

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE
N° :...../DC/ 2017



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE
FILIERE : CHIMIE
OPTION : SYNTHESE ORGANIQUE ET
SUBSTANCES NATUERALLES

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par: BOUGOUTAIA ZINEB

Intitulé

**Préparation d'une mousse de polyuréthane pour
la production des panneaux sandwichs**

Soutenu devant le jury composé de:

| | | |
|---------------------|----------------------|------------|
| Mr Nadir DEGHEFEL | Université de M'sila | Président |
| Mr Azzedine MELOUKI | Université de M'sila | Rapporteur |
| Mr Abdelbaki RAFASS | Université de M'sila | Examineur |

Année universitaire : 2016/2017

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Remerciements :

Cette thèse a été effectuée au niveau de la société HODNA METAL dans la zone industrielle de M'sila, grâce à une convention de stage signée entre le département de chimie de l'université de M'sila et cette société.

Je tiens tout d'abord à exprimer toute ma reconnaissance à mon encadreur Mr Azzedine MELOUKI enseignant chercheur de notre département pour je son encadrement et ses précieux conseils.

Tous également à remercier Mr N. DAGHFEL et Mr A. RAFFES d'avoir accepté d'être des membres de jury respectivement président et Examineur dans ma soutenance.

Sans oublier Mr H. BOULGHLEM chef de département SM de m'avoir éclairé. Sur quelques mécanismes réactionnels sur les polyuréthanes.

Mes remerciements vont aussi à Mr CHERIAT m'avoir confié son logiciel de rédaction des chimique.

-A grand merci aussi Mr A. BEN YAHIA, le chef de département de chimie pour encouragements tout le long de la préparation de ce travail long.

-A tout le personnel et les technicien de HODNA METEL et à leur tête M. le gérant, je présente tout respect et mis chaleureuses salutation pour l'accueil et l'encadrement au cours de mon stage dans cette entreprise.

Et en fin : à soutient chers parents (Mama et papa) pour leur soutient qui n'a jamais faillit.

إهداء

الحمد لله الذي أعانني على إتمام مشواري الدراسي رغم كل العقبات أهدي
هذا العمل إلى بلدي الحبيب الحرة الغالية.

إلى قرة عيني ومن فتحت لي ذراعيها ومنحتني الحب و الحنان أمي.

إلى من تعب لأرتاح أبي الذي علمني بأنه عندما تنطفئ الأنوار لا بد من إضاءة
شمعة ولا نقوم بلعن الظلام...

إلى إخوتي وأخواتي كل بأسمائهم فاطمة، هجيرة ، أيوب ، عيسى ، رافع و
الكتكوتة الصغيرة اية سلسبيل.

إلى كل الأهل و الأقارب...

وإلى صديقتي ورفيقتي إبتسام بوشلاق.

إلى كل زملائي و زميلاتتي...

أبعث أرقى تحية وأعذب سمفونية لكم بأنني أحببتكم من كل قلبي...

سيقف قلمي هنا برهة ليستقر بين أنظاركم ما كتبت لعلها هذه المفردات تكون
خير معينة حتى تتذكروني يوما ما...

و في الأخير أرجو من الله أن يكون عملي هذا نفعاً يستفيد منه جميع الطلبة وكل
من يطلع عليه.

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| Remerciements | I |
| Dédicace | II |
| Tables des matières | III |
| Liste des figures | V |
| Liste des abréviations | VI |
| Introduction générale | 1 |
| CHAPITRE 1 : Mise au point bibliographique | |
| I Isocyanates | 4 |
| I.1. réaction isocyanate alcool-formation d'un uréthane | 4 |
| I.2. réaction isocyanate-eau | 6 |
| I.3. Autres réaction isocyanate | 8 |
| II Synthèse des polyuréthanes | 10 |
| II. 1 les polyuréthanes | 10 |
| II. 2 Importance de la catalyse | 13 |
| a- Catalyse basique | 13 |
| b- Catalyseur organométalliques | 15 |
| c- Comparaison de l'efficacité des catalyseurs | 16 |
| d- Efficacité des catalyseurs | 16 |
| II. 3 Mousse de polyuréthane | 17 |
| III. Synthèse macromoléculaire | 18 |
| III.1 Polymérisation en chaîne..... | 19 |
| III.2 Polymérisation par étape | 20 |
| III.2.1 La condensation | 20 |
| III.2.2 La polycondensation | 20 |
| a- Polycondensation linéaire..... | 21 |
| b- Degré de polymérisation moyen en nombre | 21 |
| c- Cinétique de la réaction..... | 22 |
| d- polycondensation avec évaluation stochiométrique..... | 22 |
| e- polycondensation sans modification stochiométrique | 22 |

CHAPITRE 2 : Partie expérimentale

| | |
|--|-----------|
| Introduction | 24 |
| I Matières premières | 25 |
| I.1 Polyol..... | 25 |
| I.2 Polyisocyanates..... | 27 |
| I.3 Agents gonflants | 28 |
| I.4 Activateurs | 29 |
| I.5 Stabilisants pour mousses | 30 |
| I.6 Agents ignifugeants | 30 |
| II Procédés de production de mousses PUR rigides..... | 30 |
| II.1 Mélange manuel..... | 30 |
| II.2 Matériel et produits chimiques utilisés | 31 |
| II.3 Protocole opératoire de production | 31 |
| II.4 Formulation et récupération du produit synthèses | 32 |
| - Conclusion générale..... | 35 |
| - Références bibliographique..... | 37 |
| - Annexes..... | 39 |

Liste des figures

Chapitre I:

| | | |
|------------------------|---|-----------|
| Figure.I.1 : | Mésomérie du groupement isocyanate..... | 4 |
| Figure.I.2 : | Synthèse d'un isocyanate..... | 4 |
| Figure.I.3 : | Réaction d'un isocyanate avec un composé contenant un hydrogène labile..... | 5 |
| Figure.I.4 : | Synthèse d'un uréthane..... | 5 |
| Figure.I.5 : | Décomposition thermique des uréthanes..... | 6 |
| Figure.I.6 : | Réactions d'un isocyanate avec l'eau..... | 7 |
| Figure.I.7 : | Mécanisme réactionnel isocyanate-eau selon Shkapenko..... | 7 |
| Figure.I.8 : | Uréthane de Formation d'un allophanate..... | 8 |
| Figure.I.9 : | Formation d'un urétidione..... | 8 |
| Figure.I.10 : | Formation d'une carbodiimides..... | 8 |
| Figure.I.11 : | Formation d'un polycarbodiimide..... | 9 |
| Figure.I.12 : | Formation d'une urétonimine substituée..... | 9 |
| Figure.I.13 : | Formation d'une isocyanurate..... | 9 |
| Figure.I.14 : | Formation du polyamide-1..... | 10 |
| Figure.II.15 : | Formule d'un polyuréthane linéaire..... | 10 |
| Figure.II.16: | Réaction de polyaddition du poluréthane..... | 11 |
| Figure.II.17: | Mécanisme de synthèse polyuréthane sans catalyseur..... | 11 |
| Figure.II.18: | Mécanisme de synthèse polyuréthane en présence de catalyseur... | 12 |
| Figure.II.19 : | Catalyse. Formation du complexe isocyanate-amine selon Beker et Holdsworth..... | 14 |
| Figure.II.20 : | Catalyse. Formation du complexe alcool-amine selon Farkas et Stronhm..... | 15 |
| Figure.II.21 : | Mécanisme de la catalyse en présence d'un sel d'étain..... | 15 |
| Figure.III.22 : | Différents voies de synthèse macromoléculaire..... | 18 |
| Chapitre II | | |
| Figure.1 : | Réaction de base d'une synthèse de PUR..... | 25 |
| Figure.2 : | Réaction di-isocyanate avec eau..... | 25 |
| Figure.3 : | Réaction des polyisocyanates en présence de catalyseurs de trimérisation..... | 26 |

Liste des figures

| | | |
|-------------------|--|-----------|
| Figure.4 : | Production de polyéther. Exemple d'un alcool trifonctionnel..... | 27 |
| Figure.5 : | Le principe de la production de polyesters..... | 27 |
| Figure.6 : | Structure chimique de deux isomères de di-isocyan diphénylméthane et structure de polymère MDI..... | 28 |
| Figure.7 : | Echantillon d'une mousse PU préparé par nos soins..... | 33 |
| Figure.8 : | Echantillon d'une mousse PU préparé par l'entreprise H.M..... | 33 |

Liste des abréviations

PU : Polyuréthane.

ISO : Isocyanate.

POL : Polyol.

PIR : Polyisocyanurates.

MDI : Méthylène-diphénylène – di-isocyanate ou diphénylméthane-di-isocyanate ou di-isocyanate de diophénylméthane.

PMDI : Poly (Méthylène-diphénylène – di-isocyanate ou diphénylméthane-di-isocyanate ou di-isocyanate de diophénylméthane).

CFC : Chlorofluorocarbone.

HCFC : Chlorofluorocarbures hydrogènes.

HFC : Hydrofluorocarbures.

ZB : zineb Bougoutaia.

HM : Hodna Metal.

SPd : sous produit.

DPn : Degré de polymérisation.

DBTDL : Dilaurte de dibutylétain.

Introduction

Générale

Introduction générale :

Les mousses de polymères sont omniprésentes dans notre société. Ce sont des matériaux alvéolaires constitués d'une distribution de bulles de gaz au sein d'une matrice polymère.

L'allègement des polymères par moussage permet de créer des structures légères, résistantes, ayant des propriétés mécaniques et thermiques intéressantes qui rendent possible leur utilisation autant pour l'isolation thermique que pour l'amortissement des chocs dans des emballages de transport, le confort en ameublement ou simplement l'allègement de structures rigides de grandes dimensions. L'objectif de cette thèse est d'étudier et de comprendre la formation des mousses de polyuréthane. Le polyuréthane est obtenu via une polymérisation par étapes de deux oligomères fonctionnels, un polyol et un polyisocyanate. Selon la fonctionnalité des composés employés, les polyuréthanes obtenus sont des thermoplastiques ou des thermodurs. La synthèse du polymère se déroule simultanément à la formation de l'objet en mousse, ce qui signifie en même temps que la libération du gaz conduisant à la création de l'architecture alvéolaire. Le gaz d'expansion peut être généré par voie physique ou voie chimique. Dans le premier cas, un liquide ayant une faible température d'ébullition, appelé agent d'expansion physique, est solubilisé dans la matrice polymère. L'exothermie de la réaction de polymérisation est telle qu'elle permet son expansion. La voie chimique permet l'obtention du dioxyde de carbone par réaction entre les fonctions isocyanate et l'eau ajoutée au milieu réactionnel.

Les agents d'expansion physiques sont habituellement des CFC, gaz nocifs pour la couche d'ozone ou des HFC, gaz à effet de serre. Ils sont donc soit interdits, soit amenés à l'être (protocole de Montréal).

Nous avons alors opté pour la voie chimique pour réaliser des mousses de polyuréthane, en utilisant du n-pentane à la place des produits nocifs précités.

Le premier chapitre sera consacré à une mise au point bibliographique, les réactions de base favorisant la préparation et la synthèse de polyuréthane avec les différents types de catalyseur utilisés ainsi que leur efficacité. Dans un deuxième lieu nous faisons une description générale sur la synthèse de macromoléculaire, mettons en évidence les deux types de polymérisation à savoir la polymérisation en chaîne (Radicalaire et ionique) et la polymérisation par étape (polycondensation et polyaddition).

Dans le deuxième chapitre, nous avons essayés tout d'abord de connaître les matières premières utilisées par la société Honda Métal pour la préparation de la mousse de polyuréthane. Ces matières premières sont en fait (des polyols, polyisocyanates, des agents gonflant, des activateurs, des stabilisants des agents ignifugeants et etc...). Ce qui nous a permis d'entamer la

Introduction générale

partie expérimentale réalisée dans l'entreprise H.M et qui à consiste à la préparation de la mousse de PU à partir dès la matière première et les additifs cité ci-dessus, dans un but de comparaison avec fabriquée par l'entreprise.

Chapitre I
Mise au point
bibliographique

I. Isocyanates :

I.1 Réaction isocyanate alcool – formation d'un uréthane :

La synthèse des uréthanes est basée sur la chimie du groupement isocyanate qui présente deux formes mésomères (**Fig. I.1**). Les isocyanates sont préparés par réaction du phosgène avec des amines (**Fig. I.2**). Les deux doubles liaisons N=C et N=O des isocyanates leur permettent de réagir avec tous les composés à hydrogène labile tels que les alcools ou les amines. En l'absence de catalyseur, la réaction d'addition d'un donneur de proton sur une fonction isocyanate implique la formation d'un complexe intermédiaire. La réaction débute par une attaque la nucléophile du carbone de l'isocyanate qui conduit à la formation d'un composé d'addition d'une seconde molécule R'-H se décompose selon une réaction d'échange de proton. Quelle que soit la forme du mésomère [1], le produit final est identique (**Fig. I.3**).

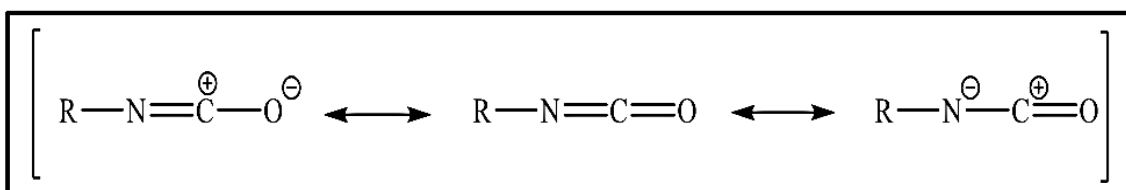


Fig. I.1: Mésomère du groupement isocyanate.

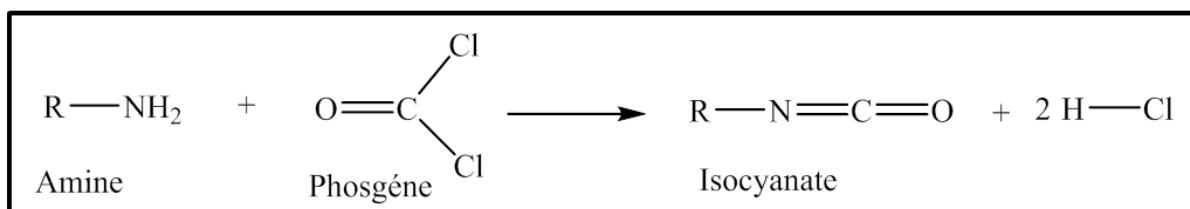


Fig. I.2: Synthèse d'un isocyanate.

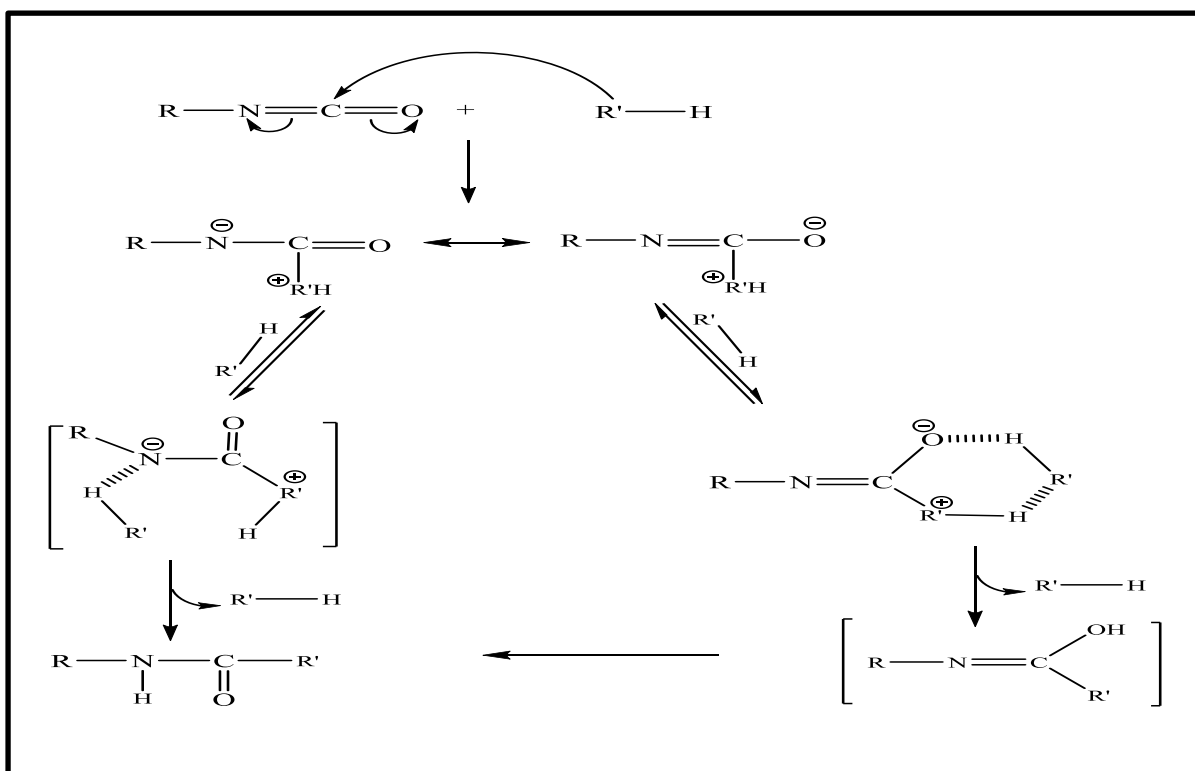


Fig.I.3: Réaction d'un isocyanate avec un composé contenant un hydrogène labile.

La fonction uréthane est obtenue par l'addition de l'hydrogène labile d'un groupement hydroxyle sur un groupement isocyanate (**Fig.I.4**). La chaleur de cette réaction est de 100 KJ par mol d'uréthane formée.

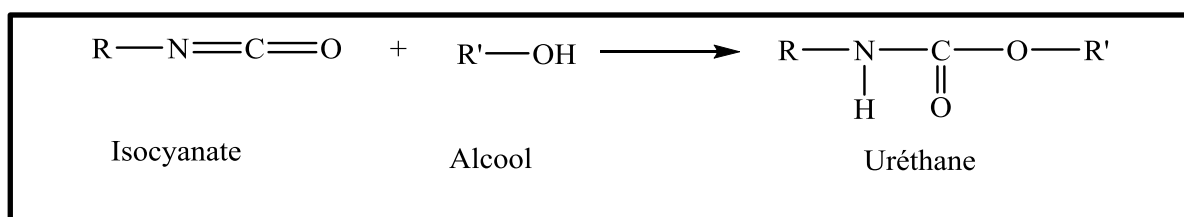
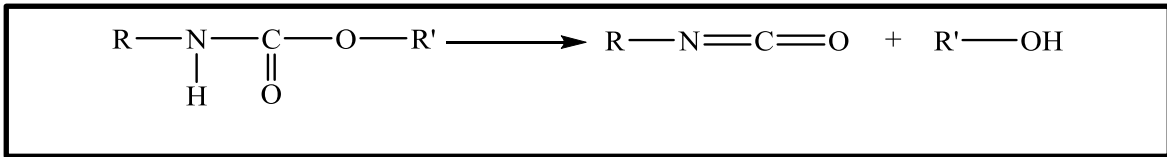


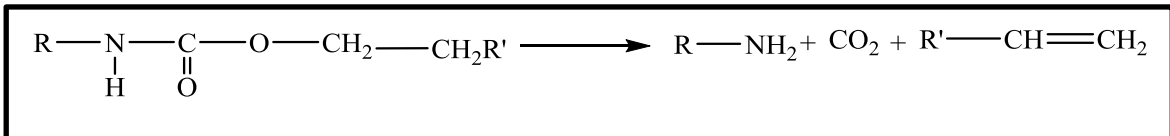
Fig.I.4: Synthèse d'un uréthane.

La réaction isocyanate alcool peut être réversible. Les uréthanes formés à partir d'alcools tertiaires peuvent se décomposer dès 50 °C. Pour ceux formés à partir des autres alcools, une lente décomposition n'est possible qu'à haute température (150-200 °C). L'environnement, c'est-à-dire la présence d'autres réactifs et de catalyseurs, influe grandement sur la stabilité des uréthanes. Saunders et Frisch ont rapporté quatre réactions possibles lors de la décomposition thermique des uréthanes [2] (**Fig. I.5**).

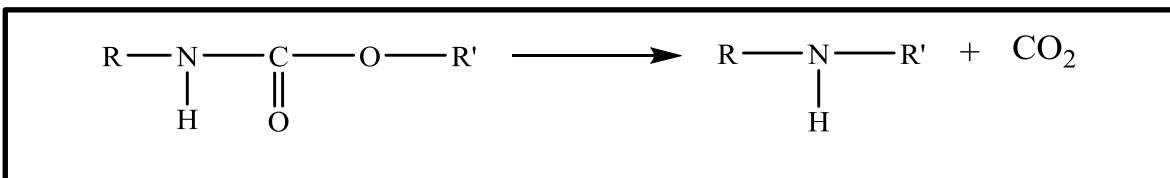
Dissociation en isocyanate et alcool :



Formation d'une amine primaire et d'une oléfine :



Formation d'une amine secondaire :



Transuréthanisation avec $\text{HZ} \rightarrow \text{HOR}, \text{H}_2\text{NR}'$:

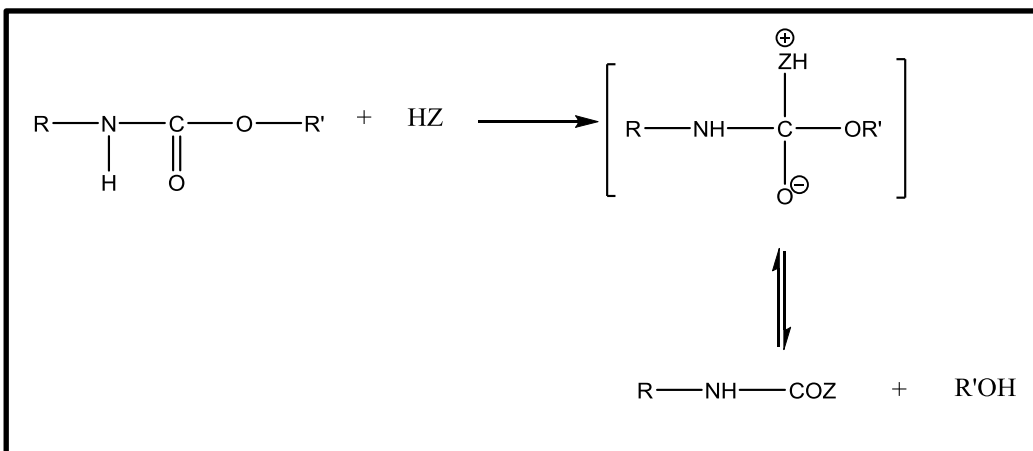


Fig.I.5: Décomposition thermique des uréthanes.

I.2 Réaction isocyanate-eau :

La réaction de l'eau avec l'isocyanate conduit au dégagement de dioxyde de carbone et à formation d'une amine (Fig.I.6). Ce mécanisme implique la formation d'un acide carbamique comme intermédiaire. La chaleur de cette réaction est de 197 KJ par mole d'eau. L'amine ainsi formée peut réagir avec un autre groupement isocyanate pour donner une urée disubstituée ou

urée. Une réaction parasite entre l'urée disubstituée et un isocyanate peut se produire et conduire à la formation d'un biuret substitué.

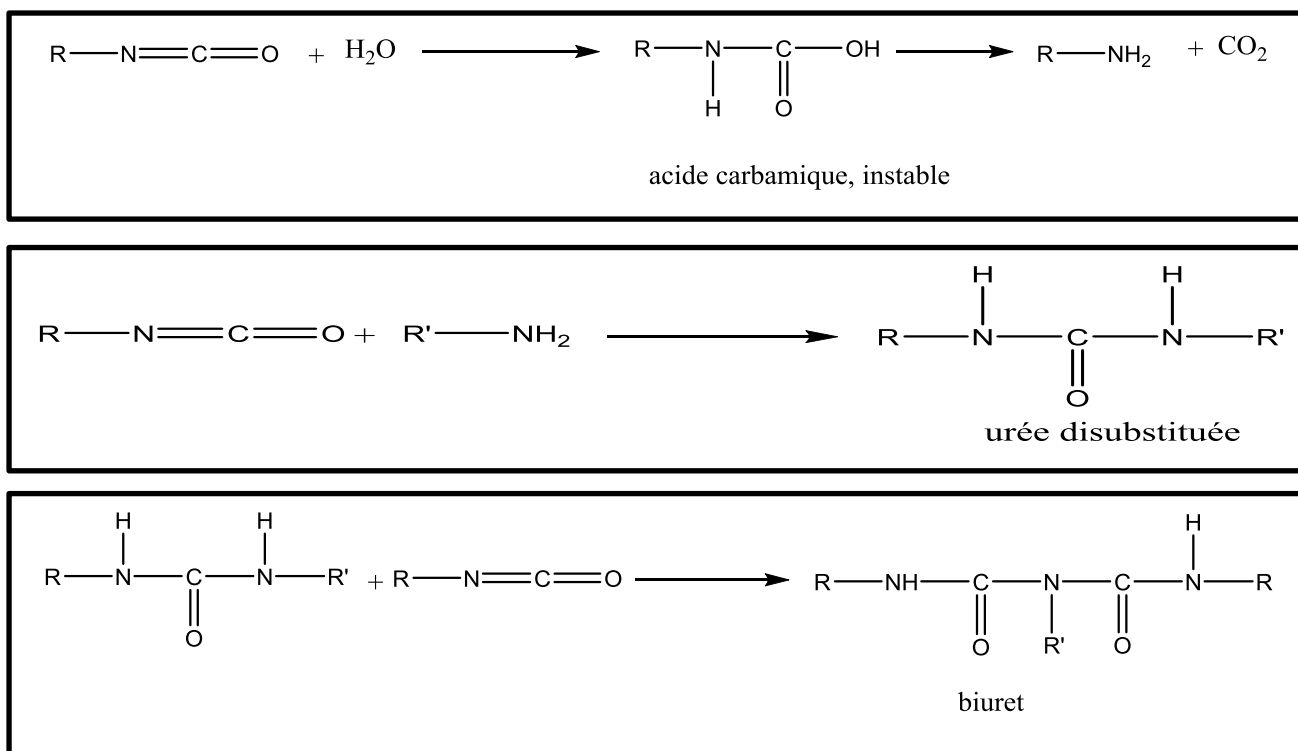


Fig. I.6: Réactions d'un isocyanate avec l'eau.

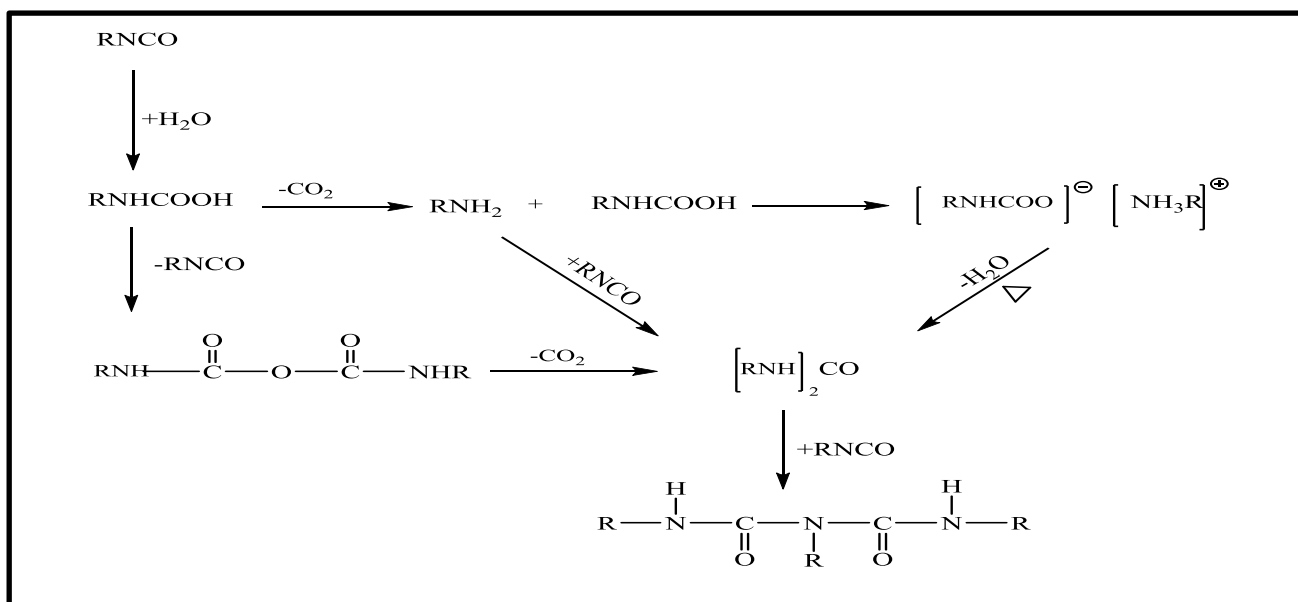


Fig. I.7: Mécanisme réactionnel isocyanate-eau selon Shkapenko

Afin de préciser le mécanisme de cette réaction, certains auteurs ont choisi d'étudier la cinétique de formation du dioxyde de carbone. La cinétique de la réaction des isocyanates avec des composés à hydrogène est labile est extrêmement complexe [3].

C'est pourquoi Shkopenko et al. ont remis en cause le mécanisme classique jugé trop simpliste. Le mécanisme qu'ils ont proposé est donné à la (Fig. I.7).

I.3 Autres réactions de l'isocyanate :

Nous avons vu que les isocyanates réagissent préférentiellement avec les composés à hydrogène labiles mais d'autres réactions sont envisageables. L'isocyanate peut réagir avec les uréthanes entre 100 °C et 140 °C conduisant à la formation d'allophanates (Fig. I.8).

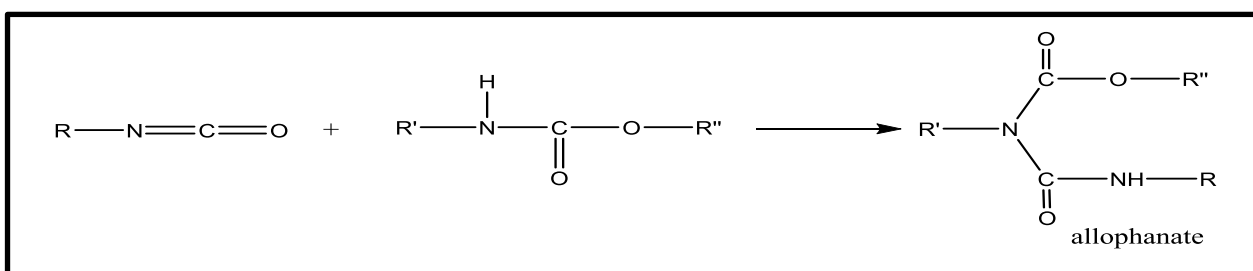


Fig. I.8: Uréthane de Formation d'un allophanate.

Les isocyanates peuvent également réagir entre eux et conduire à la formation de dimères, trimères ou polymères. La réaction de dimérisation est favorisée par une température de réaction basse en présence d'un catalyseur basique comme les trialkyl phosphines. Elle mène à la formation d'urétidione (Fig. 1.9). En l'absence de catalyseur, la dissociation des cycles urétidione peut avoir lieu entre 150 °C et 180 °C.

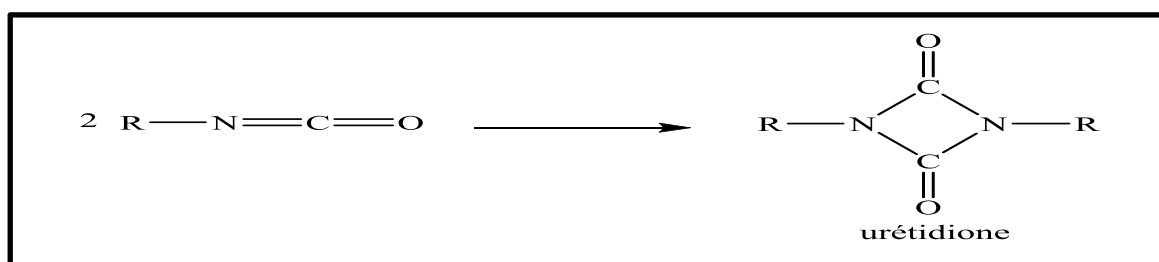


Fig. I.9: Formation d'une urtidione.

Deux molécules d'isocyanate peuvent réagir, entre 150 °C et 300 °C, sans catalyseur et donner des liaisons carbodiimides (Fig. 1.10).

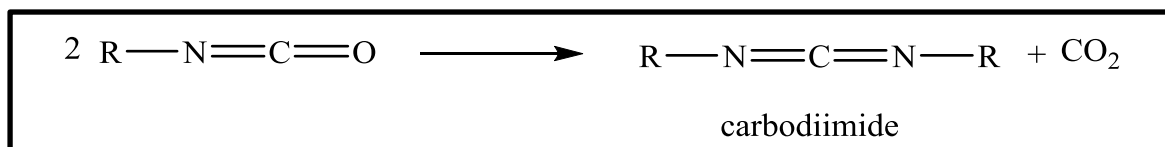


Fig.1.10: Formation d'une carbodiimides.

si on utilise un diisocyanate, il peut se former un polycarbodiimide (Fig. I.11).

Par ailleurs, une fonction carbodiimide peut réagir à nouveau un isocyanate et former des urétonimines substituées (Fig. I.12).

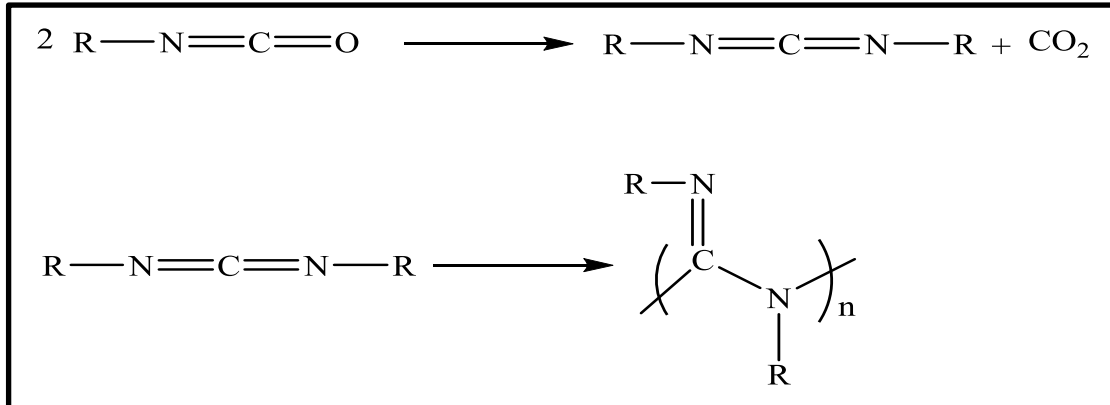


Fig. I.11: formation d'un polycarbodiimide

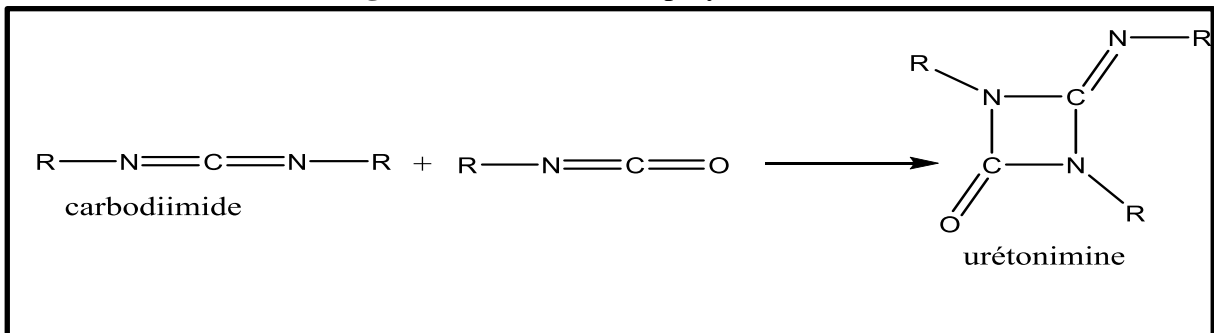


Fig. I.12: Formation d'une urétonimine substituée.

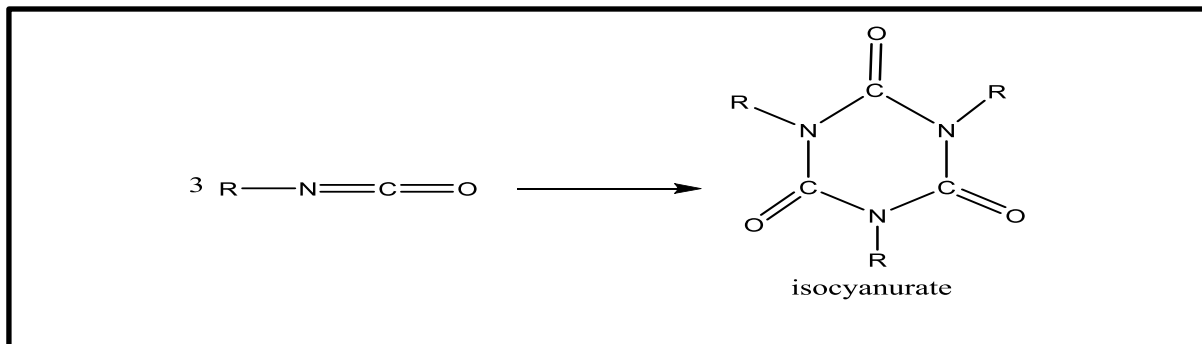


Fig. I.13: Formation d'une isocyanurate.

En fin, les isocyanates peuvent subir une polymérisation linéaire à des températures très basses (-100 °C à -20 °C pour certains monoisocyanates), en présence d'amorceurs anioniques, Le polymère final obtenu est le polyamide 1, dont la masse molaire peut atteindre 10⁶ g/mol (Fig. I.14).

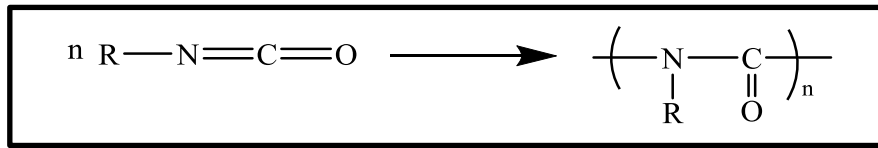


Fig. I.14: Formation du polyamide-1.

L'étude de la littérature met en avant la complexité des mécanismes réactionnels associés à la fonction isocyanates. Nombre de ces mécanismes restent à l'état d'hypothèse et leur validation nécessite encore de longues années de recherche [4].

II Synthèse des polyuréthanes :

II.1 Les polyuréthanes :

Les polyuréthanes sont des polymères dont la chaîne principale est composée de sections aliphatiques ou aromatiques, R et R', reliées par des groupements uréthanes (Fig.II.15).

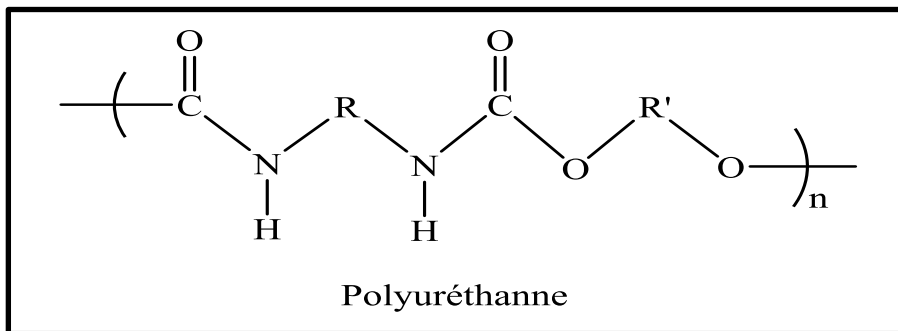


Fig. II.15: Formule d'un polyuréthane linéaire.

C'est en 1937, au sein de l'I.G. Farbenindustrie en Allemagne, que le Dr. Otto Bayer a réalisé la synthèse du première polyuréthane. Il a fait réagir directement le butanediol sur l'hexaméthylène diisocyanate en absence de solvant (Fig.II.16).

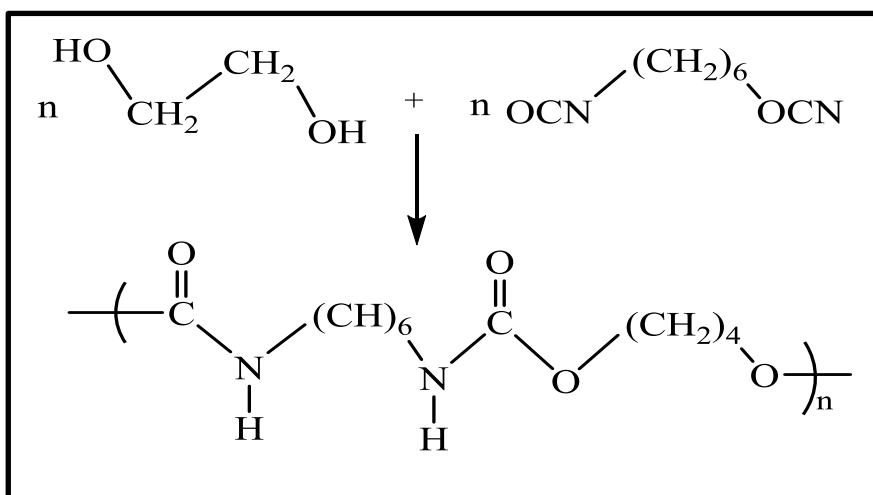


Fig.II.16: réaction de polyaddition du polyuréthane

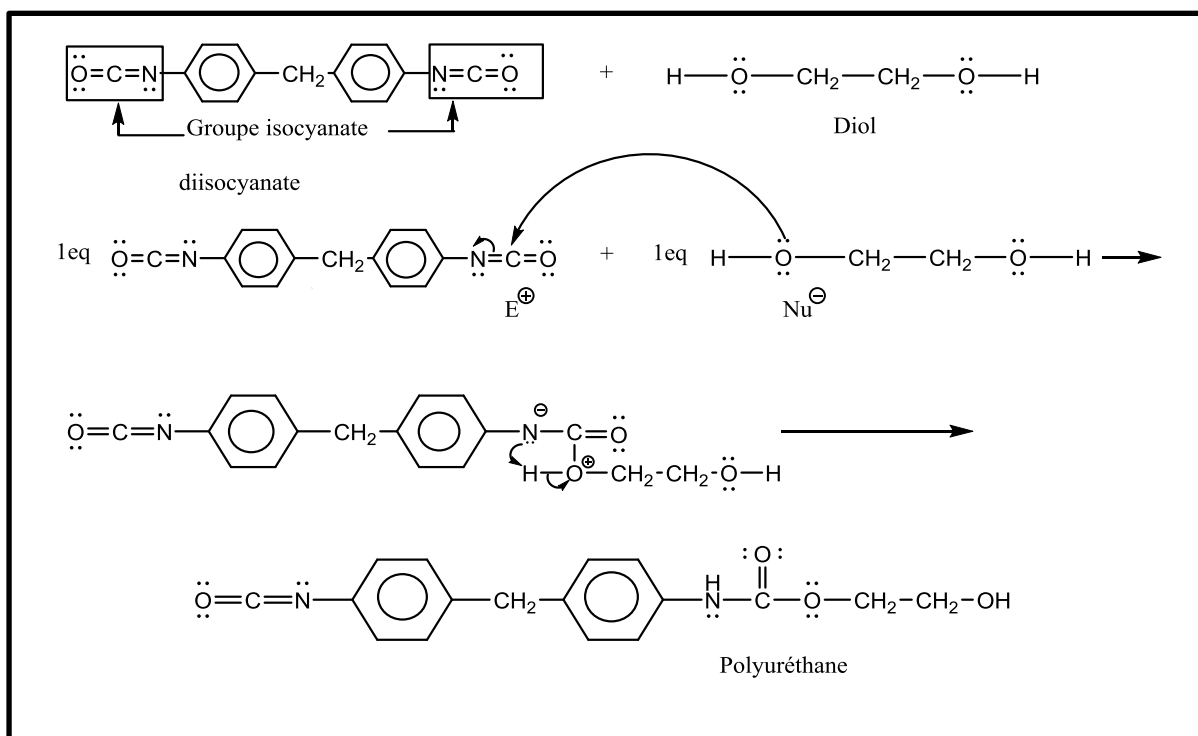


Fig.II.17: Mécanisme de synthèse polyuréthane sans catalyseur.

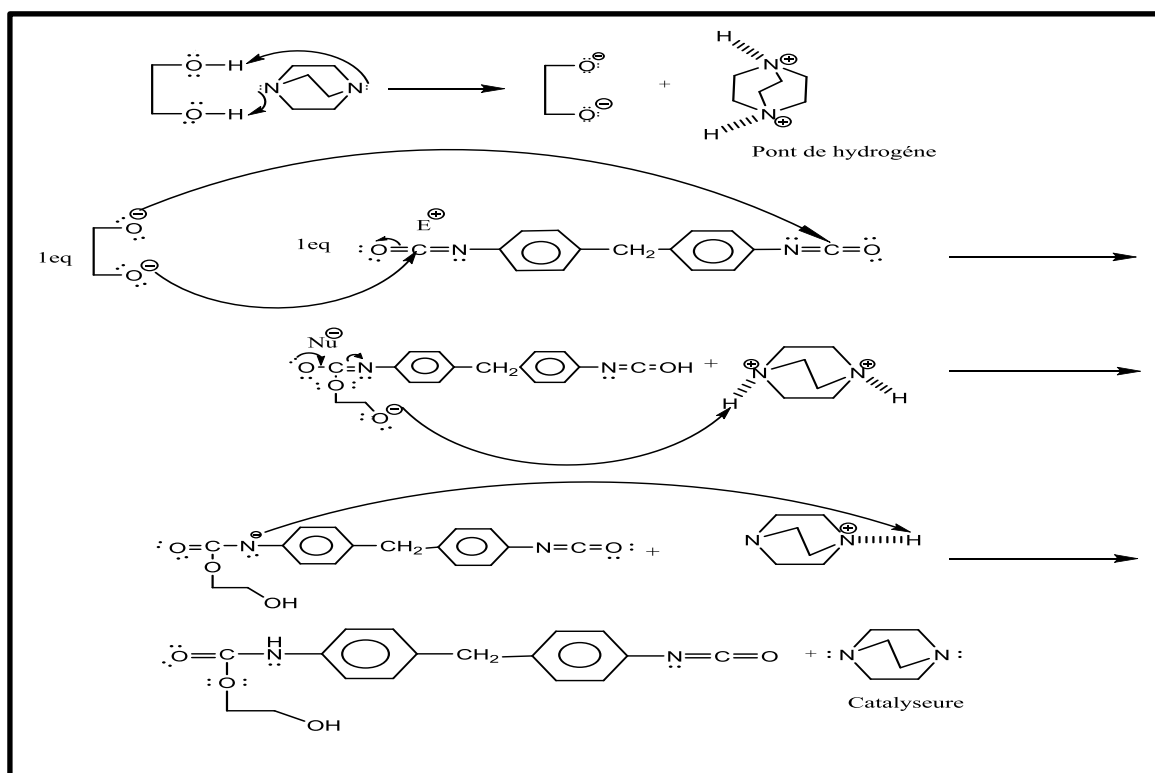


Fig.II.18: Mécanisme de synthèse polyuréthane en présence de catalyseur.

Dès lors la voie vers une nouvelle méthode de synthèse de composés macromoléculaires a été Ouverte : La réaction de polyaddition, cas particulier de la polycondensation.

Contrairement à la polycondensation classique où les produits formés sont le polymère et un composé de faible masse molaire (eau, alcool. . .), [5] la polyaddition forme exclusivement un polymère.

La fabrication industrielle des polyuréthanes est presque exclusivement basée sur la polyaddition mettant en jeu des diisocyanates et des alcools primaires polyfonctionnels. Ils peuvent également être obtenus directement à partir des uréthanes. Il existe plusieurs procédés de synthèse des polyuréthanes. Les plus couramment rencontrés sont : La synthèse en une étape et celle mettant en œuvre un prépolymère la première technique consiste à mélanger en une seule étape tous les composants d'une formulation en absence de solvant. Son principal inconvénient est lié à l'exothermicité de la réaction. Si la température du milieu réactionnel est trop importante, les fonctions uréthanes risquent d'être dégradées. Cette température critique dépend de la nature de l'alcool et de celle de l'isocyanate. Elle est comprise entre 170 °C et 210 °C. De plus, dans le cas de polymères non réticulés, ce procédé conduit à une très grande

polymolécularité des chaînes. Dans la seconde, le prépolymère isocyanate est mis en présence d'un polyol polyfonctionnel conduisant à la formation du polymère final [11]. La température de cette dernière étape est comprise entre 80 °C et 110°C.

La méthode basée sur les prépolymères permet de modifier la réactivité, la viscosité, la fonctionnalité, la teneur en isocyanates libres ou encore la volatilité des isocyanates. Elle permet aussi d'obtenir des composés moins toxiques que les diisocyanates de base. Le passage aux prépolymères rend possible un meilleur contrôle des cinétiques des réactions isocyanate/alcool et isocyanate/eau. L'encombrement stérique combiné à la dilution des fonctions isocyanates dans le prépolymère diminue la réactivité des fonctions isocyanates. Les isocyanates de base sont soit aromatiques comme le 2,4-diisocyanato-1-méthyl-benzène 1, soit aliphatiques comme le 5-isocyanato-1-(isocyanatométhyl)-1, 3,3-triméthyl cyclohexane 3 [22].

II.2 Importance de catalyse :

La catalyse est indispensable pour obtenir un matériau dans un temps économiquement viable. Cela revient à dire que d'un point de vue industriel [6], la production d'une mousse doit se faire en une dizaine de minutes. Sans entrer dans les détails, la formation d'une mousse implique la synthèse du réseau polymère et la libération d'un agent permettant son expansion. Nous allons donc succinctement décrire les catalyses employées pour la synthèse du polyuréthane et celles relatives à la formation du dioxyde de carbone obtenu par réaction de l'eau sur la fonction isocyanate.

Les catalyseurs les plus utilisés pour la synthèse du polyuréthane sont des bases et acides de Lewis ou des composés organométalliques.

Dans le cas de la libération du dioxyde de carbone, nous retrouvons les mêmes catalyseurs.

a- La catalyse basique [21] :

Les amines tertiaires sont les catalyseurs basiques les plus utilisés. Ces composés sont efficaces à la fois pour la réaction isocyanate/alcool et pour la réaction isocyanate/ eau. Elles accélèrent aussi la réaction de trimérisation, qui conduit à la formation de polyisocyanurate.

La réactivité de ces amines dépendra de leur basicité ainsi que de l'encombrement stérique autour de l'atome d'azote. L'activité catalytique augmente avec la basicité et diminue avec la gêne stérique.

Afin d'illustrer notre propos, nous pouvons citer la pyridine qui est une base aussi forte que la N,N diméthylaniline mais qui n'a pas d'effet catalytique en raison de la gêne stérique due aux deux groupements méthyle sur l'atome d'azote.

Plusieurs mécanismes ont été proposés pour la réaction de formation d'un uréthane catalysée par une amine tertiaire mais aucun ne fait l'unanimité. Une étude de la littérature nous montre que deux mécanismes sont prépondérants. Plus récemment, un autre mécanisme a été suggéré. Le premier mécanisme a été proposé en 1947 par Baker & Holdsworth. Il suppose la formation d'un complexe isocyanate-amine. Ce dernier se forme suite à l'attaque nucléophile réversible sur l'atome de carbone par l'amine. L'azote ainsi activé réagit ensuite avec les hydrogènes de l'eau ou de l'alcool. Ce mécanisme suggère que la nucléophilie de l'amine est le facteur prédominant (**Fig. II.17**).

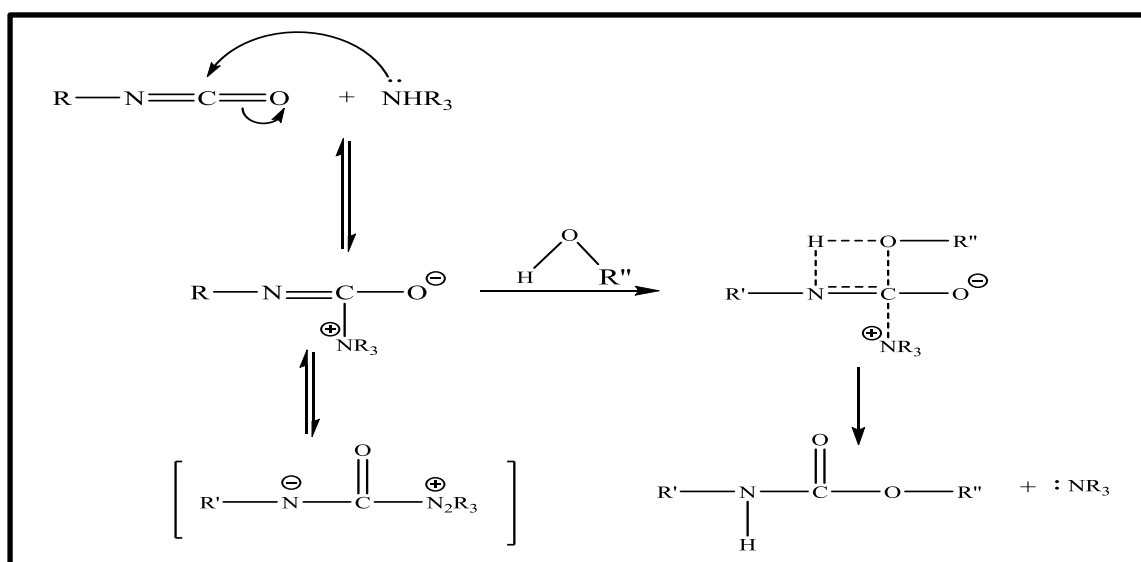


Fig. II.19: Catalyse. Formation du complexe isocyanate-amine selon Baker et Holdsworth.

Le second mécanisme a été proposé en 1965 par Farkas & Strohm. Il suppose l'existence d'un complexe amine-alcool qui réagit ensuite avec l'isocyanate. Selon ce mécanisme, le facteur dominant serait la basicité de l'amine. Il confirme l'observation de l'augmentation de l'activité catalytique lorsque la basicité de l'amine augmente (**Fig. II.18**).

Le second mécanisme basé sur la formation d'un complexe amine-alcool est le plus largement accepté. Il suggère que les bases de Lewis activent les alcools en renforçant leur caractère nucléophile.

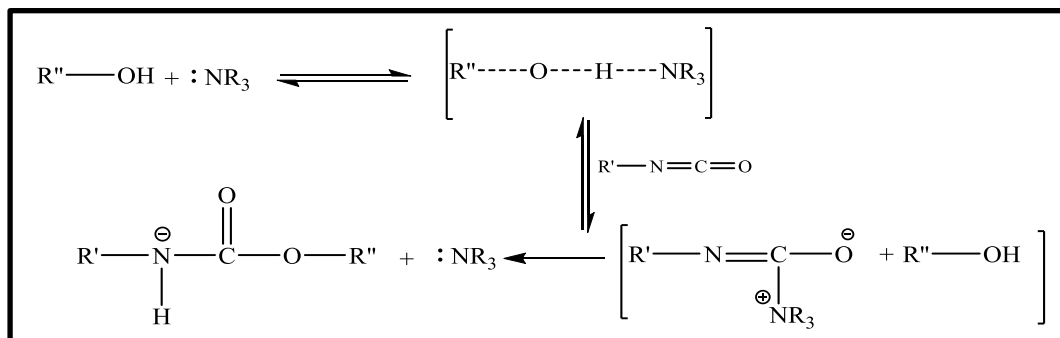


Fig. II.20: Catalyse. Formation du complexe alcool-amine selon Farkas et Strohm.

b- Les catalyseurs organométalliques [7] :

Pour la réaction isocyanate-alcool, les catalyseurs basés sur les amines tertiaires sont habituellement employés avec les isocyanates aromatiques. Tandis que les catalyseurs organométalliques le sont avec les isocyanates aliphatiques en raison de leur plus grande efficacité. Ces organométalliques sont des composés à base de Cr(III), Fe(III), Ni(III), Zn(II) et Sn (IV).

Les sels d'étain sont les plus couramment utilisés et donc les plus étudiés. Ces catalyseurs en plus de leur toxicité présentent un autre inconvénient, ils agissent à la fois sur la réaction isocyanate-alcool et sur la réaction isocyanate-eau. Cette absence de sélectivité peut être préjudiciable à la formation d'une mousse. Le dilaurate de dibutylétain (DBTDL) est le catalyseur organométallique le plus employé dans la fabrication des mousses de polyuréthanes.

Son principal avantage est de limiter voire d'éliminer la formation d'allophanate et d'isocyanurate.

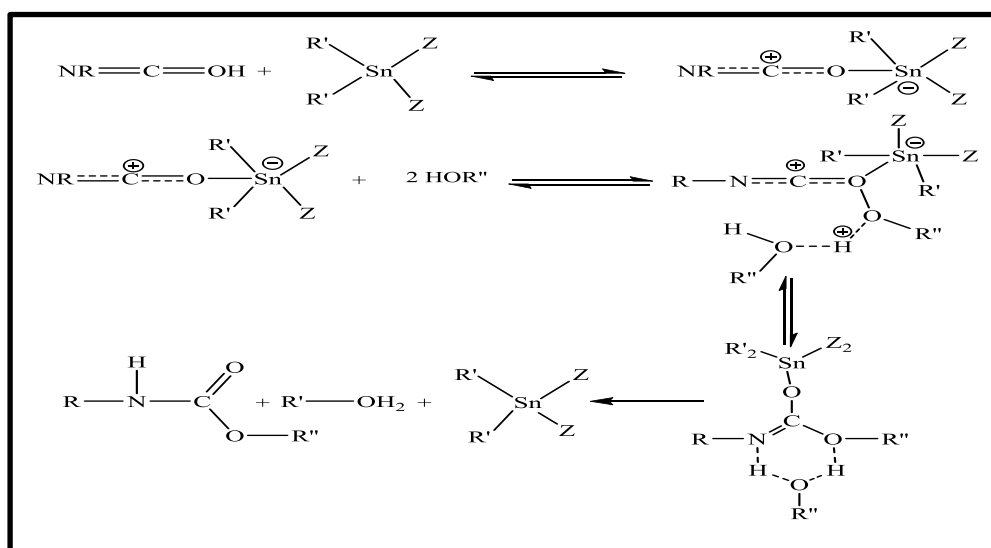


Fig.II.21: Mécanisme de la catalyse en présence d'un sel d'étain.

c- Comparaison de l'efficacité des catalyseurs :

En 2005, Van Maris et al. ont étudié l'efficacité de différents catalyseurs sur la formation d'uréthane et la libération de dioxyde de carbone à l'aide d'un système réactionnel composé de phényle isocyanate et n-butanol.

Ces auteurs ont travaillé hors stœchiométrie avec un rapport $[NCO] \sim [OH] = 1,5$ afin de favoriser les réactions secondaires conduisant à la formation de biure ou d'allophanate.

Leurs principaux résultats sont présentés dans le tableau II.1. Les catalyseurs étudiés favorisent tous la formation d'uréthane.

Par ailleurs, ils remarquent que les amines tertiaires permettent la formation de biuret et d'allophanate alors que le dilaurate de dibutylétain ne le permet pas.

Ces résultats montrent que le dilaurate de dibutylétain est un bon catalyseur de la réaction isocyanate-alcool alors que pour la réaction isocyanate-eau, il est préférable d'employer des amines. Ceci explique l'emploi de mélanges de catalyseurs dans les formulations industrielles.

| Catalyseur | k_1 $\times 10 (L^2 \cdot g^{-1} \cdot mol^{-1} \cdot h^{-1})$ | k_2 $\times 10 (L^2 \cdot g^{-1} \cdot mol^{-1} \cdot h^{-1})$ |
|-----------------------------------|---|---|
| triéthylamine | 1,16 | 0,60 |
| diméthyle cyclohexane amine | 2,22 | 0,83 |
| tétraméthyl éthylène diamine | 4,19 | 1,14 |
| tétraméthyl hexaméthylène diamine | 2,95 | 0,84 |
| pentaméthyl diéthylène triamine | 4,26 | 15,9 |
| triéthylène diamine | 10,9 | 1,45 |
| diméthyl piperazine | 1,3 | 0,28 |
| dilaurate de dibutylétain | 14,4 | 0,48 |

Tab. II.1 – Efficacité des catalyseurs sur la réaction isocyanate-alcool. K_1 constante cinétique associée à la réaction isocyanate-alcool. k_2 constante cinétique associée à la réaction isocyanate-eau.

d- Efficacité des catalyseurs [8] :

En 2005, Van Maris et al. ont étudié l'efficacité de différents catalyseurs sur la formation d'uréthane et la libération de dioxyde de carbone à l'aide d'un système réactionnel composé de phényle isocyanate et n-butanol. Ces auteurs ont travaillé hors stœchiométrie avec un rapport

$[NCO]/[OH] = 1,5$ afin de favoriser les réactions secondaires conduisant à la formation de biuret ou d'allophanate.

Leurs principaux résultats sont présentés dans le tableau II.1. Les catalyseurs étudiés favorisent tous la formation d'uréthane.

Par ailleurs, ils remarquent que les amines tertiaires permettent la formation de biuret et d'allophanate alors que le dilaurate de dibutylétain ne le permet pas.

Ces résultats montrent que le dilaurate de dibutylétain est un bon catalyseur de la réaction isocyanate-alcool alors que pour la réaction isocyanate-eau, il est préférable d'employer des amines. Ceci explique l'emploi de mélanges de catalyseurs dans les formulations industrielles

II.3 Mousses de polyuréthane [2] :

Les mousses de polymères sont constituées d'une distribution de gaz emprisonné dans une matrice solide. En raison de leurs propriétés : légèreté, isolation phonique et thermique, résistance aux chocs . . . nous les retrouvons aussi bien dans les transports que dans l'ameublement ou le bâtiment. La première caractéristique d'une mousse est sa faible masse volumique. La gamme de masse volumique accessible va de 1,6 à 960 $kg \cdot m^{-3}$.

Pour polystyrène et de 10 à 800 $kg \cdot m^{-3}$ pour le polyuréthane. Cette légèreté est primordiale pour les applications aéronautiques [12].

III. synthèse macromoléculaire :

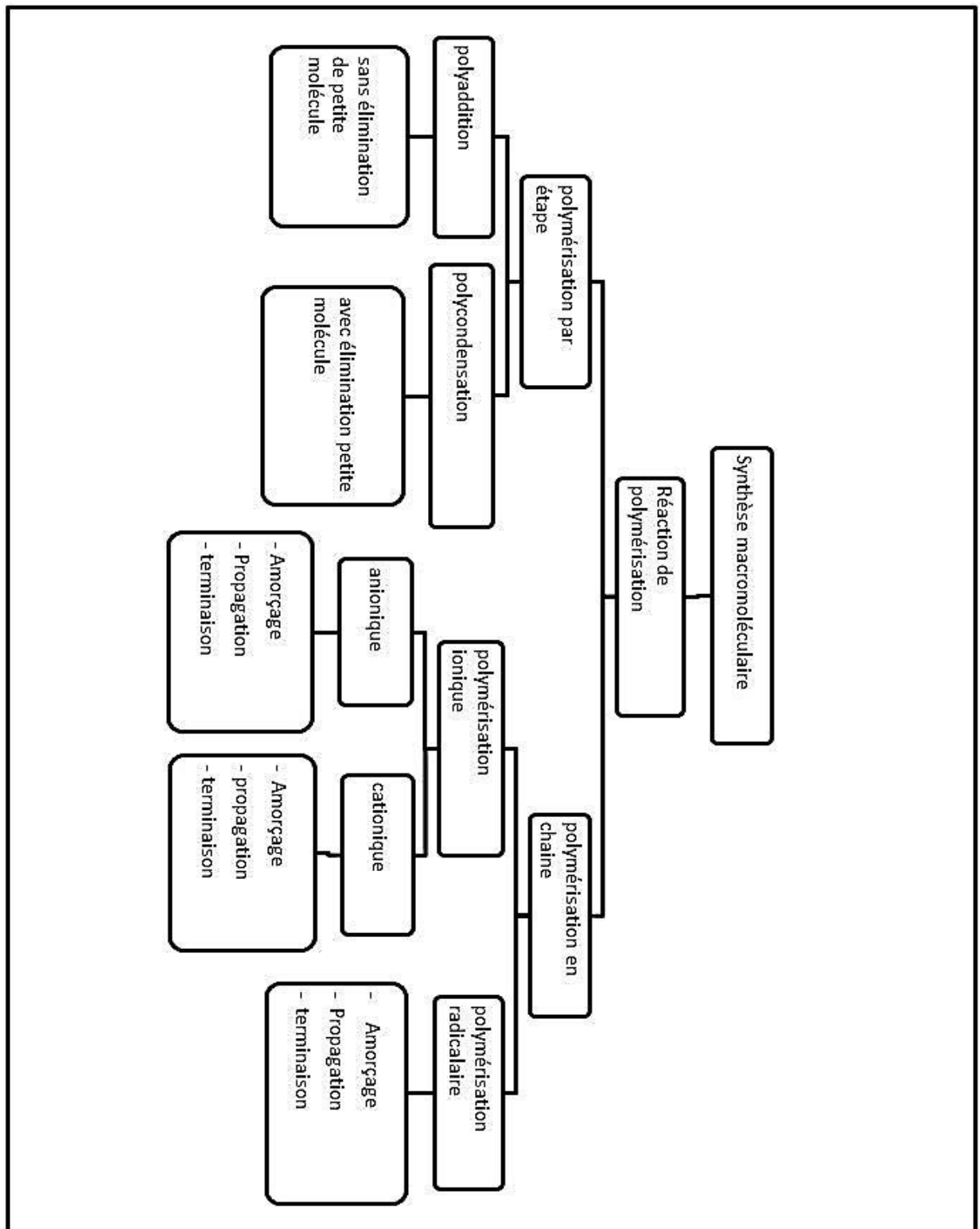


Fig.III.22: Différents voies de synthèse macromoléculaire.

III.1. Polymérisation en chaîne [9] :

Le détail des réactions intervenant dans la polymérisation en chaîne, ainsi que leur probabilité de se produire, dépendent non seulement de la nature du monomère, mais aussi fortement de la nature du centre actif.

Les sites actifs localisés peuvent être de trois sortes :

Un radical : donnant naissance à une polymérisation radicalaire.

Un carbanion : donnant lieu à une polymérisation anionique.

Un carbocation: donnant lieu à une polymérisation cationique.

Polymérisation radicalaire :

La polymérisation radicalaire est une réaction en chaîne qui permet la formation d'un polymère à partir d'un monomère vinylique ($\text{CH}_2=\text{CH}-$) en présence des radicaux libres, chaque radical effectue en un temps très court ($\sim 0,1$ s) un grand nombre de (1000 à 10000) de réactions chimiques élémentaires puis disparaît par réaction mutuelle avec un autre radical.

La polymérisation radicalaire comporte généralement trois étapes :

- Amorçage
- Propagation
- Terminaison

Polymérisation ionique :

La polymérisation ionique est une polymérisation d'addition dans laquelle les extrémités de chaîne en croissance portent une charge négative ou positive. L'amorceur des réactions de polymérisation ionique n'est pas un radical, mais un ion (cation ou anion). Deux types de polymérisations peuvent être cités :

- Polymérisation anionique.
- Polymérisation cationique.

III.2 Polymérisation par étape [2] :

III.2.1 La condensation :

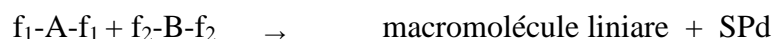
Une réaction de condensation est une réaction chimique au cours de laquelle deux molécules monofonctionnelles se combinent pour former une molécule (le condensat) et un sous produit.

- Ce genre de réaction se fait par élimination d'une molécule simple (le sous produit) ex : H₂O, HCl, CH₃OH, NH₃ ... soit par exemple " f " un groupe fonctionnel.



III.2.2 La polycondensation :

Elle porte sur des molécules polyfonctionnelles. Les macromoléculaires linéaires sont issues de monomères bifonctionnelles deux cas se présentent :



Remarque 1 :

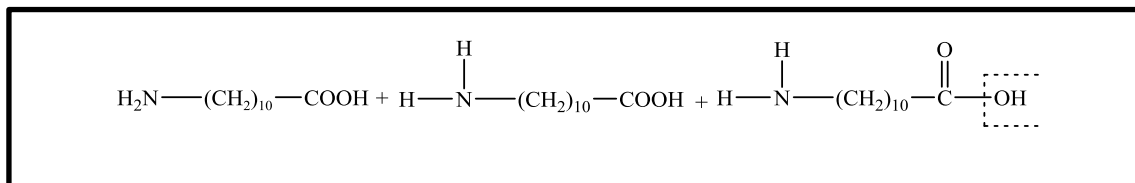
Monomère en proportions idéalement stœchiométrique.

Remarque 2 :

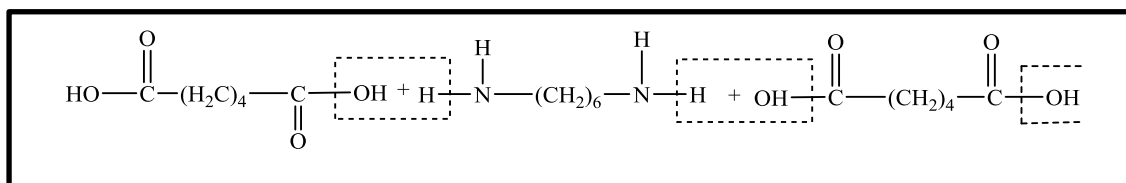
Les polymères tels que le polyester, le polyamide, le polycarbonate, le polysiloxane, polyuréthane...etc sont obtenus par polycondensation.

Ex :

Un acide aminé qui se condense avec un diacide.



On voit bien un diacide peut réagir avec une diamine.



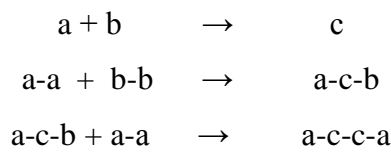
Remarque 3 :

Il peut aussi y avoir une réaction entre 2 molécules de polymère :

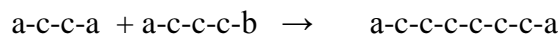


a- Polycondensation linéaire :(fonctionnalité = 2) réaction de polymérisation :

- Croissance par ajout de monomères.



- Croissance par ajout d'oligomeres :



b- Degré de polymérisation moyen en nombre d'un polycondensation:

L'exemple le plus classique est celui de la polyesterification de la polycondensation d'un diacide et d'un dialcool, le nombre de fonction acide = on nombre de fonction alcool.

Donc le degré d'avancement de la réaction :

$$P = \frac{N_0 - N}{N_0}$$

Telque :

N_0 = le nombre de groupement fonctionnel contenu initialement dans le système.

N = le nombre de groupement fonctionnel n'ayant pas réagi. C'est-à-dire qui demeurent dans le système à l'instant "t".

le DP_n est dans ce cas :

$$DP_n = \frac{N_0}{N} = \frac{1}{1-P}$$

Remarque 1 :

On ne peut avoir un \overline{DP}_n éliminé que si $P \rightarrow 1$

Remarque 2 :

Pour atteindre cela, il faut un prolongement de la réaction et que les réactifs soient dépourvus d'impureté monofonctionnels.

c- Cinétique de la réaction :

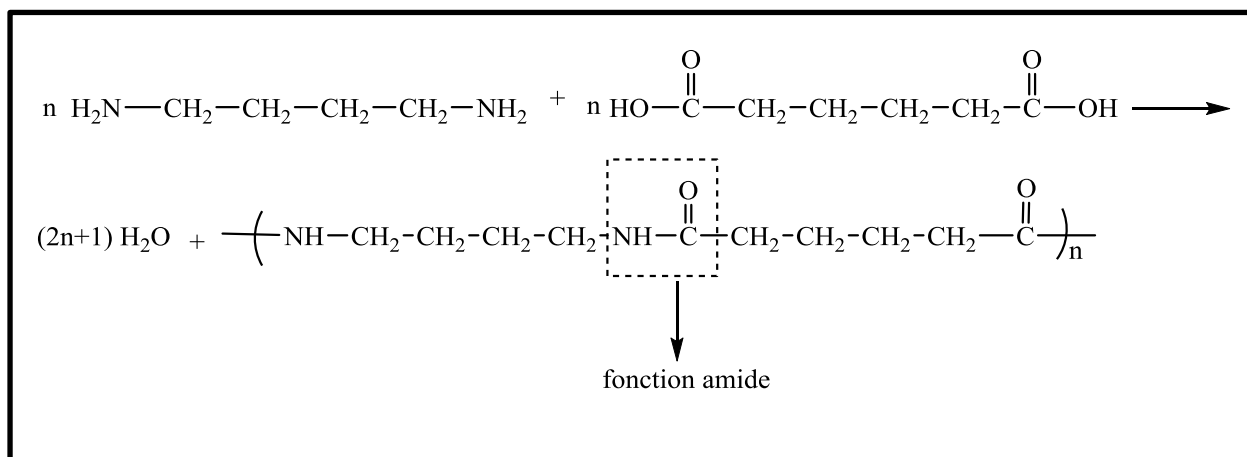
Equation de CAROTHERS cette equation nous donne le taux de conversion en fonction de \overline{DP}_n .

$$P = \frac{N_0 - N}{N_0} = 1 - \frac{N}{N_0} = 1 - \frac{1}{\frac{N_0}{N}} = 1 - \frac{1}{DP_n}$$

$$P = 1 - \frac{1}{DP_n}$$

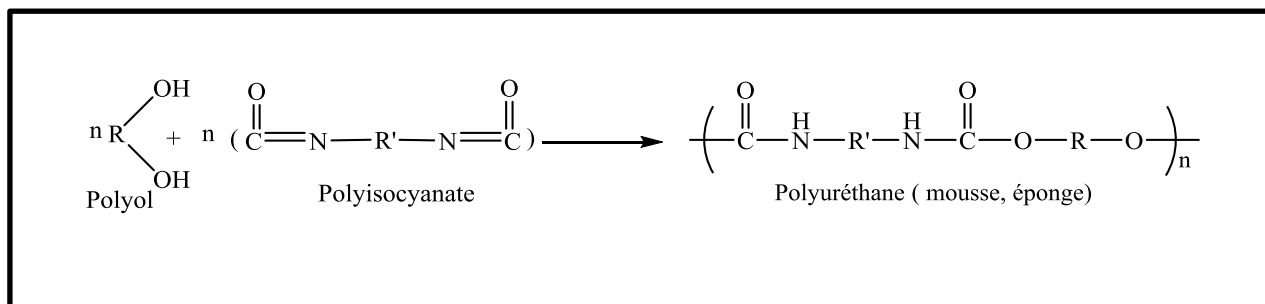
d- Polycondensation avec evolution stochiométrique :

Le PA (polyamide) est obtenu par l'action de l'acide carboxylique sur un amine



e- Polycondensation sans modification stochiométrique :

Ex : Le PU (polyuréthane) obtenu par l'action d'un diol sur Di-isocyanate, réaction polyaddition.



Chapitre II
Partie expérimentale

Introduction :

La mousse polyuréthane rigide est un des meilleurs isolants thermiques disponibles actuellement, et dans presque toutes ses utilisations, c'est l'isolation thermique qui est la caractéristique la plus recherchée. Comme il est possible de combiner les mousses PUR rigides avec divers parements afin d'obtenir des matériaux composites, elles sont également utilisées comme matériau de construction [10].

Les principaux domaines d'utilisation de la mousse PUR rigide sont les suivants :

Electroménager :

- Isolation thermique de réfrigérateurs, de congélateurs, de meubles, réfrigérants à utilisation professionnelle, de ballons d'eau chaude.

Bâtiment :

- Panneaux sandwich à parements rigides en bardage et toiture.
- Plaques isolantes à parements souples pour toitures, murs, plafonds et sols.
- Matériaux isolants et de construction découpés dans des blocs.
- Mousse à projeter sur place pour l'isolation et l'étanchéification [18].

Isolation thermique industrielle :

- Isolation de cuves et réservoirs, de canalisations, de conduites de chauffage urbain et de locaux frigorifiques.

Industrie automobile :

- Isolation thermique de véhicules frigorifiques ferroviaires et routiers, y compris les conteneurs.

La production de mousses PUR rigides pour le bâtiment est présentée dans les chapitres suivants :

- Elle peut être produite dans une vaste plage de masses volumiques.
- Elle adhère à différents parements sans qu'il soit nécessaire de la coller.
- Elle permet également de réaliser des pièces présentant des cavités complexes.

La production de mousse PUR rigide nécessite deux composants liquides principaux un polyol et un di-isocyanate et un agent gonflant. En règle générale, on incorpore l'agent gonflant au polyol de même que les autres composants auxiliaires comme les activateurs (accélérateurs de réaction), les stabilisants, les agents ignifugeants. La réaction de polyaddition obtenue en mélangeant le polyol et le di-isocyanate produit des macromolécules à structures uréthannes (polyuréthannes).

Chapitre 02 : Partie expérimentale

La réaction dégage une importante quantité de chaleur dont une partie sert à faire évaporer les liquides volatils (agents gonflants), assurant ainsi l'expansion du mélange réactionnel et sa transformation en mousse.

On ajoute normalement au diol une quantité variable d'eau qui réagit avec le di-isocyanate pour former une polyurée et du dioxyde de carbone, qui sert de Co-agent gonflant, mais peut aussi être utilisé seul [19].

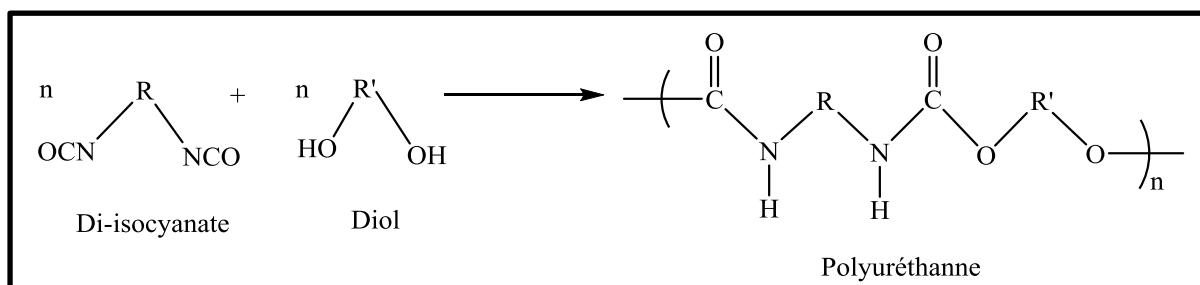


Fig. 1 : Réaction de base d'une synthèse de PUR.

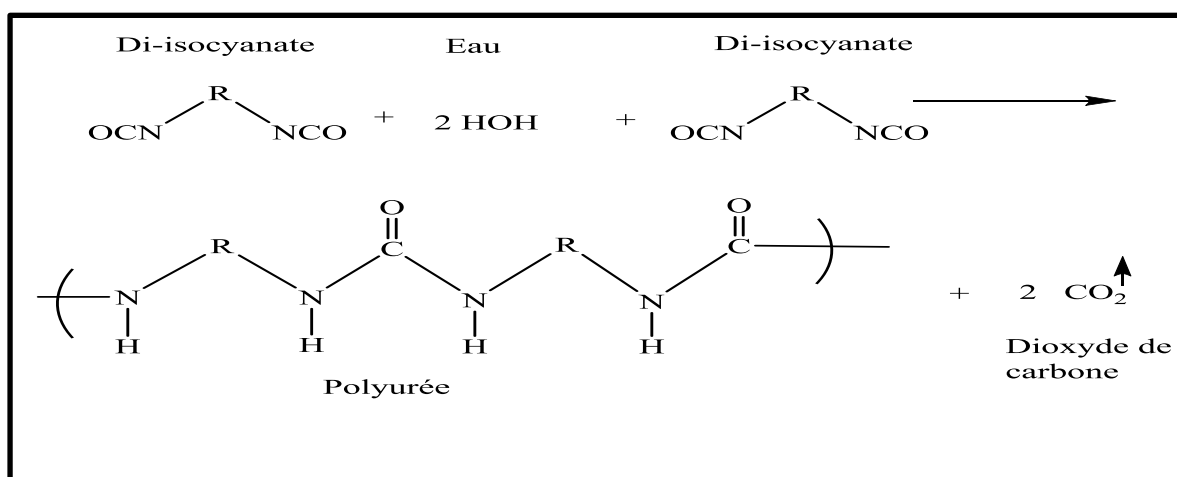


Fig.2 : Réaction du diisocyanate-eau.

En présence de certains activateurs, les isocyanates peuvent réagir entre eux et former des macromolécules à structures isocyanurates (polyisocyanurates = PIR). Comme les réactions des isocyanates avec les polyols et respectivement avec les isocyanates peuvent se produire simultanément ou se succéder immédiatement, on obtient des macromolécules à structures isocyanurates et uréthanes (PIR-PUR) [20].

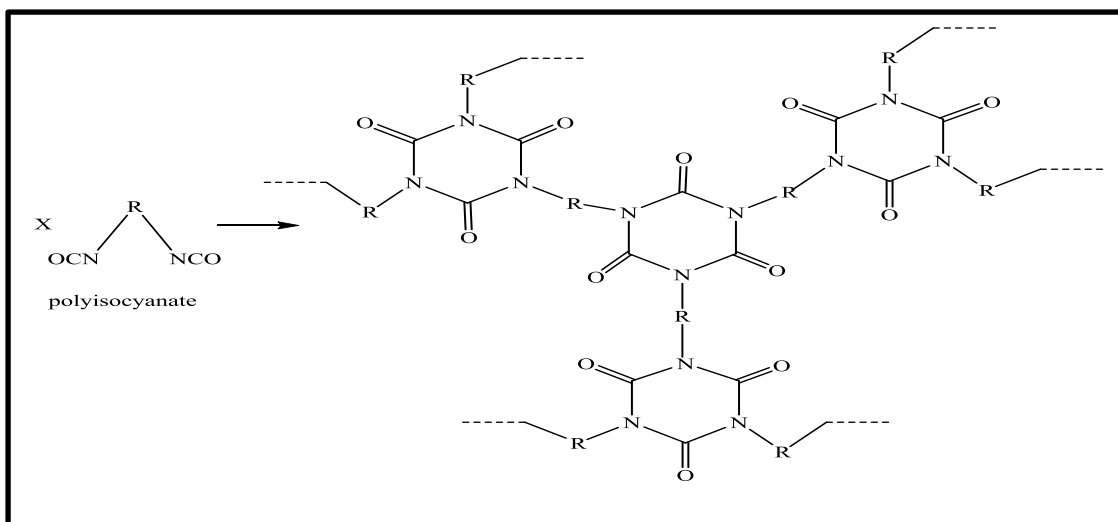


Fig.3 : Réaction des polyisocyanates en présence de catalyseur de trimérisation.

La mousse (PIR-PUR) rigides sert notamment aux applications plus exigeantes en matière de comportement au feu.

I. Matières premières :

I.1 Polyol:

Les polyols sont des liquides visqueux qui ont pour caractéristique chimique principale des groupes hydroxyles (OH) composés d'oxygène et d'hydrogène [13].

Ces groupes réagissent avec des groupes isocyanates du di-isocyanate pour former des groupes uréthanes. On distingue les polyéthers-polyols et les polyesters-polyols. Les polyéthers-polyols sont produits par conversion d'alcools multifonctionnels (p.ex. glycols, glycérine, sucre de canne) ou d'amines (p. ex. éthylène diamine) avec des oxydes d'akylène, les polyols pour mousses rigides sont essentiellement produit avec de l'oxyde de propylène.

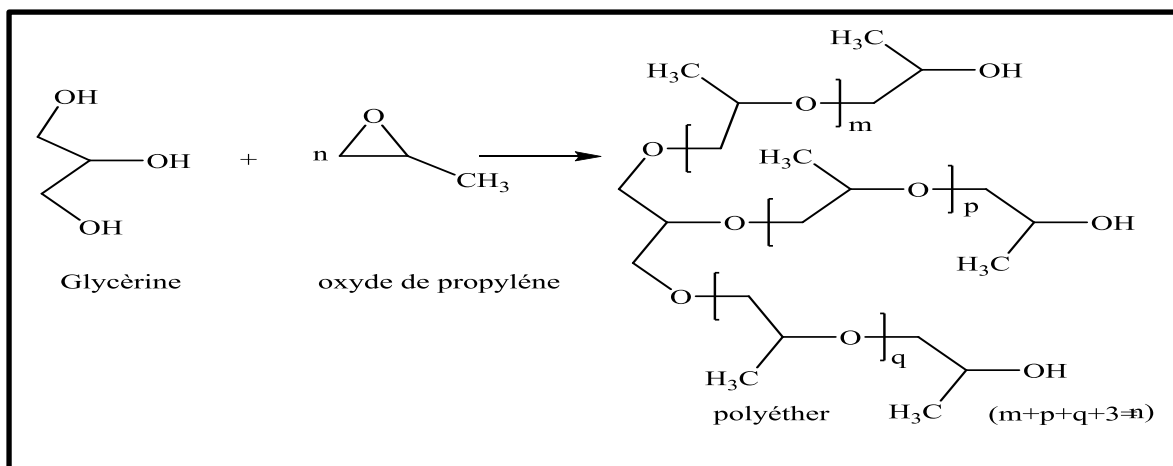


Fig.4 : Production de polyéther. Exemple d'un alcool trifonctionnel.

On obtient les polyesters-polyols par réaction d'acides carboxyliques multifonctionnels (p. ex. les acides phtaliques, téréphtaliques ou adipiques) avec des glycols, de la glycérine et d'autres polyalcools similaires. Des polyols à structures esters se forment par élimination de l'eau.

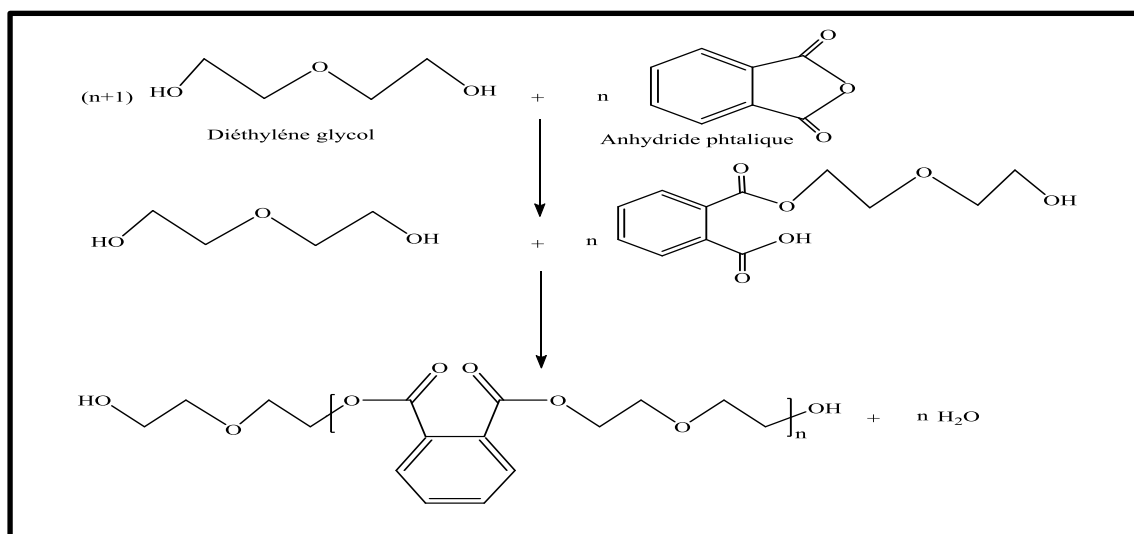


Fig.5 : Le principe de la production de polyesters.

I.2 Polyisocyanates :

On appelle isocyanates des composés chimiques dont les groupes fonctionnels sont des groupes isocyanates (NCO). Les groupes isocyanates sont composés d'azote, de carbone et d'oxygène. On utilise pour la production de mousse PUR rigides presque exclusivement des isocyanates à base de MDI (méthylène-diphénylène - di-isocyanate ou diphenylméthane-di-isocyanate ou di-isocyanate de diophénylméthane). Ce sont des

mélanges de MDI (essentiellement de dihydroxyméthane-4,4' polyisocyanate avec des parts d'isomère dihydroxyméthane-2,4' di-socyanate et des composants de poids moléculaire plus élevé. Comme une unité moléculaire se répète dans la structure de ces composants de poids moléculaire plus élevé, on parle pour ce mélange isocyanate de MDI polymère (PMDI) ou de polymère MDI.

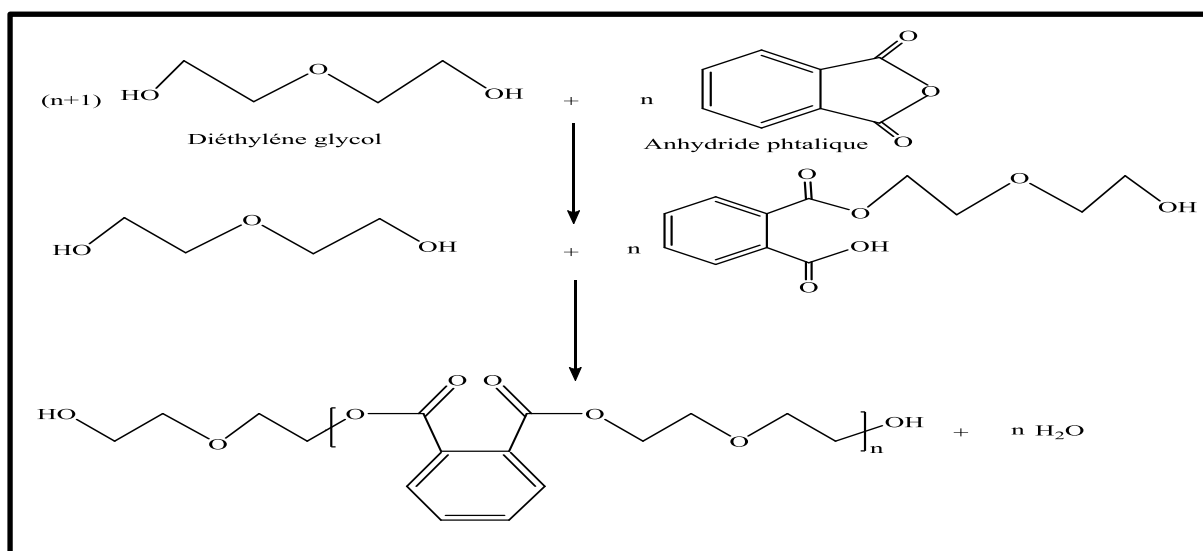


Fig.6 : Structure chimique de deux isomères de di-isocyanate diphénylméthane et structure de polymère MDI.

Le polyisocyanate et le polyol et sur la composition de la macromolécule. Les polyisocyanates à base MDI destinés à la production de mousse PUR rigide sont des liquides visqueux de couleur brunâtre à marron foncé. Ils se caractérisent par leur teneur en NCO, leur viscosité et leur acidité [13].

L'acidité indique la teneur en acide due à la production. Elle peut influencer la réactivité.

I.3 Agents gonflants :

Comme nous l'avons déjà vu, la réaction entre les isocyanates et l'eau produit du dioxyde de carbone qui sert d'agent gonflant. On parle à ce propos d'expansion chimique, un procédé qui présente quelques inconvénients et ne joue donc qu'un rôle secondaire dans la production de mousses PUR rigides. Le procédé d'expansion proprement dit est l'expansion physique : dans ce procédé, la chaleur dégagée par la réaction fait évaporer un liquide à bas point d'ébullition incorporé au mélange réactionnel.

Les agents gonflants utilisés doivent bien se subtiliser dans les composants de la réaction et dans le mélange réactionnel, ils doivent rester à l'état gazeux dans les cellules fermées de la mousse et avoir une faible conductivité thermique, être pratiquement insolubles dans le polyuréthane et ne pas le plastifier. Par ailleurs, ils ne doivent présenter aucun risque toxicologique ou écologique.

Le dioxyde de carbone est soluble dans le polyuréthane et quitte donc les cellules de la mousse par diffusion, si la mousse n'est pas recouverte d'une couche étanche à la diffusion. La baisse de la pression du gaz dans les cellules peut entraîner un retrait de la mousse. Par ailleurs, la polyurée produite en même temps que le dioxyde de carbone peut fragiliser la mousse, affectant notamment son adhérence aux parements (en tôle, par exemple).

Les pentanes (n-pentane, cyclopentane et isopentane) sont des liquides facilement combustibles dont les vapeurs forment des mélanges explosifs avec l'air. Leur utilisation comme agents gonflants exige donc de prendre certaines précautions de sécurité entraînant des investissements supplémentaires (cf. Information technique 1/1998 «Le pentane : vers des panneaux sandwich métalliques sans CFC ni HCFC »). Le grand avantage des pentanes est leur faible prix. Pour produire de la mousse PUR rigide destinée au secteur du bâtiment, on utilise essentiellement du n-pentane car il est bon marché et ne présente pas, contrairement au cyclopentane, d'effet plastifiant. Toutefois, le n-pentane est peu soluble dans les composants de la réaction et sa vapeur a une conductivité thermique plus élevée.

I.4 Activateurs :

À température ambiante, la réaction de la plupart des polyols et des polyisocyanates entre eux est moyennement rapide. Il en est de même de la réaction du polyisocyanate avec l'eau. C'est la raison pour laquelle on ajoute au mélange réactionnel des accélérateurs (activateurs), qui sont le plus souvent des amines tertiaires [17], des organométalliques (zinc) ou des sels alcalins d'acides carboxyliques aliphatiques, qui ont une action particulièrement stimulante sur la formation d'isocyanurates [14]. Les produits les plus connus sont le triéthylamine, le diméthylcyclohexylamine, le dilaurate de dibutylétain, l'acétate de potassium. Les différents composés constituant la vaste gamme d'activateurs ont parfois des effets très différents sur les réactions. On peut donc utiliser ces effets pour moduler le déroulement de la réaction et de l'expansion en fonction des exigences.

I.5 Stabilisants pour mousses :

La mousse, produite par la formation ou l'évaporation de l'agent gonflant, est généralement instable et, en l'absence de stabilisants, s'effondrerait au fur et à mesure de la progression de la réaction. Les stabilisants pour mousses utilisés sont presque tous des composés organosiliconés (polyéthers-polysiloxanes), qui ont un effet tensioactif mais qui sont également utilisés comme émulsifiants. Les stabilisants ont une action régulatrice sur la structure de la mousse, sur le taux de cellules ouvertes et fermées et sur la taille des cellules, et influent donc fortement sur les propriétés de la mousse [15].

I.6 Agents ignifugeants :

Les polyuréthanes sont des composés organiques, donc combustibles. Une structure chimique adéquate et l'ajout de composants ignifugeants sont nécessaires pour retarder leur inflammation et réduire la propagation des flammes. Comme nous l'avons vu plus haut, les polyesters-polyols aromatiques et les structures polyisocyanurates (PIR), par exemple, ont une action ignifugeante.

II Procédés de production de mousse PUR rigide :

II.1 Mélange manuel :

Cette méthode désignait initialement le mélange des matières premières avec un agitateur manuel.

On utilise encore ce terme quand les composants introduits dans le récipient de mélange sont mélangés avec un agitateur électrique.

La méthode à mélange manuel est surtout utilisée pour le développement et l'analyse en laboratoire des systèmes de matières premières et pour la fabrication de petits blocs de mousse rigide [16].

Les laboratoires produisent normalement de la mousse en petits blocs de 5 à 10 L de Volume, qui servent à déterminer ou ajuster les temps de réaction d'un système de matières premières et la densité de la mousse. Afin de garantir la reproductibilité des résultats, la production doit toujours se faire selon la même méthode et dans les mêmes conditions.

II.2 Matériel et produits chimiques utilisés [22]:

Pour préparer notre mousse en polyuréthane, nous avons utilisés le matériel suivant :

- Lunettes.
- Les gants.
- 1 agitateur de laboratoire.
- 1 réservoir en matière plastique avec liquide de rinçage pour nettoyer le plateau de l'agitateur.
- 1 chronométré (précision : 1 S).
- 2 thermomètre (précision de lecture : 0,1°C).
- 1 Balance (précision de lecture : 0,1 g).
- Récipients à échantillons.
- Filtres à poussière pour le personnel chargé du découpage.
- Récipient de thermorégulation approprié, pour les composants.
- 1 baromètre pour mesurer la pression atmosphérique.

La température des matières premières utilisées doit être supérieure à 23 °C. La mise à la température souhaitée (Ex : 20 °C ou 23 °C) peut se faire par simple refroidissement.

II.3 Protocole opératoire de production :

On pèse dans un gobelet en papier les quantités de polyol et d'additifs correspondant à la formule de moussage et on les mélange intimement. On veillera à ne pas perdre de produit, par exemple en retirant l'agitateur, pour cela on laissera tourner l'agitateur un instant au-dessus du mélange, afin d'en éjecter les restes éventuels de matière première.

Il faut mélanger les composant en augmentant progressivement la vitesse de l'agitateur afin d'éviter les projections. On pèsera le mélange pour connaitre la quantité d'agent gonflant perdue par évaporation et compléter si nécessaire.

On pèse ensuite dans un autre gobelet une quantité de polyisocyanate.

Il faut poser le récipient de moussage sur un matériau isolant, par exemple, sur une plaque en mousse, afin que la température du mélange réactionnel ne change pas au moment où on verse et limiter déperditions de chaleur.

II.4 Formation et récupération du produit synthétisé :

On remarque alors, qu'après avoir ajoutés :

- 23,53 g de polyols.
- 37,62 g d'isocyanate.
- 1,02 g d'amine tertiaire (Diazabicyclo [2,2,2] octane), comme catalyseur.
- 0,05 g (polyol hydraté), comme additif.
- 1.26g de n-pentane, comme agent gonflant.

(Toute la verrerie à été nettoyé avec de l'acétone).

- ❖ La mousse commence à se former juste après avoir terminé le mélangeage des composants précités.
- ❖ Une augmentation de la température de 50 °C à 56 °C et enregistrée suivi par un dégagement de chaleur, comme on remarque de dioxyde de carbone qui commence à se libérer.
- ❖ La mousse ainsi formée commence à se stabiliser en formant des parties collantes aux cotés latérales.
- ❖ La mousse de PU est récupérée par l'intermédiaire d'une scie, pour être comparé à celle fabrique par Hodna-Métal.



Fig.7: *Echantillon d'une mousse PU préparé par nos soins.*



Fig.8 : *Echantillon d'une mousse PU préparé par l'entreprise H.M.*

*Conclusion
générale*

Conclusion générale :

La mise au point bibliographique nous a permis de prendre conscience de la complexité des réactions se déroulant lors de la formation des mousses de polyuréthane.

Nous avons mis en évidence quelques réactions de formation d'isocyanate, et l'utilisation de ce dernier comme réactif de base entrant dans la préparation de l'uréthane lors qu'il est ajouté à un alcool.

Comme, il a été également montré dans cette mise au point bibliographique, l'intérêt de connaître les étapes de synthèse de PU ainsi que l'importance du catalyseur utilisé.

Ceci nous a laissés aborder d'une façon détaillée la partie synthèse macromoléculaire, où nous avons mis en évidence la polymérisation par étape (polyaddition, à qui appartenait la synthèse du PU).

Dans la partie expérimentale : nous avons cité le protocole opératoire ainsi que le matériel qui doit être utilisé pour réaliser cette préparation.

Le produit obtenu dont un échantillon a été présenté au jury est totalement comparable à celui fabriqué par Hodna-Metal possèdent ainsi les propriétés exigés et qui sont l'isolation thermique et l'étanchéité.

En fin nous pensons avoir fait un premier pas vers la maîtrise de ce type de synthèse et on recommande à ceux et celle qui auront à traiter ce genre de problème de s'approfondir sur l'étude de la formulation afin d'améliorer encore la qualité de ce produit et les propriétés exigées dans l'application choisie.

*Références
bibliographiques*

Références bibliographiques

- [1]: G.Champetier, L.Monnerie, «Introduction à la chimie moléculaire-technique de la polymérisation et de la polycondensation», Ed Masson, 1969, p 66, 75,125.
- [2]: «Différents types de matières plastiques», CAP SCIENCE, 2006, p5, 8.
- [3]: E. Marechal, Techniques de l'ingénieur, Paris, 1988, vol J5830, 16.
- [4]: M.Fontanille, Y.Gnanou, «Chimie et physicochimie des polymères», Ed Dunod, 2002, p 398,586.
- [5]: J.M.G.Cowie, «Polymers chemistry and physics of modern materials»,Ed Keithstead. 1973, p 188.
- [6]: K .Mulengi, «Synthèse organique», Ed Office des Publications Universitaires, 1993, pp1.
- [7]: M.Fontanille, J.P.Vairon, Techniques de l'ingénieur, 1994, vol A3040, 4-6.
- [8]: M.Mairesse, «Produits de dégradation thermique des matières plastiques », INRS, 1999, 52 ,57.
- [9]: A.Melouki, « Synthèse de nouveaux matériaux hybrides organo-minéraux, polymérisation in-situ dans l'espace inter foliaire d'une montmorillonite intercalée par Al13 ». Thèse de Magister 1998. P18, 19, 20.
- [10]: J-C. Berthier. Polyuréthane PUR, volume 3 Plastiques et Composites, chapitre AM3425. Thecniques de l'Ingenieur, Paris, 2009.
- [11]: N. Kerr and J. Batcheller. Degradation of polyurethanes. David W. Grattan, editor, The Conservation of Modern Materials, pages 189–206. Canadian Institute, 1993.
- [12]: J.Bost, «Matières plastiques.I.Chimie application», Techniques et documentation, Ed Lavoisier, 1985, pp 126,388.
- [13]: N. Sarier and E. Onder. Thermal characteristics of polyurethane foams incorporated with phase change materials. Thermochemica. P 90–92, 2007.
- [14]: M.S.Bhatnagar. A text book of polymers, Chemistry and Technology of Polymers. 1st Edition, S. Chand and company LTD, India, 1984, p 5,13.

[15]: E.Koller, Encyclopédique des sciences des matériaux, Ed Dunod Paris, 2008, pp 48,59.

[16]: 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*, 934 –936, 2008.

[17]: E.Marechal , « Polycondensation et polyaddition », *Technique de l'Ingénieur* ,Paris, 1989 ,vol M 3041, 14-15.

[18]: 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*, 42(2):6928–6933, 2007.

[19]: F. Saint-Michel, L. Chazeau, and J-Y. Cavallé. Mechanical properties of high density polyurethane foams: *Composites Science and Technology*, 62(10) 2666–2669, 2006.

[20]: D. V. Dounis and G. L. Wilkes. Structure-property relationships of flexible

Polyurethane foams. *Polymer*, 38(11): 2819–2828, 1997.

[21]: E. Thomas, Rush et Daniel, S.Raden, Choix des catalyseurs pour mousse polyuréthanes, 1981, N°610, 75-78.

[22]: U. Mair, R.Walter, J.Klessner : Importance and usage of polyurethane material found panels in industrial buildings. 9/ 1999 Bayer AG.

Annexes

On a: Basf \longrightarrow Pol = 1.4 ISO

Bayer \longrightarrow Pol = 1.7 ISO

On a:

$$D = \rho \times Ep \times V$$

1. Densité: $35 \leq 40 \leq 42$

Densité = 40 Kg/m^3

Calculer la densité :

Alor : $\rho = \frac{D}{Ep \times V}$

Cas $Ep = 40$:

Ona: $D = 16 \text{ Kg/m}^2$, $Ep = 40 \text{ mm} = 0.04 \text{ m}$, $V = 10.5 \text{ m/min}$.

Donc:

$$\rho = \frac{16 \text{ Kg/m}^2}{0.04 \text{ mm} \times 10.5 \text{ m/min}} = 40 \text{ Kg/m}^2$$

- Etude de la variation de la densité en fonctions:

$\rho = 35 \text{ Kg/m}^2$ $\left\{ \begin{array}{l} 1- \text{ non rigide.} \\ 2- \text{ fait passer son et la température.} \\ 3- \text{ pas de domaine d'application, d'urée de vie minime.} \end{array} \right.$

$\rho = 42 \text{ Kg/m}^2$ $\left\{ \begin{array}{l} 1- \text{ pas d'isolation thermique} \\ \text{et frigorifique.} \\ 2- \text{ utilisés d'une les salles de contrôles.} \end{array} \right.$

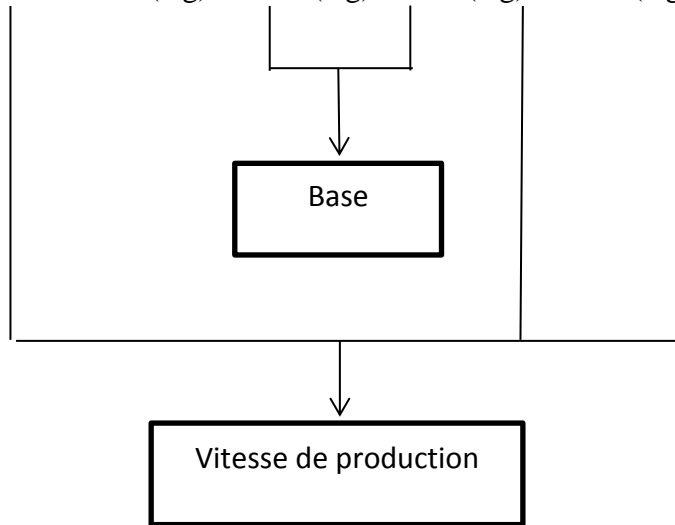
$\rho = 40 \text{ Kg/m}^2$ $\left\{ \begin{array}{l} 1- \text{ rigide.} \\ 2- \text{ Isolation thermique et frigorifique.} \\ 2- \text{ L'étanchéification.} \end{array} \right.$

(Additive + cat + P) \nearrow \longrightarrow $v \nearrow$ \longrightarrow $d \nearrow$

$Ep \nearrow$ \longrightarrow $V \searrow$

Annexes

Mousse PUR = N-Pentane (Kg) + POL (Kg) + ISO (Kg) + CAT (Kg) + Additive (Kg)



Ep = 30 ; 35; 40 et 50 et 60 —————> utilisé Bardage et couverture

Ep = 80 ; 100 ; 120 et 150 180 —————> utilisé Bardage

Ep =120 mm —————> Bardage

On a : T= Iso =25C° et Pol =25C°

| | Pol | Iso | Pent | cat | addi | D total |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|
| D : Kg/min | 8.58 | 14.59 | 0.446 | 0.335 | 0.051 | 24 |
| T : C° | 19.6 | 17.1 | 16.7 | | | |
| P : bar | 114.4 | 122.3 | 87.6 | 107.2 | 111.7 | |

$T_{Press} = \begin{cases} \text{sup} = 38.5^\circ\text{C} \\ \text{Inf} = 42.7^\circ\text{C} \end{cases} \quad V = 5 \text{ m/min}$

$T_{Tol} = \begin{cases} \text{sup} = 41.5^\circ\text{C} \\ \text{Inf} = 40.1^\circ\text{C} \end{cases}$

Annexes

Ep = 100 mm → Bardage

| | Pol | ISO | Pent | Cat | Addi | D _{Total} |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------------|
| D = kg/min | 8.56 | 14.55 | 0.461 | 0.359 | 0.068 | 24 |
| T = °C | 20.8 | 24.9 | 14.1 | | | |
| P = bar | 120.7 | 124.9 | 95.2 | 112.3 | 119.3 | |

$$T_{\text{Press}} = \begin{cases} \text{Sup} = 31.2 \text{ } ^\circ\text{C} \\ \text{Inf} = 32.7 \text{ } ^\circ\text{C} \end{cases} \quad V = 6.1 \text{ m/min}$$

$$T_{\text{Tol}} = \begin{cases} \text{Sup} = 35.5 \text{ } ^\circ\text{C} \\ \text{Inf} = 32.7 \text{ } ^\circ\text{C} \end{cases}$$

Ep = 80 mm → Bardage

| | Pol | ISO | Pent | Cat | Addi | D _{Total} |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------------|
| D = Kg/min | 8.75 | 14.57 | 0.103 | 0.309 | 0.464 | 24 |
| T = °C | 24.4 | 19.7 | | | 12.6 | |
| P = bar | 117.5 | 110.2 | | 113 | 92 | |

$$T_{\text{Press}} = \begin{cases} \text{Sup} = 36 \text{ } ^\circ\text{C} \\ \text{Inf} = 33.2 \text{ } ^\circ\text{C} \end{cases} \quad V = 7 \text{ m/min}$$

$$T_{\text{Tol}} = \begin{cases} \text{Sup} = 39.3 \text{ } ^\circ\text{C} \\ \text{Inf} = 40.2 \text{ } ^\circ\text{C} \end{cases}$$

Annexes

Ep = 40 mm \longrightarrow Bardage

| | Pol | ISO | Pent | Cat | Addi | D _{Total} |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------------|
| D = Kg/min | 6.77 | 11.51 | 0.405 | 0.318 | 0.189 | 19.2 |
| T = °C | 20.3 | 48.9 | 14.5 | | | |
| P = bar | 128.9 | 130.9 | 104 | 122.2 | 142.3 | |

$$T_{\text{ress}} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Sup} = 31^{\circ}\text{C} \\ \text{Inf} = 30.5^{\circ}\text{C} \end{array} \right. \quad V = 12.1 \text{ m/min}$$

$$T_{\text{Tol}} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Sup} = 36.8^{\circ}\text{C} \\ \text{Inf} = 33.9^{\circ}\text{C} \end{array} \right.$$

E = 35 mm \longrightarrow couverture

| | Pol | ISO | Pent | Cat | Addi | D _{Total} |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------------|
| D = Kg/min | 7.29 | 12.39 | 0.452 | 0.397 | 0.226 | 20.748 |
| T = °C | 21.4 | 21.6 | 12.3 | | | |
| P = bar | 121.3 | 122.4 | 91.8 | 115.3 | 144 | |

$$T_{\text{Press}} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Sup} = 42^{\circ}\text{C} \\ \text{Inf} = 37^{\circ}\text{C} \end{array} \right. \quad V = 13 \text{ m/min}$$

$$T_{\text{Tol}} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Sup} = 31.4^{\circ}\text{C} \\ \text{Inf} = 30.8^{\circ}\text{C} \end{array} \right.$$

Annexes

E = 35 mm \longrightarrow Bardage

| | Pol | ISO | Pent | Cat | Addi | D _{Total} |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------------|
| D = Kg/min | 6.39 | 10.86 | 0.415 | 0.332 | 0.204 | 18.2 |
| T = °C | 20.9 | 18.9 | 14.4 | | | |
| P = bar | 126.6 | 130.1 | 99.8 | 124.9 | 140.5 | |

$$T_{\text{Press}} = \begin{cases} \text{Sup} = 31.3^\circ\text{C} & V = 13 \text{ m/min} \\ \text{Inf} = 31^\circ\text{C} \end{cases}$$

$$T_{\text{Tol}} = \begin{cases} \text{Sup} = 38.1^\circ\text{C} \\ \text{Inf} = 35.2^\circ\text{C} \end{cases}$$

E = 30 mm \longrightarrow Bardage

| | Pol | ISO | Pent | Cat | Addi | D _{Total} |
|---------------|------|-------|-------|-------|-------|--------------------|
| D = Kg/min | 5.46 | 9.28 | 0.398 | 0.289 | 0.180 | 45.6 |
| T = °C | 22.6 | 21 | 13.9 | | | |
| P = bar | 22.6 | 100.2 | 99 | 121.5 | 141.9 | |

$$T_{\text{Press}} = \begin{cases} \text{Sup} = 40^\circ\text{C} & V = 13 \text{ m/min} \\ \text{Inf} = 41^\circ\text{C} \end{cases}$$

$$T_{\text{Tol}} = \begin{cases} \text{Sup} = 40^\circ\text{C} \\ \text{Inf} = 40^\circ\text{C} \end{cases}$$

E_p = 50 mm \longrightarrow Bardage

| | Pol | ISO | Pent | Cat | Addi | D _{Total} |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------------|
| D = Kg/min | 7.42 | 12.62 | 0.416 | 0.341 | 0.2 | 21 |
| T = °C | 21.7 | 20.5 | 13.4 | | | |
| P = bar | 118.1 | 125.8 | 95.6 | 115.8 | 134.1 | |

Annexes

$$T_{\text{Press}} = \begin{cases} \text{Sup} = 31.4 \text{ }^{\circ}\text{C} & V = 10 \text{ m/min} \\ \text{Inf} = 33.1 \text{ }^{\circ}\text{C} \end{cases}$$

$$T_{\text{Tol}} = \begin{cases} \text{Sup} = 36.1 \text{ }^{\circ}\text{C} \\ \text{Inf} = 33.4 \text{ }^{\circ}\text{C} \end{cases}$$

E = 50 mm \longrightarrow Coverture

| | Pol | ISO | Pent | Cat | Addi | D _{Total} |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------------|
| D = Kg/min | 8.07 | 13.71 | 0.444 | 0.371 | 0.206 | 22.8 |
| T = °C | 23.4 | 21.4 | 15 | | | |
| P = bar | 115.8 | 120 | 92.4 | 111.7 | 136.4 | |

$$T_{\text{Press}} = \begin{cases} \text{Sup} = 31 \text{ }^{\circ}\text{C} & V = 10 \text{ m/min} \\ \text{Inf} = 31.3^{\circ}\text{C} \end{cases}$$

$$T_{\text{Tol}} = \begin{cases} \text{Sup} = 39.9 \text{ }^{\circ}\text{C} \\ \text{Inf} = 35.2 \text{ }^{\circ}\text{C} \end{cases}$$

E = 60 mm \longrightarrow Bardage

| | Pol | ISO | Pent | Cat | Addi | D _{Total} |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------------|
| D = Kg/min | 7.24 | 12.3 | 0.376 | 0.333 | 0.152 | 20.4 |
| T = °C | 21.2 | 18.6 | 16.9 | | | |
| P = bar | 127.5 | 117.5 | 100.3 | 123.9 | 134 | |

$$T_{\text{Press}} = \begin{cases} \text{Sup} = 35.4 \text{ }^{\circ}\text{C} & V = 8.6 \text{ m/min} \\ \text{Inf} = 36^{\circ}\text{C} \end{cases}$$

Annexes

$$T_{\text{Tol}} = \begin{cases} \text{Sup} = 40.4 \text{ } ^\circ\text{C} \\ \text{Inf} = 37.3 \text{ } ^\circ\text{C} \end{cases}$$

$E_p = 150 \text{ mm} \longrightarrow$ Bardage

| | Pol | ISO | Pent | Cat | Addi | D_{Total} |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------------|
| $D =$ Kg/min | 8.58 | 14.59 | 0.446 | 0.318 | 0.06 | 24 |
| $T =$ °C | 20.6 | 18.6 | 13.4 | | | |
| $P =$ bar | 115.4 | 107.2 | 89.9 | 112 | 115.7 | |

$$T_{\text{Press}} = \begin{cases} \text{Sup} = 32.4 \text{ } ^\circ\text{C} \\ \text{Inf} = 38.3 \text{ } ^\circ\text{C} \end{cases} \quad V = 4 \text{ m/min}$$

$$T_{\text{Tol}} = \begin{cases} \text{Sup} = 33.4 \text{ } ^\circ\text{C} \\ \text{Inf} = 31.2 \text{ } ^\circ\text{C} \end{cases}$$

Elastopor H 1131/92/0

Panneaux densité liquide 40 Kg/m³

| EP | POL | ISO 92140 | CAT | ADDITIVE | PENT | T:file(s) | T:contact(s) | V(m/min) |
|-----|-----|--------------|-----|----------|------|-----------|--------------|----------|
| 35 | 100 | 170 | 5.2 | 3 | 6.5 | 23 | 18 | 13 |
| 40 | 100 | 170 | 4.6 | 2.7 | 5.6 | 25 | 21 | 12 |
| 60 | 100 | 170 | 4.5 | 18 | 4.8 | 27 | 22 | 8 |
| 80 | 100 | 170 | 3.6 | 12 | 5 | 29 | 23 | 7 |
| 100 | 100 | 170 | 3.9 | 0.6 | 5.4 | 32 | 27 | 6 |
| 120 | 100 | 170 | 3.7 | 0 | 5.2 | 33 | 26 | 5 |
| 150 | 100 | 170 | 3.5 | 0 | 4.8 | 35 | 25 | 4 |

Cat : catalyseur.

Ep : épaisseur.

Pen : pentane.

V : vitesse.

Addi : Additive.

T : Temps.

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

RESUME

Les objets en mousse de polyuréthane posent fréquemment des problèmes liés essentiellement à l'étanchéité et à l'isolation thermique qui sont les principales propriétés exigées quand ce genre de mousses est utilisé dans la fabrication des panneaux sandwichs, destinés généralement à l'habillage de quelques infrastructures immobilières.

Afin qu'on puisse sauvegarder ces principales propriétés, il est indispensable de maîtriser tout d'abord la synthèse de ce type de polymère, plus particulièrement la polymérisation par étapes sans élimination de petites molécules (Polyaddition), en second lieu, vient la maîtrise de la formulation (Taux et types de matières premières, d'additifs et d'ingrédients à incorporer)

Les résultats de notre présent travail pourraient être considérés comme un premier pas vers la vraie maîtrise de la préparation de ce genre de matériaux préparé pour une application bien déterminée.

ملخص

الأشياء المصنوعة من رغوة البوليوريثان غالبا ما تطرح إشكاليات مرتبطة أساسا بخصائص العزل الحراري و اللانفاذية الصوتية، واللذان يعتبران الخاصيتان الأساسيتان المطلوبتان في هذا النوع من الرغوة المستعملة في تصنيع ألواح الحشو الموجهة إلى تغطية وتلييس بعض البنايات المنزلية والصناعية وللحفاظ على هذه الخصائص، يجب التحكم في بداية عملية تحظير هذا النوع من البوليمرات، وعلى وجه الخصوص التفاعل المرطلي والذي يتم بدون حذف جزيئات صغيرة وهو ما يسمى بتفاعل متعدد الإضافة يأتي فيما بعد التحكم في نوع وكمية المواد الأولية و الإضافية الواجب التقيد بمقاديرها. فعملنا هذا قد يعتبر الخطوة الأولى في اتجاه التحكم الحقيقي في تحظير هذا النوع من المواد الموجهة إلى تطبيقات معينة.

ABSTRACT

Polyurethane foam objects frequently cause problems related mainly to waterproofing and thermal insulation which are the main properties required when this type of foam is used in the manufacture of sandwich panels, generally intended for the dressing of a few Real estate infrastructure.

In order to safeguard these main properties, it is essential to first control the synthesis of this type of polymer, more particularly the stepwise polymerization without the elimination of small molecules (Polyaddition). Second, the formulation (the rates and types of raw materials, additives and ingredients to be incorporated)

The results of our present work can be considered as a first step towards the real mastery of the preparation of this kind of materials prepared for a specific application.