

Etude des mécanismes de réticulation de polysulfures liquides par un oxyde métallique



William Guérin ^{a,b*}, Loïc Le Pluart ^b, Vanessa Blasin-Aubé ^a, Arnaud Travert ^a

^a Laboratoire Catalyse et Spectrochimie, UMR 6506, ENSICAEN – Université de Caen – CNRS, 6 Boulevard Maréchal Juin, 14050 CAEN CEDEX (FRANCE)

^b Laboratoire de Chimie Moléculaire et Thio-organique (LCMT) UMR CNRS 6507, INC3M, FR3038, ENSICAEN & Université de Caen, 6 Bd du Maréchal Juin, 14050 CAEN CEDEX (FRANCE)

* william.guerin@ensicaen.fr

Contexte

Les élastomères polysulfures sont obtenus à partir d'**oligomères liquides**, de faible masse molaire dont la réactivité est due à la présence de fonctions **thiols (SH)** [1]. Au contact d'un agent de réticulation, le **dioxyde de manganèse activé (MnO₂)**, des ponts disulfures sont formés selon une réaction d'oxydoréduction [2-3] (Equation 1).



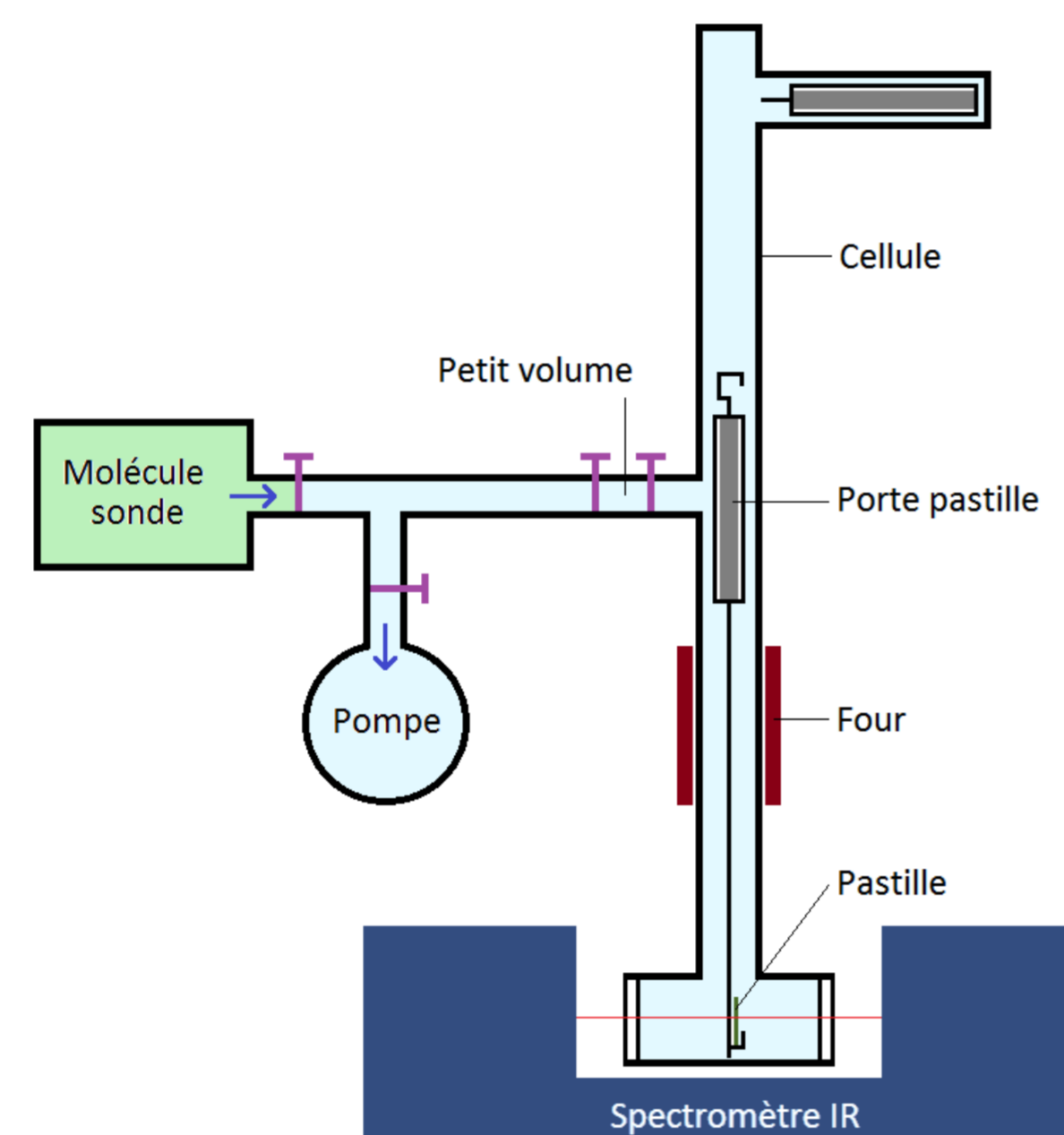
Objectifs : Prévoir la cinétique de réticulation du polymère polysulfure et ses propriétés finales à partir de la connaissance des propriétés de ses constituants

Caractérisation du MnO₂

Caractérisation des propriétés de surface avec l'adsorption de molécules sonde suivi par spectroscopie infrarouge

Principe

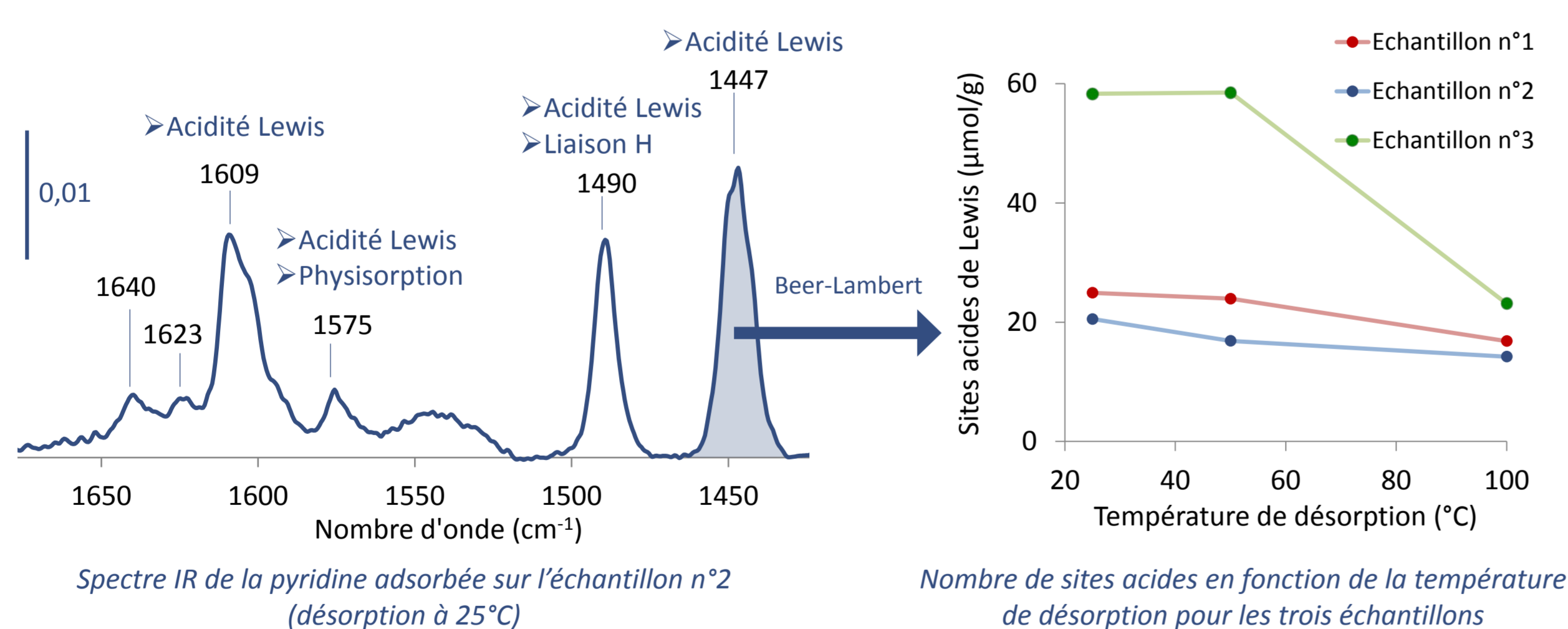
1. Réalisation d'une pastille de MnO₂ auto-soutenue de 20 mg
2. Activation
→ Echantillon chauffé sous vide poussé
3. Adsorption de molécules sonde



L'adsorption à la surface de l'échantillon entraîne une modification des fréquences de vibration de la molécule sonde, donc l'apparition de bandes infrarouge caractéristiques. Il est ainsi possible de mesurer la **nature**, la **force** et le **nombre** de sites d'adsorption du matériau.

Exemple : Caractérisation de l'acidité de surface sur trois échantillons de MnO₂.

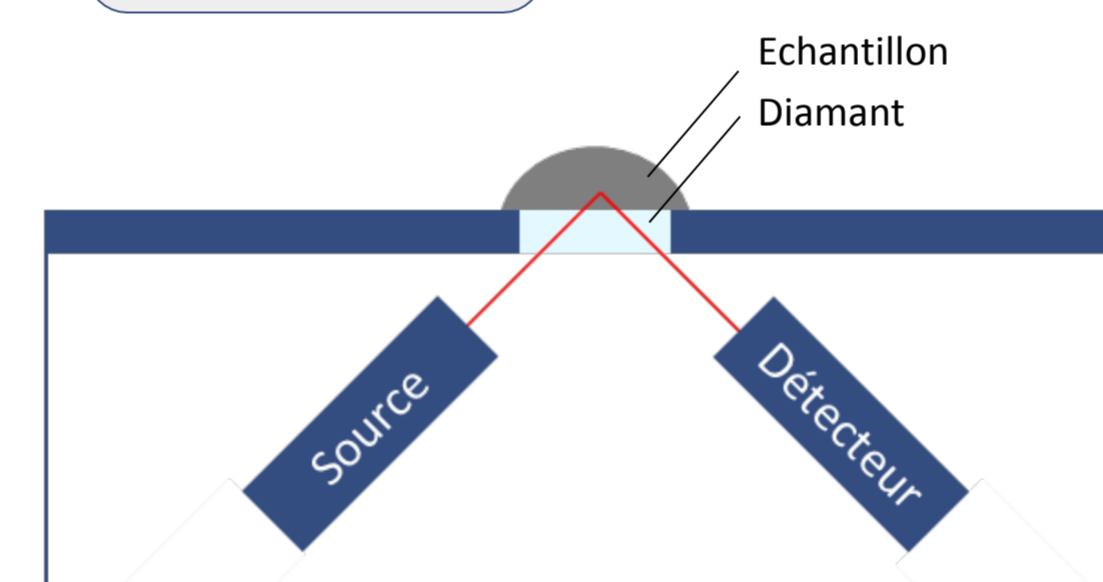
- Adsorption de pyridine
- Thermodésorption sous vide poussé



Acidité de surface : Echantillon n°3 > Echantillon n°1 & n°2

Suivi cinétique de la réticulation

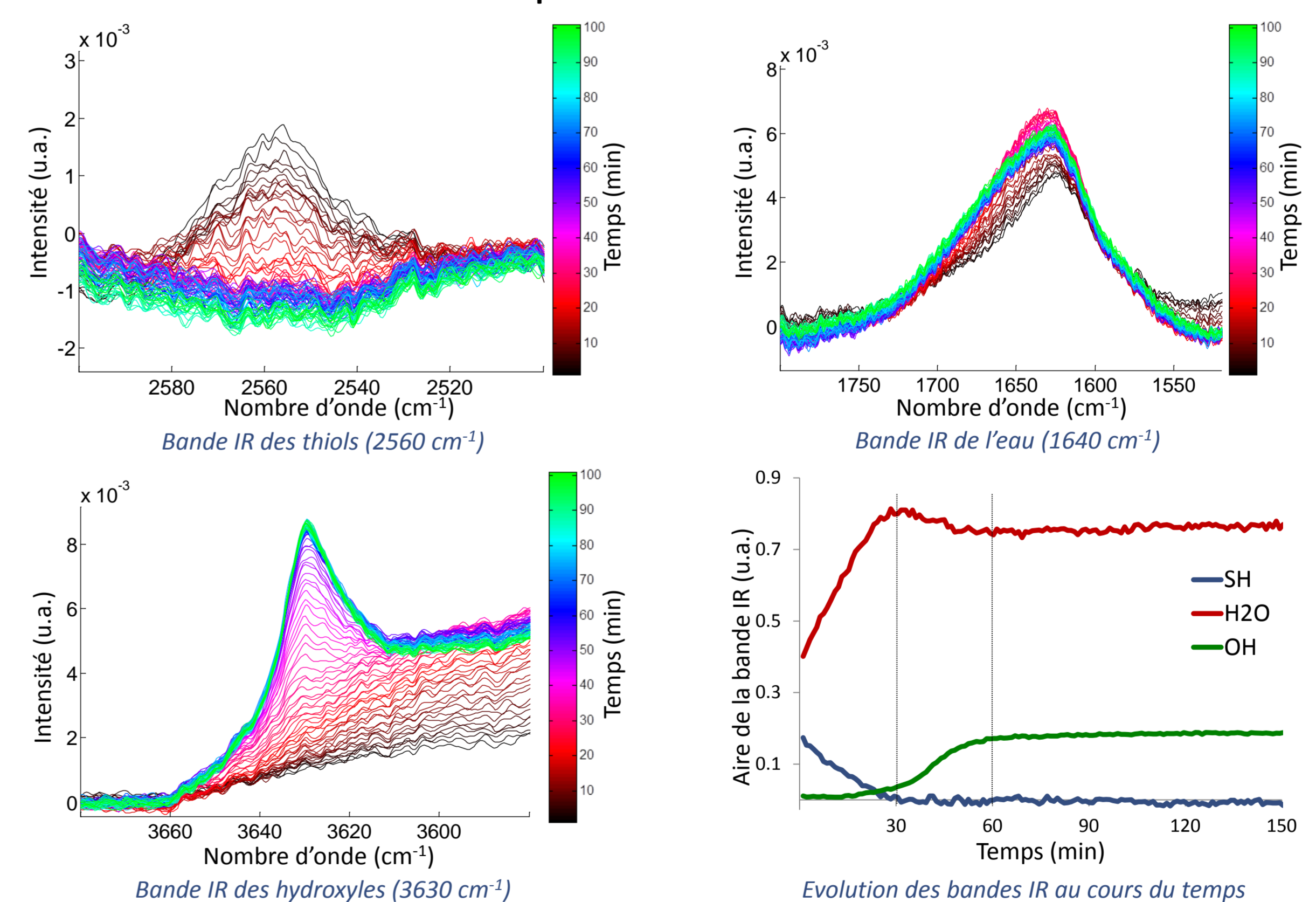
Utilisation de la spectroscopie infrarouge résolue dans le temps avec un banc ATR (Attenuated Total Reflectance)



Principe

1. Mélange mécanique du MnO₂ avec le polysulfure liquide
2. Dépôt d'une goutte du mélange sur le diamant du banc ATR
3. Enregistrement de spectres infrarouge par réflexion

Un spectre infrarouge est enregistré toutes les minutes. Trois bandes caractéristiques de la réticulation du polysulfure évoluent au cours du temps.



- 0 - 30 min Les fonctions thiols sont consommées, formation d'eau
- 30 min - 1H Un peu d'eau est consommée, apparition d'une bande à 3630 cm⁻¹ (hypothèse de groupements hydroxyles)

Conclusions

Caractérisation du MnO₂

Les trois échantillons de MnO₂ étudiés ont pu être différenciés grâce à la caractérisation de leurs propriétés superficielles, plus particulièrement à travers leur acidité de surface.

Suivi cinétique de la réticulation

Le suivi par ATR a mis en évidence deux réactions. Dans un premier temps les groupements thiols sont consommés avec formation d'eau. Une partie de cette eau serait ensuite convertie en groupements hydroxyles (Mn(OH)₂).

Perspectives : Corréler les propriétés de surface du MnO₂ et la cinétique de réticulation de l'oligomère polysulfure.