

REVUE DE STATISTIQUE APPLIQUÉE

E. PAYANT

J. GOUPY

C. PORTE

A. DELACROIX

Optimisation de la formulation et de la mise en œuvre d'un revêtement de poly(uréthane-urée) et application des plans booléens

Revue de statistique appliquée, tome 52, n° 2 (2004), p. 51-70

http://www.numdam.org/item?id=RSA_2004__52_2_51_0

© Société française de statistique, 2004, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « *Revue de statistique appliquée* » (<http://www.sfds.asso.fr/publicat/rsa.htm>) implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (<http://www.numdam.org/conditions>). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme
Numérisation de documents anciens mathématiques

<http://www.numdam.org/>

OPTIMISATION DE LA FORMULATION ET DE LA MISE EN ŒUVRE D'UN REVÊTEMENT DE POLY(URÉTHANE-URÉE) ET APPLICATION DES PLANS BOOLÉENS

E. PAYANT, J. GOUPY(*), C. PORTE, A. DELACROIX

*Laboratoire de Chimie Industrielle- Génie des Procédés,
CNAM, 2 rue Conté, 75003 Paris, France*

() École Supérieure de Physique et Chimie Industrielles de Paris,
10 rue Vauquelin, 75005 Paris, France*

RÉSUMÉ

Les sangles d'arrêt qui permettent l'atterrissage des avions militaires sur pistes courtes font l'objet de recherches attentives car elles assurent la sécurité des pilotes et des machines à un moment crucial. Ces sangles sont utilisées un nombre limité de fois et mises au rebut avant d'être endommagées. Les qualités qu'elles requièrent sont liées pour une grande part au revêtement poly(uréthane-urée) qui les recouvre. Ce revêtement améliore leur résistance à l'usure et préserve leur capacité d'enroulement sur les freins d'arrêt. Mais la mise en place de ce revêtement pose deux graves problèmes. Le premier est la mise en danger de la santé des opérateurs qui réalisent le revêtement car les produits utilisés ont une forte toxicité. Le second est l'obtention du meilleur compromis entre deux propriétés contradictoires : résistance à l'usure et capacité d'enroulement de la sangle.

Le présent article expose la mise au point d'un nouveau revêtement : l'élaboration d'un mélange non toxique, la recherche des meilleures conditions de sa mise en œuvre pour assurer la sécurité des opérateurs et diminuer les coûts, l'optimisation de la composition du revêtement pour atteindre le meilleur compromis entre les propriétés d'usage de la sangle lors des atterrissages : résistance à l'usure et facilité d'enroulement.

La recherche de produits peu ou non toxiques est basée sur des considérations chimiques qui ne sont pas évoquées ici. Par contre les études pour obtenir la composition du revêtement respectant les qualités de la sangle et celles permettant d'atteindre les meilleures conditions de préparation du revêtement sont décrites.

Un plan factoriel complet, accompagné d'une modélisation polynomiale classique, a été utilisé pour déterminer l'influence des facteurs sur les propriétés du revêtement. On constate une grande importance du type du prépolymère et de la température d'application des réactifs.

Ce plan initial a ensuite été enrichi de nouveaux points d'expériences pour préciser les propriétés du revêtement à basse température.

Puis les points d'expériences de la zone où se trouvaient les propriétés recherchées ont été utilisés pour effectuer une modélisation booléenne des résultats. Ce plan booléen a permis d'extraire facilement la meilleure composition chimique du revêtement et la concentration des réactifs permettant d'atteindre le meilleur compromis entre résistance à l'usure et facilité d'enroulement des sangles. Il a également permis de préciser les conditions opératoires de fabrication du revêtement pour préserver la santé des opérateurs. Enfin, cette modélisation a été utilisée pour donner au personnel d'exécution les conditions opératoires sous forme de directives simples. Les recommandations issues de cette étude sont actuellement suivies par

l'Aéronavale française pour la production des sangles d'arrêt. La formulation et les conditions choisies permettent d'éliminer les risques toxiques et conduisent à des sangles revêtues dont la résistance à l'usure est accrue par rapport aux sangles précédentes : 50 % d'atterrissages supplémentaires sont désormais possibles avec les sangles revêtues de la nouvelle formulation.

Mots-clés : *Formulation, Optimisation, Plans factoriels du 1^{er} degré, Plans booléens.*

ABSTRACT

Stopping straps which allow landings of military aiplanes on short strips are carefully studied because they secure pilots and machines at a crucial moment. These straps are only used a few times and thrown away before being damaged. Qualities they required mostly depend on the poly(urethane-urea) coating used to cover them. This coating enhances the straps wear resistance and preserves their elongation properties. But the development of this coating leads to two difficult points. First, the high toxicity of the reactants endangers the life of the operators who produce the coating. The second point is the research of the best compromise between two contradictory properties : wear resistance and elongation.

The present article displays the perfecting of a new coating : the elaboration of a non toxic blend, the research of the best process conditions in order to secure the operators and to low costs, and the optimisation of the coating formulation to achieve the best compromise between the strap properties usefull during landings.

The research of non toxic compounds is based on chemical reflexions which are not conjured up in this paper. On the other hand studies to obtain the coating formulation in respect with the strap qualities and those which allow to attain the best process conditions of the coating are described. A full factorial experimental design, accompanied by a classical polynomial mathematical model was used to determine the factor effects on the coating properties. It was shown a great importance of the prepolymer nature and of the reactant process temperature.

This first design was then enriched with new experimental points in order to precise the coating properties at low temperature. Then the experimental points soluted into the right area for the desired properties have been used for a boolean modelisation of the results. This boolean design made easy the determination of the best chemical formulation allowing to reach the best compromise for straps between wear resistance and winding capacity on brakes. It was also usefull to precise the healthy process conditions for the operators. At least, this modelisation was used to give clear and simple directives for the operational team.

Recommendations obtained with this study are now followed by the French Fleet Air Arm for the production of the airplane stopping straps. The chosen formulation and conditions allow to eliminate the toxic risks and lead to coated straps whose wear resistance is enhanced with regard to initial coated straps : 50 % landings more are henceforth possible with the new formulation.

Keywords : *Formulation, Optimisation, Factorial experimental designs, Boolean designs.*

1. Introduction

Les problèmes de formulation de polymères sont complexes en raison du grand nombre de composants, de conditions difficiles de mise en œuvre et du fait que le matériau résultant doit satisfaire des spécifications précises. Il s'ensuit généralement des exigences contradictoires difficiles à satisfaire simultanément. Les plans d'expériences peuvent permettre de trouver le meilleur compromis [1, 2]. Cependant la détermination de conditions favorables à partir des résultats expérimentaux revêt souvent un aspect mathématique qui est un frein à la diffusion des résultats vers un public non averti. C'est le cas des opérateurs du Service Technique des Bases Aériennes (STBA), mécaniciens de formation et qui ont la charge de revêtir les sangles d'arrêt des avions par une protection de poly(uréthane-urée).

En 1999, de nouveaux plans originaux, les plans booléens, ont été proposés [3]; dans certains cas, ils permettent de simplifier la présentation des résultats d'une étude. Nous les avons appliqués à la mise en œuvre du revêtement des sangles d'arrêt du STBA dans le but de donner des directives simples et compréhensibles au personnel d'exécution qui fabrique ces sangles.

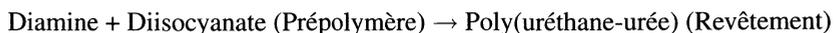
Le but de cet article est de montrer une application des plans booléens pour compléter une optimisation et présenter les résultats de façon simple même dans le cas d'un grand nombre de facteurs.

Avant d'aborder l'optimisation des conditions de mise en œuvre, nous présentons l'application industrielle de l'Aéronavale.

2. Présentation de l'application industrielle

L'Aéronavale française dispose d'un système particulier de freinage permettant l'arrêt des avions sur piste courte. Le dispositif comporte un câble d'acier, ou brin, maintenu légèrement surélevé au travers de la piste et relié à un système hydraulique de freinage par le biais de deux sangles de polyamide tissé. Les avions de type Rafale possèdent une crosse leur permettant de s'accrocher à ce brin d'acier avant même d'avoir touché le sol et d'être totalement pris en charge par le système de freinage. Lors d'un accrochage, le brin est agrippé par l'avion et les sangles se déroulent de leur support ce qui provoque le fonctionnement d'une pompe haute pression, laquelle alimente le circuit hydraulique des freins.

Ce système d'arrêt est efficace mais onéreux puisqu'il nécessite un matériel approprié de haute résistance et fiabilité. Les sangles doivent notamment posséder des dimensions spécifiques et une résistance en traction importante de 70 000 N; elles valent 18 000 euros chacune. Or, lors d'un atterrissage, ces sangles subissent de sévères chocs abrasifs sur la piste et sont rapidement détériorées. Aussi sont-elles recouvertes d'un revêtement qui leur confère une meilleure résistance aux frottements sur l'asphalte des pistes. L'Aéronavale détient à cet effet un procédé de traitement des sangles de polyamide par pulvérisation d'un mélange de deux constituants qui réagissent pour donner le revêtement protecteur. D'un point de vue chimique ce revêtement est obtenu par polycondensation d'une diamine sur un prépolymère à terminaisons toluènediisocyanate (TDI).



La formulation initialement utilisée par le STBA comprenait des composants toxiques : l'Adiprène L213, prépolymère qui présente une forte teneur en TDI (9,5 %), composé volatil et toxique, et le méthylène dianiline (MDA), une diamine aromatique qui est cancérigène.

MDA (Diamine) + Adiprène (Prépolymère) → Revêtement ancien

Afin d'améliorer les conditions d'hygiène et sécurité des opérateurs qui enduisent les sangles, nous avons été amenés à modifier cette formulation et à redéfinir les conditions de sa mise en œuvre. Le MDA a été remplacé par une diamine moins toxique, l'Ethacure 300. Un prépolymère dont la teneur en fonctions isocyanate est faible (5,6 %), le Vibrathane 8050, a été choisi à la place de l'Adiprène.

Ethacure (Diamine) + Vibrathane (Prépolymère) → Revêtement nouveau

Les exigences de la mise en œuvre de cette nouvelle formulation étaient triples :

- permettre l'application en continu de la formulation,
- minimiser les risques toxiques liés à la préparation,
- améliorer la qualité et les propriétés des sangles revêtues de ce nouveau revêtement.

Les propriétés finales du revêtement dépendent de la nature mais également de la mise en œuvre des réactifs utilisés. Il s'est ainsi avéré que la résistance à l'usure des sangles était améliorée lorsque les réactifs constituant le revêtement diffusaient au sein de la sangle. Cependant, une forte diffusion des constituants du revêtement rigidifie la sangle et empêche son enroulement correct sur les freins. Il s'agit donc de déterminer un compromis entre résistance à l'usure et souplesse du matériau final. Ce compromis dépend des constituants du revêtement, de leur concentration, de leur mise en œuvre et, en particulier, des conditions de pulvérisation du mélange diamine-prépolymère [4].

Au niveau de la mise en œuvre, les différentes conditions énoncées précédemment conduisent aux objectifs suivants :

- augmenter la durée de vie du mélange diamine-prépolymère avant gélification afin de limiter l'encrassement des pistolets et de réaliser l'application en continu (à 75 °C, température d'application de la formulation ancienne, un encrassement rapide des buses est observé). La durée de vie du mélange est directement liée à la vitesse de réaction entre diamine et diisocyanate. À faible température cette vitesse est lente et la durée de vie devrait être allongée,
- supprimer les risques toxiques lors de l'enduction des sangles en réduisant très fortement la volatilité des composants,
- maîtriser la diffusion du mélange au sein de la sangle pour obtenir le meilleur compromis entre usure et rigidité.

3. Optimisation de la mise en œuvre par plans factoriels du 1^{er} degré

3.1. Le choix des facteurs

Nous avons choisi de faire varier quatre facteurs, les trois premiers sont continus, le dernier est qualitatif :

- la stœchiométrie des réactifs, mesurée par le taux de fonctions amine par rapport aux fonctions isocyanate (TDI). La stœchiométrie influe sur la vitesse de réaction et donc sur la durée de vie du mélange diamine-prépolymère. Elle a une influence sur la structure et sur les propriétés du revêtement,
- la température d'application (en degré Celsius) des réactifs du revêtement. Cette température modifie la tension de vapeur des produits pulvérisés et la cinétique de polymérisation,
- le taux de dilution (pourcentage du volume de solvant par rapport au volume de prépolymère). Le taux de dilution agit directement sur la viscosité du mélange et donc sur sa diffusion au sein de la sangle,
- la nature du prépolymère. L'ancien prépolymère (l'Adiprène) a été maintenu dans l'étude pour pouvoir le comparer au nouveau (le Vibrathane).

Deux niveaux de variation ont été définis pour chacun de ces facteurs en fonction des contraintes présentées précédemment et de façon à comparer la formulation initiale et la formulation de substitution. Le tableau 1 donne les niveaux choisis. Les niveaux correspondant à la mise en œuvre de la formulation initiale sont indiqués en gras.

TABLEAU 1
Niveaux des facteurs retenus

	Facteurs			
Niveaux	Stœchiométrie	Température (°C)	Taux de dilution (%)	Nature du prépolymère
Niveau bas	0,85	23	85	Vibrathane 8050
Niveau haut	1,15	75	115	Adiprène L 213

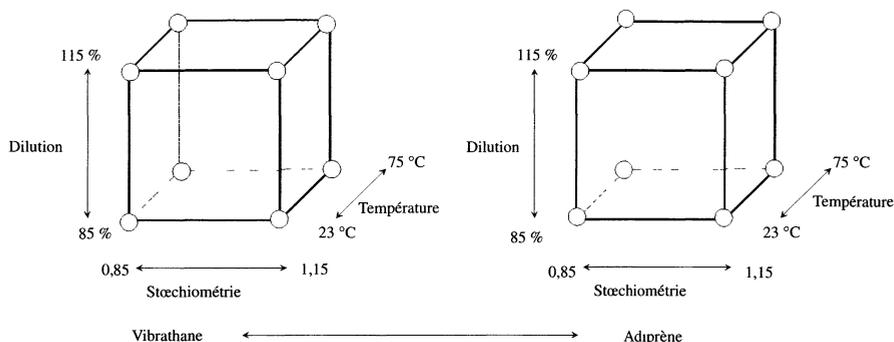


FIGURE 1
Domaine d'étude et position des points d'expériences

Dans un premier temps, un plan factoriel complet du premier degré a été adopté.

3.2. Choix de la réponse

La réponse choisie est le taux de diffusion des mélanges de diamine-prépolymère au sein de la sangle, ce taux devant permettre un compromis entre souplesse de la sangle et résistance à l'abrasion (*cf.* paragraphe 3.7). Le taux de diffusion est délicat à déterminer et une méthode de mesure spécifique a été mise au point au laboratoire de façon à tenir compte de l'hétérogénéité de la structure de la sangle.

Hétérogénéité du substrat et mesure du taux de diffusion

La sangle est constituée de fibres de polyamide 6 tissées de façon élaborée pour obtenir des propriétés mécaniques adaptées aux conditions d'utilisation. Ces fibres sont formées par l'enchevêtrement de 3 ou 6 fils selon qu'elles sont utilisées pour le garnissage, la trame ou le liage de la sangle. La structure du tissage est indiquée sur la figure 2.

Expérimentalement, on observe que la diffusion des composés s'effectue préférentiellement le long de certaines fibres. Ainsi, lorsque l'on dépose une goutte de solution du mélange sur la surface de la sangle, elle s'étend sur les fibres supérieures : les chaînes de surface, la trame et les chaînes de liage. Puis elle diffuse le long de ces fibres et mouille partiellement les fibres de centre qui les joignent.

La diffusion est alors appréciée par comptage des fils mouillés. Une quantité connue de solution diamine-prépolymère est déposée sur un échantillon de sangle ; elle mouille les fibres environnantes qui sont comptées.

On observe que les fils qui constituent les fibres de surface sont tous mouillés quelles que soient les conditions de mise en œuvre utilisées. Par contre, les fils des fibres de centre ne sont mouillés que lorsque la solution diffuse en profondeur. Aussi, une réponse pondérée a été mise au point pour tenir compte de l'hétérogénéité du mouillage et un nombre appelé taux de diffusion (TD) a été défini de la manière suivante :

$$TD = \frac{\text{nombre de fils de liage mouillés}}{\text{nombre de fils de liage total}} + \frac{\text{nombre de fils de trame mouillés}}{\text{nombre de fils de trame total}} + 2 \cdot \left(\frac{\text{nombre de fils de centre mouillés}}{\text{nombre de fils de centre total}} \right)$$

Dans ce nombre, les fils de surfaces ne sont pas pris en compte alors que les fils de centre sont comptés deux fois car ils représentent plus particulièrement la diffusion du polymère dans l'épaisseur de la sangle.

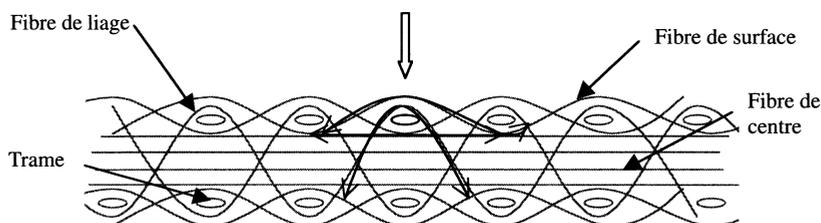


FIGURE 2
Diffusion du mélange diamine-prépolymère dans la sangle

3.3. Méthode de mesure du taux de diffusion

Le prépolymère (diisocyanate) et le durcisseur (diamine) sont respectivement mis en solution dans du toluène et de l'acétate d'éthyle. Les solutions obtenues sont thermorégulées à la température considérée (23 ou 75 °C), puis elles sont mélangées. Des prélèvements de 15 μl de mélange sont effectués à l'aide d'une micropipette Socorex Swiss[®] réglable (5-50 μl), munie d'une pointe de 50 μl , et sont déposés à la surface d'échantillons de sangle. La quantité déposée représente la quantité totale de produit pulvérisé industriellement par unité de surface. Pour chaque solution testée, cinq dépôts de 15 μl sont ainsi réalisés sur une surface de tissage de 4 mm². Deux solutions de même composition sont testées ; dix dépôts sont ainsi mis en œuvre pour chaque essai du plan d'expérimentation ce qui permet d'estimer l'erreur expérimentale de mesure. Après dépôts, les échantillons sont conservés 48 h à température ambiante pour séchage complet. Les échantillons de sangle sont alors détissés et les fils mouillés sont soigneusement répertoriés et comptés.

3.4. Plan factoriel du 1^{er} degré

Dans un premier temps, nous avons choisi un modèle mathématique du premier degré avec interactions qui comporte seize coefficients (1) :

$$\begin{aligned}
 y = & a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_4X_4 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{14}X_1X_4 \\
 & + a_{23}X_2X_3 + a_{24}X_2X_4 + a_{34}X_3X_4 + a_{123}X_1X_2X_3 + a_{124}X_1X_2X_4 \\
 & + a_{134}X_1X_3X_4 + a_{234}X_2X_3X_4 + a_{1234}X_1X_2X_3X_4
 \end{aligned} \quad (1)$$

La détermination des coefficients de cette relation permet de prévoir la réponse à l'intérieur du domaine d'étude.

3.5. Matrice d'expériences

Le détail des 160 essais est indiqué dans le tableau 2. Dans ce tableau, les niveaux de température ne sont pas systématiquement fixés à 1. En effet le temps de thermorégulation à la valeur consigne a été limité à 10 minutes de façon à éviter toute réaction secondaire. C'est donc la valeur de la température à 10 minutes qui a été retenue. Les valeurs des taux de diffusion sont comprises entre 1,4 et 3,75. Les coefficients sont calculés avec le logiciel JMP version 4.04 et conduisent à la relation (2) :

$$\begin{aligned}
 y = & 2,558 - 0,108X_1 - 0,765X_2 + 0,087X_3 + 0,249X_4 - 0,089X_1X_2 \\
 & - 0,085X_1X_3 - 0,029X_1X_4 + 0,019X_2X_3 - 0,083X_2X_4 - 0,034X_3X_4 \\
 & - 0,003X_1X_2X_3 - 0,012X_1X_2X_4 + 0,003X_1X_3X_4 + 0,042X_2X_3X_4 \\
 & - 0,053X_1X_2X_3X_4
 \end{aligned} \quad (2)$$

Cette relation a un coefficient de détermination R^2 de 0,956 avec 144 ddl.

La figure 3 indique la comparaison entre les réponses mesurées expérimentalement et les réponses prédites par le modèle.

Les écarts-types des coefficients du modèle ne sont pas tous égaux (comme ils devraient l'être puisque tous les facteurs ont deux niveaux) car la matrice d'expériences n'est pas parfaitement orthogonale (les niveaux des températures varient légèrement autour de 1). Mais ces écarts-types sont très voisins et compris dans la fourchette 0,014 69 à 0,014 86 (cf. tableau 3). On décide d'éliminer les coefficients les moins significatifs et comme la matrice d'expériences n'est pas orthogonale, on réalise une régression stepwise¹.

On obtient la relation simplifiée (3) dont le R^2 est de 0,944 avec 152 ddl.

$$\begin{aligned}
 y = & 2,558 - 0,108X_1 - 0,765X_2 + 0,087X_3 + 0,249X_4 \\
 & - 0,089X_1X_2 - 0,085X_1X_3 - 0,083X_2X_4
 \end{aligned} \quad (3)$$

¹ Probabilité d'entrée : 0,000 1; probabilité de sortie : 0,000 01

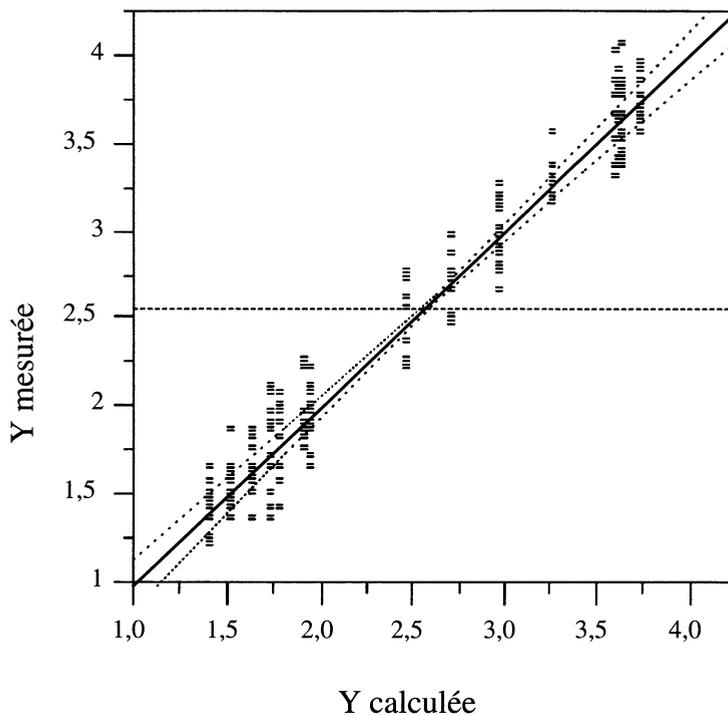


FIGURE 3

Comparaison des réponses mesurées et des valeurs prédites avec un modèle polynomial. La droite continue correspond à la courbe de régression entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées avec le modèle, les courbes en pointillés sont les limites de confiance à 95%

TABLEAU 3
Tableaux des coefficients avec le *t* de Student et les *p*-values

Terme	Valeur	Écart-type	<i>t</i> Ratio	Prob> <i>t</i>
constante	2,558 023	0,014 698	174,04	<0,000 1
X_1	-0,107 764	0,014 698	-7,33	<0,000 1
X_2	-0,765 49	0,014 862	-51,51	<0,000 1
X_3	0,086 896 1	0,014 698	5,91	<0,000 1
X_4	0,249 222 5	0,014 698	16,96	<0,000 1
X_1X_2	-0,089 666	0,014 862	-6,03	<0,000 1
X_1X_3	-0,085 349	0,014 698	-5,81	<0,000 1
X_2X_3	0,0193 869	0,014 862	1,30	0,194 1
X_1X_4	-0,029 064	0,014 698	-1,98	0,049 9
X_2X_4	-0,082 939	0,014 862	-5,58	<0,0001
X_3X_4	-0,034 215	0,014 698	-2,33	0,021 3
$X_1X_2X_3$	-0,003 331	0,014 862	-0,22	0,823 0
$X_1X_2X_4$	-0,012 115	0,014 862	-0,82	0,416 3
$X_1X_3X_4$	0,003 539 7	0,014 698	0,24	0,810 0
$X_2X_3X_4$	0,041 748	0,014 862	2,81	0,005 7
$X_1X_2X_3X_4$	-0,053 47	0,014 862	-3,60	0,000 4

3.6. Exploration vers les basses températures

Le modèle proposé rend compte d'un effet important de la température. Les valeurs des taux de diffusion augmentent fortement lorsque la température diminue. Or, les meilleures conditions d'hygiène et sécurité sont également obtenues à basse température. Il apparaît donc intéressant d'ajouter des points d'expériences dans le domaine expérimental du côté des basses températures [23 °C - 45 °C].

Des essais complémentaires sont réalisés à une température intermédiaire de 45 °C. En effet, cette température semble correspondre à un bon compromis pour l'application. À 45 °C, les solvants sont nettement moins volatils qu'à 75 °C et la polymérisation est plus rapide qu'à 23 °C. Les autres facteurs sont conservés à leurs niveaux initiaux.

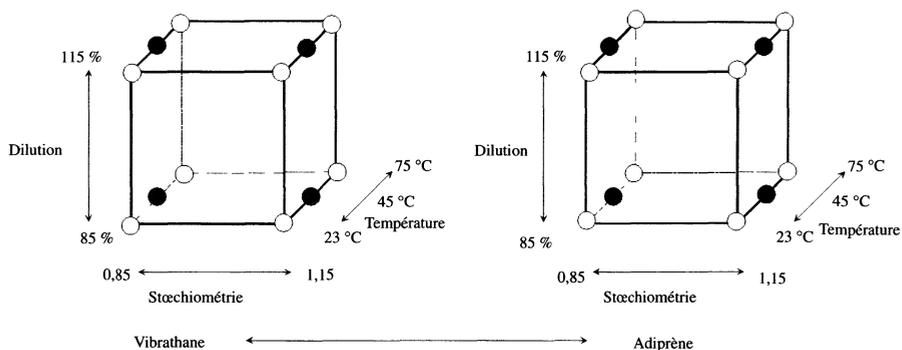


FIGURE 4

Position des 8 points d'expériences supplémentaires (grisés) dans le domaine d'étude

Les résultats obtenus pour les huit essais à 45 °C sont indiqués dans le tableau 4.

TABLEAU 4
Essais complémentaires

Essais				Taux de diffusion expérimental (y_{exp})				Taux de diffusion calculée y_c	Écart $ y_{\text{exp}} - y_c $
X_1	X_2	X_3	X_4	Valeur minimum	Valeur maximum	Moyenne	Écart type		
-1	-0,15	-1	-1	2,1	2,7	2,35	0,2	2,25	0,1
1	-0,15	-1	-1	2,15	2,75	2,45	0,2	2,3	0,15
-1	-0,15	1	-1	2,65	3,25	2,90	0,2	2,7	0,2
1	-0,11	1	-1	2,4	2,95	2,70	0,2	2,4	0,3
-1	-0,15	-1	1	2,7	3,3	2,95	0,2	2,95	0
1	-0,15	-1	1	2,55	2,95	2,80	0,15	2,85	0,05
-1	-0,15	1	1	3,15	3,55	3,30	0,15	3,15	0,15
1	-0,19	1	1	2,85	3,35	3,05	0,25	2,8	0,25

Les valeurs moyennes expérimentales du taux de diffusion obtenues pour une température de 45 °C sont comparables aux valeurs calculées avec le modèle (2). Les écarts obtenus entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées à l'aide de la relation (3) sont de l'ordre de grandeur de l'écart type. L'équation (3) peut donc être utilisée pour prévoir le taux de diffusion des mélanges diamine-prépolymère dans le domaine d'étude.

3.7. Interprétations physico-chimiques des coefficients

Le diagramme des effets (figure 5) indique l'influence de chaque facteur sur le taux de diffusion. Sur cette figure, on remarque que deux facteurs sont influents. Ce sont la température (facteur 2) et la nature du prépolymère (facteur 4).

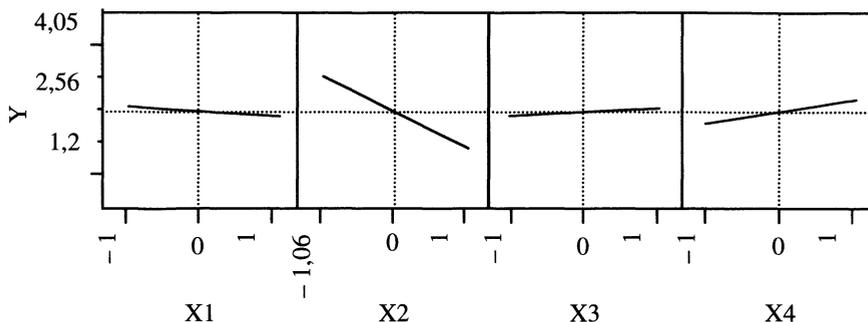


FIGURE 5

Diagramme des effets. Les valeurs extrêmes et la moyenne sont indiquées pour chaque facteur et pour la réponse y

L'effet de la température est le plus important ; il est négatif, c'est-à-dire que la diffusion diminue lorsque la température augmente. Ce résultat peut surprendre car une élévation de température diminue la viscosité du mélange diamine-prépolymère et par conséquent favorise la diffusion et le mouillage des fibres. Mais il faut tenir compte de la cinétique de la réaction de polymérisation. En effet, une augmentation de température accélère la réaction qui donne un produit de haute viscosité dont la diffusion est lente. Au cours du processus d'imprégnation, l'augmentation de viscosité due à la réaction prend le pas sur la diminution de viscosité due à la température.

La nature du prépolymère (facteur 4) est également influente. L'effet est positif ; le taux de diffusion est plus élevé si on choisit l'Adiprène au lieu du Vibrathane. Les deux composés se différencient surtout par la longueur moyenne de leur chaîne. Ainsi, plus les macromolécules sont longues, moins elles sont mobiles et plus la diffusion est lente et difficile. Ceci explique la diffusion plus difficile du Vibrathane dont les chaînes sont plus longues que celles de l'Adiprène.

L'effet de la stœchiométrie (facteur 1) est très légèrement négatif ; un excès de diamine (durcisseur) limite la diffusion. Ceci pourrait paraître surprenant au premier abord car une augmentation de la stœchiométrie conduit à une dilution du milieu réactionnel et donc diminue la viscosité. On peut cependant expliquer ce phénomène : un excès de durcisseur active la réaction de polymérisation entre les fonctions amine de la diamine et les fonctions isocyanate du prépolymère et par conséquent le phénomène de gélification. Il a effectivement été remarqué, lors d'une étude cinétique, que la viscosité d'un mélange stœchiométrique augmentait moins rapidement que la viscosité d'un mélange durcisseur/prépolymère de stœchiométrie 1,15 [4].

L'effet de la dilution (facteur 3) est faiblement positif : une augmentation de la dilution permet d'augmenter la diffusion. Cette observation est conforme à la

théorie puisqu'une concentration plus faible entraîne un ralentissement de la réaction et qu'une diminution de viscosité favorise le mouillage de la fibre.

Ces résultats montrent que, dans le domaine étudié, le taux de diffusion est surtout fonction de la viscosité du milieu réactionnel *via* la dilution et l'avancement de la réaction. Plus le milieu réactionnel est visqueux, plus le taux de diffusion obtenu est faible.

Les résultats du plan d'expériences factoriel montrent que le taux de diffusion est maximalisé si l'on choisit une faible température de mise en œuvre et un niveau haut de prépolymère. Cependant, dans l'application du STBA, un taux maximal ne correspond pas au taux optimal car une infiltration excessive conduit au durcissement des sangles et donc à leur mauvais enroulement sur les freins. Les conditions de mise en œuvre doivent permettre d'obtenir un compromis entre résistance à l'usure et capacité d'enroulement. Par ailleurs, rappelons que l'on ne souhaite pas travailler avec l'Adiprène, prépolymère trop toxique. Il s'agit donc maintenant de déterminer la zone du domaine d'étude correspondant aux conditions de mise en œuvre les plus adéquates à nos objectifs.

3.8. Détermination des bons taux de diffusion

Pour déterminer les bons taux de diffusion, des essais sur piste d'atterrissage ont été conduits sur des sangles présentant des taux de diffusion différents. On constate alors que pour un taux de diffusion inférieur à 2,8 les sangles s'effilochent rapidement après rupture du tissage par les grains abrasifs de la piste. Dans ce cas, la première épaisseur de fibres de centre n'est pas totalement imprégnée et le revêtement polymère de la sangle reste superficiel. Les sangles sont très flexibles mais la résistance à l'abrasion du matériau est insuffisante.

En revanche pour un taux supérieur à 3,4 la diffusion se révèle excessive. Le revêtement imprègne plus de la moitié de l'épaisseur de la sangle. La sangle est alors trop rigide et son enroulement sur les freins ne se fait pas correctement. Le freinage des avions est mauvais et la vie des pilotes est en danger.

L'imprégnation des sangles est donc favorable pour un taux de diffusion compris entre 2,8 et 3,4.

Pour atteindre cet objectif, on pourrait utiliser la méthode traditionnelle de la modélisation polynomiale, mais nous avons voulu évaluer l'intérêt de la modélisation booléenne dans une telle situation. C'est pourquoi, nous avons choisi de transformer le plan d'expériences factoriel en un plan booléen.

4. Les plans booléens

L'algèbre de Boole a été appliquée aux plans d'expériences en 1999 afin d'interpréter des résultats pour lesquels les modélisations polynomiales n'étaient pas adaptées [3, 5]. L'exemple présenté consistait en l'optimisation de conditions opératoires en chromatographie ; l'interprétation classique indiquait des interactions d'ordre élevé dont les coefficients étaient bien supérieurs à ceux des facteurs princi-

paux. Les plans booléens permettaient de donner une interprétation simple des résultats expérimentaux et d'expliquer les phénomènes physico-chimiques et mécaniques étudiés. Cet aspect de simplicité dans l'expression des résultats nous a paru particulièrement adapté à notre application pour donner des consignes compréhensibles à des opérateurs n'ayant qu'une culture limitée en chimie et en mathématiques.

4.1. La logique booléenne

Les variables booléennes peuvent prendre deux niveaux, un niveau a et un niveau \bar{a} ou non a . Comme en algèbre classique, on peut définir une fonction réponse qui dépend de variables telles que : $y = f(a)$. La relation booléenne est alors définie comme la somme logique de produits logiques de variables ¹ ($y = a_1 \cdot a_2 + a_1 \cdot a_3$) ou la réunion d'intersections de variables ($y = a_1 \cap a_2 \cup a_1 \cap a_3$). Nous utiliserons, par la suite, la seconde notation.

4.2. Transformation des variables

Le plan d'expériences est transposé en plan booléen en transformant les facteurs et la réponse en variables booléennes.

Les facteurs

Dans le cas d'un plan où les facteurs prennent deux niveaux, la transformation des variables est réalisée simplement. Un facteur X peut prendre les valeurs booléennes x et \bar{x} . On décide d'affecter la valeur \bar{x} au niveau bas et la valeur x au niveau haut. Ainsi une solution est diluée (x_3) ou non diluée (\bar{x}_3). Dans le cas du facteur 2 (température), nous avons utilisé plusieurs niveaux différents. Toutes les valeurs de température proches de 23 °C sont regroupées dans la variable \bar{x}_2 – température basse – et les valeurs élevées sont regroupées dans la variable x_2 . Dans le cas du facteur 4, le prépolymère est le Vibrathane (\bar{x}_4) ou l'Adiprène (x_4). Chaque point expérimental est alors représenté par l'intersection des différentes variables booléennes. Par exemple, l'essai 1 est représenté par le minterm ² suivant : $\bar{x}_1 \cap \bar{x}_2 \cap \bar{x}_3 \cap \bar{x}_1$ [6].

La réponse

La transformation de la réponse est un peu différente de celle des facteurs puisque le taux de diffusion est une grandeur continue qui peut prendre de nombreuses valeurs. Les valeurs expérimentales de taux de diffusion sont indiquées dans l'ordre croissant sur la figure 6. Les résultats obtenus aux trois températures considérées sont représentés. Le rôle prédominant de la température est remarquable, de nouveau ; les valeurs se classent en fonction décroissante de la température. Or, dans le plan booléen, la réponse ne peut prendre que deux valeurs, y ou \bar{y} . Il faut donc répartir les

¹ ou un produit logique de sommes logiques.

² Un minterm, c'est l'une quelconque des 2^n intersections des n variables ou de leurs négations. Par exemple, s'il y a n variables booléennes pouvant prendre les valeurs x ou non x , un minterm sera $\bar{x}_1 \cap x_2 \cap \bar{x}_3 \cap x_4 \dots \cap \bar{x}_n$. Minterm signifie terme minimum car les n variables ne permettent pas de définir de sous ensemble d'un minterm autre que le sous ensemble vide.

valeurs des réponses expérimentales en deux groupes. Cette répartition doit être faite en fonction des objectifs de l'étude et elle n'est jamais ni automatique, ni définitive. C'est là que la sagacité et le savoir-faire de l'expérimentateur sont indispensables pour trancher entre les bonnes et les mauvaises solutions.

L'imprégnation des sangles étant favorable pour un taux de diffusion compris entre 2,8 et 3,4, nous avons choisi d'attribuer la valeur y aux taux de diffusion compris entre 2,8 et 3,4 et la réponse \bar{y} aux taux inférieurs à 2,8 ou supérieurs à 3,4.

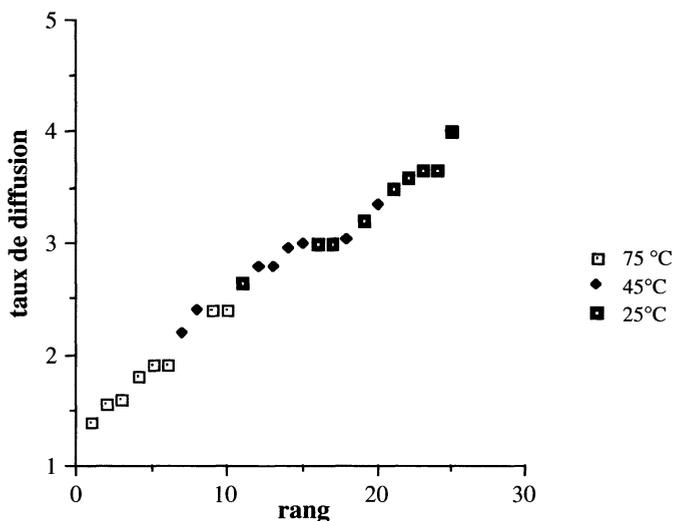


FIGURE 6

Répartition par ordre croissant des valeurs du taux de diffusion

4.3. Équation booléenne de la réponse

La fonction de réponse booléenne, y , est formée par la réunion des essais dont les minterms sont associés à la réponse 1 [6]. Le tableau 5 reporte l'ensemble des minterms et les réponses booléennes correspondantes pour le domaine d'étude restreint. On remarque en effet que les essais obtenus à 75 °C donnent tous une réponse booléenne nulle et on ne considère ici que l'intervalle de température [23 °C - 45 °C]. La variable \bar{x}_2 correspond alors à l'intervalle de température [23 °C-34 °C] et la variable x_2 à l'intervalle [34 °C-45 °C]. Le plan étudié ici correspond donc aux huit essais du tableau 2 ou $x_2 = -1$ (\bar{x}_2) et aux huit essais supplémentaires du tableau 5 qui correspondent à x_2 .

TABLEAU 5
Tableau des expérimentations et réponses booléennes

X_1 Stœchiométrie	X_2 Température	X_3 Dilution	X_4 Nature du prépolymère	Minterm	Réponse expérimentale TD	Réponse booléenne
\bar{x}_1	\bar{x}_2	\bar{x}_3	\bar{x}_4	$\bar{x}_1 \cap \bar{x}_2 \cap \bar{x}_3 \cap \bar{x}_4$	2,70	0
x_1	\bar{x}_2	\bar{x}_3	\bar{x}_4	$x_1 \cap \bar{x}_2 \cap \bar{x}_3 \cap \bar{x}_4$	3,00	1
\bar{x}_1	x_2	\bar{x}_3	\bar{x}_4	$\bar{x}_1 \cap x_2 \cap \bar{x}_3 \cap \bar{x}_4$	2,35	0
x_1	x_2	\bar{x}_3	\bar{x}_4	$x_1 \cap x_2 \cap \bar{x}_3 \cap \bar{x}_4$	2,45	0
\bar{x}_1	\bar{x}_2	x_3	\bar{x}_4	$\bar{x}_1 \cap \bar{x}_2 \cap x_3 \cap \bar{x}_4$	3,30	1
x_1	\bar{x}_2	x_3	\bar{x}_4	$x_1 \cap \bar{x}_2 \cap x_3 \cap \bar{x}_4$	3,00	1
\bar{x}_1	x_2	x_3	\bar{x}_4	$\bar{x}_1 \cap x_2 \cap x_3 \cap \bar{x}_4$	2,90	1
x_1	x_2	x_3	\bar{x}_4	$x_1 \cap x_2 \cap x_3 \cap \bar{x}_4$	2,70	0
\bar{x}_1	\bar{x}_2	\bar{x}_3	x_4	$\bar{x}_1 \cap \bar{x}_2 \cap \bar{x}_3 \cap x_4$	3,60	0
x_1	\bar{x}_2	\bar{x}_3	x_4	$x_1 \cap \bar{x}_2 \cap \bar{x}_3 \cap x_4$	3,65	0
\bar{x}_1	x_2	\bar{x}_3	x_4	$\bar{x}_1 \cap x_2 \cap \bar{x}_3 \cap x_4$	2,95	1
x_1	x_2	\bar{x}_3	x_4	$x_1 \cap x_2 \cap \bar{x}_3 \cap x_4$	2,80	1
\bar{x}_1	\bar{x}_2	x_3	x_4	$\bar{x}_1 \cap \bar{x}_2 \cap x_3 \cap x_4$	3,75	0
x_1	\bar{x}_2	x_3	x_4	$x_1 \cap \bar{x}_2 \cap x_3 \cap x_4$	3,65	0
\bar{x}_1	x_2	x_3	x_4	$\bar{x}_1 \cap x_2 \cap x_3 \cap x_4$	3,30	1
x_1	x_2	x_3	x_4	$x_1 \cap x_2 \cap x_3 \cap x_4$	3,05	1

La relation (4) rassemble les huit essais de minterm pour lesquels la réponse est $y = 1$. Elle peut-être facilement simplifiée par différentes méthodes utilisées en algèbre de Boole et notamment à l'aide du diagramme de Veitch [6].

$$\begin{aligned}
 y = & x_1 \cap \bar{x}_2 \cap \bar{x}_3 \cap \bar{x}_4 \cup \bar{x}_1 \cap \bar{x}_2 \cap x_3 \cap \bar{x}_4 \cup x_1 \cap \bar{x}_2 \cap x_3 \cap \bar{x}_4 \\
 & \cup \bar{x}_1 \cap x_2 \cap x_3 \cap \bar{x}_4 \cup \bar{x}_1 \cap x_2 \cap \bar{x}_3 \cap x_4 \cup x_1 \cap x_2 \cap \bar{x}_3 \cap x_4 \\
 & \cup \bar{x}_1 \cap x_2 \cap x_3 \cap x_4 \cup x_1 \cap x_2 \cap x_3 \cap x_4
 \end{aligned} \quad (4)$$

La figure 7 donne le diagramme de Veitch obtenu. Les seize essais sont reportés dans un diagramme 4×4 . Sur chaque côté est placé l'un des facteurs, x_1 , x_2 , x_3 et x_4 . Les niveaux des facteurs sont répartis pour que chaque case corresponde à un essai du plan.

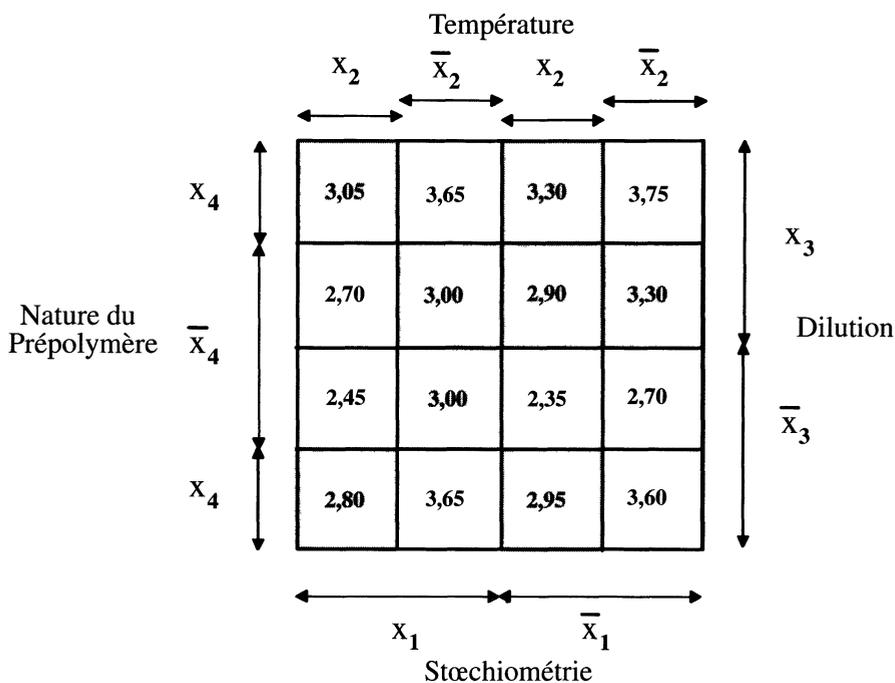


FIGURE 7

Diagramme de Veitch établi pour les résultats expérimentaux obtenus dans un intervalle de température [23-45]. Dans chaque case, on reporte une valeur moyenne de la réponse y , taux de diffusion

Les cases dont la réponse booléenne est égale à 1 sont grisées ; elles correspondent à des associations particulières de niveaux de facteurs. Les zones de diffusion favorable sont ainsi obtenues pour l'intersection entre les variables x_1 , \bar{x}_2 et \bar{x}_4 ; \bar{x}_1 , x_3 et \bar{x}_4 , ou x_2 et x_4 . La relation booléenne (4) se simplifie :

$$y = x_1 \cap \bar{x}_2 \cap \bar{x}_4 \cup \bar{x}_1 \cap x_3 \cap \bar{x}_4 \cup x_2 \cap x_4 \quad (5)$$

Cette relation indique qu'il y a trois manières d'obtenir les propriétés recherchées :

- avec le Vibrathane, à basse température (intervalle [23 °C-34 °C]), et avec un excès de diamine (Ethacure) quelle que soit la valeur de la dilution du prépolymère comprise entre 0,85 et 1,15.
- avec le Vibrathane, quelle que soit la température dans l'intervalle [23 °C-45 °C], avec un défaut d'Ethacure et une dilution élevée du prépolymère dans le toluène,
- avec l'Adiprène, à haute température (intervalle [34 °C-45 °C]) et sans autre contrainte pourvu que l'on soit à l'intérieur du domaine d'étude.

Cette analyse confirme les doutes que l'on avait au début de l'étude. L'Adiprène ne donne jamais un bon revêtement à basse température. On est donc obligé de l'employer à forte température, ce qui exalte sa toxicité. Le choix du Vibrathane se révèle judicieux puisque ce composé peu toxique par lui-même peut être utilisé à basse température c'est-à-dire dans des conditions optimales de sécurité.

Si maintenant, pour être toujours dans de bonnes conditions, on choisit un taux de diffusion moyen entre 2,8 et 3,4 ; par exemple 3, on obtient la relation booléenne suivante :

$$y = x_1 \cap \bar{x}_2 \cap \bar{x}_4 \quad (6)$$

Cette relation exprime que le taux de diffusion est satisfaisant si les conditions d'enduction des sangles sont : l'utilisation du Vibrathane à basse température et avec une stœchiométrie diamine/diisocyanate haute (entre 1 et 1,15).

Le facteur dilution, c'est-à-dire, la dilution du Vibrathane dans le toluène n'intervient pas. On peut donc choisir ce taux au niveau bas ou au niveau haut. Le toluène étant un solvant pouvant entraîner des risques toxiques, on choisit une faible dilution. Les consignes complètes se résument donc à l'utilisation du Vibrathane avec :

- une stœchiométrie (diamine/TDI) élevée (1-1,15),
- une dilution faible (85-100 %),
- une faible température (23-34 °C).

Cette façon d'exprimer les résultats permet de donner des consignes précises et claires au personnel d'exécution tout en offrant une souplesse. Ainsi, par exemple, l'application du revêtement peut être effectuée en été comme en hiver sans régulation particulière de la température.

On trouverait, bien sûr, les mêmes conclusions en utilisant le modèle polynomial. Mais nous avons trouvé la modélisation booléenne, souple, rapide et commode. Elle a permis de dégager rapidement les meilleures conditions de fabrication des sangles. Quand le nombre de facteurs augmente, la méthode booléenne devrait probablement être encore beaucoup plus efficace que la méthode polynomiale.

5. Conclusion

Les plans d'expériences ont permis de résoudre tous les problèmes posés par la mise au point des sangles d'arrêt revêtues :

- 1/ assurer des conditions de travail satisfaisantes au personnel chargé de l'enduction,
- 2/ protéger les sangles d'arrêt des avions contre l'usure,
- 3/ conserver la capacité d'enroulement des sangles sur les freins,
- 4/ prolonger la durée de vie des sangles et réduire ainsi les coûts.

L'optimisation du revêtement des sangles d'arrêt des avions a été réalisée grâce à une modélisation polynomiale classique complétée par une modélisation booléenne. Cette dernière a facilité la rédaction de consignes simples et compréhensibles. Ces consignes sont maintenant appliquées et les sangles d'arrêt produites avec le nouveau revêtement sont en usage sur les pistes courtes de l'Aéronavale. Elles donnent entière satisfaction.

La modélisation booléenne a permis d'extraire rapidement l'information utile des données d'un plan d'expériences. Elle ne supprime pas la modélisation polynomiale classique mais elle la complète harmonieusement.

Remerciements

Les auteurs remercient vivement Gabriel Bercaru, ingénieur au Service Technique des Bases Aériennes pour sa collaboration.

Références

- [1] LEY D. A., FIORI D. E., QUINN R. J. (1999), « Optimisation of acrylic polyols for low VOC two component water reducible polyurethane coatings using tertiary isocyanate crosslinkers », *Prog. Org. Coat.*, 35 (1-4), 109-116.
- [2] BILLIAU-LOREAU M., DELACROIX A., PORTE C. (1999), « Optimisation of an adhesive formulation by experimental designs », *Process Control and Quality*, 11 (4), 313-321.
- [3] GOUPY J. (2000), « Boolean experimental designs », *Analysis*, 28 (7).
- [4] PAYANT E. (2001), *Formulation et optimisation de la mise en oeuvre d'un revêtement de poly(uréthane-urée) pour fibres de polyamide*, thèse de Paris VI.
- [5] GOUPY J. (2001), « Counter Current Chromatography: ITO's solvent classification analysis with boolean experimental designs », *Chem. Intel. Lab. Syst.*, 59, 53-66.
- [6] PAPIN D., FAURE M., KAUFMANN R. (1970), *Cours de calcul booléen*, Ed. Albin Michel.