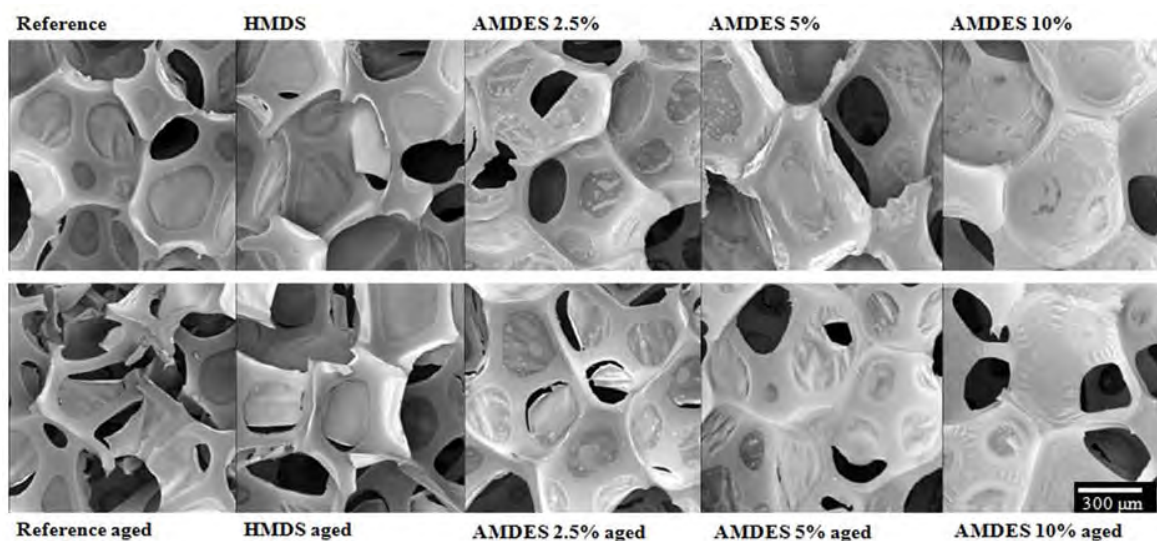


Figure 5. SEM backscattered electron images. Surface of foam samples after compression

The images also show that AMDES treatment leaves deposits on cell wall surfaces, and that those deposits are more pronounced with the increasing of AMDES concentration in HMDS. AMDES deposits are limited to the surfaces and they do not fill the void of the open cells, which is important in terms of conserving the natural structure of the foam.

FTIR spectroscopy

To form an overall idea of the distribution of AMDES in the thickness of the samples and therefore verify the homogeneity of the treatment ATR-FTIR analyses were employed.

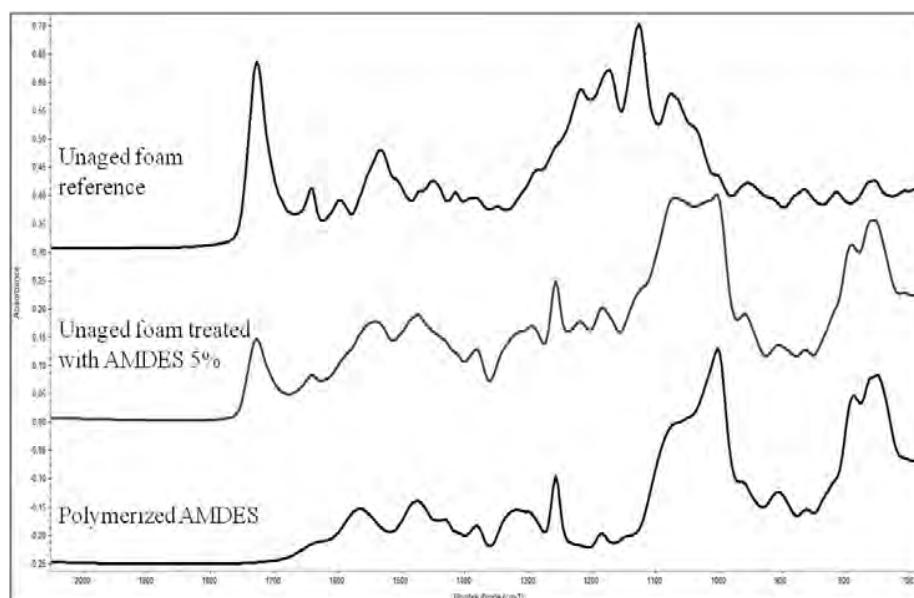


Figure 6. ATR-FTIR spectra of unaged foam, unaged foam treated with AMDES 5% and pure polymerized AMDES

On treated sample infrared spectra (Figure 6), the following polymerized AMDES infrared absorption bands have been assigned based on the literature (Coates 2000): 1257 cm^{-1} (Si-CH₃ symmetric stretching), 1003 cm^{-1} (Si-O-Si stretching), 791 cm^{-1} (Si-C stretching and CH₃ rocking) and 755 cm^{-1} (-(CH₂)₃- rocking). Si-O-Si absorption band at 1003 cm^{-1} confirms polymerization of AMDES monomers on the foam surfaces. As shown by SEM images, the treatment forms a sort of coating on the cell walls; consequently the ATR-FTIR response of the treated foam mainly originates from the external polymer network. For this reason, on treated foam spectrum almost all infrared absorption bands, due to PUR, are hidden by AMDES absorptions and only C=O ester stretching at 1727 cm^{-1} is still visible.

To obtain information about the homogeneity of the treatment, treated samples were cut in slices allowing infrared analysis to different points of the sample thickness. Five spectra were collected from each sample; two from the external surfaces and three from the bulk. In Figure 7 and Figure 8 the AMDES relative quantification, expressed by the ratio of Si-O-Si absorption band at 1003 cm^{-1} to the C=O ester absorption band at 1727 cm^{-1} , is plotted as a function of the depth of the points analyzed. This ratio is an indicator of the AMDES concentration. According to uptake values on unaged foams, AMDES seems to be evenly distributed (Figure 7); the differences between the values can be attributed to the experimental error. On the contrary, Figure 8 highlights a non-homogeneous distribution of AMDES network for aged samples; AMDES concentration is higher near the external surfaces of the sample and lower in the center of the foam block. The reason for this difference of concentration is not completely clear at the moment. However the results suggest that it could be attributed to a non homogeneous ageing, since treated unaged foams show even distributions in the whole thickness. According to this hypothesis, if the foam block external surface has higher concentration of degradation products than the core, AMDES polymer concentration will be higher near the surface because of its higher affinity to hydrogen bonding with carboxyl groups. Moreover, the results show that on aged sample foams higher concentration of AMDES are observed at each analysis depth point, along with uptake values.

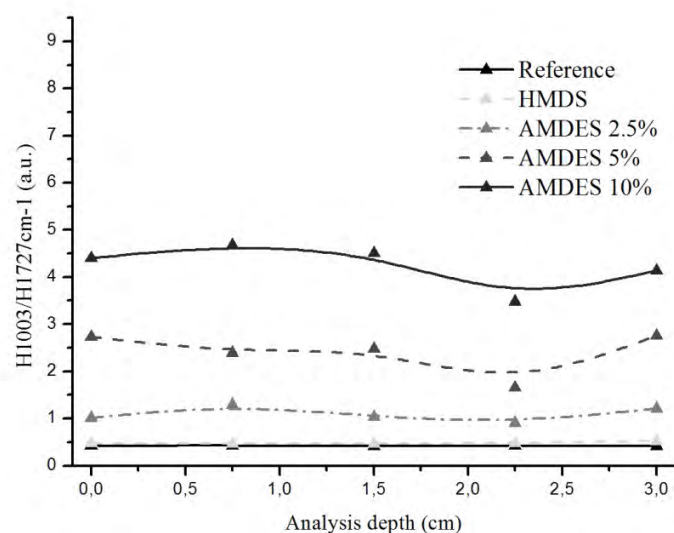


Figure 7. Unaged sample AMDES relative quantification (ratio of AMDES Si-O-Si absorption band to PU ester C=O absorption band) plotted as a function of the depth of analysis (thickness of the sample).

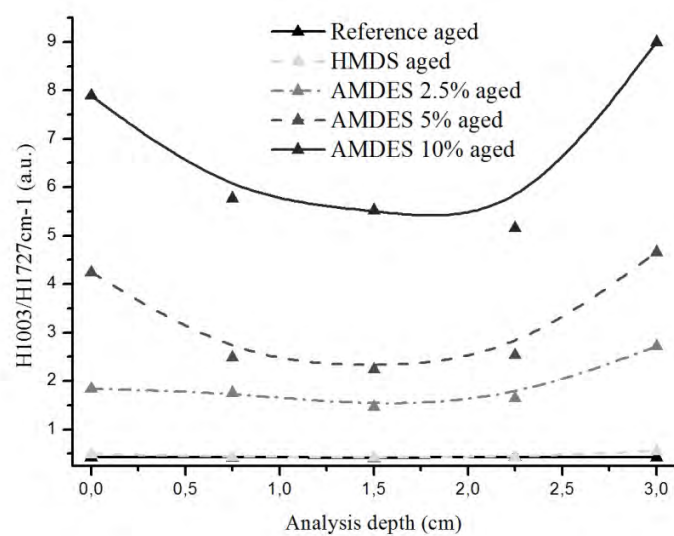


Figure 8. Aged sample AMDES relative quantification (ratio of AMDES Si-O-Si absorption band to PU ester C=O absorption band) plotted as a function of the depth of analysis (thickness of the sample).

Conclusion

This study shows that, after treatment of aged and unaged PUR ester foams, a reinforcement effect is obtained. This effect is a consequence of the formation of a macromolecular network due to AMDES polymerization on the cell wall surfaces.

It was shown that after treatment the deposits formed are larger for aged samples than unaged samples. These data allow an interpretation of the interaction between the polymer network and the PUR foam surfaces: larger uptakes for aged samples are due to AMDES higher affinity to react with carboxyl groups, which are a result of the thermal degradation processes. Beyond its reinforcement effect, the polymeric network formed after treatment has two significant characteristics. Firstly, it weakly affects the visual aspect of the object since it does not change significantly its original colour when applied on unaged PUR foam and it reduces the colour degradation when applied on aged samples, secondly it does not fill the void of the open cells preserving the natural structure of the foam.

These promising results suggest that the AMDES treatment could be an efficient solution for consolidation of polyurethane ester foams. The ongoing research is geared to well establish the interaction between AMDES and PUR ester foam and to examine the ageing behaviour of treated samples.

Acknowledgements

The author would like to thank Dr. Jose Bico and the entire PMMH laboratory of ESPCI for the mechanical tests performed at the beginning of this study, for constructive discussions and their favourable welcome. The author wants furthermore to express his gratitude to Nancy Binnie, senior conservation scientist at CCI, for her careful and fruitful review of the colorimetric section of this article, and Professor Françoise Viénot, vision and appearance expert at CRCC, for her helpful suggestions.

The present research has received funding from the European community's Seventh framework programme FP7/2007-2013 under the grant agreement no.212218 - POPART: Strategy for the preservation of plastic artefacts in museum collections.

References

- American Society for Testing and Materials. ASTM D 2244 (1993) "Standard Test Method for Calculation of Color Differences From Instrumentally Measured Color Coordinates". www.astm.org, ASTM International.
- American Society for Testing and Materials. ASTM D 3574 (2003) "Standard Test Methods for Flexible Cellular Materials – Slab, Bonded and Molded Urethane Foams". www.astm.org, ASTM International.
- Binnie, N. Canadian Conservation Institute, personal communication, August 30, 2011.
- Coates, J. "Interpretation of Infrared Spectra, a Practical Approach." pp. 10815-10837 in *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (edited by R.A. Meyers). Chichester: Jhon Wiley and Sons Ltd., 2000.
- Colombini, A., G. Corbin, and V. Leal. "Les Matériaux en Polyuréthane dans les Œuvres d'Art : des Fortunes Diverses. Cas de la Sculpture « Foot Soldier » de Kenji Yanobe." in *CeROArt revue électronique*, 09 October 2008, URL : <http://ceroart.revues.org/index432.html>.
- Dupont, A.L., B. Lavédrine, and H. Cheradame. "Mass Deacidification and Reinforcement of Papers and Books VI – Study of Aminopropylmethyldiethoxysilane Treated Papers." *Polymer Degradation and Stability* 95 (2010), pp. 2300-2308.
- Ipert, S., A.L. Dupont, B. Lavédrine, P. Bégin, E. Rousset, and H. Cheradame. "Mass Deacidification of Papers and Books. IV – A Study of Papers Treated with Aminoalkylalkoxysilanes and their resistance to ageing." *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006), pp. 3448-3455.
- Kerr, N., and J. Batcheller. "Degradation of Polyurethanes in 20th-century Museum Textiles." pp. 189-206 in *Saving the Twentieth Century: the Conservation of Modern Materials*. Ottawa: Canadian Conservation Institute, 1993.
- Lorne, A. "Experiments in the Conservation of a Foam Object." pp. 143-148 in *Modern Art: Who Cares?*, (edited by I. Hummelen and D. Sillé). Amsterdam: The Foundation for the Conservation of modern Art and the Netherlands Institute for Cultural Heritage, 1999.
- Lovett, D., and D. Eastop. "The degradation of polyester polyurethane: preliminary study of 1960s foam-laminated dresses." pp. 100-104 in *Contributions to the Bilbao Congress [of IIC]. IIC Bilbao Congress (2004)*, Bilbao, Spain, 2004.
- Rodrigo, E., L. Beerkens, T. Van Oosten, and P. Keune. "Henk Peeters 59-18." pp. 43-51 in *Modern Art: Who Cares?*, (edited by I. Hummelen and D. Sillé). Amsterdam: The Foundation for the Conservation of modern Art and the Netherlands Institute for Cultural Heritage, 1999.
- Souguir, Z., A.L. Dupont, J.B. d'Espinose de Lacaillerie, B. Lavédrine, and H. Cheradame. "Chemical And Physico-chemical Investigation Of an Aminoalkylalkoxysilane As Strengthening Agent For Cellulosic Materials." *Biomacromolecules* 12, 6 (2011), pp.2082-2091.
- Szycher, M. *Szycher's Handbook of Polyurethanes*. Boca Raton: CRC Press LLC, 1999.
- van Oosten, T. "Crystals and Crazes: Degradation in Plastics due to Microclimates." pp. 80-89 in *Plastics in Art. History, Technology, Preservation*, (edited by T. van Oosten, Y. Shashoua and F. Waentig). Munchen: Siegl, 2002.
- van Oosten, T. "Research into the Influence of Impregnating Agents on the Ageing of Polyurethane (PUR) Foams Using FTIR Spectroscopy." pp.155-161 in *Proceedings of the Sixth Infrared and Raman users Group Conference, Florence, 29 March-1 April 2004*.
- Waentig, F. *Plastic in Art*. Petersberg: Michael Imhof Verlag, 2008.
- Wilhelm, C., and J.L. Gardette. "Infrared Analysis of the Photochemical Behaviour of Segmented Polyurethanes: 1. Aliphatic Poly(ester-urethanes)." *Polymer* 38, 16 (1997), pp. 4019-4031.
- Wilhelm, C., and J.L. Gardette. "Infrared Analysis of the Photochemical Behaviour of Segmented Polyurethanes: 2. Aliphatic Poly(ether-urethanes)." *Polymer* 39, 24 (1998), pp. 5973-5980.
- Williamson, C. *Plastic Collecting and Conserving*. Edinburgh: NMS Publishing Limited, 1999.

Materials and Suppliers

Polyurethane ester foam CS-0009
New Dimension Industries LLC (NDI LLC)
One State Street, Moonachie, NJ 07074-1402

3-Aminopropylmethyldiethoxysilane and hexamethyldisiloxane from ABCR GmbH & Co.
Supplied by Roth Sochiel EURL
3, Rue de la Chapelle, F-67630 Lauterbourg

B.2 Aminoalkylalkoxysilane consolidation [\[98\]](#)



may be conducted with a sophisticated solution containing an emulsion of ethanol and oil, mixed with a dispersion of for example TiO₂. Ethanol is the best wetting agent for PUR polymer, but the main difficulty is to stabilise an ethanol/oil emulsion and achieve a nano dispersion of catalyst in the emulsion.

4.3.3. Aminoalkylalkoxysilane consolidation

Consolidation agents

Aminoalkylalkoxysilanes (AAAS) give promising results for deacidification and consolidation of paper (Dupont *et al.* 2010) and therefore were chosen to be applied to industrial flexible PUR ester foam samples. For paper conservation the use of AAAS provides an alkaline buffer for the cellulosic network, improves the mechanical resistance of the paper and was effective even after ageing. Two different AAAS, 3-Aminopropylmethyldiethoxysilane (AMDES) and N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxysilane (di-amino), were thus chosen to be tested on a series of aged and unaged PUR ester foam samples to evaluate their consolidation effect on PUR ester. This study was carried out by the CRCC.

Experimental procedure

Accelerated ageing was used to obtain a reference for degraded PUR ester on which to investigate the application of the treatments. Accelerated thermal ageing was conducted at 90°C and 50% RH for a period of 21 days in an environmental chamber Vötsch HCoo20. The ageing conditions were chosen to obtain samples closely reproducing common conditions of naturally aged foams. Solutions of AMDES and di-amino in hexamethyldisiloxane (HMDS) solvent were prepared at 2.5%, 5% and 10% vol/vol. Each solution was used to treat aged samples known as AMDES 2.5% aged, AMDES 5% aged, AMDES 10% aged, di-amino 2.5% aged, di-amino 5% aged, di-amino 10% aged and unaged samples known as AMDES 2.5%, AMDES 5%, AMDES 10%, di-amino 2.5%, di-amino 5%, di-amino 10%. HMDS solvent alone was also tested on aged (HMDS aged) and unaged samples (HMDS). The foam samples were weighed and immersed for 24 hours in each solution in closed polypropylene containers. After immersion the samples were dried under vacuum



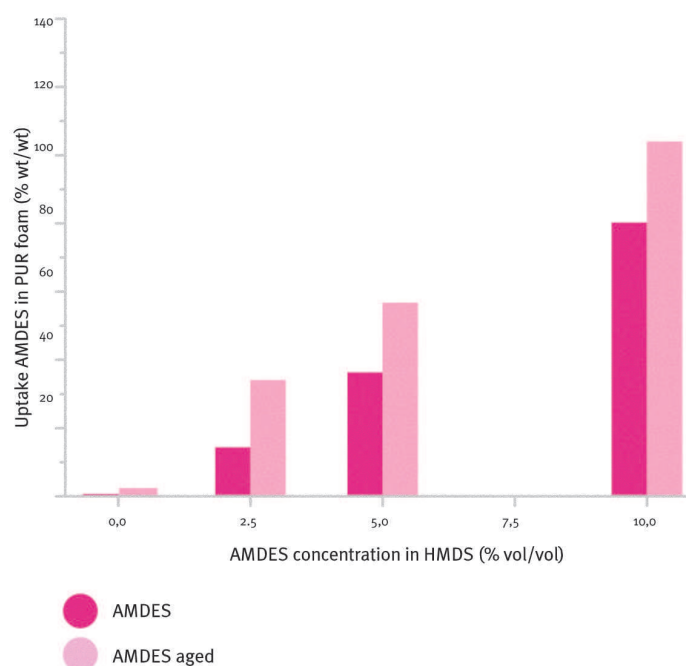


Figure 33. Uptake of AMDES by foam samples (% w/w) as a function of the concentration of AMDES in HMDS (% v/v)

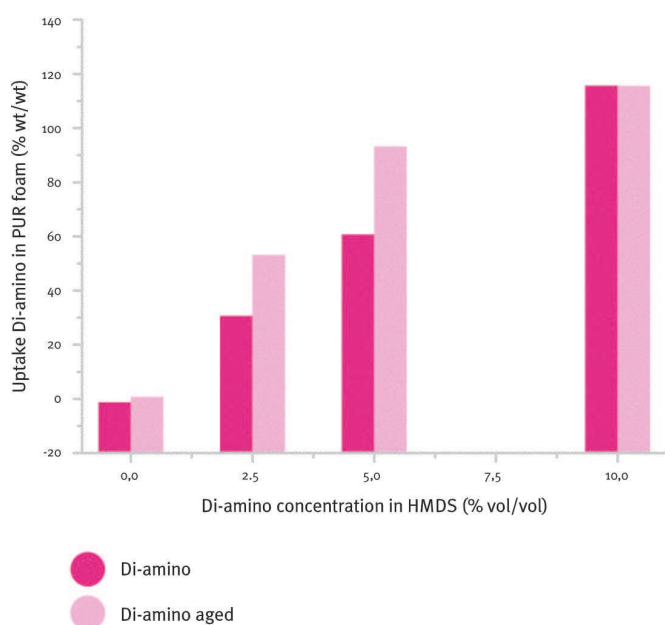


Figure 34. Uptake of di-amino in the foam samples (% w/w) as a function of the concentration of di-amino in HMDS (% vol/vol)

for six hours and weighed in order to determine the mass uptake owing to the treatment.

It is important to note that at this point of the research, dipping was chosen as an application method to achieve reproducible applications and to study the interaction between AAAS and PUR foam. Because the solutions applied have very low viscosities, between 0.50 and 0.55 mPa.s, they could be easily applied by spray or nebuliser.

Treatment evaluation

The mass uptake values obtained after the two treatments are shown in Figures 33 and 34.

They show that higher concentrations of AAAS in solution resulted in greater uptakes and that uptake values are larger for di-amino treatment than AMDES treatment. In addition, aged samples show higher uptakes than unaged samples. Difference in uptake between aged and unaged foams could be explained by AAAS's higher affinity for hydrogen bonding with carboxyl groups (Souguir *et al.* 2011), which are formed by hydrothermal degradation processes.

An important issue of conservation treatments is the impact of the treatment on the original colour of the object treated. For this reason it is important to minimise the colour change due to the addition of a new material. To monitor this property, CIE $L^*a^*b^*$ coordinates were measured with a portable sphere spectrophotometer X-Rite SP64, the measurements were repeated on each sample's upper surface at five different locations and the mean value was used to calculate a ΔE^* representing the entire surface. Figure 35 reports the values of L^* , a^* , b^* , the hue difference ΔC^* and the colour difference ΔE^* . The unaged reference sample had a^* and b^* values of 15.23 and 31.15 respectively, corresponding to a blue hue. After treatment, unaged samples showed a weak hue variation expressed by ΔC^* values between 0.54 and 1.95, while the lightness of the colour rises with the AAAS percentage increasing. The aged reference sample shows yellowing as a consequence of hydrothermal ageing highlighted by a^* and b^* values respectively of 19.76 and 13.45. Aged samples show a decreasing of the value of b^* after treatment, that corresponds to a shift towards bluer values, closer to the original foam colour before ageing. As for unaged samples, the treatment increased lightness.

For polymer foams, mechanical compression is usually tested to evaluate the mechanical features of the material. For this reason, compression force deflection test (American Society for Testing and Materials 2003) was used to evaluate the mechanical properties of



	a*	b*	ΔC^*	L*	ΔE^*
UNAGED SAMPLES					
Reference	-15.23 ± 0.17	-31.15 ± 0.19	-	47.31 ± 0.61	-
HMDS	-15.7 ± 0.16	-31.53 ± 0.23	-0.54	47.78 ± 0.87	0.98
AMDES 2.5%	-17.09 ± 0.09	-32.02 ± 0.09	-1.62	49.95 ± 0.32	3.34
AMDES 5%	-16.98 ± 0.16	-31.89 ± 0.39	-1.45	50.2 ± 0.61	3.48
AMDES 10%	-17.15 ± 0.16	-31.1 ± 0.32	-0.83	50.96 ± 0.45	4.13
Di-amino 2.5%	-17.24 ± 0.17	-31.02 ± 0.38	-0.81	50.74 ± 0.43	3.99
Di-amino 5%	-17.56 ± 0.15	-32.14 ± 0.30	-1.95	50.44 ± 1.33	4.09
Di-amino 10%	-18.11 ± 0.12	-31.63 ± 0.16	-1.77	51.42 ± 0.48	5.04
AGED SAMPLES					
Reference	-19.76 ± 0.25	-13.45 ± 0.19	-	43.95 ± 0.36	-
HMDS	-20.06 ± 0.25	-15.35 ± 0.62	-1.36	44.01 ± 0.51	1.97
AMDES 2.5%	-20.31 ± 0.32	-19.46 ± 0.5	-4.23	46.49 ± 0.60	6.57
AMDES 5%	-20.92 ± 0.30	-19.76 ± 0.43	-4.87	46.3 ± 0.46	6.83
AMDES 10%	-21.46 ± 0.40	-20.5 ± 0.45	-5.77	47.78 ± 0.99	8.21
Di-amino 2.5%	-21.03 ± 0.39	-17.99 ± 0.46	-3.77	46.72 ± 0.60	5.48
Di-amino 5%	-21.91 ± 0.21	-18.87 ± 0.29	-5.01	47.49 ± 0.46	6.82
Di-amino 10%	-22.86 ± 0.17	-19.11 ± 0.60	-5.89	45.63 ± 0.98	6.70

Figure 35. Colour difference before and after consolidation of foams

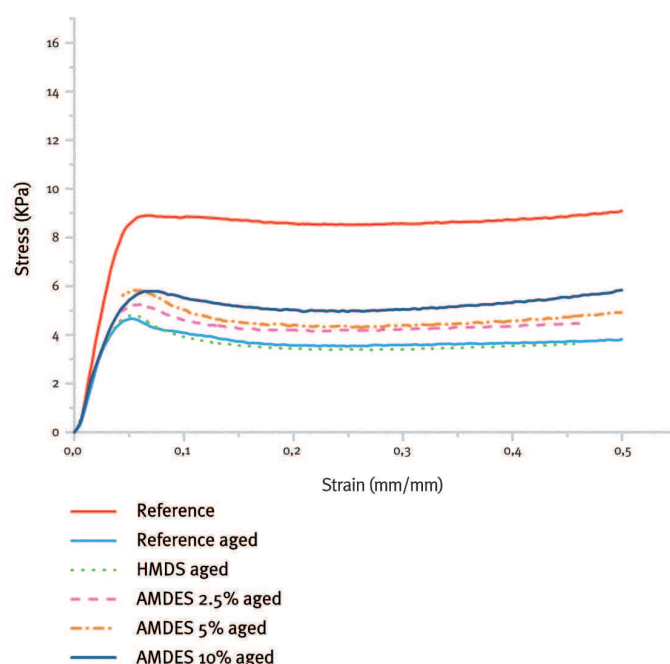


Figure 36. Compression stress/strain curves of samples treated with AMDES

PUR ester foam after AAAS treatments. Mechanical properties were studied using an Adamel Lhomargy DY.20 B traction/compression machine. Two specimens per sample were tested and the value reported is the mean. Every specimen has been compressed by 50% of its thickness (15 mm) at $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ and kept under compression for 60 seconds. The entire stress/strain curve has been recorded and the final force after 60 seconds determined.

Figure 36 shows examples of stress-strain diagrams of treated and untreated foam. All the curves exhibit a first domain with a linear elastic behaviour, which ends with a limit load maximum. This first linear part is followed by a large plateau which involves either plastic deformation or rupture of the cell walls. Rupture of the cell walls occurred on compression of the aged reference sample.

After AAAS treatments, both aged and unaged foams stiffened and this was reflected in the initial modulus and an increase of the maximum load. This results in stiffer materials, which have more resistance to compression. Furthermore, the whole stress plateau moved to higher stress values, corresponding to an increase in toughness. The reinforcement effect was more pronounced for the treatment applied to unaged foams, despite the fact that the uptake values measured were higher for aged samples.

The use of the solvent (HMDS) alone did not affect the compression properties of the aged or unaged foams and therefore



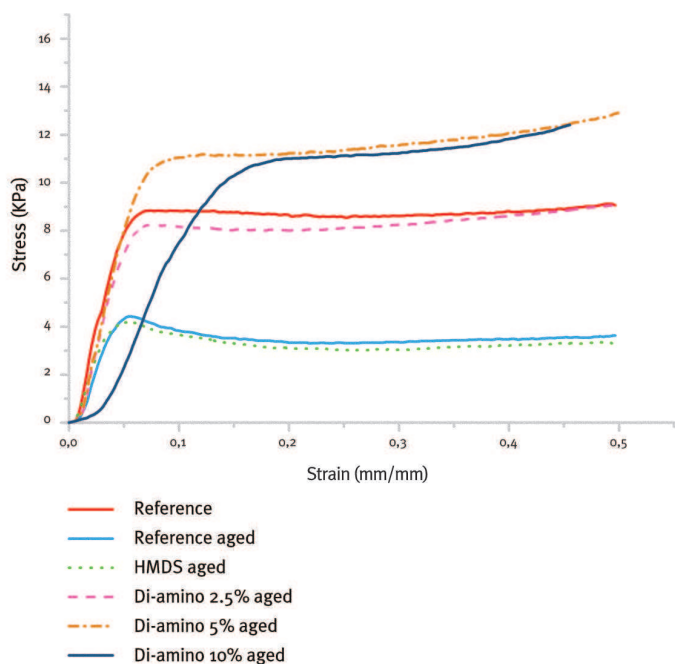


Figure 37. Compression stress/strain curves of aged samples treated with di-amino

it is clear that the resistance to compression is strictly related to the AAAS polymer. Mechanical compression tests on aged foams highlighted essential differences between the two AAAS tested. The use of AMDES reinforced the aged foam, however even when used at higher concentrations (10% v/v) it was not possible to re-establish the original mechanical properties of the foam. By contrast di-amino needs to be applied at lower concentrations to obtain satisfactory results. For example, when it is applied at 10% of concentration, the di-amino polymer network formed in the foam structure is too large and this exerts considerable influence on the mechanical properties of the foam.

In Figure 37 the stress-strain curve of the sample treated with di-amino 10% shows an increase in the stress plateau height corresponding to an increase in toughness, but the initial elastic modulus value decreased suggesting an increase in flexibility. These tests identified the di-amino treatment at a concentration of 2.5% as the one that gave optimal results for consolidation of aged PUR ester foam. This treatment re-establishes in aged foams the same mechanical properties as unaged PUR ester foam. The resistance to compression of the aged sample is around 3.5 kPa. After treatment with di-amino 2.5%, this value rose to 9 kPa, which is identical to the value recorded for the unaged PUR foam.

The sample images recorded after compression by SEM show AAAS interacting with the foam surfaces and the investigation of reinforcement effect at microscopic scale. Secondary backscattered electron images of the foam surfaces before and after treatment have been obtained with a SEM Jeol JSM-5410LV. The samples were adhered with a carbon adhesive on aluminium sample holders and coated with gold to approximately 300 nm. Backscattered electron images highlighted the deposits formed after treatment in the foam structure. AMDES deposits are limited to the surfaces and they do not fill the void of the open cells, which is important with respect to retaining the original structure of the foam.

Figure 38 allows comparison between untreated and treated samples at low magnification ($\times 100$). Unaged and aged reference SEM images are presented on the left. The unaged reference sample, flexible and elastic, keeps its structure intact after compression while, after artificial ageing, cell wall breaking occurs and the material loses its recovery properties. On a macro scale, it is clear that both AAAS treatments inhibit cell wall breaking during compression and enable recovery of the original structure when the load is removed (Figure 39).

To obtain an overall idea of the distribution of AAAS within the samples and therefore verify the homogeneity of the treatment,

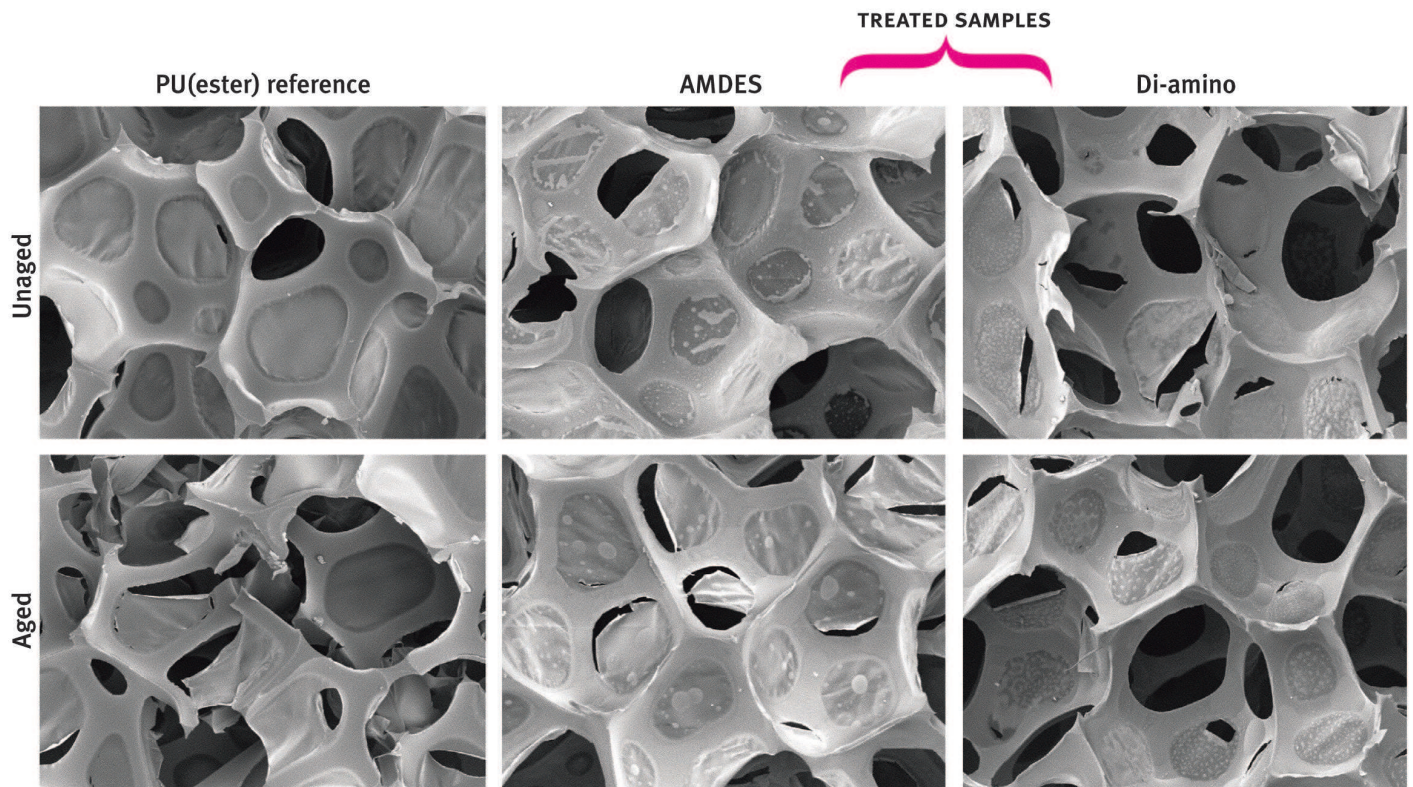


Figure 38. SEM backscattered electron images of foam surfaces of foam samples after compression test

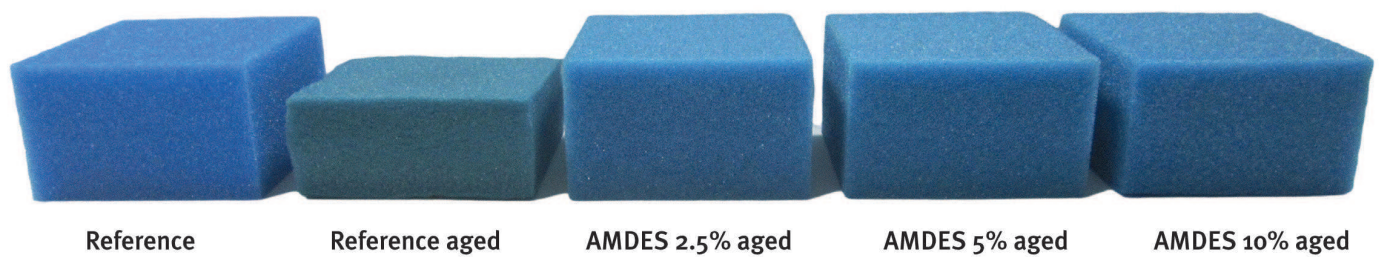


Figure 39. Macro images of untreated and treated samples after compression test (5 x 5 x 3 cm)



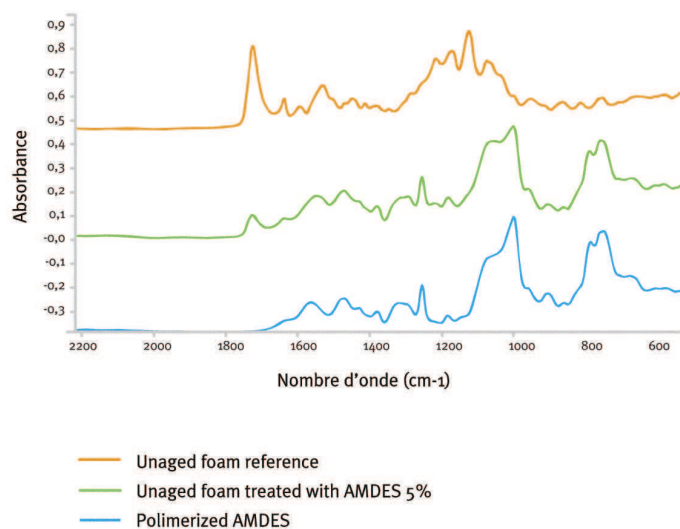


Figure 40. ATR-FTIR spectra of unaged foam, unaged foam treated with AMDES 5% and pure polymerised AMDES

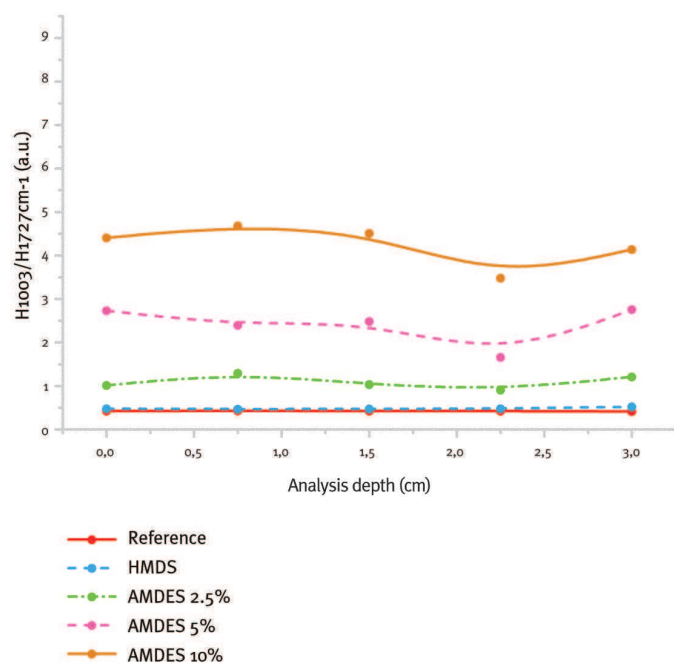


Figure 41. Quantification of AMDES concentration (ratio of AMDES Si-O-Si absorption band to PUR ester C=O absorption band) plotted as a function of depth or thickness of the sample

ATR-FTIR spectroscopy was used. Spectra were recorded on a Nicolet 6700 spectrophotometer, equipped with a diamond ATR macro-system Smart Endurance sensitive from 600 to 4000 cm^{-1} .

Infrared spectra of treated samples (Figure 40) show absorption bands attributed to polymerised AMDES. Absorption bands assigned included 1257 cm^{-1} (Si-CH₃ symmetric stretching), 1003 cm^{-1} (Si-O-Si stretching), 907 cm^{-1} (Si-C stretching) and 727 cm^{-1} ($-(\text{CH}_2)_3$ - rocking) based on literature (Coates 2000; Szymanski and Erickson 1970). Si-O-Si absorption band at 1003 cm^{-1} confirms polymerisation of AMDES monomers at foam surfaces. SEM images showed the treatment formed a coating on cell walls. For this reason on treated foam spectrum almost all infrared absorption bands due to PUR are hidden by AMDES absorptions and only C=O ester stretching at 1727 cm^{-1} is still visible. ATR accessories have a penetration of 2-4 μm and show only materials within this depth.

The homogeneity of the treatment was examined by cutting treated samples in slices allowing infrared analysis in different points of the sample thickness. Five spectra were collected from each sample, two from the external surfaces and three from the bulk. In Figure 41 the AMDES relative quantification, expressed by the ratio of the area under the Si-O-Si absorption band at 1003 cm^{-1} to the area under the C=O ester absorption band at 1727 cm^{-1} , is plotted as a function of the depth of the points analysed. This ratio is an indicator of the AMDES concentration.

According to uptake values on unaged foams, AMDES seems to be evenly distributed and any differences between values can be attributed to experimental error. By contrast, aged samples highlighted an inhomogeneous distribution of AMDES network. The concentration of AMDES is higher near the external surfaces of the sample and lower in the centre of the foam block. Moreover, the results show that on aged sample foams, a higher concentration of AMDES is observed at each analysis depth point, along with uptake values.

Conclusions

This study shows that, after treatment of aged and unaged PUR ester foams with AAAS, a reinforcement effect is obtained. This effect is a consequence of the formation of a macromolecular network due to AAAS polymerisation at cell wall surfaces.

It was shown that after treatment the AAAS uptake was higher for aged samples than unaged samples. These data allow an interpretation of the interaction between the polymer network and the PUR foam surfaces. Higher uptakes for aged samples are due



to AAAS's higher affinity toward carboxyl groups, resulting from hydrothermal degradation processes.

Beyond its reinforcement effect, the polymeric network formed after treatment has two significant characteristics. Firstly, it does not change the visual appearance of the foam measurably and it reduces the yellowing when applied to aged samples. Secondly it does not fill the void of the open cells preserving the original structure of the foam.

These promising results suggest that AAAS and especially the di-amino treatment could be efficient and a suitable option for consolidation of polyurethane ester foams. However further studies need to be carried out before applying these polymers on real objects. On-going research is geared to establishing the interaction between AAAS and PUR foam and to examine the ageing behaviour of treated samples.

4.3.4. Consolidation by coating

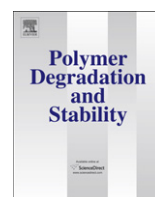
An effective method of consolidation is to apply a surface coating. In general the coating is a thin layer that protects the material underneath from the elements by means of shielding. The most obvious example is the paint on wooden doors, window frames and roof parts. Besides shielding, the coatings impart other properties. Examples of such properties are hydrophobicity, light filtering, electrical conduction and flame retardancy.

Although protective coatings are widely used in automotive, industry and consumer goods, their use in works of art is not so common. The major drawback is that in general the appearance of the coated object is changed in terms of discolouration or texture. Also, once a coating is applied, the process is often irreversible. Because of these reasons the modern art conservation community is reluctant to use them. However, if the drawbacks could be reduced such that the impact on the piece of art is minimal, there would be benefits on the extended lifetime of objects. Therefore, coatings for protection of cultural heritage are researched extensively prior to use (Bescher and Mackenzie 2003).

In this section the work on the protection of polyurethane foam by means of coating is described. The research has been conducted at SolMateS BV. The aim of the research was to develop a coating and application method for the protection of uncoloured polyurethane ester soft foam. This organic material is known to degrade rapidly and no effective method of protection has been



**B.3 Reinforcement properties of 3-aminopropylmethyl-
diethoxysilane and N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl-
methyldimethoxysilane on polyurethane ester foam
[\[99\]](#)**



Reinforcement properties of 3-aminopropylmethyldiethoxysilane and N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxysilane on polyurethane ester foam

Eleonora Pellizzi^{a,c,*}, Agnès Lattuati-Derieux^a, Jean-Baptiste d'Espinose de Lacaillerie^b, Bertrand Lavédrine^a, Hervé Cheradame^c

^a Centre de Recherche sur la Conservation des Collections, Muséum National d'Histoire Naturelle, Ministère de la Culture et de la Communication, USR CNRS 3224, 36 rue Geoffroy St Hilaire, 75005 Paris, France

^b Soft Matter Science and Engineering Laboratory, Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles, UMR CNRS 7615, UPMC, 10 rue Vauquelin, 75005 Paris, France

^c Laboratoire Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement, Université d'Évry val d'Essonne, UMR CNRS 8587, Boulevard François Mitterrand, 91025 Évry, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 25 April 2012

Accepted 23 July 2012

Available online 31 July 2012

Keywords:

Aminoalkylalkoxysilanes

PUR ester

Foam

Reinforcement

Interpenetrating polymer networks

ABSTRACT

Museum artifacts made of polyurethane foam are frequently affected by conservation issues mainly related to the loss of their mechanical properties. While effective polyurethane ether foam treatments already exist, no convenient consolidation treatment exists for polyurethane ester foams. The possibility of a reinforcement effect expected to prevent the mechanical properties loss has been evaluated. Two aminoalkylalkoxysilanes (AAAS), the 3-Aminopropylmethyldiethoxysilane and the N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxysilane, which gave promising results for consolidation of paper, have been tested on modern industrial flexible polyurethane ester foam samples. AAAS solutions at different concentrations have been applied, by immersion, on polyurethane ester foam samples. Mechanical properties have been studied by Compression Force Deflection Test, which shows that after AAAS treatment the resistance of the foam to compression improves. The color of the samples before and after consolidation has been monitored to assess the impact of the treatment on the visual aspect of the foam. The AAAS distribution in the thickness of the samples has been investigated by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Scanning Electron Microscopy (SEM). Magic angle spinning nuclear magnetic resonance (MAS NMR) has been used to confirm AAAS polymerization and to evaluate its average polymer chain length. The promising results obtained suggest that AAAS could be an efficient solution for the consolidation of polyurethane ester foams.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Because of their multiple applications, since the 1960s, polyurethanes (PURs) attracted artists and designers, who utilized them for sculptures, paintings, design furniture, textiles and accessories [1,2]. PUR foams deteriorate rapidly; the effects of degradation can appear after 20–30 years of natural aging. Consequently, conservation issues mainly related to the loss of their mechanical properties now affect these artifacts. The main symptoms of degradation are discoloration, loss of flexibility and crumbling, which occur under influence of moisture, heat and light [3]. During the degradation process, PURs undergo both chain scission and cross-linking

phenomena. For the two main families, PUR ester and PUR ether, several studies demonstrated that the esters are more sensitive to hydrolysis while the ethers are more sensitive to oxidation [3–6]. Several studies concerning degradation and conservation strategies for PUR foams used by artists are reported in the literature [7–11]. However, while van Oosten [12] reported that impregnation of PUR ether foam with a mixture of Impranal DLV and vitamine E (an antioxidant) inhibits the photo-oxidation and gives flexibility to PUR ether foam, no convenient consolidation treatment exists for PUR ester foams. Conservators of modern and contemporary art are still seeking solutions to extend the lifetime of works of art made from this material. Two aminoalkylalkoxysilanes (AAAS), the 3-aminopropylmethyldiethoxysilane (AMDES) and the N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxysilane (DIAMINO), already used for deacidification and consolidation of paper [13,14], were tested on modern industrial flexible PUR ester foam samples. For paper conservation the use of AAAS provides an alkaline buffer on the

* Corresponding author. Centre de Recherche sur la Conservation des Collections, Muséum National d'Histoire Naturelle, Ministère de la Culture et de la Communication USR CNRS 3224, 36 rue Geoffroy St Hilaire, 75005 Paris, France.
E-mail address: pellizzi@mnhn.fr (E. Pellizzi).

cellulosic network, improves the mechanical resistance of the paper and remains effective even after artificial aging [15]. In a preliminary study, it was showed that AMDES treatment improves the mechanical compression properties of PUR ester foam [16]. A reinforcement effect is obtained after the treatment of modern industrial PUR ester foam both unaged and after artificial aging.

In this study AMDES and DIAMINO treatments are compared; they were tested on modern industrial PUR ester foam samples to evaluate their reinforcement effect, the possibility to employ these products in the case of a preventive conservation treatment and their interaction with the PUR structure. This paper will present the results of the analysis performed on treated samples in comparison with the reference (untreated modern industrial PUR ester). Colorimetric measurements, stress/strain compression curves, scanning electron microscopy (SEM) images, Fourier transform infrared (FTIR) spectra, and ^{29}Si magic angle spinning nuclear magnetic resonance (^{29}Si MAS NMR) spectra will be discussed to evaluate the effectiveness of the two AAAS treatments for PUR ester foam reinforcement.

2. Material and methods

2.1. Samples

New Dimension Industries LLC (NDI LLC) supplied the PUR ester foam. It is an open-cell flexible foam with a density of 30 kg/m^3 , PUR ester formulated with 2,6- and 2,4- toluenediisocyanates (TDI) and poly[di(ethylene glycol) adipate]. Nowadays this formulation is the most common in PUR ester flexible foam industry. From an internal study on foams from museum collections it was found that PUR ester flexible foams used by artists were usually formulated with TDI isocyanates as well. For this reason a 2,6-,2,4-TDI based PUR ester was selected for investigations. The foam was pre-cut by NDI LLC in cubic regular samples ($50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$) suitable for compression tests.

2.2. PUR impregnation treatment

Hexamethyldisiloxane (HMDS) was the solvent employed for the AAAS monomer solutions. It was primarily chosen for its low cohesive energy density and low surface tension, that permit a good wetting of the sample surfaces, and secondly for its weak van der Waals interactions that assure a good dimensional stability of the sample structure after solvent evaporation. HMDS solvent, AMDES and DIAMINO monomers were provided by Abcr GmbH. All the compounds were used as received from the producer, without further purification. Solutions of AMDES and DIAMINO in HMDS solvent were prepared at different AAAS concentrations (2.5%, 5% and 10% vol/vol). The effect of HMDS solvent alone on PUR ester foam was also evaluated. The foam samples were weighed and immersed for 24 h in each solution using closed polypropylene containers. To avoid foam flotation, an aluminum grid fixed inside the polypropylene container was used to maintain the samples dipped in the solution. After immersion the samples were dried under vacuum for 6 h at ambient temperature. Once completely dried they were weighed once more in order to determine the AAAS uptake. To be sure of the complete evaporation of the solvent all the measurements were performed two weeks after the treatment.

2.3. Colorimetric measurements

The foam flexible structure is easily deformed by the weight of the spectrophotometer when this is applied directly in contact with the sample upper surface. This deformation could affect the chromaticity coordinate value measurements [17]. To avoid any

deformation of the foam cell structure, a rigid black box with a hole of $53 \times 53 \text{ mm}$ on the top is used as an additional device to the spectrophotometer X-Rite. For the measurements, the samples are inserted in the central hole of the box. The portable spectrophotometer is then positioned onto the box in close contact with the foam surface and can analyze it without any deformation of the foam cell structure.

The CIE L^* , a^* and b^* coordinates were measured with a portable sphere spectrophotometer X-Rite SP64 using the following set-up parameters: 4 mm measurement area (6.5 mm target window), illuminant type D65, 10° standard observer angle and specular component included (SPIN). The measurements were repeated on the top surface of 3 replicate samples at 5 different locations on each. The mean values were used to calculate the total color difference ΔE_{ab}^* and the metric chroma difference ΔC_{ab}^* between the treated samples and the reference using the standard colorimetric equations according to the ASTM Standard D 2244-93 [18]:

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}, \quad (1)$$

$$C_{ab}^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2}, \quad (2)$$

$$\Delta C_{ab}^* = (C_{ab}^*)_{\text{treated sample}} - (C_{ab}^*)_{\text{reference}}. \quad (3)$$

2.4. Mechanical tests

Mechanical properties have been studied by Compression Force Deflection Test according to the ASTM Standard D 3574-03 test C method [19] using an Adamel Lhomargy DY.20 B tensile/compression instrument. At least three specimens per sample were tested and the value reported is the mean value of those observed. Every specimen was compressed down to 50% of its thickness (15 mm) at 50 mm/min and kept under compression for 60 s. The entire *stress/strain* curve was recorded and the final force after 60 s determined.

2.5. SEM imaging

Backscattered electron images and Silicon (Si) surface elemental analysis of PUR foam before and after treatment were obtained with a SEM Jeol JSM-5410LV equipped with an Oxford Link Isis – Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDS). Foam samples were cut with a scalpel blade in pieces of approximately $5 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ to fit in the SEM vacuum chamber. The cutting of the foam allowed thus to expose and visualize cross sections of the cell branches on the cut surfaces. The samples were mounted on aluminum sample holders with double-sided carbon tape (NEM tape, Nisshin EM Co. Ltd.) and coated with gold to a thickness of approximately 300 Å. The following experimental conditions were kept constant for both backscattered images and elemental analysis: high vacuum, 20 mm working distance, 20 kV accelerating voltage.

2.6. FTIR spectroscopy

FTIR spectra were recorded on a Nicolet 6700 spectrophotometer, equipped with a diamond ATR macro-system (Smart Endurance) scanning from 600 to 4000 cm^{-1} , 36 scans were recorded for each spectrum at a resolution of 8 cm^{-1} . To obtain information about the homogeneity of the treatment, treated samples were cut in slices allowing infrared analysis to different points of the sample thickness. Five spectra were collected from each sample; two near the external surfaces, one from the top and one from the bottom, and three from the bulk at regular intervals. To identify poly-

AMDES and poly-DIAMINO infrared absorption bands, polymerized monomer films were prepared and analyzed.

2.7. ^{29}Si MAS NMR

Magic angle spinning nuclear magnetic resonance (MAS NMR) experiments were performed in 4 mm zirconium oxide rotors on BrukerASX spectrometers with a 11.7 T magnetic field. ^{29}Si one-pulse experiments (99.4 MHz) were performed spinning at 8 kHz with a selective pulse ($\pi/2$) duration of 4 s, 20 s recycle time and between 3000 and 5000 acquisitions depending on the samples. Peak deconvolution and fit optimization of MAS NMR spectra were obtained with *Dmfit2011* software [20].

3. Results and discussion

3.1. Weight uptake

Weight uptake values of treated PUR ester foams were measured after complete evaporation of the solvent. Fig. 1 shows that higher concentration of AAAS in solution results in larger uptakes, both for AMDES and DIAMINO monomers. Moreover, since uptake values rise up to 120% when the higher concentrated solution are used, these values show a very high affinity of AAAS monomers with the PUR ester substrate. All the uptake values are larger for DIAMINO than for AMDES, this is certainly related to the double amine function of the DIAMINO monomer.

3.2. Colorimetric measurements

An important issue of conservation treatments dealing with museum artifacts is the impact of the treatment on the color of the object treated. For this reason it is important to minimize the color change due to the addition of a new material. The total color difference $\Delta E_{a,b}^*$ of the treated samples from the reference, calculated as in Equation (1), is shown in Fig. 2 for both AMDES and DIAMINO treatments. The HMDS treated sample, compared to the reference sample, has a $\Delta E_{a,b}^*$ less than 1 unit. Therefore no difference in color can be seen before and after pure HMDS treatment. Color difference values of treated samples from the reference are in the range of 3.0 and 5.0 $\Delta E_{a,b}^*$ units. Larger color difference values correspond to higher AAAS concentration in HMDS solution. DIAMINO treated samples show color difference values from the

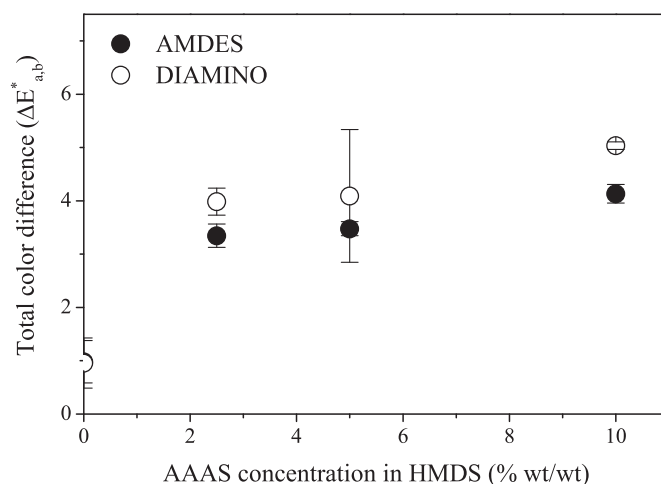


Fig. 2. Total color difference $\Delta E_{a,b}^*$ of treated samples from the untreated reference sample as a function of the concentration of AAAS in HMDS (%wt/wt).

reference sample slightly larger than AMDES treated samples. This is related to the larger uptake values obtained on the samples treated with DIAMINO solutions (see Section 3.1).

To better understand the character of the $\Delta E_{a,b}^*$ color difference between the samples treated at different AAAS concentrations in solution, the difference in chroma $\Delta C_{a,b}^*$ (Equation (3)) and the difference in lightness ΔL^* have been calculated. The metric chroma difference between the treated samples and the reference sample is essentially the same for all the three concentration tested ($\Delta C_{a,b}^*$ values between 0.48 and 1.96), while the AAAS treated samples show a trend of higher L^* values with higher AAAS concentrations values. The consequence of this lightness increasing is highlighted by ΔL^* values from 2.45 to 4.22 units.

After treatment, the samples show a not readily visible color difference between treated and reference samples. The total color differences ($\Delta E_{a,b}^*$) measured are more related to a difference in lightness than a difference in chroma for both AMDES and DIAMINO treatments.

3.3. Mechanical tests

For polymer foams compressive properties are usually tested to evaluate the mechanical features of the material. For this reason, a compression force deflection test (ASTM D 3574-03) has been used to evaluate the mechanical properties evolution of PUR ester foam after AAAS treatment. In Figs. 3 and 4 stress-strain diagrams of treated samples and reference sample are reported. All the curves presented exhibit a first domain with a linear elastic behavior which ends with a limit load maximum (yield strength). This first linear part is followed by a large plateau which involves plastic deformation.

After AAAS treatment, all foams show a stiffening effect on the initial modulus, the slope of the curve between 0 and 0.05 mm/mm becoming steeper. They also show an increase of the maximum load, the stress at yield point increases. This results in stiffer materials more resistant to compression. The use of the solvent (HMDS) alone does not affect the compression properties of the foams, which confirms that the improvement of toughness is strictly related to AAAS treatment. The area under the stress-strain curve is the strain energy per unit volume absorbed by the material and the integration value of this area is a measure of the sample toughness. For all the treated samples the whole stress plateau moves to higher stress values, increasing the area under the curve

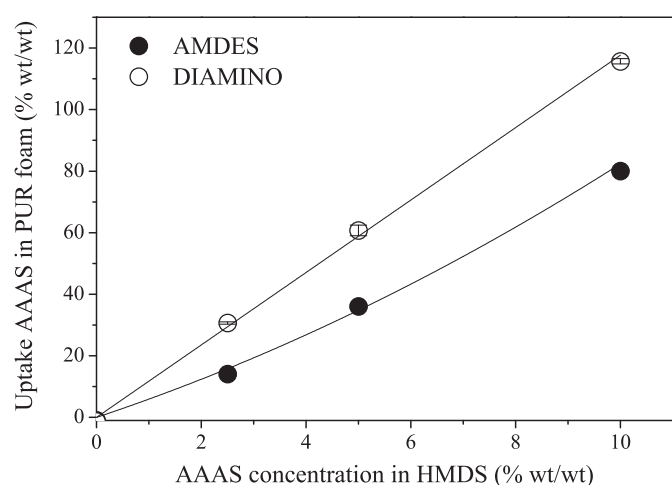


Fig. 1. Uptake of the two AAAS in PUR ester foam (%wt/wt) as a function of the concentration of AAAS in HMDS (%wt/wt).

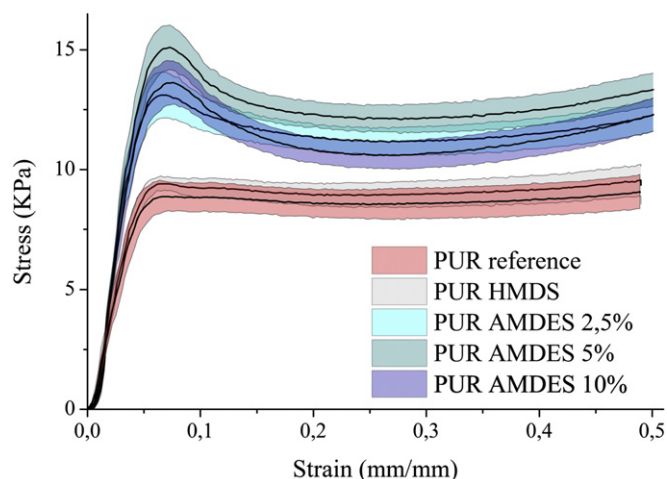


Fig. 3. Stress-strain curves of AMDES treated samples at different concentration of AMDES in HMDS solvent.

and therefore the whole toughness. Considering the values of toughness of the treated samples, stress-strain compression curves permit to highlight an increasing of toughness for both samples treated with AMDES and DIAMINO, but do not permit to measure a real difference between the three concentrations tested.

Stress-strain curves of AMDES 10% and DIAMINO 10% start to show a different shape compared to the samples treated at lower AAAS concentrations that show lower weight uptakes. The yield point value decreases and plastic deformation starts at higher strain values. After treatment, a composite structure, involving the PUR foam and the AAAS deposit, is created and higher is the AAAS uptake value higher is the contribution of the AAAS deposit to the properties of the structure. These results suggest that to keep the contribution of the PUR foam predominant, concentration of AAAS in solution lower than 10% should be applied.

3.4. SEM imaging

Sample images recorded by SEM allow for microscopical observation of AAAS interaction with the foam structure. Foam samples have been observed at different magnifications. Low magnifications images allowed to visualize changes in the foam structure and differences on the PUR cell surfaces, while high

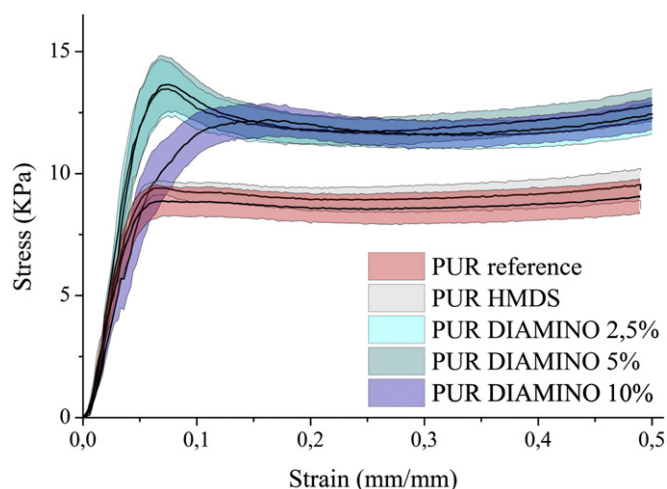


Fig. 4. Stress-strain curves of DIAMINO treated samples at different concentration of DIAMINO in HMDS solvent.

magnification images allowed to investigate AAAS interaction with the bulk of PUR branches. Fig. 5 shows the backscattered image of a reference sample in comparison with an AMDES treated sample, and the respective Si SEM-EDS mapping (magnification $\times 35$). From the backscattered image of treated PUR ester (Fig. 5b) AMDES deposit appear as 10 μm –50 μm droplets without any evidence of the existence of a uniform film on the entire cell surfaces. Si SEM-EDS mapping, which permits to obtain a map of the Si distribution, has then be used to verify it. From the Si EDS map (Fig. 5a',b'), Si is detected overall the foam cell surfaces of the treated sample (b'), this confirms the existence of a coating that at least partly cover the inner foam structure. AMDES and DIAMINO coatings have the same aspect.

Penetration of AAAS on the inside of foam branches has been investigated by Si SEM-EDS mapping as well (magnification $\times 750$). Fig. 6 shows the backscattered image and the Si cartography of a PUR branch cross section prepared from a DIAMINO treated foam. The backscattered image (Fig. 6a) shows the triangular cross section of one of the foam branches. On the Si EDS map (Fig. 6a'), Si is detected in the 5 μm near the edges of the cross section. This result proves that the treatment diffuses partially inside the PUR branches and consequently an interpenetrating polymer network between the PUR structure and the AAAS polymer chains is obtained. About 20 images of this kind have been recorded from both AMDES and DIAMINO treated samples, and for both the treatments diffusion inside the branches bulk has been highlighted. However, at this point of the research, no information exists about the chemical affinity between PUR ester and the AAAS molecules that diffuse inside the PUR structure.

3.5. FTIR spectroscopy

In order to form an overall estimation of the distribution of AAAS in the thickness of the samples and therefore verify the homogeneity of the treatment ATR-FTIR analyses were employed.

On treated sample infrared spectra, the following polymerized AAAS infrared absorption bands have been assigned based on the literature [21–23]: 1257 cm^{-1} (Si–CH₃ symmetric stretching), 1003 cm^{-1} (Si–O–Si stretching), 791 cm^{-1} (Si–C stretching and CH₃ rocking) and 755 cm^{-1} (–(CH₂)₃– rocking). Si–O–Si absorption band at 1003 cm^{-1} confirms polymerization of AAAS monomers on the foam surfaces. As shown by SEM images, the treatment forms a kind of coating on the cell walls; consequently the ATR-FTIR response of the treated foam mainly originates from the external polymer network. For this reason, on treated foam spectrum almost all infrared absorption bands, due to PUR ester, are hidden by AMDES absorptions and only C=O ester stretching at 1727 cm^{-1} is still visible. Therefore the ratio of Si–CH₃ absorption band at 1257 cm^{-1} to the C=O ester absorption band at 1727 cm^{-1} has been considered an indicator of the AAAS concentration.

In Figs. 7 and 8 AMDES and DIAMINO relative quantification, expressed by the ratio of Si–CH₃ absorption band at 1257 cm^{-1} to the C=O ester absorption band at 1727 cm^{-1} , is plotted as a function of the depth of the points analyzed. According to uptake values, higher concentration of AAAS in solution results in larger Si–CH₃/C=O ratio values, confirming larger AAAS deposits on the sample cell surfaces. Figs. 7 and 8 show that the AAAS deposit is evenly distributed in the thickness of the samples, except for the samples treated with the solution of DIAMINO 10%. This is the only case where the AAAS deposit is larger on the bottom of the sample.

3.6. ²⁹Si MAS NMR

Polymerization of AAAS on PUR ester surface has been already confirmed by ATR-FTIR by the presence of the Si–O–Si absorption

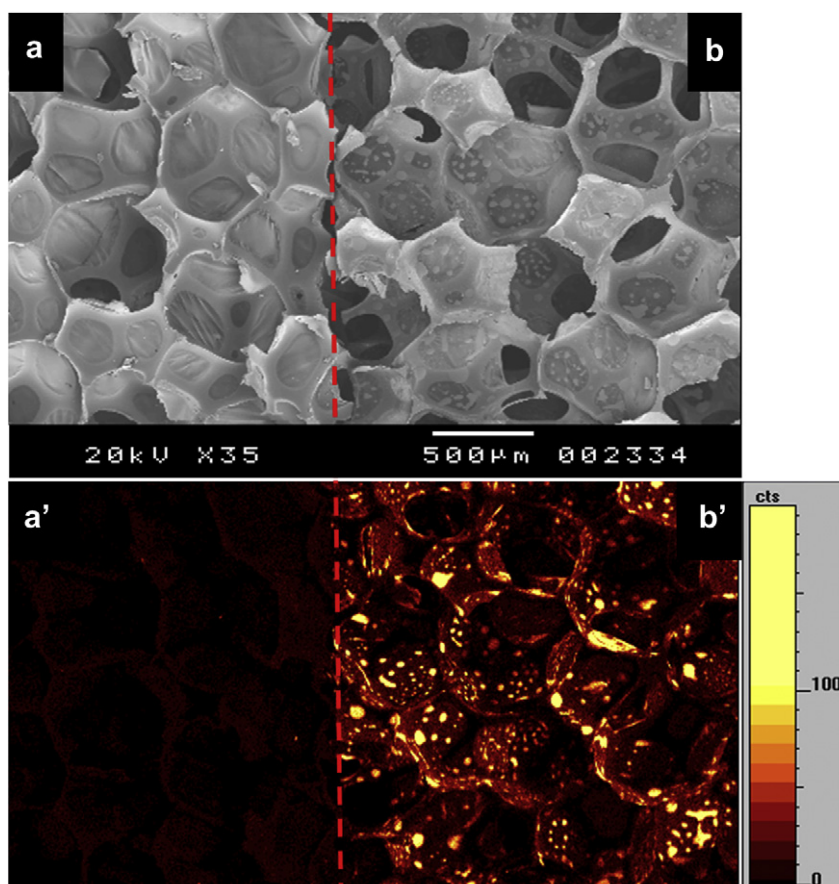


Fig. 5. SEM backscattered images (a,b) and Si EDS mapping (a',b') of PUR ester reference foam (a,a') and PUR ester AMDES treated (b,b') (magnification $\times 35$).

band, anyway, FTIR data do not provide any information on polymer chain length. For this reason ^{29}Si MAS NMR has been performed. The ^{29}Si MAS NMR spectrum of the pure poly-DIAMINO is shown in Fig. 9. Three peaks appear at -16 , -19 and -22 ppm. According to the literature, the peak at -22 ppm corresponds to a D_2 Si, that is, a silicon atom linked to two $-\text{O}-\text{Si}$ substituents, the peak at -19 ppm corresponds to a D_4 cyclic tetramer, while the

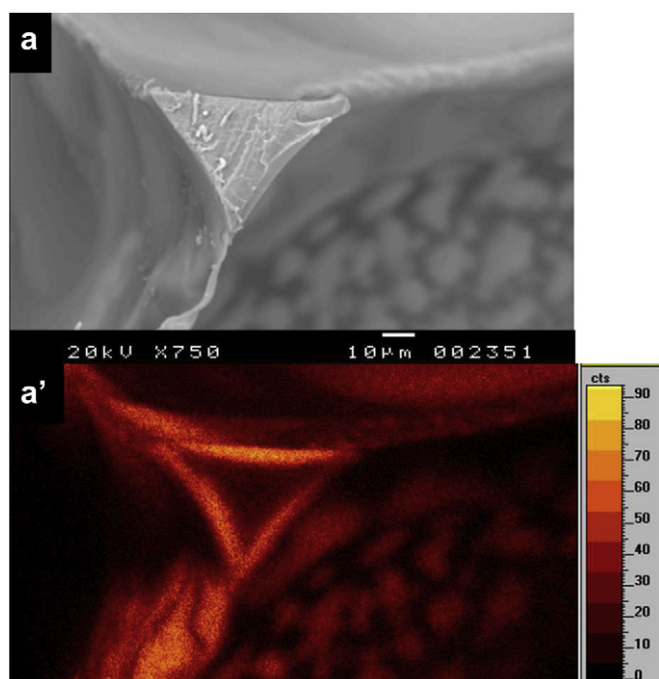


Fig. 6. SEM backscattered images (a) and Si EDS mapping (a') of a branch section in a PUR ester DIAMINO treated (magnification $\times 750$).

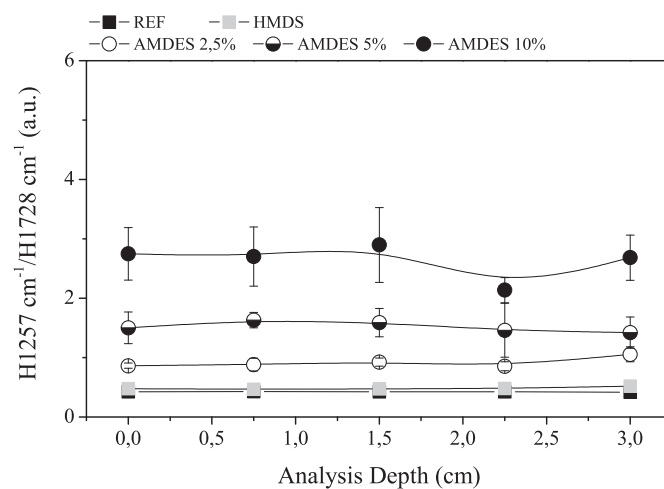


Fig. 7. AMDES relative quantification (ratio of AMDES Si-CH absorption band to PUR ester C=O absorption band) plotted as a function of the depth of analysis (thickness of the sample).

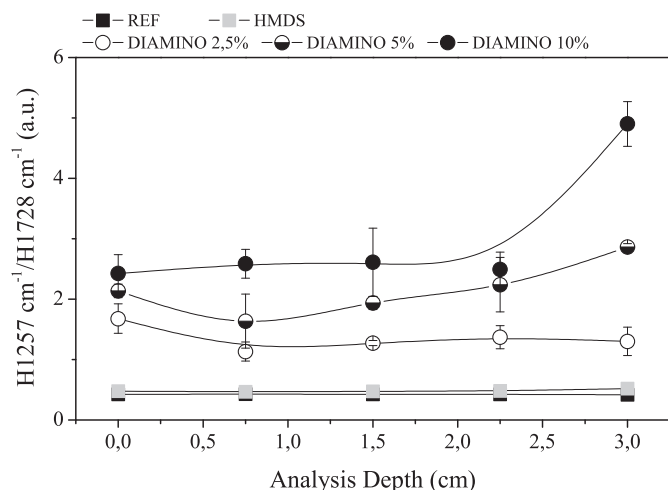


Fig. 8. DIAMINO relative quantification (ratio of DIAMINO Si–CH₃ absorption band to PUR ester C=O absorption band) plotted as a function of the depth of analysis (thickness of the sample).

peak at –16 ppm corresponds to a D_1 Si, linked to only one –O–Si group, that is a terminal silicon atom [24,25].

^{29}Si MAS NMR is a quantitative analysis, from the peak integrations values it is thus possible to calculate the number-average degree of polymerization ($\overline{DP}_n$) of the DIAMINO polymer chains, according to the following formula:

$$\overline{DP}_n = \left(D_2 \times \frac{2}{D_1} \right) + 2.$$

The results show that the 95% of DIAMINO monomers ($D_2 + D_1$) reacted to form poly-DIAMINO chains of 10 monomers units on average, while the residual 5% (D_4) formed cyclic tetramer. No unreacted monomers are left, this is proved by the absence of a peak at –4 ppm, corresponding to the Si of free AAAS monomer, that confirms the complete DIAMINO polymerization.

The same ^{29}Si MAS NMR analysis has been performed on a PUR ester foam sample treated with DIAMINO 2.5% in HMDS solution (Fig. 10). Unfortunately the poor resolution of the spectrum, caused by the low concentration of DIAMINO in the sample (30%wt/wt) did not permit an accurate analysis. Nevertheless, the peak deconvolution and the fit optimization, suggest that the polymerization process is very similar to the one of the poly-DIAMINO prepared in

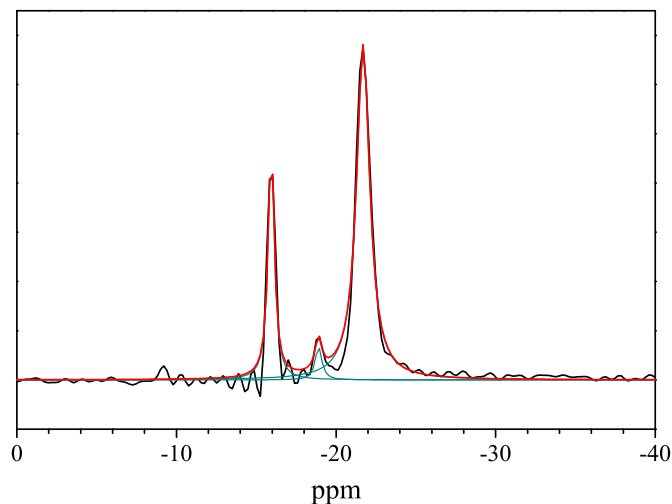


Fig. 9. ^{29}Si MAS NMR spectrum of poly-DIAMINO.

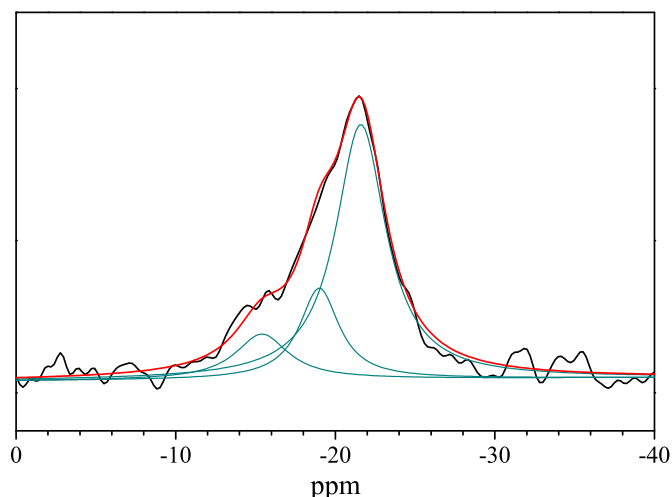


Fig. 10. ^{29}Si MAS NMR spectrum of a PUR ester foam treated with DIAMINO 2.5%.

the laboratory. The absence of the peak at –4 ppm confirms the complete polymerization also when DIAMINO polymerization occurred on PUR ester, and the DIAMINO polymer chains are composed approximately of 10 monomer units as in the poly-DIAMINO reference sample. Further analysis are required to confirm the average polymerization degree, to confirm the presence of a cyclic fraction and eventually to quantify it.

4. Conclusions

In this study two AAAS consolidation treatments have been compared (AMDES and DIAMINO); they were tested on modern industrial PUR ester foam samples to evaluate their reinforcement effect, the possibility to employ these products in the case of a preventive conservation treatment and their interaction with the PUR structure. The results showed that, after treatment of PUR ester foams with AAAS, a reinforcement effect is obtained. This effect is a consequence of the formation of an interpenetrating polymer network between the PUR structure and the poly-AAAS. AAAS polymerizes on the cell wall surfaces and partially diffuse into the foam branches. Beyond its reinforcement effect, the polymeric network formed after treatment has two significant characteristics. Firstly, it weakly affects the visual aspect of the object since it does not change significantly its color. Secondly, it does not fill the void of the open cells preserving the natural structure of the foam, and, at the same time, at least partially cover the inner surface of the cell structure. These promising results suggest that both AMDES and DIAMINO treatment could be an efficient solution for consolidation of polyurethane ester foams and for preservation operations having the purpose of neutralizing the possible production of acidic species upon aging. The ongoing research is geared to investigate the possibility to consolidate aged foams, to establish the interactions between AAAS and PUR ester and to examine the aging behavior of treated samples.

Acknowledgments

The author wants to thank Dr. Zied Souguir from CRCC, Dr. Thea van Oosten and Anna Lagana from RCE for their constructive and fruitful discussions.

The present research has received funding from the European community's Seventh framework programme FP7/2007–2013 under the grant agreement no. 212218 – POPART: Strategy for the preservation of plastic artefacts in museum collections.

References

- [1] Quye A, Williamson C. *Plastics: collecting and conserving*. Edinburgh: NMS Pub.; 1999.
- [2] Waentig F. *Plastics in art: a study from the conservation point of view*. Petersberg: Imhof; Originally published as: *Kunststoffe in der Kunst*; 2008 [English translation, Michael Scuffil].
- [3] Szycher M. *Szycher's handbook of polyurethanes*. Boca Raton: CRC Press LLC; 1999.
- [4] Kerr N, Batcheller J. Degradation of polyurethanes in 20th-century museum textiles. In: Grattan DW, editor. *Saving the twentieth century: the conservation of modern materials*. Canadian Conservation Institute; 1993. p. 189–206.
- [5] Wilhelm C, Gardette JL. Infrared analysis of the photochemical behaviour of segmented polyurethanes: 1. aliphatic poly(ester-urethane). *Polymer* 1997; 38(16):4019–31.
- [6] Wilhelm C, Gardette JL. Infrared analysis of the photochemical behaviour of segmented polyurethanes: aliphatic poly(ether-urethane)s. *Polymer* 1998; 39(24):5973–80.
- [7] Lorne A. Experiments in the conservation of a foam object. In: Hummelen IMC, Sille D, editors. *Modern art – who cares?: an interdisciplinary research project and an international symposium on the conservation of modern and contemporary art*. Archetype; 1999. p. 143–8.
- [8] Rodrigo E, Beerkens L, Oosten Tv, Keune P. Henk peeters 59–18. In: Hummelen IMC, Sill D, editors. *Modern art – who cares?: an interdisciplinary research project and an international symposium on the conservation of modern and contemporary art*. Archetype; 1999. p. 43–51.
- [9] Oosten Tv. Crystals and crazes: degradation in plastics due to microclimates. In: van Oosten T, Shashoua Y, Waentig F, editors. *Plastics in art: history, technology, preservation*. Munchen: Siegl; 2002. p. 80–9.
- [10] Lovett D, Eastop D. The degradation of polyester polyurethane: preliminary study of 1960s foam-laminated dresses. In: Roy A, Smith P, editors. *Modern art, new museums: contributions to the IIC Bilbao congress, 13–17 September 2004*. International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works; 2004. p. 100–4.
- [11] Colombini A, Corbin G, Leal V. Les matériaux en polyuréthane dans les oeuvres d'art: des fortunes diverses. cas de la sculpture "foot soldier" de kenji yanobe. *CeROArt*, <http://ceroart.revues.org/432>; 2008.
- [12] Oosten Tv. Research into the influence of impregnating agents on the ageing of polyurethane (pur) foams using ftir spectroscopy. In: Picollo M, editor. *Proceedings of the sixth infrared and Raman users group conference (IRUG6): March 29th–April 1st, 2004. Il Prato*; 2005. p. 155–61.
- [13] Dupont AL, Lavédrine B, Cheradame H. Mass deacidification and reinforcement of papers and books vi. study of aminopropylmethyldiethoxysilane treated papers. *Polym Degrad Stab* 2010;95(12):2300–8.
- [14] Souguir Z, Dupont AL, Fatyeyeva K, Mortha G, Cheradame H, Ipert S, et al. Strengthening of degraded cellulosic material using a diamine alkylalkoxysilane, *RSC Advances*, *in press*.
- [15] Ipert S, Dupont AL, Lavédrine B, Bégin P, Rousset E, Cheradame H. Mass deacidification of papers and books iv. a study of papers treated with aminoalkylalkoxysilanes and their resistance to ageing. *Polym Degrad Stab* 2006; 91(12):3448–55.
- [16] Pellizzi E, Lattuati-Derieux A, Lavédrine B, Cheradame H. Flexible polyurethane ester foam consolidation: preliminary study of aminopropylmethyldiethoxysilane reinforcement treatment. In: *Symposium 2011 adhesives and consolidants for conservation*. Canadian Conservation Institute, <http://www.cci-icc.gc.ca/symposium/2011/index-eng.aspx>; 2011.
- [17] Binnie N. Canadian conservation institute. Personal communication, 2011.
- [18] ASTM. Standard d2244-02, standard test method for calculation of color differences from instrumentally measured color coordinates; 2003.
- [19] ASTM. Standard d3574-03, standard test methods for flexible cellular materials – slab, bonded and molded urethane foams; 2003.
- [20] Massiot D, Fayon F, Capron M, King I, Le Calvé S, Alonso B, et al. Modelling one- and two-dimensional solid-state nmr spectra. *Magn Reson Chem* 2002; 40(1):70–6.
- [21] Committee., C.S.f.C.T.I.S. An infrared spectroscopy atlas for the coatings industry. Philadelphia, Pa.: Federation of Societies for Coatings Technology; 1980.
- [22] Chiang CH, Koenig JL. Fourier transform infrared spectroscopic study of the adsorption of multiple amino silane coupling agents on glass surfaces. *J Colloid Interface Sci* 1981;83(2):361–70.
- [23] Coates J. Interpretation of infrared spectra, a practical approach. In: Mayers RA, editor. *Encyclopedia of analytical chemistry: applications, theory, and instrumentation*. Chichester; New York: Wiley; 2000. p. 10815–37.
- [24] Bennevault-Celton V, Maciejak O, Desmazières B, Cheradame H. Condensation of alkoxysilanes in alcoholic media: ii. oligomerization of aminopropylmethyldiethoxysilane and co-oligomerization with dimethyldiethoxysilane. *Polym Int* 2010;59(9):1273–81.
- [25] Souguir Z, Dupont AL, d'Espinose de Lacaillerie JB, Lavédrine B, Cheradame H. Chemical and physicochemical investigation of an aminoalkylalkoxysilane as strengthening agent for cellulosic materials. *Biomacromolecules* 2011;12(6): 2082–91.