

كلية التكنولوجيا
قسم البتروكيميا
رقم:/ق.ب / 2022

شهادة إثبات تصحيح مذكرة التخرج

يشهد الأستاذ المؤطر **جيتوني الزهرقة** بان الطالب (ة) **بوججار ريان**
قد قام بالتغيبات المطلوبة منه في مذكرة التخرج .



إمضاء المؤطر



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université 20 août 1955 -SKIKDA

Faculté de Technologie
Département de Pétrochimie

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

Filière : Industries Pétrochimiques

Spécialité : Génie Pétrochimique

Thème :

Effet des feuilles de mûrier sur l'élaboration et
caractérisation de mousses polyuréthanes à base de MDI

Soutenu le 02/07/2024

Réalisé par:

Bouhadjar Rayane

Encadré par:

Dr. Z. DJETOUI

Dr. S. KHERRAF

Année Universitaire 2023/2024

REMERCIEMENTS

Merci au **Dr. Z. Djetoui** pour m'avoir encadré, m'a permis de découvrir et d'étudier ce matériau original et passionnant qui est le polyuréthane

Merci également au **Dr.S. kharaf** pour son aide pour réaliser ce mémoire.

Mes remerciements vont également aux membres de jury **Dr. F.Machati Dr et C. Saadi** qui ont accepté d'examiner ce travail.

Pensées de reconnaissance à mes parents pour leurs confiances.

Merci à l'ensemble de mes proches et amis de loin et de près qui m'ont encouragé.

Dédicace :

Je dédie cet humble et modeste travail avec grand amour, sincérité et fierté :

A mes chers parents, source de tendresse, de noblesse et d'affection. Puisse cette étape constituer pour vous un motif de satisfaction.

A mes frère et mes soœur :Sami, Manel, Aya et Hakim.

Aux enfants de ma sœur kosay et Lojain la joie de ma vie.

A ma chère professeur Djetoui zohra.

Rayane

Sommaire

Remerciements.....	i
Dédicace.....	..ii
Sommaire.....	..iii
Liste des figures.....	..vi
Liste des tableaux.....	..viii
INTRODUCTION GENERALE	
CHAPITRE I: Généralité sur les polymères et réactions de polymérisation	
I.1. Introduction.....	3
I.2. Définition.....	3
I.2.1. Monomère.....	3
I.2.2. Macromolécule.....	3
I.2.3. Polymères.....	3
I.2.4. Degré de polymérisation DP.....	4
I.3. Historique.....	4
I.4. Les caractéristiques des polymère.....	4
I.4.1. Structure du polymère.....	4
I.4.2. Types de polymères.....	5
I.5. Classification des Polymères.....	5
I.5.1. Selon leur origine.....	5
I.5.2. Selon leur domaine d'application.....	6
I.5.3. Selon le comportement thermique.....	6
I.6. Propriété des polymères.....	8
I.6.1 Propriétés physiques.....	8
I.6.2 Propriétés mécaniques.....	8
I.6.3 Propriétés chimiques.....	8
I.7. Applications des polymères.....	8
I.8. Cycle de vie des Polymère.....	9
I.8.1. Elaboration.....	9
I.8.2. Formulation.....	9

a) Stabilisants.....	9
b) Additifs.....	10
c) Colorants.....	10
d) Plastifiants.....	10
e) Charges.....	10
f) Additifs anti-combustion.....	10
I.8.3. Mise en œuvre.....	10
I.9. Avantage et Inconvénients des polymères.....	10
I.9.1. Avantage des polymères.....	10
I.9.2: Inconvénients des polymères.....	10
I.10. Polymérisation.....	11
I.10.1. Définition de polymérisation.....	11
I.10.2. Types de polymérisation.....	12
1. Polymérisation en chaîne.....	12
a) Les réactions de polyaddition.....	12
2. Polycondensation.....	13
a) Les caractéristiques du processus de Polycondensation.....	13
b) Réaction de polycondensation.....	14
I.10.3: Quelques exemples de polymères.....	14
I.11: Techniques de Polymérisation.....	15
I.11.1: Les type de techniques.....	15
1. Polymérisation en masse.....	15
2. Polymérisation en émulsion.....	15
3. Polymérisation en solution.....	15
4. Polymérisation en suspension.....	16
I.11.2 Comparaison des différentes méthodes.....	16
Références.....	18
CHAPITRE II: Polyuréthanes	
II.1. Introduction.....	20
II.2. Présentation du polyuréthane.....	20
II.3. Historique de polyuréthane.....	21
II.4. Structure des polyuréthanes.....	21

II.5. Principaux composés de base de PU.....	22
II.5.1. Les isocyanates.....	22
II.5.2. Les polyols.....	23
II.5.3. Agents gonflants.....	24
II.5.4. Tensioactifs.....	24
II.5.5. Catalyseurs.....	25
I.6. Synthèse classique des polyuréthanes.....	25
II.7. Procédés de fabrications.....	26
II.8. Catégorie des polyuréthanes.....	28
II.8.1. Les polyuréthanes linéaires.....	28
II.8.2. Les polyuréthanes thermodurcissables.....	29
II.8.3. Les polyuréthanes élastomères.....	29
II.9. Propriétés.....	29
II.10. Application de polyuréthane.....	31
I.12. Avantages et inconvénients de la mousse polyuréthane.....	32
Références.....	34
 CHAPITRE III: Partie expérimentale	
III.1. Introduction	36
III.2. Matériels et méthodes.....	36
III.2.1. Matériels.....	36
III.2.2. Matériaux.....	37
a. Diisocyanate diphenyle méthane.....	37
b. Polyéthylène glycol.....	38
c. Carbonate sodium.....	39
d. Chlorobenzène.....	40
III.3. Protocole de préparation des matériaux.....	40
III.3.1. Importance de feuille de mûrier et Préparation de l'extrait.....	40
III.3.2. Préparation des polyuréthane.....	41
a. Préparation de PU1.....	41
b. Préparation de PU2.....	41
c. Préparation de PU3.....	41
d. Préparation de PU4-6.....	42
III.4. Techniques d'analyse	42

III.4.1. Analyse Infrarouge	42
III.4.2. Les essais de gonflement.....	42
CHAPITRE IV: Résultats et Discussion	
IV.1. Analyse par spectroscopie infrarouge (FT-IR).....	44
IV.2. Comportement au test de gonflement.....	47
IV.2.1. Etude du gonflement à la température de 25°C.....	47
IV.2.2. Etude du gonflement à la température de 37°C.....	48
IV.2.3. Etude du gonflement à la température de 60°C.....	49
Conclusion.....	50

Liste des tableaux

Chapitre I: Généralité sur les polymères et réactions de polymérisation

Tableau I.1. Exemple de polymère thermoplastique.....	7
Tableau I.2. Exemple de polymères thermodurcissable.....	7
Tableau I.3. Exemple d'élastomères.....	7
Tableau I.4. Les domaines d'application des polymères.....	8
Tableau I.5. Exemples de polymères.....	14
Tableau I.6. Différentes types de réactions de polymérisation pour la synthèse de polymères.....	17

Chapitre II. Polyuréthanes

Tableau II.1. Propriétés de différents types de polyuréthanes.....	31
---------------------------------------------------------------------------	----

Chapitre III. Matériels et Méthodes

Tableau III.1. Les caractéristiques du Di isocyanate Diphenyle méthane.....	37
Tableau III.2. Les caractéristiques du PEG 4000.....	38
Tableau III.3. Les caractéristiques du PEG 6000.....	39
Tableau III.4. Les caractéristiques du PEG 10000.....	39
Tableau III.5. Les caractéristiques du carbonate de sodium.....	40
Tableau III.6. Les caractéristiques du chlorobenzène.....	40

LISTE DES FIGURES

Chapitre I: Généralité sur les polymères et réactions de polymérisation

Figure I.1. Type de polymères.....	5
Figure I.2. Schéma voies, type, procédé de polymérisation.....	11
Figure I.3. Réaction en chaîne.....	12

Chapitre II : Polyuréthanes

Figure II.1. Structure générale d'un polyuréthane.....	21
Figure II.2. Principales applications de PU (2013).....	32

Chapitre III : Matériels et Méthodes

Figure III.1 : Photo montrant le montage de préparation des différents échantillon.....	37
Figure III.2 : Photo montrant le montage de préparation de l'extrait de mûre.....	38
Figure III.3 : Photo montrant l'extrait de mûre avec méthanol.....	41
Figure III.4 : Image du spectrophotomètre infrarouge Cary 650.....	42

Chapitre IV: Résultats et Discussion

Figure VI.1. Spectre FTIR de PU1.....	44
Figure VI.2. Spectre FTIR de PU2.....	44
Figure VI.3. Spectre FTIR de PU3.....	45
Figure VI.4. Spectre FTIR de PU4.....	45
Figure VI.5. Spectre FTIR de PU5.....	46
Figure III.6. Spectre FTIR de PU6.....	46
Figure III.7. Graphes montrant le gonflement des matériaux à la température de 25 °C.....	48
Figure VI.8. Graphes montrant le gonflement des matériaux à la température de 37 °C.....	48
Figure VI.9. Graphes montrant le gonflement des matériaux à la température 60°C.....	49

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Au cours des années 1930, la famille des polymères connue sous le nom de polyuréthanes a été inventée et devenue une partie intégrante de la vie moderne [1]. Les polyuréthanes sont une classe extrêmement polyvalente de polymères utilisés dans les isolants, les mousses, les élastomères, les peaux synthétiques, les revêtements, les adhésifs, etc. En 1937, le polyuréthane a été synthétisé par développement des réactions basiques de polyaddition de diisocyanate fait par le Dr. Otto Bayer et ses collaborateurs. En 1950, les polyuréthanes ont été établis sur le marché puis ils sont largement explorés en raison de leur synthèse facile et la variété dans la structure et les propriétés de ces matériaux [2].

Le marché du polyuréthane représente environ 7% du marché mondial des polymères. Généralement, les polyuréthanes peuvent être classés en mousses flexibles (~50%; meubles, matelas, sièges automobiles), mousses rigides (~30%; matériaux d'isolation et de structure), ainsi que revêtements, adhésifs, mastics et élastomères (~20%; peintures, liants, laques et matériaux élastomères). Du point de vue chimique, les polyuréthanes sont obtenus à partir de la réaction entre les deux groupements d'isocyanate (-NCO) et de polyol (-OH) [3].

L'objectif de ce travail est de voir l'effet de l'ajout de quelques gouttes de l'extrait des feuilles de murier sur la structure, la réticulation et la synthèse des polyuréthanes préparés à base de différents grades de PEG de 1000, 4000 et 6000.

Le travail présenté dans ce mémoire se divise en quatre chapitres :

Chapitre 01 : Généralités et quelques termes et définitions sur les polymères et les différentes techniques de polymérisation.

Chapitre 02 : classifications, constituants, synthèse, et applications des polyuréthanes.

Chapitre 03 : Décrit le mode opératoire suivi et l'ensemble des techniques utilisées.

Chapitre 04 : Consiste à la présentation et aux discussions des résultats obtenus.

Enfin une conclusion générale viendra dresser le bilan des travaux réalisés.

Références

[1] **F. Mark et Ph.D. Sonnenschein**, «Polyurethanes: science, technology, markets, and trends», John Wiley and Sons, Inc, 2015.

[2] **P. K. Kahol et R.K. Gupta**, « Introduction to polyurethane chemistry », Chapter 01, Pittsburg State University, 2021, pp. 1-24.

[3] **S. Dworakowska, D.Bogdal**, « The role of catalysis in the synthesis of polyurethane foams based on renewable raw materials», Catal Today; Vol. 223, 2014, pp. 148-156.

Chapitre I. Généralités sur les Polymères et les réactions de polymérisations

I.1. Introduction

Chimiquement, les polymères sont des molécules à longue chaîne de très haut poids moléculaire, souvent mesurées en centaines de milliers. Pour cette raison, le terme « macromolécules » est fréquemment utilisé pour désigner les matériaux polymères. La littérature commerciale fait parfois référence aux polymères comme des résines, un terme ancien qui remonte à avant que la structure chimique des longues chaînes ne soit comprise.

Les premiers polymères utilisés étaient des produits naturels, en particulier le coton, l'amidon, les protéines et la laine. A partir du début du XX^{ème} siècle, des polymères synthétiques ont été fabriqués. Les premiers polymères d'importance, la bakélite et le nylon, ont montré l'importance des nouveaux matériaux. Cependant, les scientifiques de l'époque se sont rendu compte qu'ils ne comprenaient pas beaucoup de relations entre les structures chimiques et les propriétés physiques qui en résultaient. Les recherches qui ont suivi constituent la base de la science physique des polymères [1].

L'objectif de ce chapitre est d'approfondir la connaissance des polymères en termes de définition et leurs différents types et caractéristiques, ainsi que de reconnaître leurs utilisations et, finalement, de connaître leurs avantages et leurs inconvénients pour les améliorer au bénéfice de l'homme dans sa vie.

I.2. Définitions

I.2.1. Monomère

Un monomère est une molécule dont l'assemblage covalent, répété un grand nombre de fois, forme une macromolécule [2].

I.2.2. Macromolécule

Une macromolécule est une molécule de masse molaire élevée constituée par l'enchaînement covalent d'un grand nombre ; d'un seul ou de plusieurs types de monomères (ou motifs de répétition) [2].

I.2.3. Polymères

Les polymères sont des matériaux composés de très longues chaînes (macromolécules), elles-mêmes formées de molécules élémentaires (monomères) assemblées entre elles. Ces chaînes sont principalement constituées d'atomes de carbone sur lesquels sont fixés des éléments comme l'hydrogène ou l'oxygène. D'autres éléments, notamment le chlore, l'azote ou le fluor, peuvent encore intervenir la composition de la chaîne [3].

I.2. 4. Degré de polymérisation DP

Le degré de polymérisation est le nombre d'unités de monomères d'une chaîne. On appelle oligomère, une macromolécule dont le degré de polymérisation en est petit (2 à 20 monomères). On distingue les homopolymères (formés à partir d'un seul type de motifs de répétition) et les copolymères (formés à partir de plusieurs types de motifs de répétition) [2].

I.3. Historique

La chimie moderne a donné naissance à l'industrie des matériaux organiques de synthèse. Pendant les années qui ont précédé la seconde guerre mondiale, l'impact industriel et économique des polymères de synthèse est resté très limité. Il a fallu attendre 1945 que la production annuelle a atteint un million de tonnes.

Depuis cette période, le développement des polymères a nettement explosé avec un taux de croissance de l'ordre de 10 à 15 % par an ; celui-ci implique le doublement de la production environ tous les cinq ans.

Actuellement, la production des polymères de synthèse (thermoplastiques, thermodurcissables et élastomères) dépasse cent millions de tonnes par an. La crise pétrolière de 1973 a favorisé leur développement car le coût énergétique de leur production est nettement plus faible que celui des matériaux traditionnels. On assiste à un accroissement de l'utilisation des polymères dans les domaines techniques : aviation, automobile, trains à grande vitesse, électronique, électrotechnique, etc.

Le point de départ du développement scientifique des macromolécules remonte aux travaux entrepris aux environs de 1925 par Standinger. Celui-ci, qui a obtenu le Prix Nobel de Chimie 1953, a été le premier à introduire la notion de macromolécule.

Les principaux polymères tels que le poly chlorure de vinyle, le polystyrène, le polyéthylène, les élastomères, etc.) ont été découverts avant 1940. Dans ce cadre, il faut mentionner les travaux de Carothers dans le domaine des polycondensats. Ces recherches ont notamment abouti en 1938 à la découverte du polyamide 6-6 (nylon) qui a été commercialisé au début de l'année 1940 [4].

I.4. Les caractéristiques des polymères

I.4.1. Structure du polymère

Il existe plusieurs types de polymères :

- Les polymères amorphes : dans ce cas les chaînes macromoléculaires ne sont pas arrangées, il y'a un désordre total.

- Les polymères cristallins : il existe dans ce cas les zones cristallines (les chaînes sont ordonnées).
- Les polymères semi-cristallins : ils se composent d'une phase cristalline (l'ordre) et une phase amorphe (désordre) [5].

I.4.2. Types de polymères

On distingue deux types de chaînes :

- les polymères linéaires : les motifs s'enchaînent de manière unidimensionnelle,
- les polymères ramifiés : les ramifications sur la chaîne, peuvent être courtes (polymère branché) ou longues et elles sont reliées entre elles (polymère réticulé) [5].

Dans la figure I.1 sont présentés les différents types de polymères :

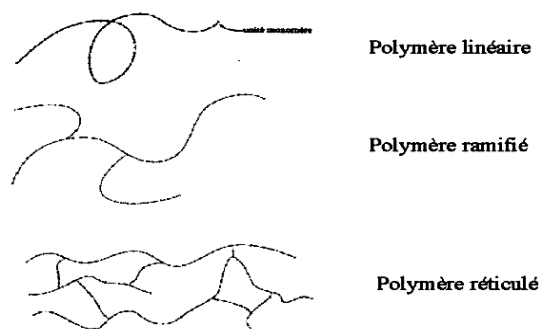


Figure I.1. Type de polymères [6].

I. 5. Classification des Polymères

I.5.1 .Selon leur origine

On peut les classer en trois catégories :

- **les polymères naturels** : Ils sont issus des règnes végétal ou animal. On peut mentionner, dans cette catégorie, la famille des polysaccharides (cellulose, amidon...), celle des protéines (laine, soie...), le caoutchouc naturel, etc.,
- **les polymères artificiels** : Ils sont obtenus par modification chimique de polymères naturels, de façon à transformer certaines de leurs propriétés ; les esters cellulosiques (nitrocellulose, acétate de cellulose...) ont toujours connu une certaine importance économique,
- **les polymères synthétiques** : Ils sont obtenus par les différents procédés de polymérisation de monomères [7].

I. 5.2. Selon leur domaine d'application

On peut regrouper les polymères en trois grandes catégories :

- **Les polymères de grande diffusion** : Ils sont encore appelés polymères de commodité dont la production annuelle s'évalue en millions de tonnes tels que le polyéthylène, le polystyrène, le poly (chlorure de vinyle) etc. Ils présentent une importance économique considérable ;
- **Les polymères techniques** : Ils ont des caractéristiques mécaniques qui leur permettent de se substituer, de plus en plus, aux matériaux traditionnels (métaux, céramiques...). Dans de nombreuses applications ; les polyamides, les polyacétals... font partie de cette famille ;
- **Les polymères spéciaux (ou polymères de fonction)** : Ils présentent généralement une propriété spécifique qui induit leur utilisation pour une application particulière. C'est dans cette catégorie que se trouvent les polymères conducteurs, photoactifs, thermostables, adhésifs, etc. [7].

I.5.3. Selon leur comportement thermique

On peut classer les polymères d'après leurs propriétés thermodynamiques en trois catégories :

- **Les thermoplastiques** : Ils sont constitués de chaînes indépendantes : la cohésion entre macromolécules est assurée uniquement par les liaisons faibles, qui se dissocient au passage de la température de transition vitreuse, permettant un mouvement relatif des chaînes et un comportement visqueux à chaud. Les thermoplastiques sont le plus souvent obtenus par polyaddition. Les polymères thermoplastiques ont un comportement mécanique ductile ou fragile selon leurs conditions d'utilisation.

Leurs propriétés physiques sont sensibles à leur degré de polymérisation, à leur éventuel taux de cristallinité, ainsi de l'anisotropie dans l'orientation des chaînes macromoléculaires [8]. Dans le tableau I.1, on propose quelques exemples sur les polymère thermoplastiques :

Tableau I.1. Exemple de polymère thermoplastique [9].

Désignation de polymère	Abréviation
Polytetrafluoroéthylène	PTFE
Polypropylène	PP
Polyamide	PA
Cétone de Polyéther	PEEK
Polyoxyméthylène	POM

➤ **Les thermodurcissables** : Les thermodurcissables sont des plastiques qui prennent une forme définitive au premier refroidissement. La réversibilité de forme est impossible car ils ne se ramollissent plus une fois moulés. Sous de trop fortes températures, ils se dégradent et brûlent (carbonisation). Les molécules de ces polymères sont organisées en longues chaînes dans lesquelles un grand nombre de liaisons chimiques solides et tridimensionnelles ne peuvent pas être rompues et se renforcent quand le plastique est chauffé. La matière thermodurcissable garde toujours sa forme en raison de ces liaisons croisées et des pontages très résistants qui empêchent tout glissement entre les chaînes. Les thermodurcissables représentent 20 % de matières plastiques [10]. Dans le tableau I.2, on propose quelques exemples sur le polymère thermodurcissable :

Tableau I.2. Exemple de polymères thermodurcissable [11].

Désignation de polymère	Abréviation
Phénoplaste	PF
Polyuréthanes	PU
Polyesters insaturés	UP
Polyimides	PI

➤ **Les élastomères** : Les élastomères appartiennent à la famille des hauts polymères. Microscopiquement, ils se présentent sous forme de macromolécules constituées de longues chaînes de polymères, linéaires ou ramifiées, enchevêtrées les unes dans les autres. Compte tenu de leur structure amorphe et pour des températures supérieures à leur température de transition vitreuse, les élastomères se caractérisent par une grande déformabilité et une haute élasticité caoutchoutique [12]. Dans le tableau I.3, on propose quelques exemples d'élastomères.

Tableau I.3. Exemple d'élastomères [9].

Désignation de polymère	Abréviation
Butadiène acrylonitrile	NBR
Caoutchouc fluoré	FPM
Caoutchouc perfluoré	FFPM

I.6. Propriété des polymères

I.6.1. Propriétés physiques

Les propriétés telles que la conductibilité électrique ou thermique et l'aimantation orientent les fabricants dans le choix des polymères lesquels sont choisis selon leurs propriétés électriques. Ils sont utilisés comme isolants électriques, en particulier dans les câbles électriques [13].

I.6.2. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques concernent les comportements des polymères quand ils sont soumis à des sollicitations mécaniques telles que les pressions, les frottements, les torsions et les tractions. Dans ces conditions, on peut mesurer la charge à la rupture, la résistance à l'usure, Certains polymères seront appréciés pour leur bonne stabilité dimensionnelle, d'autres pour leur élasticité ou leur amortissement contre les chocs. Certaines fibres textiles sont choisies pour leur ductilité et leur viscosité [13].

I.6.3. Propriétés chimiques

Les réactions chimiques des polymères comme de tous les corps rigides se font essentiellement par leur surface extérieure. L'inertie chimique des polymères est bonne sauf dans le cas des solvants qui détruisent la cohésion intermoléculaire en pénétrant dans la matrice. Généralement, les polymères sont résistants aux acides et aux bases tandis qu'ils sont sensibles aux solvants [14].

I.7. Applications des polymères

Les polymères sont utilisés pour un nombre extraordinaires d'applications à tous les échelons de la vie [15]. Le tableau I.3 présente certains exemples d'utilisation des polymères :

Tableau I.4. Les domaines d'application des polymères [15].

Domaines	Exemples
Industrie de l'emballage	Bouteilles, pots de yaourt, boîtes aux lettres, problème thermique, gainage films vidéo.
Médecine et santé	Poches de sang, gants, lentilles, verres de lunettes, les organes artificiels, Seringues, industrie dentaire.
Articles ménagers	Tupperware, poubelles, seaux, vaisselle.

Matériel électrique, électronique et de communications.	Tension d'isolement, isolation, laveuses, ordinateurs et les caméras, radio et télévision, téléphone.
Industrie automobile	Système vitre claire, Tapie, carrosserie, optiques, planches de bord, habillage intérieur, Façades de téléviseurs, gainage de câbles.
Industrie textile	Vêtement, fibres textiles naturelles et synthétiques, sacs, ski, similicuir, non tissés.
Dans le domaine agricole	Colles, vernis, mousses.
Sports-loisirs	Certaines parties des bâtiments, des avions et des bateaux, DVD, bandes magnétiques, files de pêche et les cordons utilisés, piscines, coques de bateaux.
Industrie chimique	Tuyauterie, cuves, revêtements.
Le matériel de maison	Meuble, vaisselle, accessoires... utilisés en industrie pour maintenir le matériel d'une violente collision.
Le domaine alimentaire	Procédés de fabrication d'aliments, emballages (bouteilles, pots de yaourt, briques de lait, boîtes à œufs) ou industriel (flacons de détergent, sachets et sacs, casiers)
Le secteur de la construction	Les portes, conduites d'eau et l'assainissement, peinture des murs et des plafonds, revêtement du sol.

I.8. Cycle de vie des polymères

I.8.1. Elaboration

Les polymères sont synthétisés en reliant entre elles par des liaisons covalentes des petites molécules, appelées monomères.

I.8.2. Formulation

Après leur synthèse, les polymères ne sont jamais utilisés tels quels. On leur ajoute diverses substances qui modifient leur comportement, en remplissant différentes fonctions :

a) Stabilisants : le polymère pur est fragile. Il peut subir sous l'action de divers agents (chaleur, lumière, eau, radiations ionisantes, actions mécaniques lors de la transformation, etc.) des

réactions de dégradation, qui se traduisent par une modification de la structure chimique (oxydation) et/ou une diminution de la masse molaire, et entraînent une altération des propriétés physiques. L'emploi de stabilisants permet de limiter ces phénomènes,

b) Additifs : pour faciliter la transformation : lubrifiants, agents de démoulage, etc.,

c) Colorants : pigments minéraux (dioxyde de titane) ou organiques (noir de carbone),

d) Plastifiants : ils ont pour rôle de rendre le matériau plus souple,

e) Charges (carbonate de calcium, mica, talc) et renforts (fibres de verre) : l'objectif peut être une réduction du coût, mais on cherche en général une amélioration des propriétés mécaniques (augmentation du module d'élasticité),

f) Additifs anti-combustion, etc.

I.8.3. Mise en œuvre

Elle peut se faire à partir de poudres (revêtements), de solutions ou d'émulsions (peintures, colles et adhésifs, fibres Kevlar), de l'état fondu (cas le plus fréquent), de l'état caoutchoutique (soufflage de bouteilles) ou de l'état solide (étirage de fibres et de films, usinage de pièces mécaniques) [16].

I.9. Avantage et inconvénients des polymères

I.9.1. Avantage des polymères

En générale, les polymères présentent les utilités suivants :

-Une stabilité chimique qui explique sa résistance exceptionnelle à la corrosion, dans de multiples domaines tels que l'environnement biologique, les milieux alimentaires et l'atmosphère...

-Une faible densité qui entraîne des produits extrêmement légers.

-Une manipulation en générale extrêmement simple, à des températures relativement basses, permet la production économique de pièces de formes complexes qui peuvent revêtir plusieurs fonctions.

-L'accessibilité et la variété des emballages (fluides plus ou moins visqueux, pâtes, fibres tissées ou non, mousses, solides) [17].

I.9.2. Inconvénients des polymères

Quelques caractéristiques peuvent restreindre l'utilisation des polymères, notamment les suivantes :

Les caractéristiques mécaniques limitées des composites à matière organique les empêchent d'être utilisés dans la construction de structures nécessitant des mises en charge importantes. La température est déjà limitée pour de nombreux polymères, leurs propriétés mécaniques sont considérablement réduites à des températures modérément élevées.

La sensibilité à l'environnement peut varier, ce qui peut être recherché pour des applications particulières [17].

I.10. Polymérisation

I.10.1. Définitions

La polymérisation est un processus consistant à établir des liens entre les monomères afin de former des composés de plus grande masse moléculaire, connus sous le nom de polymères ou de macromolécules [18]. Les différentes voies et procédé de polymérisation sont exposés dans la figure I.2, ci-dessous :

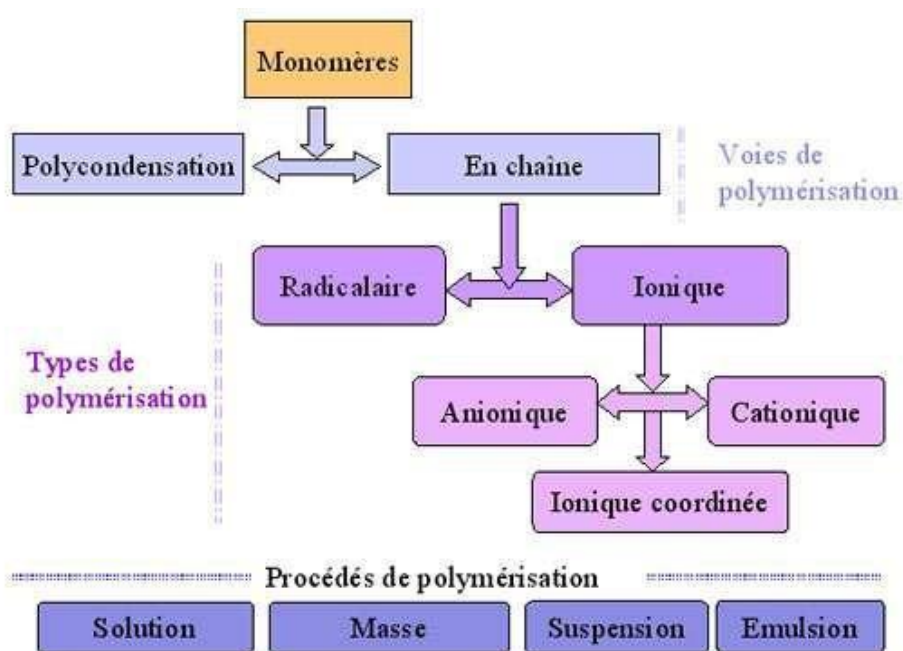


Figure I.2. Schéma montrant procédé de polymérisation [19].

Les polymères synthétiques sont classés en deux catégories, selon la méthode de préparation utilisée : les polymères de condensation et les polymères d'addition. Les polymères de réaction par étapes ou polycondensation sont créés en fusionnant deux molécules polyfonctionnelles, en éliminant une molécule plus petite comme l'eau entre elles. La formation des polymères de

réaction en chaîne ou polyaddition se produit lors d'une réaction en chaîne de monomères qui ont des liaisons doubles [18].

I.10.2. Types de polymérisation

I.10.2.1. Polymérisation en chaîne

Le processus de polyaddition consiste à ajouter une molécule de monomère M à une réaction, créant ainsi une molécule centrale active qui est portée par la chaîne en croissance. Si M est perçu comme une chaîne constituée de n unités qui forment un centre actif [20]. Dans la figure I.3 sont résumées les réactions de polymérisation en chaîne :

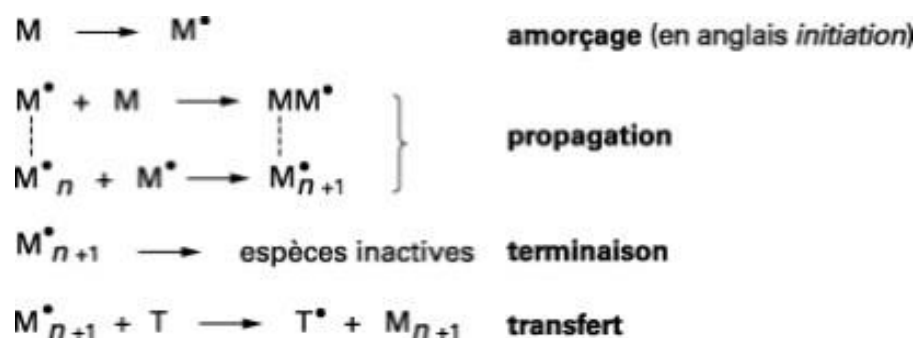


Figure I.3. Réaction en chaîne [21].

Le symbole de l'étoile indique la présence d'un électron non apparié sur la chaîne moléculaire, qui peut former une nouvelle liaison et ainsi augmenter la taille de la chaîne. Il est important de noter que l'atome de la chaîne qui possède cet électron non apparié est le centre actif.

Les réactions en chaîne se déroulent en trois étapes :

- L'initiation (ou amorçage).
- La propagation (ou croissance).
- La terminaison.

D'après le type de centre actif qui provoque l'ajout d'éléments constitutifs (monomères), les polymérisations en chaîne se répartissent en deux groupes :

- ❖ La polymérisation radicalaire.
- ❖ La polymérisation ionique (cationique ou anionique) [20].

a. Les réactions de polyaddition

Les polyadditions sont des processus où de nombreuses molécules identiques se combinent les unes avec les autres. Le monomère est le seul réactif, tandis que le polymère est le seul produit.

L'association de molécules avec une double liaison. En rompant l'une des deux liens, le monomère peut établir une liaison avec une autre molécule à chaque extrémité. Il est également possible d'effectuer des réactions de polyaddition sur des monomères qui présentent une liaison triple. Les films polymères en polyacétylène furent découverts par Shirakawa, un chimiste japonais, par un événement inattendu en 1971, suite à une erreur de manipulation de l'un de ses étudiants. Lorsqu'ils sont correctement dopés (c'est-à-dire en ajoutant d'autres atomes à la structure), ces polymères se transforment en conducteurs efficaces. L'utilisation de ces matériaux pour les afficheurs et les futurs microprocesseurs est particulièrement bénéfique en raison de leur faible poids et de leur grande miniaturisation (le diamètre d'un polymère est bien inférieur à celui d'un fil métallique) [22].

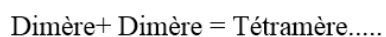
I.10.2.2. Polycondensation (ou polymérisation par étapes)

La polycondensation est une opération chimique qui se produit de par des monomères ayant des fonctions di-ou plurifonctionnelles. Ce processus conduit à la formation de macromolécules appelées polycondensats.

La polycondensation consiste à former des structures moléculaires à partir de monomères qui ont une fonction difonctionnelle ou polyfonctionnelle. Les chaînes sont formées grâce à une condensation des groupes fonctionnels des molécules de monomères et des molécules de polymère en réaction [20].

a. Les caractéristiques du processus de polycondensation

La polycondensation se fait en l'absence de réaction d'initiation. Grâce à la chaleur ou à l'action d'un catalyseur, les extrémités fonctionnelles des monomères se touchent mutuellement pour créer des oligomères qui conservent leurs groupes fonctionnels aux extrémités et peuvent réagir à nouveau. Il est donc essentiel de mettre en marche chaque étape et de permettre la croissance de la chaîne polymérique :



et de manière globale :



Lors d'une polycondensation, le degré de polymérisation augmente continuellement à mesure que la réaction progresse. On ne peut franchir le stade des oligomères que lorsque l'avancement dépasse 95 % [25].

b. Réaction de polycondensation

La polycondensation se produit par l'interaction d'un ou plusieurs composés avec élimination d'un seul élément tel que l'eau ou l'ammoniac. Des exemples importants de ce type de polymérisation sont le nylon et le polyester. Il s'agit d'une polymérisation utilisant des réactions classiques de chimie organique (estérification, amides, etc.). Lors de la formation d'une macromolécule, une liaison covalente se forme entre deux groupes fonctionnels antagonistes A et B, tels que les groupes fonctionnels alcool et les groupes fonctionnels et acide carboxylique. La combinaison permet d'obtenir des liaisons ester entre monomères [24].

I.10.3. Quelques exemples de polymères

Le tableau I.5 récapitule quelques exemples de polymères obtenus par polyaddition et par polycondensation :

Tableau I.5. Exemples de polymères [25].

Type de polymérisations	Polymérisation en chaîne	Polycondensation
Les polymères	Polyéthylène, polyacrylonitrile, polychlorure de vinyle, polystyrène.	Polyamide, protéine, laine, soie, polyester, polyuréthane, polyacétal.

I.11. Techniques de polymérisation

Les réactions exothermiques lors de la polymérisation réduisent le poids moléculaire moyen du polymère et la viscosité du produit, notamment lors des polyadditions. Ces deux points sont importants pour assurer une bonne dissipation thermique grâce à un mélange régulier. Autrement dit, quel que soit le type de polymérisation (polymérisation en chaîne, polycondensation), la synthèse industrielle de polymères peut être réalisée dans différentes conditions opératoires et, selon le milieu réactionnel, il existe quatre techniques principales pour réaliser la réaction de polymérisation : les polymérisations en masse, en solution ou en milieu dispersé, en suspension et en émulsion. Ces différents procédés dépendent des caractéristiques du produit recherché et de l'utilisation prévue [26].

I.11.1. Les type de techniques

I.11.1. 1.Polymérisation en masse

La méthode de synthèse la plus répandue est la polymérisation en masse, qui est simple à accomplir. En règle générale, elle est initiée de manière thermique ou photochimique sous irradiation ultra-violet. Il est nécessaire de broyer et de tamiser le polymère obtenu afin d'obtenir des particules de la taille désirée. L'exploration de nouvelles techniques de synthèse pour résoudre ces problèmes est essentielle en raison de la perte de sites actifs lors du broyage, de l'irrégularité des particules résultant et de leur grande distribution granulométrique [27]. Les types de produits générés par la méthode en masse sont:

- les polyoléfines
- le polystyrène
- le chlorure de polyvinyle (PVC)
- le polyméthacrylate de méthyle
- les polyamides
- les polyesters

I.11.1.2. Polymérisation en émulsion

Lorsque la polymérisation en émulsion est effectuée, la réaction chimique se produit en utilisant des gouttes en suspension dans un solvant. Ce processus ressemble à celui de la suspension, mais comprend également des structures d'émulsion connues sous le nom de micelles, ainsi que le solvant. En règle générale, les procédés en émulsion présentent une faible perméabilité, une quantité adéquate de transfert de chaleur, un degré de conversion élevé et sont adaptés à la fabrication de polymères de poids moléculaire élevé. De plus, ils ont un coût de séparation élevé, les parois du réacteur sont pliées et les résidus d'émulsifiant dans le produit et les déchets sont tous deux émulsionnés. Types de produits obtenus grâce aux méthodes d'émulsion sont:

- Chlorure de polyvinyle (PVC)
- Polytetrafluoroethylene (PTFE)
- Butadiene-acrylonitrile (NBR)
- Alcool polyvinylique (PVA)
- Polyméthacrylate de méthyle (PMMA).

I.11.1.3. Polymérisation en solution

La polymérisation en solution consiste à effectuer la réaction chimique dans un solvant contenant le monomère. Ce type de polymérisation est connu pour son transfert de chaleur efficace pendant la réaction, mais il présente également des inconvénients tels que des coûts de séparation élevés et l'utilisation de solvants potentiellement dangereux. De plus, il existe un risque de contamination par des solvants dans le produit final.

Les processus de solution génèrent une variété de types de produits sont:

- Polyacrylonitrile (PAN)
- Alcool polyvinylique (PVA)
- Éthylène- propylène-diène monomère (EPDM) [28]

I.11.1. 4.Polymérisation en suspension

Lors de cette forme particulière de polymérisation, le milieu dispersant, généralement l'eau, ne peut pas dissoudre le monomère. L'initiateur, quant à lui, n'est soluble que dans le monomère. Chaque gouttelette de suspension peut être considérée comme un système distinct pour la polymérisation de monomère restant insoluble dans le milieu. La viscosité du milieu reste relativement constante tout au long du processus de conversion et un échange thermique efficace se produit entre les parois du réacteur et le procédé de polymérisation. Pour empêcher l'assemblage de gouttelettes allant de 10 à 1 000 μm de diamètre, un agent de suspension est utilisé.

Industriellement, cette méthode est utilisée pour la synthèse radicalaire du polystyrène expansible et du poly (chlorure de vinyle), ce qui en fait la technique la plus importante en termes de tonnage [29].

I.11.2. Comparaison des différentes méthodes

Les polycondensations sont généralement réalisées soit dans un environnement de masse, soit dans une solution ayant une réaction faiblement exothermique. Les polymérisations radicalaires emploient l'un des nombreux procédés en fonction du type de polymère souhaité. Par exemple, les polymères qui nécessitent d'excellentes propriétés optiques sont synthétisés en masse. Les polymérisations ioniques, qu'elles soient cationiques, anioniques ou Ziegler, s'effectuent exclusivement dans des solutions organiques en raison des effets désactivants de l'eau [29].

Le tableau I.6 suivant donne un aperçu complet des différents types de polymérisations, soulignant leurs avantages et inconvénients respectifs.

Tableau I.6. Différentes types de réactions de polymérisation pour la synthèse de polymères [30].

Type de polymérisation	Avantages	Inconvénients
Polymérisation en masse	<ul style="list-style-type: none"> -Souvent possible -Pas d'addition de solvant 	<ul style="list-style-type: none"> -Température haute, donc risque de dégradation -Réactions secondaires. possibles.
Polymérisation en solution	<ul style="list-style-type: none"> -Température maîtrisée 	<ul style="list-style-type: none"> -Il faut éliminer le solvant. -Domaine dilué, la réaction est plus lente
Polymérisation en suspension	<ul style="list-style-type: none"> -Température maîtrisée. - Polymère facile à récupérer 	<ul style="list-style-type: none"> -Impossibilité d'avoir des masses molaires importantes -Temps de réaction long -Il faut éliminer le solvant
Polymérisation en émulsion	<ul style="list-style-type: none"> -Grande surface de contact, donc grande réactivité, et grande rapidité -Obtention de masses molaires importantes -Maîtrise de la température 	<ul style="list-style-type: none"> -Il faut séparer polymère et produit d'émulsion après réaction.

Références

- [1] **L.H. Sperling**, «Introduction to physical polymer science» ,4^{ème} Edition, Copyright 2006 John Wiley & Sons, Inc, Canada ,p. 1.
- [2] **C. Chassanieux, H. Lefebvre, S. Pascual** ,« L'indispensable en polymère», Ed Bréal, 2008, p. 11, disponible sur : <https://books.google.com>, Consulté le : 20/04/2024.
- [3] «les emballages plastiques : de la fabrication a la valorisation», Rapport de l'association Cercle national de recyclage, avril 1999, disponible sur : <https://www.cercle-recyclage.asso.fr/mediatheque/publications-de-l-association/dossiers/54-cercle-national/publi/dossiers/materiaux/571-dossier1-dossier-plastique.html>, Consulté le : 02/04/2024.
- [4] **J. Mercier, E. Maréchal**, « Chimie des polymères, synthèses, réactions, dégradations», Presses polytechnique et universitaires, Paris 1993.p1-2.
- [5] **Z. Ibtissam**, « Elaboration et caractérisation d'un matériau composite polymère-ZnO», Mémoire de master, Université de Tlemcen, 2017.
- [6] «Exemples de polymères un polymère naturel structures », disponible sur : [<https://slidetodoc.com/exemples-de-polymres-un-polymre-naturel-structures-de/>], Consulté le : 12/03/2024.
- [7] **M. Fontanille et Y. Gnanou**, «Chimie et physico-chimie des Polymères», Dunod, Paris, 2002, pp. 6-7.
- [8] **M. Dupeux**, «Aide-mémoire science des matériaux », Dunod, 2004, p. 241, 243.
- [9] « Elastomère : Propriétés et applications dans l'étanchéité industrielle », disponible sur : [<https://seal-france.fr/es/actualite-seal-france/43-all-categories/francais/expertise-fr/elastomere-introduction/171.htm> 1], Consulté le : 30/02/2024.
- [10] **k. Lamia**, «Développement d'une technique de mesure des vitesses de fissuration dans les dent roue en PA », Mémoire magister, Université Annaba, 2011.
- [11] Disponible sur : <https://polymerexpert.fr/polymere-definition/1>, Consulté le : 10/03/2024..
- [12] **B. Adnane**, «Modélisations mécaniques et numériques des matériaux et structures en élastomères », Mémoire d'habilitation, Université de la méditerranée (Aix-Marseille II), 2006.
- [13] **M. A. Mechri**, « Etude de la dégradation d'un polymère à base de PEBD dans une région aride», Thèse Doctorat, Université Tiaret, 2019.
- [14] « Généralités et rappels sur les polymères», Chapitre I, disponible sur : <http://thesis.univ-biskra.dz/2433/3/chapitre%201.pdf>, Consulté le : 01/04/2024.
- [15] **B. Youcef**, «Étude du comportement d'un polymère thermoplastique chargé par des particules non-organique », Thèse doctorat, Université Sidi Bel Abbès, 2022.
- [16] **J.M. Haudin**, « Elaboration des polymères », Chapitre IV, disponible sur : http://mms2.ensmp.fr/mat_paris/elaboration/polycop/Ch_4_Elab_Polymeres.pdf, , Consulté le : 22/04/2024.

- [17] **B. Mourad**, « Travail de recherche sur les matériaux à mémoire viscoélastiques parfaitement élastiques pour une nouvelle Prothèse Totale de Hanche. », Mémoire magistère, Université de Batna.
- [18] **C. Yassine** , «Les polymeres », Cours, Centre Universitaire Tissemsilt, 2020.
- [19] Disponible sur : [<https://www.futura-sciences.com/sciences/dossiers/physique-vulgarisation-polymeres-synthetiques-709/page/5/>], Consulté le : 01/02/2024.
- [20] **M. Bensaid**, «Etude des polymères par dynamiques moléculaire», Thèse doctorat, université d'Oran, 2015.
- [21] **A. guyot**, « Polymérisations en chaîne : généralités polymérisation », Technique d'ingenieur, J5830 v1, 2020.
- [22] **P.F. Thomas, J.L. Azan**, «Précis de physique-chimie cours et exercices», Bréal 2006,p31.102. disponible sur: https://books.google.dz/books?id=exwLinEGrv8C&pg=PA102&dq=polym%C3%A9risation+en+cha%C3%A9ne&hl=fr&newbks=1&newbks_redir=0&source=gb_mobile_search&sa=X&ved=2ahUKEwjhmJyr8daEAxUG8QIHHd5uC_AQ6AF6BAgIEAM#v=onepage&q=polym%C3%A9risation%20en%20cha%C3%A9ne&f=false, Consulté le : 09/02/2024.
- [23] **B.R. Hatem**, «Les méthodes de synthèse macromoléculaire», In : «Polycondensation ou polymérisation par étapes», Faculté des Sciences de Tunis, cours pour les étudiants, disponible sur: <https://www.yumpu.com/fr/document/view/39142907/xn-orgapolym>, Consulté le : 29/05/2024.
- [24] **M. Ayat**, « Support de cours étude des polymères organiques », Université de saïda, 2022, disponible sur : https://busci.univ-saida.dz/doc_num.php?explnum_id=766, Consulté le : 19/02/2024.
- [25] **G. Odian**, « Principles of polymerization», 4^{ème} Edition, Copyright 2004, John Wiley & Sons, Inc, Canada.
- [26] **M. Marghsi**, «Modélisation et simulation d'un réacteur chimique tubulaire application à la polymérisation des oléfines », Thèse doctorat, Université Setif-1, 2013.
- [27] **M. Cadinot**, « Nouveaux procédés d'élaboration de polymères a empreintes moléculaires» Thèse doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Rouen, 2008.
- [28] **Commission Européenne**, «Fabrication des polymères», 2006. disponible sur: <https://fr.scribd.com/document/504764866/Fabrication-Des-Polymeres>, Consulté le : 19/04/2024.
- [29] **M. Fontanille, J.P. Vairon**, «Polymérisationn », Techniques de l'ingénieur, Traité plastiques et composites, AM3040 v1, 2009.
- [30] **M. Marref**, « Module de chimie des polymeres: Synthèses, analyses et applications», thèse doctorat, Université d'Oran, 2020.

Chapitre II. Polyuréthanes

II.1. Introduction

Le polyuréthane occupe une place importante dans de nombreux domaines de notre vie quotidienne grâce à ses propriétés de confort et d'isolation thermique ainsi que sa large gamme d'applications. Le polyuréthane est obtenue de la réaction des isocyanates avec des groupes hydrogène mobiles, principalement des groupes hydroxyles, ils peuvent produire des réactions irréversibles et exothermiques pouvant s'accompagner de dégagements gazeux. Ces effets sont exploités pour obtenir des produits qui se manifestent d'un état compact à un état étendu, de flexible à rigide. La variété des réactions possibles permet de fabriquer des pièces présentant un réseau ou une structure plus ou moins linéaire [31].

II.2. Présentation du polyuréthane

Les polymères polyuréthanes (PU) sont des polymères composés principalement de parties aliphatiques ou aromatiques. R et R' sont reliés par un groupe d'uréthane. Les polyuréthanes sont des composés polarisés contenant la structure uréthane connue également sous le nom de carbamate. Les polyuréthanes représentent la plus grande variété de polymères disponibles. Les polyuréthanes peuvent se présenter sous la forme d'élastomères ou de peintures. Ils peuvent être constitués de fibres ou de colles. Ils portent le groupement uréthane dans sa chaîne principale. La structure du polymère polyuréthane est constituée d'une série d'éléments organiques liés par des liaisons carbamate (uréthane). Les polyuréthanes sont surtout des polymères thermodurcissables qui ne se décomposent pas à la chaleur, tandis que les élastomères uréthane sont des thermoplastiques. Ce plastique peut être utilisé en différentes façons : en mousse ou être rigide [32-36].

Les chimistes ont commencé à fabriquer des polyuréthanes comme une tâche expérimentale, mais les premiers chercheurs du domaine ont cherché à dévoiler les mystères scientifiques de ces réactions de synthèse. La réaction entre le glycol et l'isocyanate a été utilisée pour la première fois par Würtz en 1849, mais c'est le Dr Bayer qui a compris comment transformer le produit obtenu en un polymère utilisable. Ces recherches ont ouvert une nouvelle voie dans le domaine de la chimie macromoléculaire en exploitant les réactions de polymérisation en chaîne. Ce matériau a été utilisé pour la première fois en temps de guerre pour obtenir un substitut aux fibres synthétiques (notamment le nylon) et au caoutchouc naturel. Plus tard, lorsque fut démontrée la réaction d'expansion permise par la réaction entre l'eau et l'isocyanate, l'industrie chimique obtint rapidement des mousses rigides et flexibles. Sous l'impulsion d'entreprises Américaines (comme DuPont de Nemours, Wyandotte) ou Européennes (Bayer, ICI, etc.), le

développement de la production de blocs ou de pièces moulées de mousses rigides et flexibles à base d'isocyanate prend de l'ampleur [37].

II.3. Historique de polyuréthane

Le polyuréthane a été inventé dans les années 1930 par Otto Bayer (1902- 1982). Il en existe différents types, chacun ayant leur propre apparence et texture. Ils sont employés dans une multitude de produits, allant des revêtements et des adhésifs aux semelles de chaussures, aux matelas et aux mousses isolantes. Néanmoins, la composition chimique de base de chacun demeure en grande partie identique.

Les polyuréthanes commencèrent à être utilisés durant la Seconde Guerre mondiale. Pendant la guerre, d'autres applications se sont développées, principalement dans le domaine des revêtements, que ce soit pour la finition des avions ou des vêtements résistants.

Dans les années 1950, les polyuréthanes étaient utilisés dans les adhésifs, les élastomères et les mousses rigides, puis, dans la seconde moitié de cette décennie, dans les mousses d'ameublement flexibles similaires à celles utilisées aujourd'hui.

Dans les décennies qui suivirent, les développements s'accéléraient et le polyuréthane devint présent dans tous les aspects de notre vie quotidienne. Bien que le polyuréthane soit moins connu, il est encore couramment utilisé [38].

II.4. Structure des polyuréthanes

Le polyuréthane (PU) est un polymère qui contient des unités uréthane. Ainsi, les chaînes macromoléculaires résultantes alternent entre les blocs formés par le squelette alcool et les blocs formés par l'isocyanate. La figure II.1 montre cette séquence :

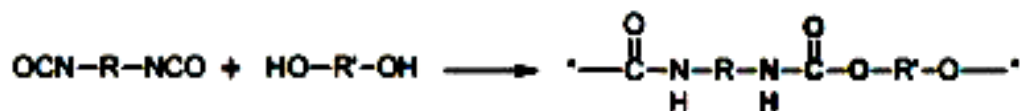


Figure II.1. Structure générale d'un polyuréthane [39].

Le PU peut être fabriqué à partir de différents monomères, on obtient la chaîne linéaire qui donne lieu à du PU thermoplastique. Si des monomères comportant plus de 2 fonctions réactives sont utilisés, cela entraînera un réseau tridimensionnel [39].

II.5. Principaux composés de base de PU

Le polyuréthane est fabriqué à partir de trois matières premières différentes : l'isocyanate formera des segments rigides, le polyol en fera des segments flexibles et des extensions de chaîne. Souvent, ces trois matières premières sont associées à des additifs tels que des agents moussants pour les mousses, des colorants, des stabilisants et des lubrifiants [40].

II.5.1. Les isocyanates

Les isocyanates sont des substances chimiques qui renferment le groupe fonctionnel $N=C=O$. Ils sont présents dans différents secteurs industriels tels que le textile, l'adhésif et l'isolation (mousse polyuréthane). Les isocyanates sont divisés en séries aliphatiques, alicycliques et aromatiques en fonction de leur structure [41].

➤ polyisocyanates aromatiques

Dans l'industrie, les polyisocyanates aromatiques sont les plus couramment employés. Parmi les diisocyanates, le tolylène diisocyanate (TDI) et le 4,4'- méthylènebis (phényle isocyanate) (MDI) représentent à eux seuls plus de 80 % du marché. Le TDI est le principal isocyanate utilisé en chimie des polyuréthanes, malgré sa toxicité élevée, en raison de sa synthèse rapide et de sa grande versatilité [42].

➤ Polyisocyanates aliphatiques

Si les diisocyanates aliphatiques sont peu importants par rapport aux diisocyanates aromatiques, ils demeurent essentiels dans certaines applications particulières telles que la fabrication de revêtements flexibles et d'élastomères. Les produits exposés directement au soleil présentent une plus grande résistance à la dégradation photochimique, ce qui est un avantage pour eux. Les dérivés avec plus de fonctionnalité isocyanate fournissent des revêtements rigides [42].

L'isocyanate a de nombreuses réactions, y compris :

➤ Réaction d'un alcool sur un isocyanate

Les polyuréthanes sont des polyuréthanes obtenus par ajout de fonctions alcool à des fonctions isocyanate. Cette réaction est considérée ici comme la réaction principale et suit un mécanisme en deux étapes.

Premièrement, le doublet non lié de l'oxygène hydroxyle se lie au carbone central du groupe isocyanate par attaque nucléophile.

Un deuxième groupe hydroxyle est ajouté à l'oxygène du premier groupe alcool. Le résultat est un complexe instable de trois molécules.

La formation de groupements uréthane a également pour effet d'amplifier l'effet méso de la fonctionnalité isocyanate. En effet, des liaisons hydrogène s'établissent avec les oxygènes des fonctions isocyanates, favorisant le mouvement des charges partielles, formant ainsi l'uréthane. Le groupe carbamate est autocatalytique et ne nécessite pas l'intervention d'un deuxième groupe hydroxyle [43].

➤ **Réaction de l'isocyanate avec l'eau**

L'eau présente de bonnes propriétés nucléophiles, ce qui lui permet de réagir avec l'isocyanate. On obtient ainsi un acide carbamique extrêmement instable. Ce dernier acide se décompose en amine et entraîne la production de dioxyde de carbone.

Les applications de moussage de polyuréthane sont basées sur cette réaction. Amine a vu le jour. Il réagit rapidement avec les caractéristiques isocyanates, ce qui entraîne la formation de la fonction d'urée [43].

➤ **Réaction entre l'isocyanate et une amine**

Les amines, très réactives, se combinent avec les fonctions isocyanate pour former des fonctions urée. Cette réaction est extrêmement rapide et est encouragée par rapport à l'ajout d'alcool sur l'isocyanate [43].

➤ **Réaction de l'isocyanate sur une fonction urethane**

fonctions isocyanates peuvent également réagir entre elles. Cette réaction a lieu à des températures supérieures à 120°C conduisant à la formation de fonctionnalités allophanates conduisant à la formation de nœuds réticulés [43].

II.5.2. Les polyols

Les composés contenant une certaine fonction hydroxyle par molécule, en plus de l'isocyanate, sont des ingrédients essentiels pour former des matériaux polyuréthanes. Les polyols en vrac les plus couramment utilisés se répartissent généralement en deux grandes catégories: les polyesters et polyéthers, que l'on trouve rarement, et les autres polyols destinés à des applications spécifiques: les polycarbonates, les polybutadiènes, les polyols dérivés d'acides gras [41]. Le polyol est divisé en deux types :

➤ **Polyéther**

Les polyols de polyéther sont formés par la polymérisation de l'oxyde de propylène (PO) ou de l'oxyde d'éthylène (EO). Ces polyols sont connus pour leurs groupes hydroxyles secondaires, qui les rendent très réactifs. Ils sont couramment utilisés dans la production de mousse flexible, souvent trouvée dans les meubles et la literie, ainsi que dans la mousse rigide, utilisée pour l'isolation.

L'une des caractéristiques déterminantes des polyols de polyéther est leur poids moléculaire élevé. Cela leur donne la capacité de produire de la mousse avec d'excellentes propriétés d'amortissement. En outre, ils sont relativement faciles à manipuler et à stocker, ce qui en fait un choix populaire pour de nombreux fabricants [44].

➤ **Polyester**

D'autre part, les polyols de polyester sont produits par la réaction de l'acide téréphtalique avec divers alcools. Contrairement aux polyols de polyéther, les polyols de polyester ont des groupes hydroxyles primaires, qui les rendent moins réactifs mais plus résistants à l'hydrolyse.

Les polyols de polyester offrent un large éventail de propriétés, y compris une meilleure adhérence et une résistance plus élevée aux solvants et aux produits chimiques par rapport à leurs homologues en polyéther.

Cela les rend idéales pour les revêtements, les adhésifs et les élastomères haute performance [44].

II.5.3. Agents gonflants

Les agents gonflants sont couramment utilisés pour obtenir des mousses PU. Ils sont divisés en deux familles principales avec (i) des agents gonflants chimiques et (ii) physiques en fonction de leurs mécanismes.

L'agent gonflant chimique est un agent qui réagit pendant le processus de moussage et libère un gaz pour provoquer l'expansion de la mousse. L'eau est couramment utilisée comme agent gonflant chimique. Le CO est produit par réaction de l'eau avec des fonctions d'isocyanate, car l'acide carbamique instable généré se décompose spontanément en amine et en CO [39].

Les agents gonflants physiques sont des composés à faible point d'ébullition. Ils dilatent la mousse par vaporisation pendant un processus exothermique. Historiquement, l'agent gonflant physique commun était le chlorofluorocarbone (CFC), mais il l'était en 1987 selon le Protocole de Montréal en raison de son fort potentiel d'appauvrissement de la couche d'ozone. De nos jours, la plupart des agents gonflants physiques sont le pentane normal (n-pentane), le cyclopentane, les azéotropes halogènes et le dioxyde de carbone liquide. Bien que largement utilisés de nos jours, le principal inconvénient des alcanes est leur inflammabilité [45].

II.5.4. Tensioactifs

Les tensioactifs sont des ingrédients essentiels car ils stabilisent et contrôlent la taille et la dispersion des bulles d'air dans le mélange moussant réactif initial. Ces bulles agissent

comme des points de nucléation de l'agent gonflant. Les diverses fonctions des comprennent la formation d'une émulsion de réactifs présentant une faible compatibilité, la génération de bulles d'air pendant le mélange, la nucléation et la stabilisation de la mousse en développement jusqu'au temps de gélification. Les tensioactifs n'ont pas d'impact sur la cinétique de la mousse. Ils empêchent la coalescence qui peut finalement provoquer l'effondrement des cellules et de la mousse. Les tensioactifs communs de mousse de PU sont greffés de polysiloxane avec les chaînes latérales pendantes de polyéther. Ces tensioactifs sont souvent nommés "silicone" dans la formulation de mousse, il a été montré que la teneur en tensioactif diminue considérablement la tension superficielle du mélange de mousse. Dans le cas des mousses à base de n-pentane, le tensioactif doit assurer une distribution fine, rapide et stable de l'alcane dans l'émulsion. Son rôle est également de maintenir l'alcane dans l'émulsion [45].

II.5.5. Catalyseurs

Les catalyseurs de mousses PU et les mécanismes catalytiques correspondants ont été récemment examinés. Quatre grandes familles de catalyseurs sont impliquées dans la formulation des mousses PU. Ce sont des amines tertiaires, des catalyseurs organométalliques, des sels d'ammonium quaternaire et des carboxylates de métaux alcalins. L'activité de catalyseur d'amine est fortement augmentée par le nombre de groupe d'amine tertiaire avec une augmentation de l'activité du mono au tétra- amine. En ce qui concerne les catalyseurs organométalliques, l'un des plus utilisés est un catalyseur organo-étain avec le dilaurate de dibutylétain. Il présente une forte activité catalytique vers les fonctions isocyanates et hydroxyles. Un autre catalyseur utilisé est le 1,4- diazobicyclo[2.2.2]- octane, une amine tertiaire, pour catalyser la réaction isocyanate/eau. Il est également bien connu que la réaction de trimérisation des di-isocyanates se produit à haute température en présence de catalyseur spécifique. Les principaux catalyseurs de ces réactions sont le dérivé carboxylate et les sels d'ammonium quaternaire [45].

II.6. Synthèse classique des polyuréthanes

La plupart des mousses PU segmentées sont fabriquées en utilisant une méthode de synthèse appelée synthèse en deux étapes. Dans cette méthode, des macromolécules linéaires fonctionnalisées hydroxyle (macrodiols) réagissent initialement avec un excès de diisocyanate afin de générer un prépolymère diisocyanate à fonction NCO en fin de chaîne. Dans la synthèse du PU, la deuxième étape consiste à ajouter un allongeur de chaîne ou un agent de réticulation hydroxylé de faible masse molaire, ce qui donne du PU linéaire et du PU réticulé.

Par conséquent, le PU fractionné est généralement préparé à partir de trois composants: un polyol, un diisocyanate et un allongeur de chaîne de faible poids moléculaire. Rappelons que certains procédés industriels, pour des raisons pratiques, font appel à l'addition multiple de trois composants en une seule étape. Cela est particulièrement vrai dans le cas de la production de mousse. Cependant, la en deux étapes permet de surmonter le problème pouvant survenir en raison de la différence de réactivité entre le macrodiol et l'allongeur de chaîne et ainsi mieux contrôler les propriétés [46].

La récapitulation des étapes du processus de fabrication du polyuréthane est la suivante :

- **Préparation des matières premières :** Le polyuréthane est principalement constitué d'isocyanate et de polyol. Il est important de bien préparer et de conserver ces deux ingrédients avant leur utilisation.
- **Dosage:** On règle le rapport entre le polyol et l'isocyanate afin d'obtenir les propriétés désirées du polyuréthane final. Le dosage précis est employé afin de déterminer la quantité précise de chaque ingrédient.
- **Mélange:** On mélange dans le réacteur le polyol et l'isocyanate. Les propriétés du polyuréthane peuvent également être améliorées en ajoutant des additifs tels que des agents moussants, des réticulants, des stabilisants et des colorants à ce stade. La méthode de mélange peut être réalisée à température ambiante ou à des températures plus élevées, en fonction du type de réaction désiré.
- **Réaction chimique:** En mélangeant des polyols et des isocyanates, une réaction chimique est produite, connue sous le nom de réaction uréthane. Les liaisons uréthane sont formées lors de cette réaction, ce qui donne au polyuréthane ses caractéristiques particulières. Il est possible d'accélérer la réaction en utilisant des catalyseurs [47].

II.8. Procédés de fabrications

Il y a quatre procédés :

➤ **Procédé « à l'acétone »**

Dans ce procédé, le prépolymère de polyuréthane est «expansé » avec de la diamine dans un solvant organique, tel que l'acétone, la méthyléthylcétone ou le tétrahydrofurane, qui est miscible à l'eau et ne réagit pas avec les fonctions liées à la synthèse moléculaire. Le produit solvant polymère est ensuite mélangé avec de l'eau pour former une dispersion. Lorsque de l'eau est ajoutée, une inversion de phase se produit l'eau devient une phase continue. L'avantage des solvants est qu'ils permettent

de contrôler la viscosité lors de l'étape d'allongement de la chaîne. Le solvant est ensuite éliminé par évaporation.

Le produit final est une solution aqueuse de polyuréthane-urée à haut poids moléculaire, sans aucun solvant. Il est relativement facile de mettre en place ce procédé et il est très reproductible car la formation du polymère se fait dans une solution homogène. De plus, cela autorise de multiples modifications dans la structure du polymère et les produits finaux sont de qualité supérieure.

Cependant, le polyuréthane obtenu est linéaire et donc soluble dans certains solvants organiques. De plus, cette méthode nécessite la distillation de grandes quantités de solvant, ce qui constitue un inconvénient économique et environnemental [48].

➤ **Procédé "mélange du prépolymère"**

Le prépolymère à terminaison isocyanate, modifié par des groupements hydrophiles, est dispersé dans l'eau sous agitation vigoureuse pour former une émulsion. Ce processus ne nécessite pas d'émulsifiants externes ni de forces de cisaillement élevées. Cependant, la viscosité du prépolymère peut être élevée et doit être contrôlée car sinon la dispersion peut être difficile. Pour éviter cela, un cosolvant (en petites quantités) peut être ajouté au prépolymère pour réduire sa viscosité. Mais de manière générale, le procédé s'applique plus particulièrement aux préparations à faible viscosité (par exemple à base de polyéther). L'étape d'extension de chaîne est réalisée par ajout de di- ou polyamines (ou plus rarement de polyols) à la dispersion aqueuse. Le processus de dispersion doit être effectué à une température relativement basse pour empêcher l'isocyanate de réagir avec l'eau. C'est également la raison pour laquelle les diisocyanates cycloaliphatiques sont souvent utilisés pour ce procédé car ils ont une plus faible réactivité avec l'eau.

En général, les propriétés des dispersions obtenues sont moins bonnes que celles des dispersions produites par le procédé à l'acétone, principalement en raison de l'extension de chaîne effectuée ici en phase variée. Cependant, l'avantage principal de cette méthode réside dans le fait qu'elle ne requiert pas l'utilisation d'une quantité importante de solvant. Ainsi, on le préfère de plus en plus aux autres méthodes de production [48].

➤ **Procédé "Hot Melt"**

Dans cette méthode, le prépolymère avec des terminaisons isocyanates est exposé à une quantité excessive d'ammoniaque ou d'urée, à une température élevée (plus de 130°C). Il en résulte un oligomère avec des groupements terminaux urée ou biurée, qui peut être immédiatement en suspension dans l'eau, sans ajout de solvant organique. On effectue généralement cette dispersion à une température adéquatement élevée pour diminuer la

viscosité de l'huile. On procède à l'extension de la chaîne en réagissant avec du formaldéhyde pour former des groupements méthylol qui favorisent une réaction de polycondensation [48].

➤ **Procédé "à la kétimine/kétazine"**

Ce processus est similaire au mélange de prépolymères, sauf que la kétimine ne peut pas agir comme un prolongateur potentiel de chaîne. Il peut être ajouté aux préparations à terminaison isocyanate sans qu'aucune réaction ne se produise. En revanche, lorsque de l'eau est ajoutée lors de la dispersion, la kétimine sera hydrolysée. Cette réaction est plus rapide que la réaction du groupe isocyanate avec l'eau, la diamine libérée après hydrolyse réagit alors avec ces groupes isocyanate pour «étendre» le prépolymère. L'étape d'allongement de chaîne et de dispersion se déroule simultanément, augmentant la viscosité jusqu'à inversion de phase (eau/oligomère oligomère/eau). Pour cette raison, un mélange approfondi et une application simultanée de solvants sont souvent nécessaires. Ce procédé permet d'obtenir des dispersions offrant une bonne qualité d'enrobage et convient particulièrement aux dispersions à base d'isocyanates aromatiques [48].

II.9. Catégorie des polyuréthanes (PU)

Le polyuréthane est un matériau dont les performances varient en fonction de la combinaison chimique créée. On retrouvera variétés «thermoplastiques »ainsi que des variétés «thermodurcissables »ou « élastomères ».

II.9.1. Les polyuréthanes linéaires

Les polyuréthanes thermoplastiques sont des polymères linéaires composés de groupes d'uréthane intercalé avec du polyol. Les groupes d'uréthane des chaînes voisines se combinent pour créer des liaisons stables à basse température. Ils sont fabriqués à partir de dialcool et de diisocyanate par réaction exothermique, puis précipités sous forme de polyuréthane avec un poids moléculaire de 8 000 à 9 000. Leur production est influencée par les éléments suivants :

- Le mode de dosage : Le diisocyanate doit être dosé de façon adéquate avec le dialcool, car un excès de diisocyanate entraînera la formation de réactions secondaires qui donnent naissance à une structure tridimensionnelle.
- Grande thermocité de la polyaddition: Il est nécessaire d'évacuer la chaleur afin de préserver la température du produit, qui se décompose en ses composants d'origine à une température de 493 °C.

➤ La vitesse de réaction : La majorité de la réaction se produit dans un délai de quelques minutes après le mélange [49].

II.8.2. Les polyuréthanes thermodurcissables

On obtient les polyuréthanes thermodurcissables en réagissant avec des polyols ou des amines de faible masse molaire. Augmentation des connexions entre les chaînes aide à consolider le système.

La réticulation peut être réalisée à l'aide des processus suivants :

- La combinaison de diisocyanate et de triol offre un niveau fonctionnel libre qui favorise la réticulation des chaînes latérales.
- La présence d'eau dans les polymères linéaires entraîne la formation de CO₂ (réaction rapide), ce qui entraîne le séchage de l'enduit ou du revêtement à l'air libre ou à l'étuve [49].

II.8.3. Les polyuréthanes élastomères

La production d'élastomères polyuréthanes varie selon le type de procédé et les ingrédients initiaux. Dans leur état final, ils présentent des propriétés élastiques caractéristiques du caoutchouc naturel ou synthétique. Nous différencions les produits pétrissables, thermoplastiques et modulables [49].

II.9. Propriétés

II.9.1. PU élastomères

Le polyuréthane est un élastomère, ce qui signifie que le matériau élastique a la capacité de reprendre sa forme initiale après avoir été déformé. Ils sont appelés copolymères séquencés, ce qui signifie que les chaînes polymères sont constituées d'une chaîne alternée de deux unités répétitives appelées segments séparés par fonctionnalité uréthane.

Un certain nombre de segments sont désignés sous le nom de segments vitreux ou cristallins. Les différents segments incluent des caractéristiques aromatiques offertes par le diisocyanate comme le 4,4'-diisocyanate de diphénylméthylène (MDI ou diisocyanate de toluène (TDI), séparées par des allongeurs de chaîne, ainsi que des caractéristiques urées ou uréthane.

Certains sont présentés comme étant souples et constitués de longues chaînes aliphatiques alimentées par des polyols peu ramifiés. Dans un même matériau, la présence de ces deux types de segments peut entraîner une division des phases. Ainsi, la structure de la macromolécule est structurée en zones nanométriques avec de nombreux segments durs qui donnent au polymère sa résistance mécanique, et d'autres zones avec de nombreux segments mous, qui assurent sa

flexibilité avec la température. Les fractions riches en polyisocyanate ont une température de transition de phase T_g de 40 à 80 °C, tandis que celle des fractions polyols est d'environ -40 °C [50].

La mousse commerciale de polyuréthane se décompose à des températures variant de 200 à 400 °C. Le polyuréthane présente des caractéristiques chimiques complexes. Ainsi, sa décomposition thermique se produit en différentes étapes et peut entraîner la libération de gaz toxiques. Donc, les composés les moins liés à la matrice polymère se décomposeront dans la plage de températures allant de 110 à 170 °C. A 200 °C, de nombreuses ruptures de liaisons chimiques, en particulier des groupes uréthane, se produisent. Ainsi, il est recommandé d'utiliser la mousse de polyuréthane à des températures inférieures à 90 °C dans des environnements aérés et à faible humidité [50].

II.9.2. PU thermoplastique

Le polyuréthane thermoplastique subit des tests pour sa capacité à résister aux chocs, à l'abrasion et aux environnements extérieurs. Pour les mousses rigides, principalement employées dans le domaine de l'isolation résidentielle, la résistance à la chaleur et les propriétés ignifuges sont les principaux éléments à prendre en compte [51].

II.9.3. PU thermodurcissable

Le polyuréthane thermodurcissable (PUR) est un polymère qui présente des caractéristiques exceptionnelles en termes d'isolation, de résistance à la chaleur et de résistance à l'abrasion, faisant partie de la catégorie des polymères thermodurcissables.

Le polyuréthane thermoplastique (TPU) et le polyuréthane thermodurcissable (PUR) présentent des différences significatives en ce qui concerne leur structure, leurs caractéristiques et leurs applications. Le TPU est réputé pour sa grande capacité de traitement et sa souplesse, tandis que le PUR se démarque par sa dureté et son isolant. Les diverses catégories de polyuréthane présentent des applications spécifiques dans différents secteurs, et l'utilisation du matériau approprié peut grandement améliorer les performances du produit et diminuer les dépenses [52]. Le tableau ci-dessous résume les diverses caractéristiques recherchées pour chaque type de polyuréthane.

Tableau II.1. Propriétés des différents types de polyuréthanes [51].

Type de polyuréthane	Propriétés recherchées	Caractéristiques intrinsèques
Mousse rigide	Haute résistance thermique, résistance mécanique, isolation acoustique et retardement de feu.	Taille de cellules réduite, excès en isocyanate (polyisocyanurate)
Mousse flexible	Densité faible, durabilité, résistance au déchirement	Contrôle des proportions de segments mous et durs, un ratio NCO-OH réduit (faible degré de réticulation)
Mousse thermoplastique	Flexible, élastique, bonne résistance à l'impact et à l'abrasion	Utilisation de di-isocyanate à base d'acide gras (stabilité thermique en dessous de 235 °C), caractère inerte
Revêtement et élastomère	Bonnes propriétés adhésives, résistance chimique et propriétés anticorrosives	Emploi de nanoparticules (propriétés anticorrosives)

II.10. Application de polyuréthane

Le principal domaine d'application du PU est l'industrie du mobilier. Environ 30 % du total de PU produit dans le monde est utilisé pour la production de matelas à partir de mousses flexibles. La fabrication automobile est la deuxième application la plus importante pour le PU flexible et semi-flexible. Les mousses PU rigides sont utilisées dans l'isolation thermique des bâtiments et des réfrigérateurs, des entrepôts frigorifiques, de l'isolation des tuyaux, ainsi que dans les industries chimiques et alimentaires. Les élastomères de PU sont utilisés pour les semelles de chaussures, les souliers d'athlétisme, les revêtements de pompe et de tuyau, les pneus industriels et les élastomères microcellulaires. Les adhésifs en PU, les revêtements, les liants et les fibres représentent un autre groupe de PU avec des applications spécifiques [53].

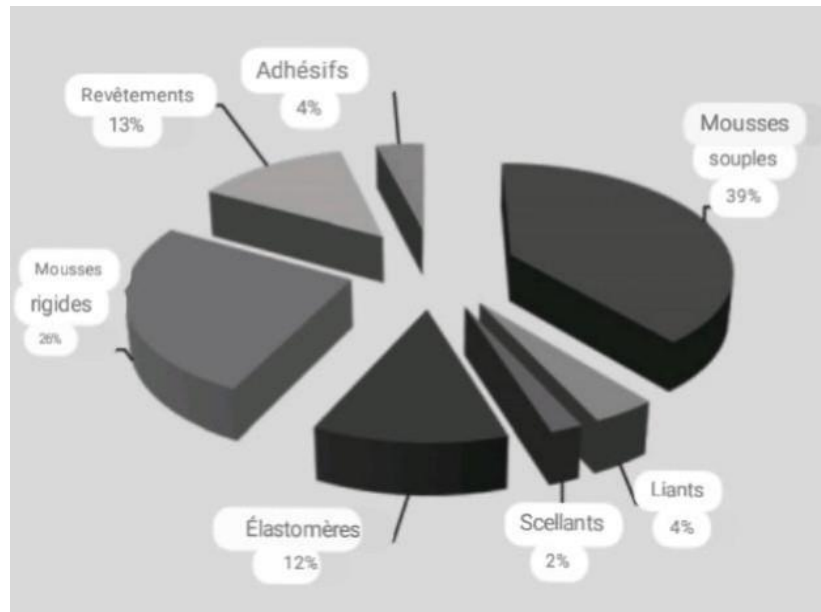


Figure2. Principales applications de PU [53].

II.12. Avantages et inconvénients de la mousse polyuréthane

II.12.1. Avantages

- Le polyuréthane est un matériau isolant très léger. Ceci le rend extrêmement pratique à manipuler et à transporter, ce qui en fait un matériau parfait pour votre installation d'isolation. Cette légèreté est d'autant plus intéressante lors de la rénovation, comme dans le cas de l'isolation de la toiture, afin d'éviter un renforcement structurel de la charpente existante.
- Le polyuréthane présente des performances thermiques remarquables. Il présente un poids deux fois inférieur à celui d'autres matériaux isolants thermiques. Traditionnels pour une conductivité thermique similaire (résistance R de l'isolant) Il est donc recommandé de sélectionner ce matériau pour réduire au minimum la perte de surface habitable lors de l'isolation de votre maison.
- Grâce à sa capacité à résister à la compression mécanique, il constitue un isolant durable pour votre appartement.
- Les différentes dimensions de ce matériau sont adaptées à de nombreux lieux de vie : combles perdus, rampants et toiture, murs et cloisons intérieurs et extérieurs, planché bas.
- La stabilité de ses propriétés isolantes dans le temps est garantie : il n'y a pas de tassement du matériau, des parements étanches qui préserveront les capacités isolantes

(pour les panneaux rigides) et une conductivité thermique constante et inchangée au fil du temps [54].

II.12.2. Les inconvénients

- En position isolée, le polyuréthane ne procure aucune isolation phonique. Pour améliorer ses performances acoustiques, il est toutefois possible de le combiner avec des laines minérales, des fibres naturelles ou des isolants.
- Les propriétés de déphasage de ce matériau sont plutôt limitées, ce qui a un impact sur le confort estival de votre domicile. En réalité, la durée de déphasage d'un matériau correspond à la durée pendant laquelle la chaleur doit traverser l'isolant : plus cette durée est longue, plus la chaleur mettra du temps à pénétrer à l'intérieur de l'habitat pour lui assurer une certaine fraîcheur pendant les heures les plus chaudes matinales. Seule la mousse de polyuréthane n'offre donc pas un confort d'été optimal à votre domicile ou à votre appartement.
- panneaux isolants de ont une étanchéité totale à l'air sur deux côtés. Dans les édifices anciens, il est essentiel de penser à une ventilation de la paroi par une lame d'air ouverte.
- Etant donné que le polyuréthane est un isolant synthétique d'origine pétrochimique, il est donc perçu comme moins écologique qu'un matériau biosourcé tel que la fibre de bois ou la laine de chanvre [54].

Références

- [31] **J. C. Berthier**, «Polyuréthanes PUR», Techniques de l'ingénieur, AM3425 v2, 2019.
- [32] **B. Amale**, « Mousse de polyuréthane à l'eau », Thèse doctorat, Université de Pau, Pyrénées Atlantiques, 2011.
- [33] **V. Durrieu**, «Synthèse et caractérisation de dispersions aqueuses de polyuréthane », Thèse doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2002.
- [34] <https://www.psic.ws/french/urethane.htm>.
- [35] ITC, «Polyuréthane PU», disponible sur : <https://www.itc-elastomeres.com/materiaux/polyurethane-pu>, Consulté le : 19/04/2024.
- [36] **C. Marie**, «Le polyuréthane PU», disponible sur : <https://ramenetessciences.wordpress.com/2017/05/05/le-polyurethane-pu>, Consulté le : 21/04/2024.
- [37] **K. Zineb**, «Elaboration, caractérisation et étude de la biodégradation de nouvelles mousses polyuréthanes biosourcées», Thèse doctorat, Ecole nationale polytechnique, 2021.
- [38] «Qu'est-ce que le polyuréthane ? », <http://www.polyurethanes.org/fr/qu-est-ce-que-c-est/histoire>, Consulté le : 27/03/2024.
- [39] **J. Lhomme**, «Nouveaux catalyseurs et systèmes catalytiques appliqués à la synthèse du polyuréthane via la réaction isocyanate alcool», Thèse doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. 2013.
- [40] **E. Pellizzi**, «Etude du vieillissement des mousses de polyuréthane ester et consolidation par les aminoalkylalkoxysilanes», Thèse doctorat, Université D'évry Val D'essonne, 2012.
- [41] **B. Karima**, « Elaboration et caractérisation mécanique des mousses polyuréthane », Mémoire de magister, Université 8 Mai 1945-Guelma, 2012.
- [42] **J. Alsarraf**, « développement de nouveaux organocatalyseurs pour la synthèse de polyuréthanes », Thèse doctorat, l'université bordeaux I, 2012.
- [43] **J. viale**, « Etude chemiorhéologique de systèmes thermodurcissables dédiée à la compréhension du procédé de rotomoulage réactif », Thèse doctorat, Institut national des Sciences Appliquées de Lyon, 2009.
- [44] « What are the Different Types of Polyols? », Disponible sur : <https://bisleyinternational.com/different-types-of-polyols/>, Consulté le : 27/04/2024.
- [45] **P. Furtwengler**, «Synthèse et caractérisation de nouveaux synthons et mousses biosourcés, à partir de sorbitol », Thèse doctorat, Université de Strasbourg, 2018.
- [46] **R. Hakima**, «Analyse des risques d'exposition aux agents chimiques dans l'industrie des polyuréthanes», Mémoire magistère, Université Mhamed Bougara Boumerdes, 2009.
- [47] «Process de fabrication du Polyuréthane, », Disponible sur : <https://bisleyinternational.com/different-types-of-polyols/>, Consulté le : 30/03/2024.
- [48] **V. Durrieu**, « Synthèse et caractérisation de dispersions aqueuses de polyuréthane », Thèse doctorat, Institut National Polytechnique Grenoble, 2002.

- [49] **G. Nora**, « Préparation et étude de la stabilité thermique des polyuréthanes », Mémoire magistère, Université Ferhat Abbas Sétif, 2012.
- [50] **B. Laura**, « Mousses élastomères en polyuréthane comme supports catalytiques structurés pour l'intensification de procédés chimiques », Thèse, Université Claude Bernard Lyon 1, 2021.
- [51] **B. Hamza**, « Valorisation des copeaux sous formes d'aiguilles dans la production de mousses polyuréthane et polyisocyanurate », Mémoire de maîtrise, Université du Québec en Abitibi-Temiscamingue, 2019.
- [52] « Quelles sont les différences entre le polyuréthane thermoplastique et le polyuréthane thermodurcissable ? », Disponible sur : <https://fr.bq-nm.com/news/tpu-77218436.html>, Consulté le : 03/03/2024.
- [53] **J.H. Saunders, K.C. Frish**, « Polyurethanes: chemistry and technology », Interscience publisher, 1963, pp. 4, 5.
- [54] « Isolation polyuréthane : caractéristiques, avantages, prix », disponible sur : <https://www.qualitel.org/particuliers/isolation/polyurethane/>, Consulté le : 23/03/2024.

Chapitre III .
Partie expérimentale

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, on expose le travail expérimental en donnant des détails sur les outils utilisés dans cette étude, le protocole de préparation des échantillons et les principales caractérisations requises. On appelle les matériaux élaborés : PU10000, PU4000, PU6000, PU10000+l'extrait et PU6000+l'extrait et PU4000+l'extrait.

III.2. Matériels et méthodes

III.2.1. Matériels

Différents échantillons ont été préparés à l'aide d'un ballon de 250 ml, une plaque chauffante avec agitation, un réfrigérant, un thermomètre et un bain d'huile de silicone. La figure III.1 montre la configuration pour préparer différents échantillons.



Figure III.1. Photo montrant le montage de préparation des différents échantillon.

Pour préparer l'extrait de mûre, on a utilisé un évaporateur rotatif. La figure III.2 montre le montage de préparation de l'extrait de mûre.



Figure III.2 : Photo montrant le montage de préparation de l'extrait de mûre.

III.2.2. Matériaux

a. Diisocyanate diphényle méthane

Le MDI sert d'ingrédient principal dans la production de mousses de polyuréthane rigides et flexibles, tout en trouvant également des applications dans la création de divers autres articles en polyuréthane, notamment des adhésifs, des élastomères, des plastiques, des peintures et des revêtements. Le 4,4'-MDI est un cristal blanc ou jaune clair avec une légère odeur de moisi. Il est presque insoluble dans l'eau et se décompose, mais est soluble dans de nombreux solvants organiques : acétone, benzène et hydrocarbures chlorés. Les principales caractéristiques de ces dernières sont présentées dans le tableau III.1.

Tableau III.1. Les caractéristiques du Di isocyanate Diphényle méthane.

Di isocyanate Diphenyle méthane (MDI)	
Formule chimique	$C_{15}H_{10}N_2O_2$
État physique	Solide
Masse Molaire	250,26 g/mol
Point de fusion	39-43°C
Point d'ébullition	>300 °C
Densité	1.325
Structure	

b. Polyéthylène glycol

Le polyéthylène PEG a une faible toxicité et il est utilisé dans des processus industriels tels que les lubrifiants, les textiles et les plastiques. Les propriétés spécifiques du PEG, telles que son poids moléculaire et son degré de polymérisation, peuvent être adaptées pour répondre à des exigences spécifiques dans différentes applications. Le glycol (PEG) est un polymère synthétique, polyvalent et hautement hydrophile avec différentes longueurs de chaîne et de nombreux groupes fonctionnels. Il a des applications à large dans la recherche biophysique, biochimique et biologique et comme ingrédient dans l'industrie alimentaire, les produits cosmétiques ainsi que la thérapie médicale. Le PEG a la formule générale HO- (CH₂CHO)-H où n est le nombre d'unités d'oxyde d'éthylène. Il est synthétisé par la réaction ouverte de polymérisation d'anneau de l'oxyde d'éthylène dans le méthanol ou l'eau. Les tableaux suivants présentent les principales caractéristiques des trois grades de PEG utilisés dans cette étude, à savoir le PEG 1000 et le PEG 4000 et PEG 60000. Il est important de souligner que les caractéristiques particulières du PEG 4000, PEG 6000 et PEG 10000 peuvent différer en fonction de leur concentration et des conditions environnementales dans lesquelles ils sont employés (voir Tableau III.2-4).

Tableau III.2. Les caractéristiques du PEG 10000.

Densité	1,2 g/ cm ³ (20 °C)
Point d'éclair	138,6 °C
Température d'allumage	340 °C
Point de fusion	57,5°C
PH	5-7 (100 g/ l, H ₂ O, 20 °C)
La pression de vapeur	< 0.1 hPa (20 °C)
Viscosité	500-900 mm ² / s (20 °C)
Solubilité	500 g/ l

Tableau III.3. Les caractéristiques du PEG 4000.

Point d'ébullition	>200 °C (1013 hPa)
Densité	1.2 g/cm ³ (20 °C)
Point d'éclair	138,6 °C
Température d'allumage	>320 °C
Point de fusion	58 °C
PH	5 – 7 (100 g/l, H ₂ O, 20 °C)
La pression de vapeur	< 0.1 hPa (20 °C)
Densité apparente	400 – 500 kg/m ³
Solubilité	500g/l

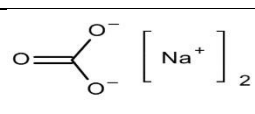
Tableau III.4. Les caractéristiques du PEG 6000.

Densité	1.2 g/ cm ³ (20 °C)
Point d'éclair	138.6 °C
Température d'allumage	420 °C
Point de fusion	57.5 °C
PH	5-7 (100 g/ l, H ₂ O, 20 °C)
La pression de vapeur	<01 hPa (20 °C)
Solubilité	550 g/ l

c. Le carbonate sodium

Le carbonate de sodium, qui est utilisé comme catalyseur dans cette étude, présente les principales caractéristiques dans le tableau III.5 :

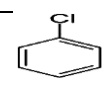
Tableau III.5. Les caractéristiques du carbonate de sodium.

Formule	Na ₂ CO ₃
Point d'ébullition	1600 °C
PH	11,16 (4 g/l, H ₂ O, 25 °C)
Solubilité	212,5 g/l
Structure	

d. Le chlorobenzène

Le chlorobenzène a de nombreuses utilisations, mais dans cette étude, il est utilisé comme solvant, dans le tableau III.6 présentera certaines de ses propriétés :

Tableau III.6. Les caractéristiques du chlorobenzène.

Formule	C ₆ H ₅ Cl
Masse molaire	112.6 g/mol
Solubilité	0,05 g dans 100 g d'eau à 20 °C
T° fusion	-45,2 °C
T° ébullition	132 °C
Densité	1,07
Point d'éclair	28 °C
Structure	

III.3. Protocole de préparation des matériaux

III.3.1. Préparation de l'extrait de feuille de mûrier

Le mûrier noir connu sous le nom de *Morus nigra* est un arbre fruitier. Ses feuilles caduques de 15 cm de long sont cordiformes. Les polyphénols sont présents partout dans les racines, les tiges, les fleurs, les feuilles de tous les végétaux. Les phénols sont assemblés en polyphénols comme la lignine. L'élément structural fondamental qui les caractérise est la

présence d'au moins d'un noyau benzénique auquel est directement lié au moins un groupement hydroxyle, libre ou engagé dans une autre fonction : éther, ester ou hétéroside.

Dans notre travail, on a choisi d'utiliser ces feuilles de murier qui contiennent des groupements hydroxyles. Les feuilles de mûrier noir ont été séchées puis broyées. Pour préparer l'extrait, on fait immerger 100 g du matériel végétal broyé dans le méthanol dans un bécher de 250 ml pour 24 heures. Pour se débarrasser du méthanol, le mélange a été filtré et évaporé à l'intérieur d'un appareil évaporateur rotatif (figure III.3) pendant dix minutes.



Figure III.3. Photo montrant l'extrait de mûre.

III.3.2. Préparation des polyuréthanes

On procède à une réaction de polycondensation en solution. La préparation des matériaux a eu lieu dans un ballon de 250 ml muni d'un agitateur. L'ouverture du ballon est liée à un réfrigérant à condensation à reflux. Le milieu est placé dans un bain d'huile à 90°C pendant 3 heures. L'obtention du Polyuréthane (PU) est un précipité qui est séché afin de libérer le solvant résiduel. Les protocoles de préparation de PU₁, et PU₂, PU₃, PU₄, PU₅ et PU₆ sont les suivants :

a. Préparation de PU1

On introduit 0.04 moles de polyéthylène glycol 1000 et on lui ajoute 0.04 moles de diisocyanate diphényle méthane, de 0.01 g de carbonate de sodium (Na²CO₃) comme catalyseur et 25 ml de chlorobenzène comme solvant. De même, on obtient un polymère sous forme d'un précipité qu'on sèche dans l'étuve à 80 °C, pendant 24 heures pour l'évaporation du solvant résiduel.

b. Préparation de PU2

La préparation de PU₂ a également été réalisée de la même façon que celle de PU₁, en substituant PEG 1000 par le PEG4000.

c. Préparation de PU3

La préparation de PU60000 a également été réalisée de la même façon, en substituant PEG 1000 par le PEG6000.

d. Préparation de PU4-6

De même les protocoles de préparation des matériaux : PU4, PU5 et PU60 sont semblable respectivement à ceux de préparation des matériaux : PU1, PU2 et PU3 en ajoutant 3 gouttes de l'extrait de mur à chaque mélange.

III.4. Techniques d'analyse

III.4.1. Analyse Infrarouge

La spectroscopie infrarouge (IR) permet, à partir de la détection des modes de vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'analyser qualitativement et quantitativement les fonctions chimiques présentes au sein du polymère. La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau étudié. Cette technique est largement utilisée pour la caractérisation des polymères. Deux modes principaux permettent de réaliser des spectres infrarouges : en transmission (le faisceau traverse l'échantillon) et en réflexion totale atténuée (ATR) (le faisceau traverse un cristal avant d'être réfléchi par l'échantillon). Le signal total est détecté et traité mathématiquement (transformée de Fourier) par un ordinateur relié au spectromètre. Les spectres fournis dans notre étude proviennent d'un FTIR modèle Cary 650 où la technique en ATR a été appliquée à nos matériaux préparés (Figure III.4).



Figure III.4. Image du spectrophotomètre infrarouge Cary 650.

III.4.2. Les essais de gonflement

Pour l'étude de gonflement dans l'eau à la température ambiante de 25 °C, nous disposons d'une balance de précision et de l'utilisation de de l'eau. Pour cela, deux échantillons de l'ordre de 0,1 g, coupés sont pesés puis ils sont mis dans des petits flacons contenant l'eau.

On pèse régulièrement les échantillons après avoir enlevé à l'aide d'un papier absorbant l'excès du solvant. Pour suivre le taux de gonflement, des pesées des différents échantillons ont été faites à différents intervalles de temps jusqu'à l'équilibre. On définit le taux de gonflement TG par :

$$\text{TG} = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100$$

où, m_0 : masse initiale de l'échantillon et m_t : masse de l'échantillon à différents temps.

Vu l'importance du comportement de nos échantillons à l'eau deux autres températures ont été exploitées à savoir 37 et 60 °C pour étudier l'effet thermique sur le gonflement.

Chapitre IV .

Résultats et discussions

IV.1. Analyse par spectroscopie infrarouge (FT-IR)

L'étude du comportement physico-chimique des polyuréthanes s'appuie sur la spectroscopie Infrarouge. Les spectres infrarouges (IR) des différents polyuréthanes élaborés : PU1-PU3 et de ceux renfermant l'extrait de feuille de mûrier : PU4-PU6 sont représentés respectivement dans les figures IV (1-6). Ces spectres nous permettent de localiser et identifier avec précision les bandes trouvées dans chaque spectre pour les polyuréthanes.

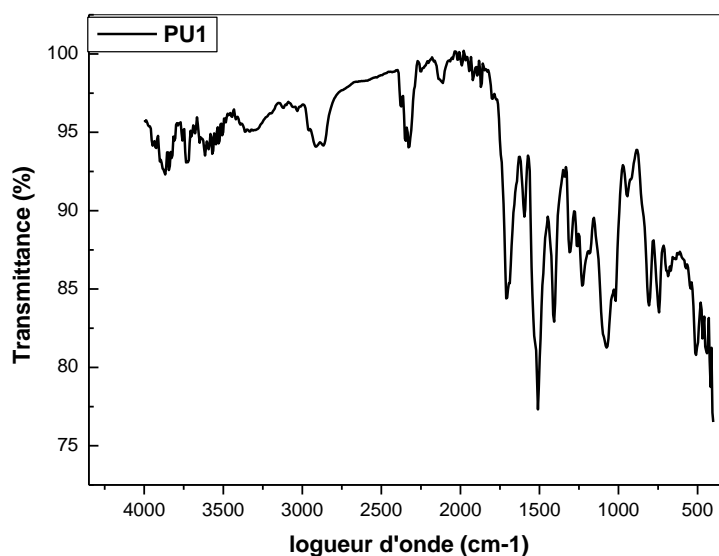


Figure IV.1. Spectre FTIR de PU1.

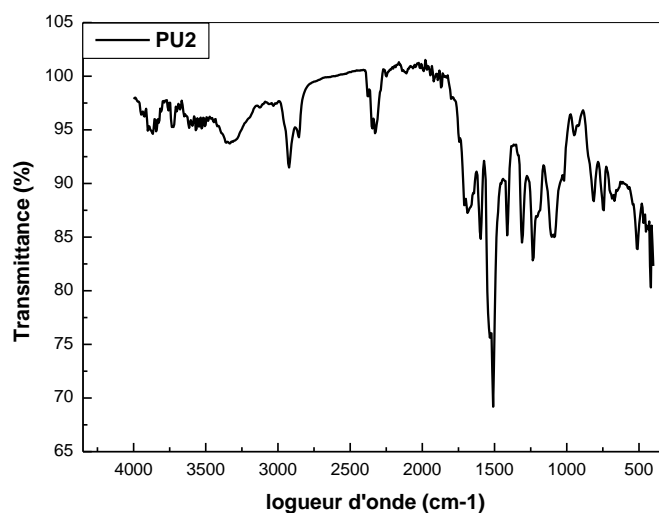


Figure IV.2. Spectre FTIR de PU 2

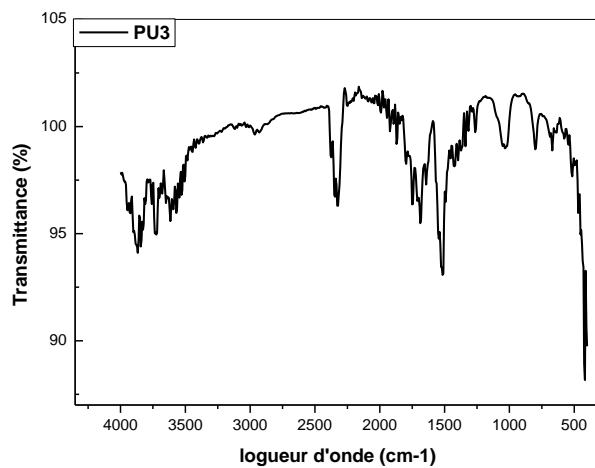


Figure IV.3. Spectre FTIR de PU3.

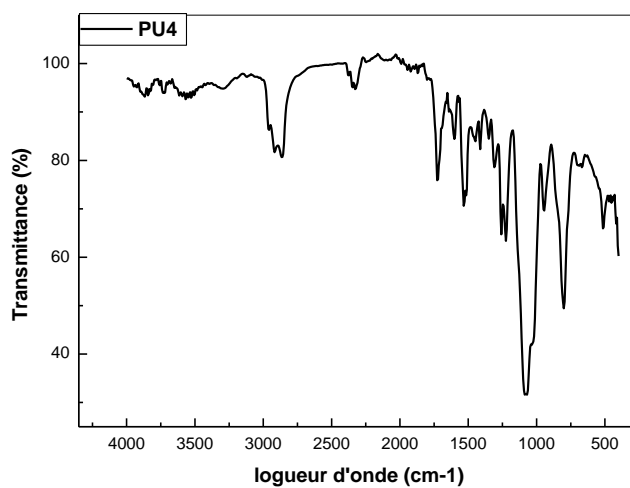


Figure IV.4. Spectre FTIR de PU4.

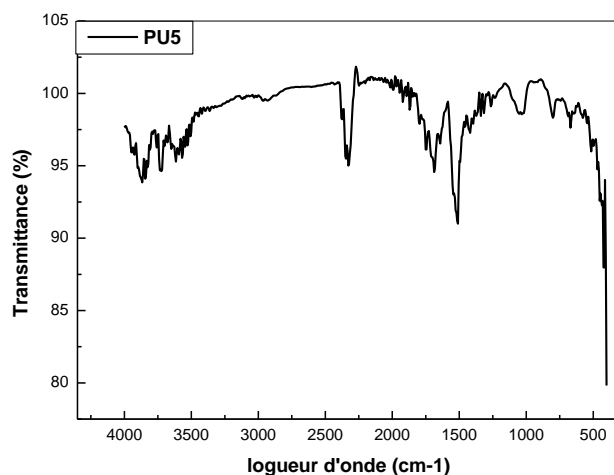


Figure IV.5. Spectre FTIR de PU5.

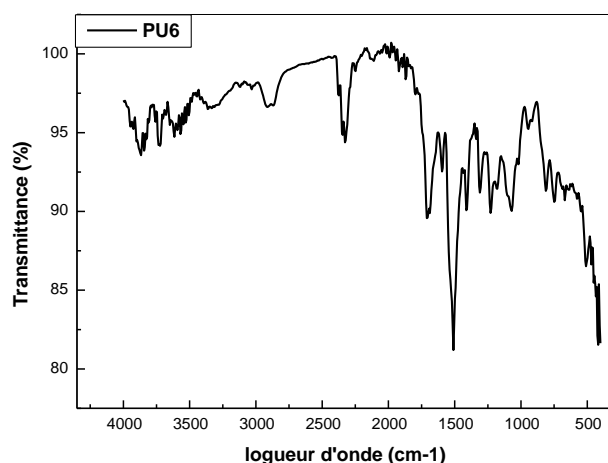


Figure IV.6. Spectre FTIR de PU6.

Les spectres obtenus par IRTF des polyuréthanes montrent la disparition du pic de l'isocyanate à la gamme de longueur d'onde entre 2294 à 2346 cm^{-1} . La présence des groupements aromatiques (segment rigides) dans la structure chimique des polymères est illustrée par vibration de déformation des groupements $-\text{C}-\text{H}$ du noyau aromatique vers 1080 cm^{-1} . On aperçoit clairement que les pics dans l'intervalle situés entre 1120–1360 cm^{-1} des polyuréthanes, UR1-UR6 qui sont attribués aux ponts éther du PEG1000, PEG4000 et PEG6000 et aux vibrations des groupements uréthane confirmant qu'il s'agit d'un polyuréthane de type éther. Le pic d'absorption du groupement carbonyle $\text{C}=\text{O}$ (uréthane) apparaît dans

l'intervalle de longueur d'onde entre 1620 et 1756 cm^{-1} . Les spectres révèlent l'apparition de la vibration d'étirement N-H du groupe uréthane entre 3300- 3350 cm^{-1} . On observe une augmentation large de l'absorbance dans cette région spectrale. Cependant, celle-ci est compliquée par la présence des bandes (OH) des alcools et des groupes hydroxyles liés à l'addition des feuilles de murier. Les bandes à 1535-1505 cm^{-1} sont attribuées à la vibration de flexion de N-H et l'étirement de C-N des liaisons -C-N-H de l'uréthane. Les vibrations de C-H des groupements méthylène de PEG apparaissent 680, 769 et 760 cm^{-1} . Ces résultats confirment que des liaisons uréthanes sont formées avec succès par la réaction d'une part des groupes isocyanates et d'autre part les groupes hydroxyles des polyols. L'ajout de l'extrait des feuilles de murier n'ont pas influencée sur l'apparition ou l'intensité des bandes d'absorption les spectres des figures PU4-5 ne montrent aucune formation de fortes liaisons hydrogène servant de réticulations physiques pour le matériau.

IV.2. Comportement au test de gonflement

La pénétration de l'eau se produit principalement en raison d'un mécanisme de diffusion qui est caractérisé par la capacité des molécules d'eau à se déplacer parmi les micro-espaces entre les segments de polymère. Le taux de gonflement (TG) des différents matériaux a été suivi en fonction du temps d'immersion dans l'eau pendant 24 heures.

Comme l'étude menée par l'analyse spectroscopique infrarouge n'a pas montré de changement de structure dans les différents matériaux préparés sous l'effet de l'addition de l'extrait des feuilles de murier donc le comportement au gonflement a été suivi seulement pour les trois premier échantillons préparés à différents poids moléculaire de PEG. Le comportement au gonflement a été étudié aux températures de 25, 37 et 60 °C pour voir si ces matériaux se solubilisent ou se gonflent.

IV.2.1. Etude du gonflement à la température de 25°C

La figure IV.7 représente les résultats obtenus après l'immersion des échantillons dans l'eau distillée à la température ambiante pendant 24 h.

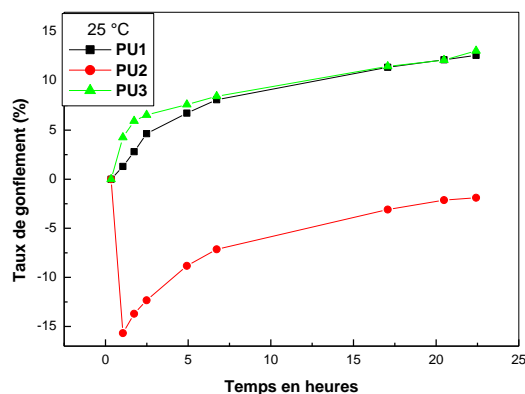


Figure IV.7. Graphes montrant le gonflement des matériaux à la température de 25 °C.

Les deux matériaux PU1 et PU2, préparés en polyuréthanes en utilisant le PEG 1000 et le PEG6000, montrent le même comportement dans l'eau. Leur valeur de TG augmente en fonction du temps d'immersion dans l'eau. Au contraire, le polyuréthane préparé à base de PEG4000 montre une diminution dans la masse.

IV.2.2. Etude du gonflement à la température de 37°C

La figure IV.8 représente les résultats obtenus après l'immersion des échantillons dans l'eau distillée à la température de 37 °C pendant 24 h.

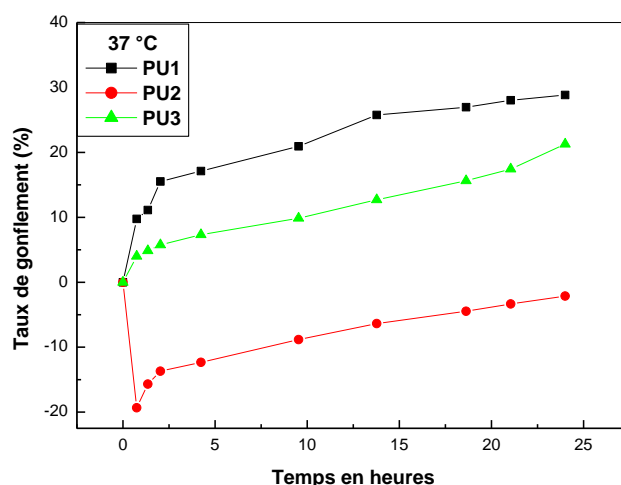


Figure IV.8. Graphes montrant le gonflement des matériaux à la température de 37 °C.

De même, on observe une augmentation dans les valeurs de TG des polyuréthanes PU1 et PU3. L'absorbance de matériaux PU1 préparé à base PEG1000 atteint un pourcentage de 30 % et

elles est supérieure à celle de polyuréthane préparé à base PEG6000 montrant une valeur égale à 20 %.

IV.2.3. Etude du gonflement à la température de 60 °C

La figure IV.9 représente les résultats obtenus après l'immersion des échantillons dans l'eau distillée à la température de 37 °C pendant 24 h.

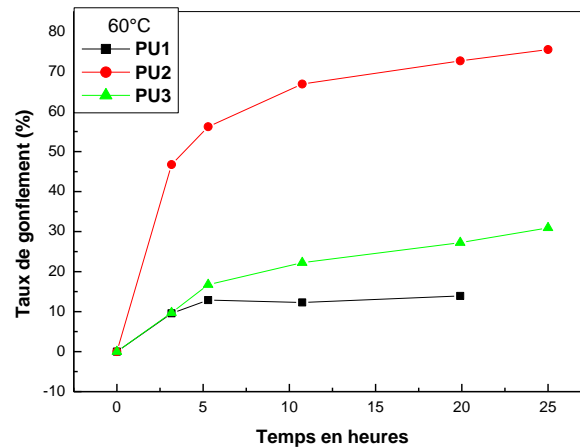


Figure IV.9. Graphes montrant le gonflement des matériaux à la température de 37 °C.

L'étude du gonflement dans l'eau à la température de 60 °C montre que le polyuréthane PU3 montre la même valeur de taux de 30 % trouvée à la température de 37 °C. La valeur de PU2 peut atteindre un taux de 75 % à cette température.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

D'après l'étude faite dans le présent travail, on a mis en évidence :

La disparition des absorbances caractéristiques des groupements fonctionnels dans les monomères (hydroxyle et isocyanate) et l'apparition des absorbances observées à 3300 cm^{-1} et à 1700 cm^{-1} correspondant aux groupements -NH- et CO de la fonction principale uréthane. Les analyses spectroscopiques Infrarouge (IR) de ces polymères nous ont permis de connaître et identifier la présence du cycle aromatique et du groupement flexible au même temps dans l'unité répétitive dans la chaîne polymérique favorise un large domaine de leur application industrielle.

Le test de gonflement dans l'eau pendant 24 heures a montré l'absorbance de l'eau des polyuréthanes préparés aux températures de 25, 37 et 60 °C à l'exception de l'échantillon préparé à base de PEG4000 qui montre une légère solubilité dans l'eau.

Les perspectives

Comme une continuité de ce travail, il est intéressant d'étudier la stabilité thermique de nos matériaux polyuréthanes élaborés par l'analyse enthalpique différentielle (DSC) et par l'analyse thermogravimétrique (TG/DTG).

Résumé

Dans travail des matériaux de polyuréthanes à base di-isocyanate diphenyle méthane (MDI) ont été synthétisés en faisant réagir le MDI avec trois types de polyéthylène glycol (PEG 1000, PEG 4000 et PEG 6000) en présence du carbonate de sodium (Na_2CO_3) comme catalyseur. L'extrait des feuilles de murier a été ajouté pour voir son effet sur la structure des mélanges. Les polyuréthanes préparés ont été caractérisées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et des tests de gonflement dans l'eau. Les résultats obtenus ont montré que l'ajout de cet extrait n'a pas influencé sur la structure et la réticulation de ces matériaux.

Mots clés : Isocyanate, Polyol, Polyuréthane, Extrait de plante, Test de gonflement.

Abstract

The aim of this work is to synthesized polyurethane based on methane diphenyl isocyanate (MDI). MDI react with three types of polyethylene glycol (PEG 1000, PEG 4000 and PEG 6000) in the presence of sodium carbonate (Na_2CO_3) as a catalyst. Mulberry leaf extract was added to see its effect on the structure of the mixtures. The polyurethanes prepared were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and water swelling tests. The results obtained showed that the addition of this extract did not influence the structure and crosslinking of these materials.

Keywords: Isocyanate, Polyol, Polyurethane, Plant extract, Swelling tests.

ملخص

في هذا العمل، تم تصنيع مواد البولي يوريثين القائمة على ثنائي فينيل ثنائي إيزوسيانات من خلال تفاعله مع ثلاثة أنواع من البولي إيثيلين جلايكول (1000 ، 4000 و 6000) في وجود كربونات الصوديوم كمحفز. تمت إضافة مستخلص أوراق التوت لمعرفة تأثيره على بنية المخاليط.

تم تمييز البولي يوريثين المحضر بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء و اختبارات امتصاص الماء عند درجات حرارة مختلفة. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن إضافة هذا المستخلص لم يؤثر على تركيب وتشابك هذه المواد.

الكلمات المفتاحية: إيزوسيانات ، بوليول ، بولي يوريثان ، مستخلص نباتي ، اختبارات امتصاص الماء.