

POLYESTERURETHANES UTILISEES COMME AMORTISSEURS ELASTIQUES

Stelian Vlad

*Institute de Chimie Macromoleculaire "Petru Poni" Iasi
Aleea Grigore Ghica Voda Nr. 41A, RO-6600 Iasi, Roumanie
e-mail: vladus@icmpp.tuiasi.ro,*

RÉSUMÉ: Ce travail présente une étude concernant les polyesteruréthane utilisés comme amortisseurs élastiques, avec une sphère large d'application dans l'industrie de la construction des machines, l'industrie d'automobile, l'industrie des roulements et d'autres. Les polymères qui font l'objectif de ce travail sont des polyuréthanes thermoplastique à base de: polyesters avec des groupement hydroxyle aux extrémités du chaîne, diisocyanates, diols et glycérine. Le but de l'article est d'obtenir des polyesteruréthanes avec une bonne résistance à la flexion répétée, élasticité élevée, résistance à l'écrasement, une bonne résistance à l'abrasion et une dureté dans l'intervalle 60 – 85 °Sh A.

MOTS CLÉ: *polyuréthane thermoplastique, polyester, polyesteruréthanes, diisocyanates.*

ABSTRACT: In this work it is presented a study about polyesterurethane used as an elastic damper, with a large area of application in the machine construction industry, the automotive industry, the bearings' industry and so on. The polymers which make the objective of this study are the thermoplastic polyurethane based on polyesters with end hydroxyl group, diisocyanates, diols and glycerin. The goal of this article is to obtain the polyesterurethanes with a good resistance at repeated flexion, a huge resilience, a good resistance at crash, a good abrasion resistance and an hardness between 60 – 85 °Sh A.

KEYWORDS: *thermoplastic polyurethane, polyester, polyesterurethanes, diisocyanates.*

INTRODUCTION

Les polyuréthanes sont les plus connus des polymères utilisés pour faire les mousses. Si vous êtes assis actuellement sur une chaise matelassée, le coussin est plus que probablement fait en mousse polyuréthane. Les polyuréthanes sont plus que des mousses. Beaucoup plus! Les polyuréthanes sont la famille de polymères la plus polyvalente qui existe. Les polyuréthanes peuvent être des élastomères, et ils peuvent être des peintures. Ils peuvent être des fibres et ils peuvent être des colles. Ils peuvent surgir n'importe où. Le spandex est un polyuréthane magnifiquement bizarre

La chimie des polyuréthanes thermoplastiques est très ressemblante à celle des polyuréthanes de tournage [1]. Ainsi, un polyol ayant la chaîne moléculaire longue, un polyester difonctionnel par exemple, est réagi avec un diisocyanate pour former un prépolymère contenant des groupements isocyanate aux butes des chaînes [2]. Ce prépolymère est réagi avec un diol à chaîne courte qui permet l'augmentation de longueur de la chaîne moléculaire est facilite la réticulation du polymère. Ces réactions de réticulation forment un réseau dans laquelle apparaissent nombreuses forces physiques d'attraction entre les différents groupements polaires de la chaîne polyuréthane [3]. Il est connu que ces nombreuses liaisons physiques d'attraction contribuent à l'amélioration des propriétés standard des polyuréthanes. La principale différence entre les polyuréthanes de tournage et ceux thermoplastiques est donnée par le fait que dans le cas des polyuréthanes thermoplastique les réticulations chimiques sont thermolabiles donc peuvent être cassés aux hautes températures pour se reformer de nouveau une fois que la température est diminuée [4].

Le présent exposé a pour but de faire le point sur les nouvelles possibilités qu'offrent les élastomères de polyuréthanes dans les domaines de l'application sur l'industrie d'automobile, l'industrie des roulements et d'autre.

Une des principales caractéristiques des polyuréthanes est leur résistance exceptionnelle à l'abrasion et à l'usure [5].

Leur résistance aux lubrifiants d'emboutissage, graisses et eau, est une caractéristique importante contribuant à la longue durée des outils. La flexion sous compression est uniforme contrôlable. Ces matériaux demandent des efforts de compression beaucoup plus grands pour produire des flexions que les élastomères conventionnels de même dureté et leurs caractéristiques de compression-flexion sont comparables à celles des plastiques de structure. Une haute résistance à la traction et une excellente résistance à l'entailage permettent d'utiliser ces matériaux dans des conditions de fonctionnement adverses.

PARTIE EXPERIMENTALE

Matériaux et méthodes

Dans ce travail nous avons utilisé les suivants matériaux : polyéthylène adipate diol (PEA), $M = 2000$, $C_{OH} = 56,1$ mg KOH/g, $I_{Ac} = 1-3$ mg KOH/g; dibenzyle diisocyanate (DBDI), $M = 264$, $mp = 50 - 54^{\circ}C$; diphenyle diisocyanate (MDI), éthylène glycol

(EG), diéthylène glycol (DEG), butylène glycol (BG) et glycérine (Gly). Les polyuréthanes (PUR) sont, pour la plupart, des thermodurcissables sous forme de mousses souples ou rigides, légères ou lourdes, mais aussi de résines compactes. Ils sont obtenus essentiellement par réaction de polyols (présentant 2 à 8 groupes hydroxyles) sur des diisocyanates en présence de catalyseurs. Pour les mousses, des tensioactifs et des agents d'expansion sont ajoutés (liquides à bas point d'ébullition non réactifs ou eau).

Les polyols sont soit des polyesters de diacides et de glycols ou de trialcools, soit des polyéthers obtenus par polycondensation d'oxyde de propylène ou d'éthylène sur un di- ou polyalcool. Selon leur longueur et selon le degré de ramification (c'est-à-dire la quantité de fonctions alcool), les produits finis sont plus ou moins rigides.

Applications des PUR: mousses souples (literie, coussinage), mousses semi-rigides (emballages, éléments antichoc, accoudoirs, tableaux de bord), mousses rigides (isolants thermiques pour réfrigérateurs, toitures, et aussi éléments structurants pour bateaux, planches à voile), élastomères très résistants mécaniquement et chimiquement (rouleaux d'imprimerie, roulettes de chariots, semelles et tiges de chaussures, joints pour le bâtiment), peintures (sols de garages, bateaux), etc.

Les élastomères au polyuréthane :

- sont des matériaux élastiques
- ont des propriétés physiques et chimiques particulières
- couvrent un large domaine d'application
- sont des matériaux de construction techniques éprouvés

Synthèse:

Les polyuréthanes thermoplastiques utilisés dans cette étude ont été obtenus par la méthode avec prépolymère. Ainsi, dans un réacteur de polyaddition prévu avec un système de chauffage, agitation et azote séché, a lieu la déshydratation sous vide (1-3 mmHg) et température de 120°C du polyester diol (PEA) pendant 2 h. Après cette période, le système est amené à une pression atmosphérique sous azote et la température est diminuée à 90°C quand il est introduit, sous agitation, la quantité nécessaire de diisocyanate (MDI ou DBDI). Le système est couplé au vide, la température est montée jusqu'à 120°C, sous agitation pendant 20-30 min, quand se forme un prépolymère polyuréthane ayant des groupements NCO aux bouts de chaînes. La pression est, après réduite à la valeur de pression atmosphérique, en azote, et l'agitation est maintenue pendant que la température diminue à 90°C. Ensuite, a lieu l'extinction de la chaîne par la réaction du prépolymère avec un glycol qui joue le rôle d'augmenter la longueur de chaîne, sous agitation énergique durant 1 min. Le réacteur est de nouveau couplé pour une période de 1 min à la pompe de vide, pour dégazer la masse du polymère. La pression est amenée à la valeur atmosphérique et le produit de réaction est tourné sous forme de plaque ou en matrices chauffées en préalable à 120°C. Le matériau ainsi préparé est introduit en étuve pour une maturation de la réaction, durant 24 h. Les plaques sont granulées avec l'aide d'une machine à granuler de type MT1 et emballées en sachets. Ces granules seront injectés en matrices avec une machine à injection. La formule chimique d'un polyuréthane thermoplastique de ce type est présentée en figure 1 :

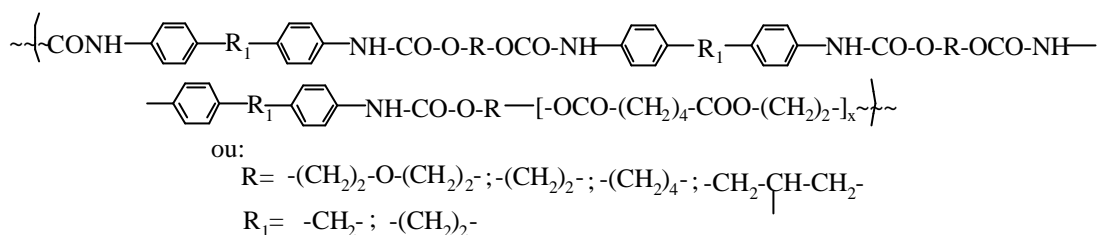


Fig. 1. Formule générale d'un polyuréthane thermoplastique.

Ont été ainsi obtenus des polyuréthanes avec une bonne résistance aux flexions répétées, élasticité augmentée, résistance au cassage, une très bonne résistance à l'abrasion, des duretés avec des valeurs de 60-85 ShA. Ces matériaux sont utilisés pour l'obtention des pièces injectées en matrices d'injection, amortisseurs élastiques ou pièces pour différentes industries.

Ces produits éliminent les désavantages des autres procédées, par le fait que ces polyuréthanes sont obtenus par un procédé simple, à partir de polyesters, diisocyanates, diols et triols, avec un consume de matériaux et d'énergie réduit. Un autre avantage est le fait que, par cette méthode résulte une quantité très réduite de déchets, donc les dépense pour l'unité de produit et le consume d'énergie sont réduites, existant la possibilité de recirculer les déchets résultés du processus.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Les polyuréthanes sont très bien connus grâce à leurs qualités liées à leurs propriétés physico-mécaniques. Ils combinent une excellente résistance au cassage et abrasion avec une bonne résistance aux huiles minérales, combustibles liquides et solvants. Des polyuréthanes avec des duretés comprises entre 70-90°ShA et même plus grandes, d'environ 55°ShD, peuvent être préparés. Ont été obtenus des amortisseurs élastiques utilisés comme éléments de changement d'arcs pour la matrice pour d'outillages de l'industrie des roulements avec des résultats excellents (durée d'exploitation pour un set d'arcs est arrivée à environ un million de cycles). Ainsi, ont été produites différentes tampons tournée en carcasses métalliques utilisées pour des automobiles (figure 2). Ce sont des tampons cylindriques en élastomère synthétique (polyuréthane).

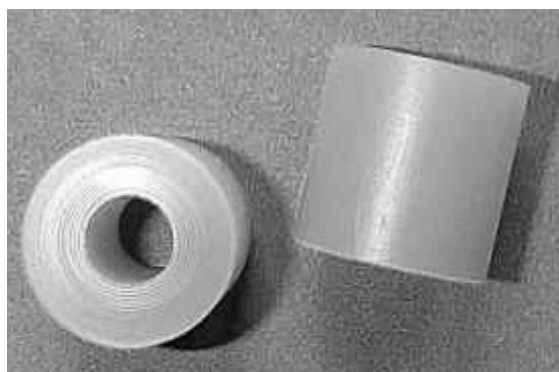


Figure 2. Tampons utilisés comme éléments de changement d'arcs

Les principales caractéristiques physico-mécaniques des matériaux de différents degrés de dureté ont été déterminées et sont présentées dans le tableau 1 et le figure 3.

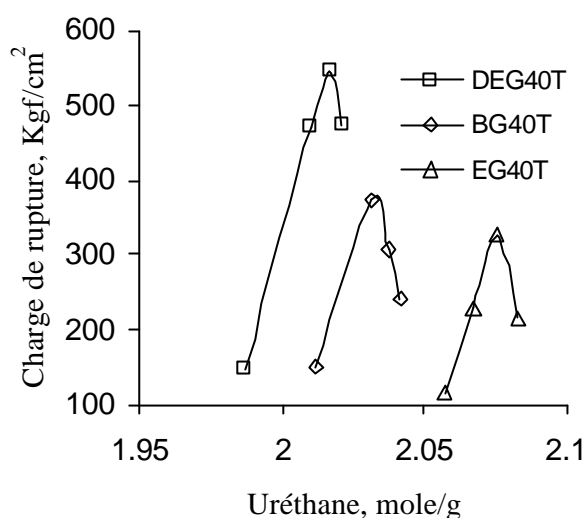


Figure 3. Caractéristiques physico- mécaniques

Tableau no 1. Caractéristiques physico-mécaniques pour les polyuréthanes de type Moldotan T

Dureté, °ShA	80	90	95
Résistance au cassage, Kg/cm ²	350	350	375
Module 300 %, Kg/cm ²	175	180	200
Élongation au cassage, %	600	500	500
Résistance a l'abrasion, mm ³ /cm ²	3.5	2.5	2.0

Les polyuréthanes résistent dans la plupart des huiles minérales et combustibles liquides, mais jusqu'à une température limite qui est environ de 70° C. L'utilisation des solvants organiques n'est pas conseillée mais ils peuvent être quand même utilisés seulement jusqu'à température ambiante.

CONCLUSIONS

Les polyuréthanes thermoplastiques ont des propriétés ressemblantes aux polyuréthanes de tournage, motif pour lequel ils commencent à être utilisés dans des applications ressemblantes. Les plus important avantage est l'obtention des produits par injection avec la possibilité de recirculer les déchets, ce qui conduit à un temps de production et un prix diminué pour l'unité de produit.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Frish, K.C. and Klempner, D. (1992) *Advances in Urethane Science and Technology*, Technomic, Lancaster, Chap. 3

- [2] Redman, R.P. (1978) *Developments in Polyurethanes*, Buist, J.M., Aplied Science Publishers, London
- [3] Saunders, J,H, and Frisch, K.C. (1964) *Polyurethanes Chemistry and Technology, Part I.Chemistry*, Interscience Publisher, New York
- [4] Schollehberg, C.S. (1988), *Thermoplastic Polyurethane Elastomers*, in *Handbook of Elastomers*, Bhowmick, A.K/ and Stephens, H.L., Marcel Decker, New York, Chap. II
- [5] Wood, G. (1990) *The ICI Polyurethane Book*, ICI Polyurethane and John Wiley and Sons, New York

Received: 10.15.2002