

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DU 20 AOUT 1955 SKIKDA

Faculté de Technologie

Département : Pétrochimie



Mémoire

En vue de l'obtention de diplôme de

Master.

Filière: Industries Pétrochimiques

Spécialité:

Pétrochimie et procédés polymères

Thème:

Préparation et caractérisation de mousses polyuréthane

Réalisée par:

Sahraoui Sabri

Ben Ameer Ishek

Encadré par:

Dr. Z. Djetoui

Année universitaire : 2022/2023

Résumé

L'objectif de ce travail porte sur l'élaboration et la caractérisation de mousse rigides de polyuréthanes à base di-isocyanate diphényle méthane (MDI). Les poly (éther- uréthanes) ont été synthétisés en faisant réagir le MDI avec deux types de polyéthylène glycol (PEG 4000 et PEG 6000) en présence du carbonate de sodium (Na_2CO_3) comme catalyseur. Afin d'obtenir des polyuréthanes réticulés, nous avons employé un alcool trifonctionnel, le glycérol. Les polyuréthanes préparés ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). L'étude du comportement thermique a été réalisée par calorimétrie différentielle à balayage. Les résultats obtenus montrent que les polyuréthanes réticulés montrent une bonne stabilité thermique

Mots clés: Isocyanate, polyol, Polyuréthane, Polyurée, Comportement thermique.

Abstract

The aim of this work is to develop and characterise rigid polyurethane foams based on methane diphenyl isocyanate (MDI). Poly (ether urethanes) were synthesised by reacting MDI with two types of polyethylene glycol (PEG 4000 and PEG 6000) in the presence of sodium carbonate (Na_2CO_3) as a catalyst. To obtain cross-linked polyurethanes, we used a trifunctional alcohol, glycerol. The polyurethanes prepared were characterised by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Thermal behaviour was studied using differential scanning calorimetry. The results show that the cross-linked polyurethanes exhibit good thermal stability.

Keywords: Isocyanate, polyol, polyurethane socyanate, polyurea, Thermal behaviour.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو تطوير وتوصيف رغاوي البولي يوريثان الصلبة المتكونة من ثنائي إيزوسيانات ثنائي الفينيل ميثان (MDI) مع نوعين من البولي إيثيلين جلايكول MDI تم تصنيع البولي (إيثر- يوريثان) عن طريق تفاعل (PEG 4000 و PEG 6000) من أجل الحصول على البولي يوريثان المتقاطع ، (Na_2CO_3) في وجود كربونات الصوديوم و استخدمنا كحول ثلاثي الوظائف ، الجلسرين أجريت دراسة السلوك (FTIR) تم تمييز البولي يوريثان المحضر بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه الحراري بواسطة المسعر التفاضلي. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن البولي يوريثان المتشابك يظهر ثباتاً حرارياً جيداً.

الكلمات المفتاحية: إيزوسيانات ، بوليول ، بولي يوريثان ، بوليوريا ، سلوك حراري

Remerciement

Mon encadreur madame Djetoui Zohra

Je tiens aujourd'hui à exprimer toute ma gratitude et ma reconnaissance pour votre précieuse guidance tout au long de la réalisation de ma mémoire de fin d'études. Votre soutien inestimable a été la clé de la réussite de ce projet, votre expertise, votre patience et votre dévouement ont été d'une valeur inestimable. Vos conseils éclairés, vos remarques constructives et vos encouragements constants m'ont permis de repousser mes limites et de donner le meilleur de moi-même. Grâce à votre encadrement attentif, j'ai pu développer mes compétences, approfondir mes connaissances et affiner ma réflexion.

Je tiens également à souligner votre disponibilité et votre bienveillance. Vous avez toujours été là pour répondre à mes questions, échanger avec moi sur mes idées et me guider dans mes choix. Votre soutien indéfectible m'a donné confiance en moi et m'a permis de surmonter les moments de doute.

Je vous suis infiniment reconnaissant pour tout ce que vous avez fait pour moi. Votre contribution a été déterminante dans la réussite de ma mémoire de fin d'études, et je suis fier d'avoir eu la chance de travailler à vos côtés.

Merci du fond du cœur pour votre encadrement exceptionnel et pour avoir cru en moi. Je n'oublierai jamais votre précieuse influence dans ma formation et je suis honoré d'avoir pu bénéficier de votre expertise.

Avec toute notre gratitude

Sabri Sahraoui

Nous exprimons nos sincères remerciements pour professeur Bounakhel de l'université de Sétif -1 pour son aide et conseils pour la réalisation de ce modeste travail

Nous remercions les membres de jury Dr Tabet et Dr Saadi à nous avoir fait l'honneur d'accepter de participer au jury de ce travail.

Nous remercions le personnel des deux départements : génie des Procédés et Pétrochimie de l'université de Skikda pour leur aide pour la réalisation de ce travail.

À très cher Père

Aujourd'hui, j'atteins la fin de mon parcours éducatif, une étape importante de ma vie. Malheureusement, tu n'es plus là pour partager ce moment avec moi, mais ton souvenir et ton amour continuent de me guider à chaque pas, je veux rendre hommage à ton héritage, papa ta présence me manque énormément, mais je ressens ta fierté dans mon cœur.

Je te dédie cette réussite, ce diplôme que j'ai obtenu grâce à ton amour et à tes conseils. Ton héritage continuera de briller à travers de moi, finalement j'ai terminé mes études, j'ai rempli ma promesse, je fais tout mon possible pour rendre ton nom fier. Je t'aime et te regrette profondément, Repose en paix.

À ma merveilleuse maman

Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon Bien être.

Ton amour, ta bienveillance et ta force sont des trésors inestimables pour moi. Je te remercie du fond du cœur pour tout ce que tu as fait et continues de faire pour moi.

Puisse Dieu, le Très Haut, vous accorder santé, bonheur et longue vie.

A mes chers frères Abderraouf et Nasreddine à leur encouragement.

A mes chères sœurs Khadija et Hosna, à leur soutien moral.

À toi, ma douce fiancée Yusra,

Tu es la personne qui complète ma vie merci pour ton soutien, ton aide, c'est grâce à toi que je suis là, je suis honoré de t'avoir choisie pour être ma partenaire pour toujours.

Que ce travail est l'accomplissement de vos souhaits et de vos prières

Dédicace

*Je dédie ce mémoire à **mes parents, mes frères et ma famille**, qui ont été mes plus grands soutiens tout au long de mes études. Votre amour inconditionnel, votre encouragement constant et votre soutien moral m'ont permis de surmonter les obstacles et de me surpasser.*

Vous avez cru en moi lorsque j'ai douté de moi-même, vous m'avez encouragé à poursuivre mes rêves et à ne jamais abandonner. Votre présence à mes côtés, vos encouragements et vos mots d'encouragement m'ont donné la force et la détermination de me surpasser et de donner le meilleur de moi-même.

Vous avez sacrifié votre temps, votre énergie et vos ressources pour me permettre de réaliser mes études. Vos efforts et votre dévouement ont été une source d'inspiration pour moi et m'ont motivé à travailler dur et à persévérer.

Je suis conscient que sans votre amour et votre soutien, je n'aurais pas pu atteindre cet accomplissement. C'est grâce à vous que j'ai pu franchir cette étape importante de ma vie et réaliser mon rêve.

Je vous suis éternellement reconnaissant(e) pour tout ce que vous avez fait et continuez de faire pour moi. Votre amour, votre soutien et votre confiance en moi ont été les piliers de ma réussite.

Ce mémoire est donc dédié à vous, mes chers parents, mes frères et ma famille, pour vous remercier de tout mon cœur pour votre amour inconditionnel, votre soutien indéfectible et votre présence constante. Je vous aime énormément et je suis fier(e) de vous avoir comme ma famille.

Merci du fond du cœur pour tout ce que vous avez fait pour moi.

Affectueusement,

ISHAK

Sommaire

Remerciements

Sommaire

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale... 01

Chapitre I : Types de réaction de polymerisation

I.1 définition..... 3

I.1.1 Réaction de polymérisation..... 3

I.1.2 Polymère... 3

I.2 historique sur les polymères..... 4

I.3 propriétés des polymères... 4

I.3.1 propriétés physiques... 5

I.3.2 propriétés chimiques... 6

I.3.3 propriétés optiques 6

I.3.4 propriétés thermiques..... 6

I.4 classification des polymères 7

I.4.1 selon leur origine 7

I.4.2 selon leur poids moléculaires 7

I.4.3 selon l'architecture de leur chaîne 7

I.4.3.1 polymères non branchés...	7
I.4.3.2 polymères branchés ou ramifiés.....	7
I.4.4 Selon leurs propriétés thermomécaniques	8
I.4.4.1 les polymères thermoplastiques	8
I.4.4.2 les polymères thermodurcissables	8
I.4.4.3 élastomères.....	8
I.4.5 selon la composition chimique de leur chaîne squelettique.....	8
I.4.5.1 organiques carbone-carbone.....	8
I.4.5.2 organique carbone - hétéroatome	8
I.4.5.3 Inorganiques.....	9
I.5 Types et voie de polymérisation.....	9
I.5.1 la polymérisation en chaîne.....	10
I.5.2 polymérisation par étape (polycondensation).....	12
I.6 les techniques de polymérisation.....	13
I.6.1 la polymérisation en masse.....	13
I.6.2 la polymérisation en suspension et à l'état solide	14
I.6.3 la polymérisation en solution	14
I.6.4 la polymérisation en émulsion	15
Chapitre II : les Polyuréthanes (URs) et polyuréées (URrS)	
II.1 les Polyuréthanes	18
II.1.1 Définition.....	18
II.1.2 principaux types du Polyuréthane.....	19
II.1.3 synthèse des polyuréthane.....	19

II.1.3.1	préparation du Polyuréthane aqueux.....	20
a)	Méthode d'émulsification externe... ..	20
b)	Méthode d'auto-émulsification.....	20
c)	Méthode de dispersion du prépolymère	20
II.1.3.2	principe de synthèse du Polyuréthane à base d'eau	21
II.1.3.2.1	les types de Polyols	21
II.1.3.2.2	avantages et inconvénients des différents types de Polyols	22
II.1.4	propriétés et production des différents types de PUs.....	23
II.1.4.1	propriétés des mousses des PUs rigides... ..	23
II.1.4.2	propriétés des mousses des PUs souples.....	24
II.1.4.3	propriétés des PUs thermoplastiques	25
II.1.4.4	propriétés des PUs utilisés en revêtement	25
II.1.4.5	propriétés des PUs utilisés comme adhésifs... ..	26
II.1.4.6	propriétés des élastomères en PUs	26
II.1.4.7	production des différents types de polyuréthane.....	26
II.1.5	Applications pratiques des matériaux PUs.....	27
II.1.6	conclusion.....	28
II.2	les polyurées	28
II.2.1	Définition.....	28
II.2.2	l'application de URrs sur des surfaces	29
II.2.2.1	traitement des surfaces... ..	29
II.2.2.2	Mélange des ingrédients... ..	29
II.2.2.3	Applications du revêtement	29
II.2.3	Équipement de pulvérisation de polyurées	29

II.2.4 Avantages et inconvénients de URrs.....	30
II.2.4.1 les avantages... ..	30
II.2.4.2 les inconvénients.....	31
II.2.5 Applications.....	31
II.2.6 conclusion	32

Chapitre III : partie expérimentale

III.1 introduction.....	35
III.2 Matériels et méthodes	35
III.2.1 matériels	35
III.2.2 matériaux	36
a) Di isocyanate diphenylemethane	36
b) Polyéthylène glycol.....	37
c) carbonate de sodium.....	38
d) Le chlorobenzene	38
III.2.3 protocole de préparation des matériaux.....	39
a) Préparation de URr1.....	39
b) Préparation de URr2.....	39
c) Préparation de URr3.....	39
d) Préparation de URrs 4	39
e) Préparation de URrs 5	40
III.3 Techniques d'analyse	40
III.3.1 analyse Infrarouge.....	40
III.3.2 analyse thermique (calorimétrie différentielle).....	40

Chapitre IV : Résultats et Discussion

IV.1 Analyse par spectrométrie infrarouge (FT-IR).....	43
IV.2 Comportement thermique (Analyse en DSC).....	46
V Conclusion	52

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

C'est en 1922 qu'apparaît la notion de macromolécule dans les écrits de H. Staudiger, qui par la suite l'a précisée et lui a donnée la signification actuelle, dont c'est une branche de la chimie qui étudie des substances composées de molécules de taille très importante. La synthèse chimique a permis de préparer un nombre considérable de composés macromoléculaires. Elle n'est généralement jamais effectuée au hasard ou pour simple plaisir. C'est une démarche logique qui vise un objectif précis: synthèse d'un polymère [1].

Dans le cas du polyuréthane, la polymérisation implique la réaction entre des monomères contenant des groupes isocyanate et des groupes hydroxyle, formant ainsi des liaisons uréthane, d'où le nom « polyuréthane » [2].

Le polyuréthane présente des caractéristiques intéressantes telles que sa résistance aux produits chimiques, à la chaleur et à l'humidité, ainsi que sa durabilité et sa légèreté. Ces propriétés en font un matériau très apprécié dans l'industrie automobile, l'ameublement, la construction, l'électronique et de nombreux autres secteurs.

Les propriétés du polyuréthane peuvent être modifiées en ajustant la composition chimique et les conditions de polymérisation. Par exemple, en utilisant des monomères différents, il est possible de produire des polyuréthanes souples ou rigides, élastiques ou résistants à l'usure. Sa grande flexibilité et sa résistance à l'abrasion en font un matériau polyvalent utilisé dans de nombreux produits tels que les mousses, les adhésifs, les revêtements, les isolants, les textiles, les plastiques, etc. [2].

Notre travail porte sur le sujet passionnant de la polymérisation du polyuréthane qui est largement utilisé dans de nombreux domaines industriels en raison de ses propriétés uniques et de sa polyvalence. Comprendre les mécanismes et les processus de polymérisation du polyuréthane est essentiel pour optimiser ses propriétés et développer de nouvelles applications.

L'objectif de ce mémoire est de synthétiser le polyuréthane, nous avons fait deux parties la première est purement théorique: dans les deux premiers chapitres nous avons discuté la polymérisation, ses différents types, le polyuréthane, le poly urée et leurs propriétés et applications.

La deuxième partie présente les matériaux, les modes opératoires et les méthodes expérimentaux de caractérisation et aborde la discussion et les résultats obtenus,

Enfin, nous terminerons notre travail par une conclusion générale.

Références

[1]: M. Fontanille, Y. Gnanou, Chimie et physicochimie des polymères, 3^{ème} édition, Dunod: Paris, 2013.

[2]: M. F. Sonnenschein, Polyurethanes: science, technology, markets, and trends, John Wiley and Sons: Hoboken, 2015

CHAPITRE I:
TYPES DE REACTIONS DE
POLYMERISATION

I.1) Définitions

I.1.1) Réactions de polymérisation

En général, les réactions de polymérisation font l'objet de recherches approfondies. Elles ont permis de créer de précieux matériaux hautes performances présents dans nos maisons, nos voitures et même dans nos organismes. Pour ces polymères, une parfaite compréhension des réactions de polymérisation et le contrôle de toutes les variables de réaction sont essentiels pour produire un matériau qui répond aux spécifications requises par l'utilisation finale. La préparation de tout composé chimique, même un polymère, nécessite des conditions permettant d'obtenir des résultats satisfaisants des produits souhaités avec le minimum de sous-produits. Tant en laboratoire que dans l'industrie, il est nécessaire de connaître les caractéristiques physiques et chimiques du matériau afin de pouvoir évaluer la voie de synthèse et les conditions expérimentales les plus appropriées. Les techniques de polymérisation peuvent être réparties en deux types de système : homogène et hétérogène. Ces deux groupes représentent des conditions de fonctionnement très différentes, tant au niveau du laboratoire qu'à l'échelle industrielle. Les techniques qui utilisent le système homogène sont la polymérisation en masse (ou séquencée) et en solution et celles qui utilisent le système hétérogène sont la polymérisation en émulsion, en suspension, interfaciale et en phase gazeuse [1].

La réaction de polymérisation est un processus dans lequel les réactifs, les monomères (composés de faible poids moléculaire) sont chimiquement regroupés, donnant naissance à une molécule de poids important, appelée polymère [1].

I.1.2) Polymère

Le terme polymère désigne une molécule de masse moléculaire élevée généralement organique ou semi-organique. Une macromolécule constituée d'un enchaînement d'un grand nombre d'unités de répétition, d'un ou de plusieurs monomères, unis les uns aux autres par des liaisons covalentes [2].

Les polymères sont des macromolécules composées de sous-segments monomériques répétitifs, liés entre eux pour former une chaîne. Les polymères à l'état naturel, comme les polypeptides et les polysaccharides, sont des éléments essentiels des organismes vivants. Les polymères synthétiques, comme le nylon ou le polyuréthane, ont transformé les modes de fabrication et d'utilisation des produits industriels. Généralement, ces polymères sont formés par l'ajout de segments monomère par des procédés d'addition radicalaire ou par liaison des

segments grâce à une réaction de condensation qui produit le polymère ainsi que de l'eau ou une autre petite molécule[2].

I.2) Historique sur les polymères

Le terme polymère est utilisé pour la première fois en 1832 par Jöns Jacob Berzelius. En 1835, le français Henri Victor Regnault prépare du chlorure de vinyle à partir du dichlore et d'éthylène. Il observe que ce produit en ampoule scellée, se transforme progressivement en une poudre blanche, non cristalline, qu'il n'identifie pas encore comme étant du poly chlorure de vinyle.

En 1870, un imprimeur américain John Wesley Hyatt et son frère inventent le celluloïd en, matière plastique issue d'un mélange à chaud de nitrocellulose et de camphre, plastifiant de la nitrocellulose. En 1897, apparaît la corne artificielle ou galalithe, un mélange caséine – formol. Le premier polymère entièrement synthétisé date de 1907; il est réalisé par Hendrick Baekeland. Cette résine urée-formol est baptisée bakélite. Elle bouleverse alors l'environnement domestique puisqu'on la rencontre dans la poignée de fer à repasser, les coques de téléphone. Puis apparaissent successivement en 1928, le poly méthacrylate de méthyle acrylique (PMMA), une idée de l'allemand Otto Röhrner, en 1931 le poly chlorure de vinyle (PVC) et le polystyrène (PS), en 1935 le polyéthylène (PE) et en 1937 le nylon.

Il faut attendre la fin de la seconde guerre mondiale pour que l'essor des matériaux polymères devienne considérable grâce aux travaux d'Hermann Staudinger, le père de la chimie des macromolécules, de Carothers, puis de Ziegler et Natta. Vers le milieu des années 1960, le PVC commence à remplacer le verre dans les emballages alimentaires. C'est également à cette époque que la pétrochimie prend la relève de la carbochimie dans la production des polymères.

En 1977, les professeurs Mac Diarmid et Heeger et Shirakawa découvrent qu'il est possible de moduler la conductivité électrique du polyacétylène moyennant l'introduction contrôlée de groupements donneurs ou accepteurs d'électrons, ce qui fait passer le polymère de l'état d'isolant à celui d'un semi- conducteur. De nos jours, les matériaux polymères se trouvent dans tous les domaines, où ils se substituent aux matériaux usuels des céramistes et des métallurgistes [3].

I.3) Propriétés des polymères

Ils ont les propriétés suivantes:

- Ce sont des matériaux légers, ils ont une masse volumique faible (en général inférieure à 1500 kg m^{-3} , soit une densité par rapport à l'eau inférieure à 1,5),
- Ils sont en général souples, les polymères thermoplastiques ont un module de Young inférieur à environ 3 GPa, comparé à environ 20 GPa pour les bétons, 70 GPa pour l'aluminium et 200 GPa pour l'acier [4].
- Ils ne sont stables qu'à des températures modérées. La plupart des polymères thermoplastiques se ramollissent ou fondent à des températures comprises entre 100 et 250 °C, un polymère est dit « thermostable » s'il résiste à 300 °C durant quelques instants, la plupart des polymères se dégradent à des températures supérieures,
- Ce sont des isolants électriques et thermiques, sauf cas particuliers.

Les propriétés des polymères sont déterminées par:

- La nature chimique des macromolécules, et en particulier des liaisons qui peuvent s'établir entre les atomes de la chaîne et des chaînes voisines, les liaisons interatomiques peuvent être souples ou rigides, faibles ou fortes,
- Pour la forme de la macromolécule: il peut s'agir d'une chaîne linéaire longue ou courte, ou bien d'une structure ramifiée, réticulée. Les macromolécules peuvent se placer au hasard ou bien sont alignées. Elles peuvent s'enchevêtrer pour former des cristallites,
- La formulation (nature, taux des ingrédients): outre les macromolécules, on introduit divers constituants tels que les charges, les plastifiants, les antioxydants, les durcisseurs, les systèmes de vulcanisation pour un élastomère, les agents anti-ozonant, les ignifugeants, les colorants, les déshydratants, les agents de mise en œuvre, les conducteurs électrique, etc.) [4,5].

Les polymères se diffèrent selon leurs propriétés physiques, chimiques et optiques:

I.3.1) Propriétés physiques

Les propriétés physiques des matériaux polymères sont une moyenne de celles des composants quand il s'agit de masse volumique ou de la reprise d'humidité. Pour le reste, ces matériaux sont souvent inhomogènes et il n'y a pas de règle d'addition pour prévoir les propriétés à partir de celles des composants.

Avant tout, rappelons qu'il existe une grande variété de matières plastiques, tout comme il existe un grand nombre d'alliages métalliques. La légèreté des polymères est sans aucun doute l'une des qualités qui a le plus largement contribué à leur diffusion. La faible

masse volumique des plastiques est due au faible poids atomique des principaux atomes de leurs chaînes (principalement l'hydrogène et le carbone) [5].

Plus la longueur de la chaîne et la réticulation augmentent, plus la résistance à la traction du polymère augmente [2].

I.3.2) Propriétés chimiques

Par rapport aux molécules conventionnelles avec différentes molécules latérales, le polymère est rendu possible par la liaison hydrogène et la liaison ionique, ce qui entraîne une meilleure force de réticulation. Les chaînes latérales à liaison dipôle-dipôle permettent au polymère une grande flexibilité. Les polymères avec des forces de Van der Waals reliant les chaînes sont connus pour être faibles, mais donnent au polymère un point de fusion bas [6].

I.3.3) Propriétés optiques

Les matériaux polymères, à quelques rares exceptions, sont des milieux transparents dans le domaine visible. Ceci s'explique par:

- Ces matériaux ne possèdent pas d'électrons libres (à l'exception des polymères conjugués et dopés),
- La contribution de la polarisation ionique est négligeable,
- La principale contribution provient de la polarisation électronique.

De plus, ces matériaux sont isotropes à l'échelle de la longueur d'onde. Si bien qu'ils se comportent comme des matériaux non biréfringents. L'origine de l'absorption de rayonnement dans le domaine visible provient d'une part d'un phénomène de diffusion élastique provoqué par les fluctuations spatiales de densité (indice de réfraction) existant dans les structures non cristallines et d'autre part des modes propres de vibrations moléculaires [6]. En raison de leur capacité à modifier leur indice de réfraction avec la température, ils sont utilisés dans les lasers pour des applications en spectroscopie et en analyse [2].

I.3.4) Les Propriétés thermique

La température de transition vitreuse « T_g » et la température de fusion « T_f » sont les deux températures fondamentales nécessaires dans l'étude des matériaux polymères. La température de transition vitreuse est partiellement importante pour les polymères amorphes, notamment les thermoplastiques amorphes, pour lesquels, il n'existe aucune force de cohésion importante autre que l'enchevêtrement. Les températures caractéristiques d'un seul et même matériau peuvent alors être classées de la façon suivante:

Température de transition vitreuse < Température de cristallisation < Température de fusion < Température de décomposition thermique.

Selon la température à laquelle il est soumis, un matériau polymère peut présenter des comportements mécaniques différents. Ceci peut se produire pour les thermoplastiques semi cristallins dans un domaine même étroit de la température [6].

I.4) Classification des polymères

I.4.1) Selon leur origine

On distingue trois grandes familles:

***Polymères naturels (biopolymères):** ce sont les polysaccharides, les polypeptides et les polynucléotides, le caoutchouc naturel...

***Polymères artificiels:** ces polymères sont obtenus par modification chimique d'un polymère naturel d'origine:

-Végétale: la cellulose est extraite, entre autres, du bois et du coton puis transformée en esters de cellulose, éthers de cellulose...

-Animale: la caséine du lait mélangée au formaldéhyde donne la galalithe...

***Polymères synthétiques:** ce sont les polymères préparés par les différents procédés de polymérisation tels que: le polystyrène, le polyisoprène synthétique...[7].

I.4.2) Selon leur poids moléculaires

Pour qu'un polymère ait des propriétés mécaniques intéressantes, il faut que sa masse molaire moyenne atteigne et dépasse une certaine valeur critique. Cette valeur dépend de la nature du polymère, mais elle est approximativement située entre 2000 et 10000 g/mol. Au-dessous de cette valeur, on parle d'oligomère [7].

I.4.3) Selon l'architecture de leur chaîne

Selon le type d'enchaînement des unités répétitives, les polymères non réticulés avec des liaisons covalentes, peuvent être classés en:

I.4.3.1) Polymères non branchés: on peut différencier entre les polymères linéaires et les polymères cycliques.

I.4.3.2) Polymères branchés ou ramifiés: on distingue les:

-Polymères linéaires branchés: la chaîne linéaire présente des ramifications. Ces ramifications peuvent être disposées de façon aléatoire ou systématiques et régulières tels que les polymères: en peigne, en brosse, en échelle, etc. ,

- **Polymères dendritiques:** les ramifications émanent du centre du polymère. Ces ramifications peuvent être: aléatoire dans les polymères hyperbranchés ou systématiques et réguliers pour les polymères en étoile [7].

I.4.4) Selon leurs propriétés thermomécaniques

Les polymères peuvent être classés selon les propriétés thermomécaniques en trois grandes familles:

I.4.4.1) Les polymères thermoplastiques: ce sont des polymères linéaires (ou monodimensionnels), issus de la polymérisation de monomères bivalents. Les unités monomères sont liées de façon covalente. Ils deviennent malléables quand ils sont chauffés, ce qui permet leur mise en forme.

I.4.4.2) Les polymères thermodurcissables: ils durcissent de façon irréversible sous l'action de la chaleur et/ou par ajout d'un réactif, les liaisons covalentes se développent dans les trois dimensions, ce sont des polymères tridimensionnels.

I.4.4.3) Élastomères: selon le type de réticulation, les élastomères sont classés en deux catégories:

***Les élastomères thermodurcissables:** ils sont caractérisés de faible réticulation avec des liaisons covalentes,

***Les élastomères thermoplastiques (TPE):** ils sont caractérisés de faible réticulation avec des liaisons non covalentes comme les liaisons hydrogène [7].

I.4.5) Selon la composition chimique de leur chaîne squelettique

Les liaisons covalentes constituant le squelette macromoléculaire peuvent être des liaisons:

I.4.5.1)-Organiques carbone-carbone

Cette famille de polymères regroupe les polyoléfines et les polyalcadiènes. Les polyoléfines sont destinés à produire des sacs poubelles. Ces polymères (par exemple le polyéthylène, le polypropylène) sont très employés en raison de leurs prix bas et leurs propriétés liées à la nature chimique de la macromolécule [8].

I.4.5.2) Organiques carbone-hétéroatome

Les familles de polymères les plus connues sont classées ci-dessous selon le groupe fonctionnel constituant leur chaîne squelettique:

- Oxygène: polycétones, polyéthers, polyesters, polycarbonates,
- Azote: polyamines, polyimines,
- Oxygène-azote: polyamides, polyimides, polyuréthanes, polyurées,
- Oxygène-soufre: polysulfones,...

I.4.5.3) Inorganiques

Dans cette famille, on peut citer:

- Oxygène-silicium: le polydiméthylsiloxane (PDMS), polydiphénylsiloxane (PDPS), le polyméthylhydrosiloxane (PMHS),
- Azote-soufre: le polythiazyle (SN)_x, appelé aussi nitrure de soufre polymère,
- Azote-phosphore: le polyphosphazènes,
- Azote-bore: le polyborazylènes,
- Etain-étain: polystannanes, L'étain est le seul élément métallique connu qui forme des polymères organométalliques composés d'une chaîne d'atomes métalliques liés entre eux par des liaisons covalentes,...[7].

I.5) Types et voies de polymérisation

On distingue habituellement deux types principaux de polymérisation: les polymérisations en chaîne (polyaddition) et les polymérisations par étapes (polycondensation) (voir la figure I.1)

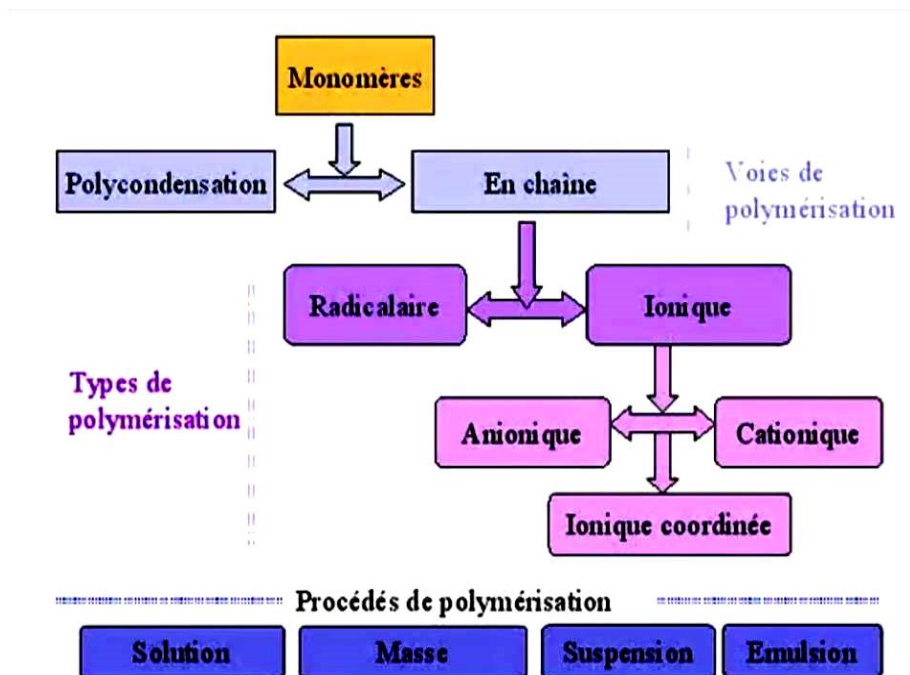


Figure I.1: Types de polymérisation.

I.5.1) La polymérisation en chaîne

La polymérisation en chaîne ne dépend pas seulement de la nature du monomère, mais aussi fortement de la nature du centre actif. Les sites actifs localisés peuvent être de trois sortes:

- un radical: donnant naissance à une polymérisation radicalaire,
- un carbanion: donnant lieu à une polymérisation anionique,
- un carbocation: donnant lieu à une polymérisation cationique.

1. Polymérisation radicalaire

La polymérisation radicalaire est une réaction en chaîne qui permet la formation d'un polymère à partir d'un monomère vinylique ($\text{CH}_2=\text{CH}-$) en présence des radicaux libres. Chaque radical effectue en un temps très court ($\sim 0,1$ s) un grand nombre de (1000 à 10000) de réactions chimiques élémentaires puis disparaît par réaction mutuelle avec un autre radical [9].

La polymérisation radicalaire comporte généralement trois étapes:

- L'amorçage qui conduit à la formation du premier centre actif,
- La propagation pendant laquelle les macromolécules croissent,
- La terminaison qui correspond à l'arrêt de la croissance des chaînes [2].

2. Polymérisation ionique:

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

- **Polymérisation anionique:** Parmi les amorceurs utilisés sont les bases fortes nucléophiles telles que le naphthalène (C_{10}H_8) et l'amidure de potassium (KNH_2) (figure I.2) [10].

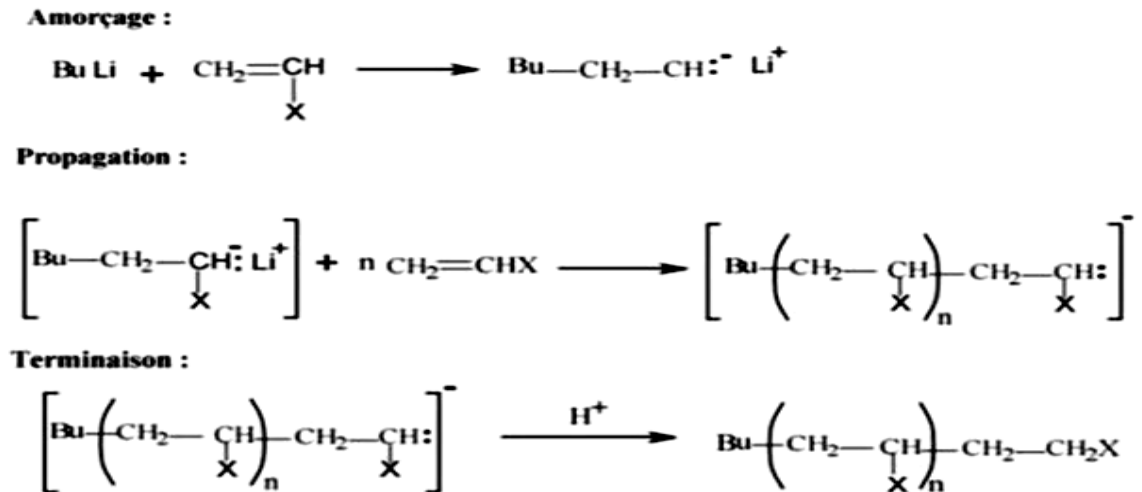


Figure I.2: Schéma d'une polymérisation anionique.

- Polymérisation cationique:** Les catalyseurs du type Friedel – Crafts: le chlorure d'aluminium (AlCl_3) et le fluorure de bore (BF_3). Ils sont accepteurs d'électrons et peuvent se fixer par coordination sur les doubles liaisons en créant un ion carbanium qui permet l'amorçage de la double liaison. La propagation se fait par addition successive de monomère sur l'ion carbanium et l'interruption de la croissance de la chaîne intervient par perte d'un proton repris par l'anion et apparition d'un chaînon terminal non saturé (figure I.3) [10].

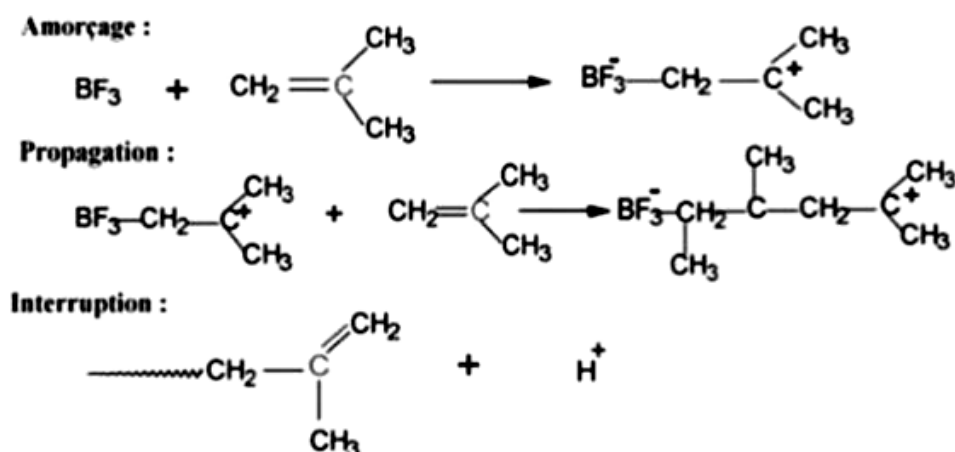


Figure I.3: Schéma d'une polymérisation cationique.

- La polymérisation par coordination:** C'est est une réaction de croissance en chaîne résultant de la fixation des électrons π d'un monomère éthylénique ou de fixation des électrons d'un monomère hétérocyclique sur une orbitale d vacante d'un atome de métal de

transition . En plus de l'utilisation des catalyseurs de polymérisation par coordination accélère ou même rend possible la polymérisation de certains monomères moins ou peu sensibles à l'action des amorceurs classiques (dérivés allyliques, par exemple). Quatre types de catalyseurs, sont utilisés industriellement:

- Les catalyseurs zeigler – natta,
- Les catalyseurs intermédiaires des métallocènes,
- Les catalyseurs philips,
- Les catalyseurs métathèse [10].

I.5.2) Polymérisation par étape (polycondensation)

La polymérisation par étapes se produit par réaction par étapes entre les groupes fonctionnels des réactifs [4]. La réaction conduit successivement du monomère au dimère, trimère, tétramère, pentamère, etc., jusqu'à ce que finalement une molécule de polymère. Notez, cependant, que les réactions se produisent au hasard entre les intermédiaires (par exemple, les dimères, les trimères, etc.) et le monomère ainsi que parmi les intermédiaires eux-mêmes. Ainsi, à tout stade, le produit est constitué de molécules de tailles variables, donnant une gamme de poids moléculaires. Le poids moléculaire moyen s'accumule lentement dans le processus de polymérisation par étapes et un produit de poids moléculaire élevé n'est formé qu'après un temps de réaction suffisamment long lorsque la conversion est supérieure à 98 % [7].

Les polymères de condensation concernent tout type de polymères formés par une réaction de condensation où les molécules se rejoignent en perdant de petites molécules, les sous-produits tels que l'eau ou le méthanol. Les polymères sont formés par polycondensation entre des espèces de tous degrés de polymérisation, ou par polymérisation en chaîne par condensation. Les polymères linéaires sont produits à partir de monomères bifonctionnels, c'est-à-dire de composés à deux groupes terminaux réactifs. Les polymères de condensation les plus courants sont les polyamides, les polyacétals et les protéines. Le polytéréphtalate d'éthylène (PET) est un polymère de condensation courant et il se forme par réaction du 1,2-éthanediol ou monoéthylèneglycol (MEG): soit directement avec l'acide téréphtalique ou avec l'ester diméthylque ou téréphtalate de diméthyle (DMT) [11].

Exemple: Réaction de la polycondensation de polyéthylène téréphtalate (PET) (figure I. 4).

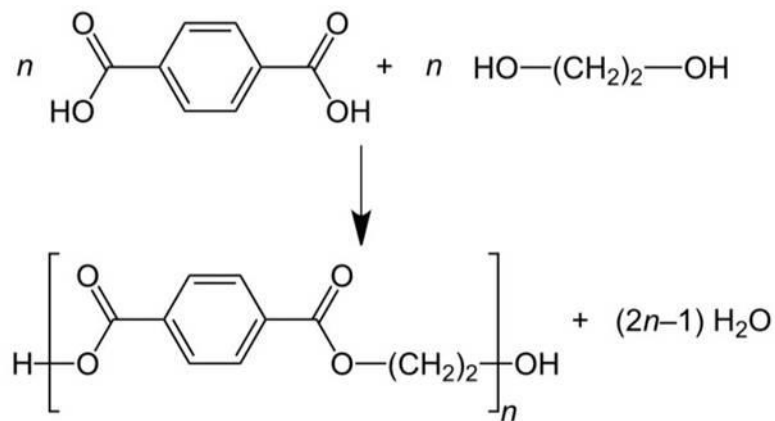


Figure I.4: Réaction de la polycondensation de PET.

Les réactions de polycondensation sont des réactions par étapes: la macromolécule est construite suite aux réactions successives entre les groupements terminaux de molécule monomères. La poursuite du processus jusqu'à l'obtention d'un polymère peut avoir lieu par ajouts progressifs d'autres molécules monomères ou par réaction entre d'oligomères. Le nombre de groupes fonctionnels qui peuvent réagir pour donner le polycondensat est appelé fonctionnalité f . Pour obtenir de polymères, il faut que les monomères aient une fonctionnalité égale ou supérieure à 2. Lorsqu'un monomère ou un mélange de monomère possède une fonctionnalité moyenne égale à 2, on obtient des polymères linéaires thermoplastiques, fusibles et solubles dans les solvants organiques. Si la fonctionnalité moyenne est supérieure à 2, la polymérisation conduit à des structures d'abord ramifiées, puis réticulées, d'où la formation de réseaux tridimensionnels infinis. Chaque molécule de monomère de fonctionnalité supérieure à 2 génère un point de réticulation chimique reliant plusieurs chaînes de polymères entre elles [10].

I.6) Les techniques de polymérisation

Les réactions de polymérisation peuvent être effectuées de différentes manières suivant la nature du monomère et l'utilisation qui doit être faite du polymère. On distingue quatre techniques de polycondensation [10]:

I.6.1) La polymérisation en masse

C'est la méthode la plus couramment employée. Les réactions sont généralement lentes à température ambiante, il est intéressant d'opérer à des températures suffisantes pour que les monomères et le polymère soient fondus, dans ces conditions, le milieu réactionnel est

toujours homogène et la polymérisation se trouve facile. Mais outre la dépense énergétique supplémentaire correspondant à ce chauffage, il apparaît des risques de dégradation des produits. La polycondensation en masse présente l'avantage de conduire à un polymère sec directement utilisable [10]. Le monomère liquide est polymérisé sous l'action de la chaleur en présence d'un amorceur convenable, mais en absence de solvant ou de diluent. Le milieu réactionnel devient de plus en plus visqueux et peut se solidifier (cas de l'acétate de vinyle). Ce procédé fournit des polymères très purs, mais assez peu homogènes du point de vue de degré de polymérisation, car la masse d'épaississant devient difficile à agiter et à chauffer d'une manière uniforme. Cette méthode est employée pour obtenir, directement dans un moule, le polymère mis en forme (le polyméthacrylate de méthyle). Avec les monomères à bas point d'ébullition (chlorure de vinyle) la polymérisation en masse est réalisée sous pression. D'habitude on polymérise en masse: l'éthylène, le styrène, et le méthacrylate de méthyle [9].

I.6.2) La polymérisation en suspension et à l'état solide

Une proportion de monomère comprise entre 10 et 50 % est dispersée dans une solution aqueuse par agitation énergique. Il se forme des petites sphères de quelques millimètres (de 0.3mm de diamètre). Le mécanisme de la polymérisation ne diffère pas par son principe de la polymérisation en masse: l'amorceur utilisé (par exemple peroxyde de benzoyle) est stable dans le monomère. L'eau sert simplement à dissiper les calories dégagées par la polymérisation ce qui élimine les principaux inconvénients de la polymérisation en masse. Pour éviter la coalescence des sphères partiellement polymérisées on ajoute dans l'eau des stabilisateurs de suspension, comme l'alumine, de l'amidon, des dérivés cellulosiques, qui adhèrent aux globules et forment un file protecteur les empêchent de s'agglomérer. On évite d'en ajouter trop, ce qui contaminerait le produit final. La tendance à l'agglomération est en outre réduite par l'augmentation de la viscosité de la phase aqueuse, par exemple par l'addition de sels minéraux, ce qui s'accroît en outre la tension superficielle entre le monomère et phase aqueuse et augmente la densité de celle-ci. Le produit obtenu par ce procédé est très pur, car on peut en général éliminer assez facilement l'agent protecteur par lavage. L'inconvénient de ce moyen de polymérisation consiste en ce que le polymère est sali par des traces de stabilisant [9].

L'association de ces deux types de polycondensation a été utilisée dans la préparation de polyamides en deux étapes. Un dicarboxylate de phényle est d'abord polycondensé avec une diamine en suspension dans un hydrocarbure aromatique. Le phénol et le polymère précipitent

dans le dispersant qui doit dissoudre le dicarboxylate de diphenyle sans gonfler le polyamide formé. Cette polycondensation en suspension donne un prépolymère (1000 à 4000) qui est ensuite pulvérisé et polycondensé à l'état solide [10].

I.6.3) La polymérisation en solution

La polymérisation en solution utilise, en plus du monomère et de l'initiateur organo-soluble, un solvant qui agit à la fois sur les réactifs et sur le polymère. La réaction aura lieu en milieu homogène, sans formation de sous-produits et l'initiation est effectuée par un agent chimique. La polymérisation est avantageuse du point de vue de l'élimination et du contrôle de la chaleur, mais présente deux inconvénients potentiels:

- * Être le premier : le solvant doit être sélectionné avec soin pour éviter le transfert de courant,
- * Deuxièmement : le polymère doit être utilisé en solution et dans certaines finitions à base d'esters acryliques, car l'élimination complète du solvant d'un polymère est souvent difficile au point de devenir irréalisable.

Cette technique, comparée à la polymérisation en masse, provoque le ralentissement de la réaction en raison de l'effet diluant du solvant, le contrôle de la température est favorisé, car la viscosité du milieu est relativement faible et les conditions de polymérisation uniformisées [2]. Elle permet de réaliser une réaction régulière. Le polymère peut demeurer soluble dans le solvant, ou précipiter à partir d'un certain degré de polymérisation. Dans ce dernier cas, la polymérisation en solution donne des polymères de bonne homogénéité du point de vue des degrés de polymérisation. L'agitation du système dans ce cas est facile, parce que la viscosité du système est relativement basse. Les réchauffements locaux sont pratiquement exclus, car une certaine quantité de chaleur dégagée lors du processus est dépensées pour réchauffer le solvant. Donc, l'échange de chaleur avec le milieu s'effectue facilement.

Toutefois, pendant le processus en solution il peut avoir lieu une réaction de transfert de chaîne macromoléculaire sur le solvant, le polymère peut capter du solvant dont la séparation du polymère est difficile. On, polymérise habituellement en solution, l'acétate de vinyle et les acrylates différents [9].

I.6.4) La polymérisation en émulsion

Apparemment, la polymérisation en émulsion diffère de la polymérisation en suspension par la taille des particules dispersées, beaucoup plus petites, et ceci résulte de l'addition d'agents émulsionnants: savons, acides gras sulfonés, etc.... qui conduisent à une émulsion du type huile dans l'eau. La polymérisation en émulsion diffère radicalement de la

polymérisation en suspension. Les produits obtenus ne sont pas du même type: leur poids moléculaire est bien plus élevé, et cependant la réaction est beaucoup plus rapide. La polymérisation en émulsion est le moyen essentiel à obtenir le polybutadiène et polyisoprène. Dans d'autres cas de polymérisation la masse moléculaire du polymère peut être réglée en changeant la température ou la concentration de l'initiateur et donc la vitesse du processus, à la polymérisation en émulsion on peut la régler sans modification de la vitesse du processus, changeant de la concentration de l'émulsifiant et celle du monomère. Avec l'augmentation de la concentration de l'émulsifiant la quantité de micelles s'accroît. L'augmentation de la concentration du monomère fait accroître les dimensions des micelles car le monomère peut diffuser dans les micelles. Dans tous les deux cas la masse moléculaire du polymère augmente [10].

Références

- [1]: M. Fontanille, Y. Gnanou, J. L. Six, Chimie et physico-chimie des polymères, 4^{ème} édition, Dunod, 2021, pp. 192-306.
- [2]: F. Khalia, Elaboration et caractérisation d'un composite à base d'amidon /charge naturelle, Mémoire master, Université Mohamed Khider de Biskra, 2020.
- [3]: J. Nkongo, Les polymères dans l'industrie, Mémoire master, Université de Douala Cameroun, 2005.
- [4]: P. Viallier et F. Dieval, Les polyoléfines: des polymères à applications textiles très particuliers, Disponible sur: <https://new.societechimiquedefrance.fr/wp-content/uploads/2019/12/2011-348-349-p.109-Fiche-HD.pdf>, Consulté le: 20/05/2023.
- [5]: D. I. Bower, Introduction to polymer physics, ISBN: Cambridge University Press, 2002.
- [6]: N. Guemaz, Préparation et étude de la stabilité thermique des polyuréthanes, Université Ferhat Abbas Sétif, 2012.
- [7]: Cours de la Chimie Macromoléculaire, Institut national des hydrocarbures et de la chimie, Algérie Boumerdès, 1981.
- [8]: J. Fremondeau, Polytéraphthalate d'éthylène PET, Disponible sur <https://ramenetessciences.wordpress.com/2017/05/10/le-polyterephthalate-dethylenepetpdf>, Consulté le: 10/04/2023.
- [9]: N. Kebdi et Z.:Ziane, Elaboration et caractérisation physico-chimique de poly (2-ethyl-2- oxasoline) / argile Nanocomposite, Mémoire master: Centre universitaire El wancharissi de Tissemsilt, 2020.
- [10]: M. Chandalles, Introduction to Polymer Science and Chemistry, 2^{ème} édition, CRC Press: Sound Parkway, 2013.
- [11]: J. R. Fried, Polymer Science and Technology, 3^{ème} édition, Pearson éducation: Etats Unis, 2014.

CHAPITRE II:
LES POLYURETHANES (URs)
ET POLYUREES (URrs)

II.1) Les polyuréthanes

II.1.1) Définition

Les polyuréthanes (PUs) sont des matériaux polymères qui diffèrent de la plupart des autres types de plastique. Ils apparaissent sous plusieurs formes de: peintures, revêtements liquides, élastomères, isolants, fibres élastiques, mousses, peaux intégrales, etc.

En 1937, les PUs ont été synthétisés pour la première fois par le professeur allemand Otto Bayer et ses collaborateurs [1] par la réaction de polymérisation par polyaddition d'un diisocyanate et d'un polyester diol [2,3].

Entre 1939 et 1945, durant la seconde guerre mondiale, le PU a été d'abord développé comme alternative au caoutchouc puis, la polyvalence de ce matériau ainsi que son aptitude à remplacer d'autres matériaux rares ont conduit à leur incorporation dans plusieurs applications. Par exemple, les revêtements en PUs ont été pour l'imprégnation du papier et la fabrication de vêtements résistants au gaz moutarde et à la corrosion. Ils ont également été utilisés comme revêtements résistants aux produits chimiques pour le bois, la maçonnerie et le métal, et comme brillant pour les avions, le bois, la maçonnerie et le métal, ainsi que comme finitions brillantes pour les avions [4].

Les débuts de la production industrielle de revêtements en PUs ont commencé par des formulations différentes à diverses fins. Vers la fin des années 1950, des coussins confortables et pratiques en PUs ont été fabriqués à partir d'élastomères, d'enduits, de mousses rigides et d'adhésifs [4].

En outre, la mise au point de mousses flexible à partir de polyols de polyéther a donné lieu à plusieurs applications dans le domaine de l'automobile et de la tapisserie. Des améliorations constantes des techniques de traitement, des types d'additifs et des formulations ont permis d'améliorer la qualité des mousses, des types d'additifs et des formulations ont contribué à l'utilisation de ces matériaux dans une large gamme de produits [5-7].

Actuellement, les PUs sont parmi des matériaux les plus courants, les plus polyvalents et les plus étudiés au monde [7]. Ces matériaux combinent la durabilité et la robustesse des métaux avec l'élasticité du caoutchouc, ce qui les rend aptes à remplacer les métaux, les plastiques et le caoutchouc dans plusieurs produits techniques [6,8,9].

Les PUs sont formés d'unité répétitive de groupe uréthane. Ils sont produit à partir de la réaction entre l'alcool (-OH) et l'isocyanate (NCO), bien que les PUs contiennent également d'autres groupes, tels que les éthers, les esters, l'urée et certains composés aromatiques [8,10].

II.1.2) Principaux types du polyuréthane

La figure I.1 regroupe les différentes classes de PUs synthétisés et leur large gamme d'applications. Les PUs sont plus utilisés dans les revêtements en raison de leurs propriétés spécifiques, telles que leur excellente résistance mécanique, leur ténacité, leur bonne résistance à l'usure et à l'abrasion.

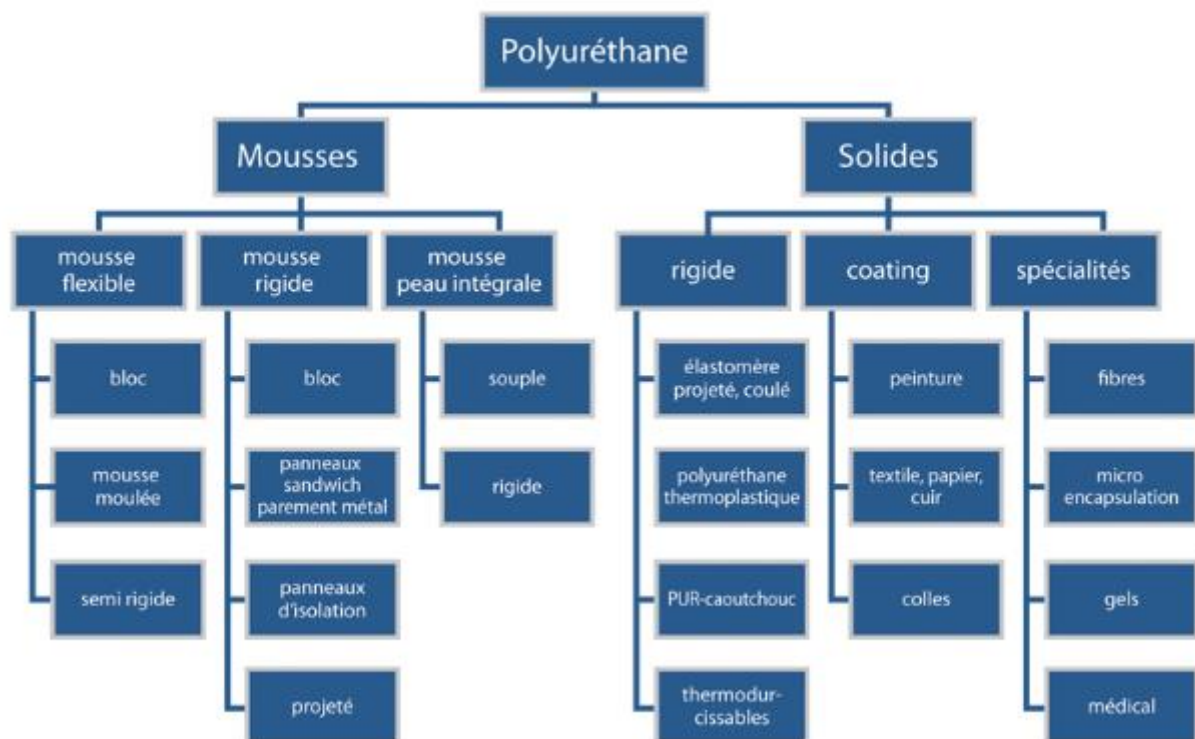


Figure II.1: Principaux types de PUs et exemples courants de leurs applications [11].

II.1.3) Synthèse des polyuréthanes

En général, les PUs sont synthétisés à partir de la réaction entre un isocyanate et une molécule de polyol (figure II.2). Cette réaction de synthèse du PU est lente à la température ambiante. L'amélioration de la nature électrophile de l'isocyanate peut être réalisée par l'utilisation d'un catalyseur. Les isocyanates aromatiques, tels que le diisocyanate de toluène (TDI) et le diisocyanate de diphenylméthane (MDI), sont généralement plus réactifs que leurs homologues aliphatiques [12].

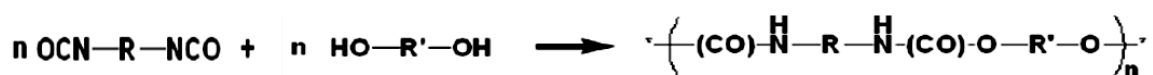


Figure II.2: Equation générale de la synthèse de PU.

Le PU est produit soit en mélangeant en même temps l'isocyanate et le polyol avec l'allongeur de chaîne dans une réaction unique ou à faire réagir le polyol avec le polyisocyanate, puis à introduire une quantité suffisante d'allongeur de chaîne. Le deuxième procédé permet d'obtenir un poids moléculaire élevé et une meilleure qualité du produit.

II.1.3.1) Préparation du polyuréthane aqueux

En raison de la forte hydrophobie du polyuréthane et du fait que l'isocyanate peut réagir rapidement avec l'eau, il est difficile de produire le polyuréthane aqueux souhaité. Diverses études ont été menées pour synthétiser de tels polyuréthanes aux propriétés recherchées. Les polyuréthanes à base d'eau (aqueux) peuvent être divisés en deux catégories: celui comprend un émulsifiant externe et l'auto-émulsifiant.

a) Méthode d'émulsification externe

La méthode d'émulsification externe correspond à la préparation d'un prépolymère dans divers solvants organiques qui présente une forte hydrophobie et qui est difficile à dissoudre dans l'eau. Plus la viscosité du prépolymère est faible, plus il est facile de l'émulsifier. Parmi les d'émulsifiants utilisés on peut citer: l'alkyl-sulfate de sodium, l'éther de polyoxyéthylène et d'autres substances [11].

b) Méthode d'auto-émulsification

La méthode d'auto-émulsification consiste à introduire des groupes hydrophiles dans le squelette moléculaire du polyuréthane. Les molécules de PUs ont une certaine hydrophilie. Les molécules de PUs sont dispersées dans l'eau pour obtenir un polyuréthane en phase aqueuse, puis, grâce au groupe hydrophile, les molécules de PUs émulsifiées forment une émulsion de polyuréthane en phase aqueuse [11].

c) Méthode de dispersion du prépolymère

Le prépolymère avec le groupe terminal -NCO a été synthétisé et une petite quantité de N-méthylpyrrolidone a été ajoutée au prépolymère pour ajuster sa viscosité.

Ensuite, il est placé dans de l'eau avec de la diamine. En mélangeant à grande vitesse, le prépolymère s'est dispersé dans l'eau tout en faisant gonfler le polyuréthane à base d'eau [11].

II.1.3.2) Principe de synthèse du polyuréthane à base d'eau

Après neutralisation, l'addition d'eau joue le rôle d'émulsifiant et d'allongeur de chaîne.

Le groupe terminal NCO de la macromolécule s'est transformé en -NH_2 , et le -NH_2 a ensuite réagi avec le -NCO . Le poids moléculaire de la Le poids moléculaire du polyuréthane aqueux est encore amélioré par le groupement -NH-CO-NH- [11].

II.1.3.1) Les type de polyols

Les polyols utilisés pour la synthèse des PUs sont souvent constitués de deux groupes -OH ou plus. Il existe différents types de polyols qui peuvent être préparés en laboratoire de différentes manières (figure II.3).

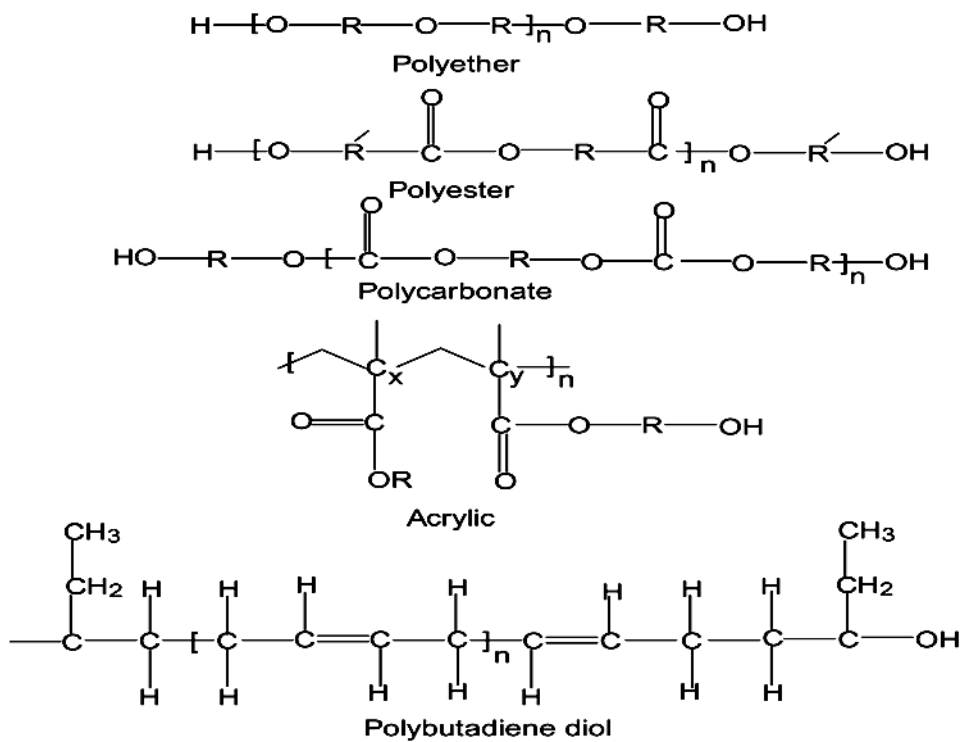


Figure II.3: Comparaison des structures de base des polyols [12].

Par exemple, les polyols de polyéther sont obtenus par la copolymérisation de l'oxyde de propylène et de l'oxyde d'éthylène en présence d'un précurseur. Les polyols ont des compositions qui sont soigneusement contrôlées afin d'obtenir des propriétés constantes, qui sont nécessaires pour produire des PUs avec des caractéristiques de qualité. Par exemple, les PU rigides sont fabriqués à partir de polyols à faible poids moléculaire (quelques centaines d'unités), alors que les PUs flexibles sont obtenus à partir de polyols à haut poids moléculaire (environ dix mille unités et plus) [14].

II.1.3.2) Avantages et inconvénients des différents types de polyols

Le tableau II.1 présente une comparaison entre les avantages et les inconvénients des différents polyols provenant de diverses sources [12].

Tableau. II.1: Les avantages et les inconvénients des différents types de polyols [12].

Type de polyols	Avantages	inconvénient
Polyols de polyéther à base d'oxyde de propylène et d'oxyde d'éthylène	Stabilité hydrolytique, coût, viscosité, flexibilité	Stabilité à l'oxydation, instabilité thermique, inflammabilité
Polyols de polyester aliphatique	Stabilité à l'oxydation, module/résistance	Viscosité, stabilité hydrolytique
Polyols de polyester aromatique	Ignifugation, module/rigidité	Viscosité, faible flexibilité
Polyols de polyéther à base de tétrahydrofurane	stabilité hydrolytique, module/résistance	Stabilité à l'oxydation, Viscosité, coût
Polyols de polycarbonate	Stabilité hydrolytique, stabilité à l'oxydation et module/rigidité	Viscosité, coût
Polyols acryliques	Stabilité hydrolytique, stabilité à l'oxydation, dureté	Viscosité, coût, faible flexibilité
Polyol de polybutadiène	Basse température de flexibilité, résistance aux solvants	Viscosité, coût, faible, oxydabilité thermique

II.1.4) Propriétés et production des différents types de PUs

II.4.1) Propriétés des mousses PUs rigides

Les mousses rigides de PUs représentent l'un des matériaux d'isolation thermique et acoustique les plus connus, les plus polyvalents et les plus économes en énergie. Ces mousses peuvent réduire de manière significative les coûts énergétiques d'une part, et d'autre part de rendre les appareils commerciaux et résidentiels plus confortables et plus efficaces. Les rapports du département américain de l'énergie montrent que le chauffage et la climatisation sont l'un des principaux consommateurs d'énergie dans la majorité des foyers et qu'ils représentent une part importante de la consommation d'énergie d'environ 48 à 47 %. Pour

garantir une température stable ainsi qu'un niveau sonore réduit pour les appareils domestiques et commerciaux, les constructeurs ont souvent recours à l'utilisation de mousses de PUs. Ces mousses se sont avérées efficaces pour l'isolation des fenêtres, des murs et des toits [15].

La préparation des mousses PUs rigides peut être réalisée à l'aide de polyols à base de pétrole ainsi qu'avec des polyols biosourcés provenant d'huiles végétales ou de lignine végétale. Les propriétés des PUs formulées dépendent de la catégorie du groupe hydroxyle présent dans les polyols. Par exemple, la glycérine, qui est un polyol d'origine pétrolière, contient un groupe hydroxyle primaire. Par contre, les polyols à base d'huile végétale (par exemple, l'huile de ricin) contiennent des groupes hydroxyles secondaires. Les PUs synthétisés à partir de ces deux catégories de polyols présentent donc des propriétés physiques et mécaniques différentes. En outre, la réaction entre l'isocyanate et un polyol contenant un groupe hydroxyle secondaire est plus lente que celle avec un polyol contenant un groupe hydroxyle primaire [16].

Une étude a montré que la présence de polyol à base d'oléine de palme, qui contient un groupe hydroxyle secondaire, peut diminuer la réactivité du moussage des PUs rigides [17]. Les conséquences rapportées sont une augmentation du temps de gel, du temps de montée, du temps de crème et du temps sans collage de la mousse de PU formée par rapport aux mousses PUs préparées avec des polyols à base de pétrole. Pour obtenir des propriétés comparables à celles des polyols à base de pétrole à partir de polyols d'origine végétale, il est nécessaire d'apporter une quantité importante de modifications structurelles. Par exemple, l'hydroxylation de l'huile de soja à l'aide d'acide formique et de peroxyde permet d'augmenter les propriétés des polyols [18]. Dans une autre étude, des mousses PUs rigides à haut pouvoir moussant ont été synthétisées à partir d'un polyol phosphorylé obtenu à partir d'huile de soja époxydée. Les propriétés du produit étaient comparables à celles des mousses commercialisés mais ils se sont avérés avoir une grande capacité de retardement [16].

De même, des mousses PU rigides ont été produites à partir de polyols dérivés du cardanol et de la mélamine. Le matériau montre des propriétés retardatrices de mousse, avec une résistance à la compression et une stabilité thermique nettement améliorées par rapport aux autres mousses en PU conventionnellement préparées [19].

Aussi, une autre étude bibliographique a révélée que les nano-argiles, telles que la montmorillonite, peuvent également conférer une amélioration aux propriétés telles que la stabilité thermique élevée, la légèreté, la résistance à la compression et de bonnes propriétés

retardatrices de mousse, à plusieurs systèmes polymères. La modification de l'argile nano a permis d'améliorer la compatibilité et la dispersion de la charge dans la matrice [20].

II.1.4.2) Propriétés des mousses des PUs souples

Les mousses flexibles de PUs sont composées de certains copolymères à blocs dont la flexibilité est basée sur la séparation de phase entre les segments mous et durs. Ainsi, les mousses de PU peuvent être modifiées par un contrôle des rapports de composition de ces segments. La combinaison de certaines caractéristiques physiques en termes de densité, de durabilité, de résistance à la déchirure, de combustibilité, d'élasticité de surface peuvent garantir une bonne flexibilité du composé de PU. Les mousses PUs flexibles sont utilisées comme matériaux de rembourrage pour une large gamme de produits de consommation et commerciaux, y compris les sous-couches de tapis, les meubles, la literie, les pièces intérieures d'automobiles, les emballages, la biomédecine et les nanocomposites [21,22].

La synthèse des mousses PUs souples implique souvent deux étapes majeures qui sont le soufflage et la gélification. La réaction de soufflage produit du dioxyde de carbone et de l'urée qui sont piégés par le mélange réactionnel. La morphologie de la mousse de PU flexible est déterminée par le degré de réticulation, le mouvement segmentaire du groupe urée et la nature de l'interaction entre le polyol et le diisocyanate. Dans le cadre d'une recherche, une attention particulière a été accordée à la préparation de mousses PU flexibles à partir de lignine. Les résultats obtenus montre que la maintenance de la densité de réticulation à un niveau faible, en réduisant la teneur en NCO/OH, permet d'améliorer la flexibilité du matériau. Aussi, la présence d'un allongeur de chaîne pourrait contribuer à réduire la température de transition vitreuse afin d'obtenir un PU très flexible. Ces types de PUs flexibles obtenus sont faibles en termes de propriétés de traction et de déchirure à la traction [23]. Pour pallier ces insuffisances, une mousse de PU hybride stratifiée, très flexible, renforcée par des fibres textiles, telles que l'aramide, le carbone, le basalte et le verre a été préparée et analysée [24].

En outre, en raison des propriétés hautement combustibles des FPU, de grands volumes de gaz toxiques, tels que le CO, le NO_x et le HCN, peuvent être libérés dans l'environnement lors de leur combustion. C'est pourquoi des produits anti-inflammables doivent être incorporés dans les formulations au cours de la production des FPU.

II.1.4.3) Propriétés des PUs thermoplastiques

En général, les polyuréthanes thermoplastiques (TPUs) sont flexibles, élastiques et résistent aux chocs, à l'abrasion et aux intempéries. Avec les TPUs, il est possible de les colorer et de les fabriquer à l'aide d'une large gamme de techniques. L'incorporation de TPU

pourrait donc améliorer la durabilité globale de nombreux produits [25]. Les TPU sont transformables par fusion, comme les autres polymères thermoplastiques. Ils peuvent être fabriqués à l'aide d'équipements d'extrusion, de soufflage, de compression et de moulage par injection [26]. Les TPUs sont utilisés dans nombreuses applications, telles que l'automobile, la chaussure et la construction [27].

La synthèse des TPUs à partir de nouveaux diisocyanates à base d'acides gras permet d'obtenir un matériau présentant une stabilité thermique considérable, à des températures inférieures à 235 °C [67], sans aucun risque pour la santé. En outre, grâce aux propriétés mécaniques élevées, au caractère non soluble dans l'eau et non ionique de ce matériau, il est possible de l'utiliser avec succès dans des applications telles que les polymères contrôlés pour la libération de médicaments dans les tubes médicaux à parois minces [26].

II.1.4.5) Propriétés des PUs utilisés en revêtement

Pour qu'un PU soit adapté aux applications de revêtement, il doit posséder de bonnes propriétés adhésives, une résistivité chimique élevée, un excellent séchage, une flexibilité à basse température. L'addition de différents types de nanoparticules, telles que l'oxyde de titane ou le dioxyde de silicium permettent de conférer au matériau des propriétés anticorrosives. Le matériau obtenu peut être utilisé pour des applications de revêtement de haute performance. Il convient de noter que malgré l'aptitude des revêtements en PU pour offrir certaines propriétés souhaitables, leur résistance insuffisante à l'impact et leur sensibilité à la dégradation par les UV sont des facteurs importants, ce qui peut réduire leur utilisation à l'extérieur [28,29].

Récemment, des revêtements en PU adhérent à l'environnement ont été synthétisés à partir d'huiles végétales (graines de coton et huile de karanja). Le produit a montré des propriétés thermiques et physico-chimiques en termes d'adhérence, de résistance aux chocs, de flexibilité et de brillance adaptés aux applications de revêtement, même à l'échelle industrielle [30].

II.1.4.6) Propriétés des PUs utilisés comme adhésifs

La plupart des matériaux adhésifs couramment utilisés dans les bois et d'autres matériaux sandwichs sont basés sur le phénol et le formaldéhyde. Ils sont souvent utilisés comme liants pour les composants intérieurs et extérieurs en bois massif et en contreplaqué, mais on a constaté qu'ils causaient de graves problèmes de santé en raison de leur rejet dans l'atmosphère de solvants organiques [31]. Récemment, la recherche s'est orientée vers la production d'adhésifs et d'autres liants à partir de matériaux renouvelables, en particulier les huiles végétales telles que: l'huile de colza, de soja, de jatropha et de palme [31,32]. Ces

recherches s'appuient sur les avantages environnementaux, sociétaux et économiques qu'elles présentent.

II.1.4.7) Propriétés des élastomères en PUs

Les élastomères en PUs peuvent être façonnés dans une grande variété de formes, de couleurs et de motifs. Ils peuvent offrir des propriétés de récupération de la tension très souhaitables, ainsi que résister à plusieurs facteurs environnementaux. Ils ont une bonne capacité d'absorption des chocs et d'amortissement [10].

L'incorporation d'oxyde de graphène ou de l'oxyde de titane dans des formulations en PUs a été étudiée pour répondre à des besoins spécifiques et pour produire des matériaux diélectriques. Ce type de matériaux est très utile pour leur tolérance à des contraintes physiques élevées, telles que le rétrécissement et la dilatation lors de leurs applications dans le domaine électrique [33].

II.1.4.8) Production des différents types de polyuréthanes

La figure II.4 montre l'augmentation dans la production des différents types de PU dans le monde entier.

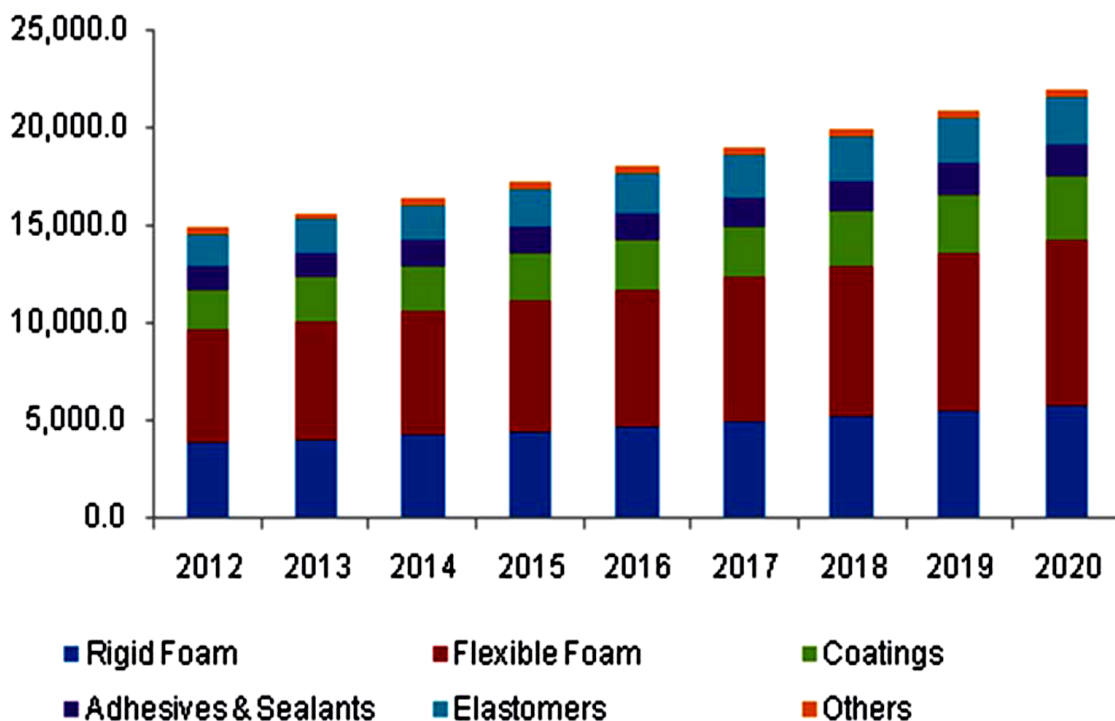


Figure II.4: Production mondiale de PU [13].

II.1.5) Applications pratiques des matériaux PUs

Les polyuréthanes jouent un rôle important dans la vie. Nous pouvons voir leur application pratiquement partout, y compris à la maison et dans les rues. Même ce que nous portons est fabriqué à partir de polyuréthane, mais nous ne nous rendons pas compte de ce qui est fabriqué à partir de polyuréthane. Nos meubles, canapés, matelas, réfrigérateurs, couche d'isolation du chauffe-eau, etc. sont en polyuréthane. Nous voyons les PUs dans les gaines de câbles, les semelles extérieures des chaussures, les adhésifs, les pistes de sport, les stades en plastique (football, basket-ball et badminton), les panneaux d'affichage et dans la production de matériaux textiles. Le polyuréthane s'applique également à des choses que nous ne voyons pas habituellement dans la vie quotidienne. Les pièces intérieures des voitures, des avions: sièges, panneaux de porte, tableau de bord, pare-chocs et ailes sont des exemples d'applications du polyuréthane [13,34].

II.1.6) Conclusion

Les polyuréthanes (PUrs) comptent parmi les matériaux les plus courants, les plus polyvalents et les plus étudiés au monde. Ils combinent la durabilité et la résistance des métaux à l'élasticité du caoutchouc, ce qui les rend aptes à remplacer les métaux, les plastiques et le caoutchouc dans plusieurs produits manufacturés. Ils ont été incorporés dans de nombreux types d'équipements industriels et pour de nombreux articles, tels que les peintures, les revêtements liquides, les élastomères, les isolants rigides, les fibres élastiques, les mousses souples et flexibles, et même les peaux intégrales. Les PUs peuvent être produits à partir d'une large gamme de diisocyanates, d'une variété de polyols et d'autres allongeurs de chaîne et d'autres agents de réticulation. Il est ainsi possible d'obtenir une large gamme de matériaux sur mesure pouvant répondre à de nombreuses applications. Initialement, la plupart des polyols utilisés pour préparer les PU étaient obtenus à partir de sources pétrolières, mais le coût élevé, les besoins en énergie et les préoccupations environnementales ont accru la nécessité d'une solution plus appropriée et respectueuse de l'environnement. Cette situation a récemment attiré l'attention des milieux commerciaux et académiques sur les sources renouvelables, telles que l'huile d'olive, de colza, de soja et de palme. Au cours de la dernière décennie, une nette

II.2) Les polyurées

II.2.1) Définition

Les polyurées (URrs) sont souvent assemblées dans la classe des matériaux en polyuréthane. Le URr est le produit de la réaction d'un composant isocyanate et d'un

composant amine (figure II.5). L'isocyanate peut être de nature aromatique ou aliphatique. Contrairement au polyuréthane, la polymérisation ne nécessite pas de catalyseur, ainsi l'union est plus forte et plus rapide avec le doubles de liaisons chimiques de l'azote. Les URrs sont résistants aux hautes températures et à l'humidité [12].

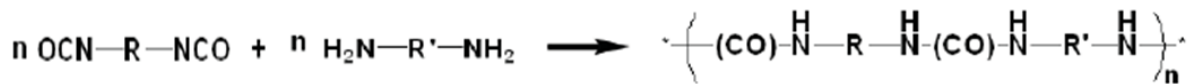


Figure II.5: Equation générale de la synthèse de PUr.

II.2.2) L'application de URrs sur des surfaces

L'application de polyurée sur des surfaces isolantes se compose de trois étapes techniques: le traitement de surface, le mélange des composants et l'application [35].

II.2.2.1) Traitement de surface

La préparation de surface est de la plus haute importance pour l'application de la résine. Une attention particulière doit être portée à la propreté des surfaces. La graisse et les autres contaminants doivent être éliminés à l'aide de produits chimiques appropriés. Il convient de souligner que la préparation de surface est l'étape la plus critique du processus et que la qualité du matériau résultant en dépend fortement [35].

II.2.2.2) Mélange des ingrédients

La polyurée est un matériau à deux composants. L'application de revêtement à deux composants est effectuée dans un environnement à haute température à l'aide d'un équipement spécial. La précision du mélange et de l'injection des composants joue un rôle important lors de la pulvérisation de polyurée. Les proportions appropriées de volume et de poids des ingrédients doivent être vérifiées en permanence avant et pendant le processus de pulvérisation. Pour obtenir la meilleure qualité de polyurée, il est nécessaire de vérifier la conformité de tous les paramètres du mélange avec la fiche technique du produit, en particulier pendant le processus de pulvérisation [35].

II.2.2.3) Application du revêtement

Le mélange est pulvérisé sur une surface correctement préparée et dépoussiérée. Deux couches sont recommandées. Appliquer la première couche directement sur la surface isolante et la deuxième couche perpendiculairement à l'application, directement sur la première couche. Cela garantit une adhérence complète du revêtement et l'absence de cordons de soudure [35].

II.2.3) Equipement de pulvérisation de polyuries

Le système de revêtement de polyurée ou des mousses de polyuréthane est appliqué à l'aide de machines spéciales, appelées agrégats, capables de générer des pressions de 120 bar à 210 bar. La résine peut être utilisée à des températures comprises entre 650 et 800 °C. Un tel équipement (Figure II.6) est une unité intégrée avec son propre moteur à combustion interne, générateur et compresseur d'air [35].

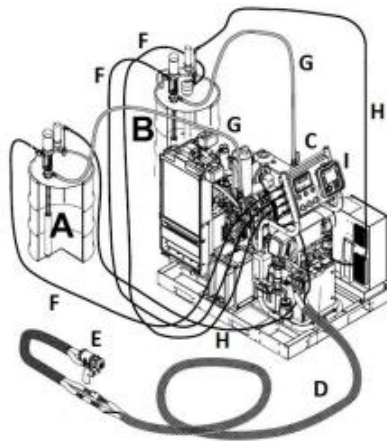


Figure II.6: Schéma d'un appareil typique de pulvérisation de polyurée [35].

L'appareil typique pour pulvériser des revêtements de polyurée est constitué des éléments suivants:

- A – cylindre avec composants en polyaminé,
- B – cylindre avec composant polyisocyanate,
- C - alimentation du réacteur (où sont installées les pompes haute pression chauffées utilisées pour alimenter les composants A et B),
- D – tuyaux chauffants (tuyaux équipés de réchauffeurs utilisés pour maintenir la bonne température des aliments),
- E - Pistolet pulvérisateur (dispositif pour mélanger les composants A et B) et pulvérise immédiatement la surface à très grande vitesse d'impression),
- F - tuyau d'alimentation en air (tuyau d'alimentation en air de la pompe et de l'agitateur),
- G - tuyaux pour transporter les composants A et B vers le chargeur du réacteur,
- H - canal de circulation (utilisé pour transporter les composants A et B autour du réchauffeur),
- I – Module de contrôle principal de l'appareil [35].

II.2.4) Avantages et inconvénients de URrs

II.2.4.1) Les avantages

Le URr est un matériau qui présente les avantages suivant:

- grande résistance à l'action de l'eau et de l'humidité,
- haute résistance aux facteurs atmosphériques agressifs tels que les rayons UV,
- possibilité d'utilisation en contact avec l'eau potable,
- haute résistance aux dommages mécaniques,
- très grande élasticité du matériau,
- revêtement étanche sans soudure,
- facilité d'application sur toute surface,
- très bonne adhérence à la plupart des matériaux de construction,
- très grande résistance chimique et biologique,
- résistance élevée aux changements brusques de température [12,35].

II.2.4.2) Les inconvénients

Le revêtement en polyurée n'est pas dépourvu de points faibles suivants:

- L'application nécessite l'utilisation d'un équipement spécialisé (un ensemble de machines générant une température et une pression élevées), ce qui, à son tour, augmente le prix,
- la surface pour l'application doit être préparée de manière adéquate,
- la surface ne doit pas être trop humide avant la pulvérisation,

Les inconvénients susmentionnés limitent, dans une certaine mesure, la popularité de cette L'application. Cela s'explique principalement par le fait qu'il faut utiliser un équipement spécialisé pour la pulvérisation et que le processus nécessite un temps d'adaptation plus long et doit être effectué par un personnel formé et expérimenté [12,35].

II.2.5) Applications

En raison de leurs excellentes propriétés, les revêtements de polyurée sont utilisés dans de nombreux domaines industriels. Les premières utilisations ont été liées aux revêtements de polyurée en tant que mesures de sécurité contre les explosions et les armes à feu. Ils sont utilisés dans l'industrie du transport maritime, industrie de la gestion des déchets, industrie anti-balles, etc.

On les trouve dans des applications spécifiques pour un revêtement dans:

- les fuites dans les réservoirs de carburant et de produits chimiques,
- éléments dans les centrales nucléaires,
- construction navale,
- la construction commerciale,

- les revêtements d'isolation hydrothermale,
- une couche de revêtement pour sceller et sécuriser les tuyaux,
- éléments architecturaux et décoratifs,
- les revêtements de sécurité pour les ponts en acier et en béton armé,
- Sols et plafonds de parkings,
- les sols des cuisines et des bars,
- une couche de plâtre pour fixer et sceller la peau du toit,
- le scellement et le remplissage des joints, le soudage,
- Veuillez à ce que la zone de chargement des camions soit peinte,
- Fixer et sceller les tunnels, les revêtements,
- assurer le revêtement des cuves et des tuyaux de la station d'épuration (Fig. 10),
- Sécuriser les trottoirs dans les parcs d'attractions [12,35].

II.2.6) Conclusion

Le URr est une classe de copolymères élastomérique qui possède un ensemble unique de propriétés mécaniques et offre une large gamme d'applications dans les branches de l'industrie moderne. Elle est causée par des propriétés inhabituelles du revêtement telles que la capacité d'absorption d'énergie, la grande élasticité du matériau, la résistance aux rayures ou une très forte adhérence à pratiquement n'importe quelle surface. Ces caractéristiques rendent la substance applicable dans tous les types d'industrie

Références

- [1]: O. Bayer, Das di-isocyanat-polyadditionsverfahren- (polyurethane), *Angew. Chem.*, 1947, 59(9), 257–272, DOI: 10.1002/ange.19470590901.
- [2]: M. R. Islam, M. D. H. Beg and S. S. Jamari, Development of vegetable-oil-based polymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2014, 131(18), 40787–40790, DOI: 10.1002/app.40787.
- [3]: E. Delebecq, J.-P. Pascault, B. Boutevin and F. O. Ganachaud, On the versatility of urethane/urea bonds: reversibility, blocked isocyanate, and nonisocyanate polyurethane, *Chem. Rev.*, 2012, 113, 80–118, DOI: 10.1021/cr300195n.
- [4]: R. B. Seymour and G. B. Kauffman, Polyurethanes: A class of modern versatile materials, *J. Chem. Educ.*, 1992, 69, 909-910.
- [5]: Z. S. Petrović and J. Ferguson, Polyurethane elastomers, *Prog. Polym. Sci.*, 1991, 16, 695–836.
- [6]: D. Chattopadhyay and K. Raju, Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications, *Prog. Polym. Sci.*, 2007, 32, 352–418.
- [7]: Z. Rafiee and V. Keshavarz, Synthesis and characterization of polyurethane/microcrystalline cellulose bionanocomposites, *Prog. Org. Coat.*, 2015, 86, 190–193.
- [8]: K. M. Zia, S. Anjum, M. Zuber, M. Mujahid and T. Jamil, Synthesis and molecular characterization of chitosan based polyurethane elastomers using aromatic diisocyanate, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2014, 66, 26–32.
- [9]: C. Prisacariu, *Polyurethane elastomers: from morphology to mechanical aspects*, Springer Science & Business Media, 2011.
- [10]: D. Chattopadhyay and D. C. Webster, Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes, *Prog. Polym. Sci.*, 2009, 34, 1068–1133.
- [11]: M. Szycher, *Handbook of polyurethanes*, CRC Press: Boca Raton, 1999.
- [12]: M. F. Sonnenschein, *Polyurethanes: science, technology, markets, and trends*, John Wiley and Sons: Hoboken, 2015
- [13]: J. O. Akindoyo et al., Polyurethane types, synthesis and applications – a review, *RSC Advances*, 2016, 6, 114453
- [14]: Z. S. Petrovic, Polyurethanes from vegetable oils, *Polym. Rev.*, 2008, 48, 109–155.
- [15]: M. R. Anisur, M. A. Kibria, M. H. Mahfuz, R. Saidur and I. H. S. C. Metselaar, Latent heat thermal storage (LHTS) for energy sustainability In: A. Sharma, S. Kumar Kar, *Energy sustainability through green energy*, Green Energy and Technology: Springer New Delhi, 2015, pp. 245–263.
- [16]: M. Heinen, A. E. Gerbase and C. L. Petzhold, Vegetable oil based rigid polyurethanes and phosphorylated flame retardants derived from epoxydized soybean oil, *Polym. Degrad. Stab.*, 2014, 108, 76–86.

- [17]: M. Z. Arniza, S. S. Hoong, Z. Idris, S. K. Yeong, H. A. Hassan, A. K. Din and Y. M. Choo, Synthesis of transesterified palm olein-based polyol and rigid polyurethanes from this polyol, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2015, 92, 243–255.
- [18]: V. B. Veronese, R. K. Menger, M. M. C. Forte and C. L. Petzhold, Rigid polyurethane foam based on modified vegetable oil, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2011, 120, 530–537.
- [19]: M. Zhang, J. Zhang, S. Chen and Y. Zhou, Synthesis and fire properties of rigid polyurethane foams made from a polyol derived from melamine and cardanol, *Polym. Degrad. Stab.*, 2014, 110, 27–34.
- [20]: S. Semenzato, A. Lorenzetti, M. Modesti, E. Ugel, D. Hrelja and S. Besco, A novel phosphorus polyurethane FOAM/ montmorillonite nanocomposite: Preparation, characterization and thermal behaviour, *Appl. Clay Sci.*, 2009, 44, 35–42.
- [21]: P. Cinelli, I. Anguillesi and A. Lazzeri, Green synthesis of flexible polyurethane foams from liquefied lignin, *Eur. Polym. J.*, 2013, 49, 1174–1184.
- [22]: S. Kang, S. Kwon, J. Park and B. Kim, Carbon nanotube reinforced shape memory polyurethane foam, *Polym. Bull.*, 2013, 70, 885–893.
- [23]: T. Chen, J. Qiu, K. Zhu and J. Li, Electro-mechanical performance of polyurethane dielectric elastomer flexible micro-actuator composite modified with titanium dioxide–graphene hybrid fillers, *Mater. Des.*, 2016, 90, 1069–1076.
- [24]: R. Yan, R. Wang, C. W. Lou, S. Y. Huang and J. H. Lin, Quasi-static and dynamic mechanical responses of hybrid laminated composites based on high-density flexible polyurethane foam, *Composites, Part B*, 2015, 83, 253–263.
- [25]: D. V. Palaskar, A. Boyer, E. Cloutet, C. Alfos and H. Cramail, Synthesis of biobased polyurethane from oleic and ricinoleic acids as the renewable resources via the AB-type self-condensation approach, *Biomacromolecules*, 2010, 11, 1202–1211.
- [26]: B. Claeys, A. Vervaeck, X. K. Hillewaere, S. Possemiers, L. Hansen and T. D. Beer, Thermoplastic polyurethanes for the manufacturing of highly dosed oral sustained release matrices via hot melt extrusion and injection molding, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 2015, 90, 44–52.
- [27]: M. Unverferth, O. Kreye, V. Prohammer and M. A. Meier, Renewable Non-Isocyanate Based Thermoplastic Polyurethanes via Polycondensation of Dimethyl Carbamate Monomers with Diols, *Macromol. Rapid Commun.*, 2013, 34, 1569–1574.
- [28]: D. Rosu, L. Rosu and C. N. Cascaval, IR-change and yellowing of polyurethane as a result of UV irradiation, *Polym. Degrad. Stab.*, 2009, 94, 591–596.
- [29]: X. F. Yang, J. Li, S. Croll, D. Tallman and G. Bierwagen, Degradation of low gloss polyurethane air craft coatings under UV and prohesion alternating exposures, *Polym. Degrad. Stab.*, 2003, 80, 51–58.

- [30]: M. S. Gaikwad, V. V. Gite, P. P. Mahulikar, D. G. Hundiwale and O. S. Yemul, Eco-friendly polyurethane coatings from cottonseed and karanja oil, *Prog. Org. Coat.*, 2015, 86, 64–172.
- [31]: M. M. Aung, Z. Yaakob, S. Kamarudin and L. C. Abdullah, Synthesis and characterization of *Jatropha* (*Jatropha curcas* L.) oil-based polyurethane wood adhesive, *Ind. Crops Prod.*, 2014, 60, 177–185.
- [32]: M. H. Mahmood, Z. Abdullah, Y. Sakurai, K. Zaman and H. M. Dahlan, Effects of monomers on the properties of palm-oil-based radiation curable pressure sensitive adhesives (PSA)—A prepolymer method, *Radiat. Phys. Chem.*, 2001, 60, 129–137.
- [33]: Q. Jing, Q. Liu, L. Li, Z. Dong and V. V. Silberschmidt, Effect of graphene-oxide enhancement on large-deflection bending performance of thermoplastic polyurethane elastomer, *Composites, Part B*, 2016, 89, 1–8.
- [34]: Z. Ai, R. Deng, Q. Zhou, S. Liao and H. Zhang, High solid content latex: Preparation methods and application, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2010, 159, 45–59.
- [35]: J. Szafran, A. Matusiak, Polyurea coating systems: definition, research, application, Disponible sur: <https://www.researchgate.net/publication/311404644>, Consulté le: 03/05/2023.

CHAPITRE III: PARTIE EXPERIMENTALE

III.1) Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation du travail expérimental dans laquelle sont précisés les outils utilisés dans cette étude, le protocole de préparation des échantillons, ainsi que les principales caractérisations nécessaires. Les matériaux élaborés sont nommés: PUr1, PEU2, PU3, PU4 et PU5.

III.2) Matériels et méthodes

III.2.1) Matériels

Les différents échantillons ont été élaborés en utilisant, 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 le montage de préparation des différents échantillons.



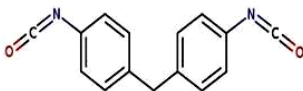
Figure III.1: Photo montrant le montage de préparation des différents échantillons.

III.2.1) Matériaux

a)-Diisocyanate diphényle méthane

Les isocyanates réagissent spontanément avec les composés contenant des atomes d'hydrogène actifs, qui migrent sur l'azote. Les composés contenant des groupements hydroxyle forment spontanément des esters carbamiques ou uréthanes [1]. Le di isocyanate diphényle méthane est utilisé majoritairement pour la synthèse de différents types de mousse rigide de polyuréthanes. Les principales caractéristiques de ce dernier sont présentées dans le tableau III.1.

Tableau III.1: Les caractéristiques du Di isocyanate Diphenylemethane.

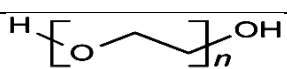
Di isocyanate Diphenyle méthane (MDI)	
Propriétés	
Formule chimique	$C_{15}H_{10}N_2O_2$
Masse molaire	250,25 g/mol
Aspect	Liquide visqueux ou solide à température ambiante, selon le degré de Polymérisation
Point de fusion	39-45 °C
Point d'ébullition	200-400 °C
Solubilité	Insoluble dans l'eau, Soluble dans les solvants organiques
Structure	

b)-Polyéthylène glycol

Le polyéthylène glycol (PEG) est un composé polyéther constitué d'unités répétitives d'oxyde d'éthylène. C'est un polymère soluble dans l'eau, inodore et incolore avec une large gamme d'applications dans diverses industries. Le PEG est produit par la polymérisation de l'oxyde d'éthylène, résultant en une gamme de poids moléculaires et de propriétés différentes.

Le PEG est couramment utilisé comme additif dans les produits pharmaceutiques, les cosmétiques, les produits de soins personnels et les produits alimentaires. Il agit comme épaississant, émulsifiant, solubilisant et agent de rétention d'humidité. Il est également utilisé dans les systèmes d'administration de médicaments, car il peut améliorer la solubilité et la biodisponibilité des médicaments peu solubles. Le 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. Dans cette étude deux grades de PEG ont été utilisés: le PEG 4000 et le PEG 6000 et leurs principales caractéristiques sont présentées dans le tableau III.2. Il convient de noter que les propriétés spécifiques du PEG 4000 et PEG 6000 peuvent varier en fonction de leur concentration et des conditions environnementales dans lesquelles ils sont utilisés [2].

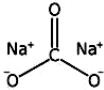
Tableau III.2: Les caractéristiques du PEG.

Polyéthylène glycol (PEG)	
Propriétés	
Formule chimique	$H-(O-CH_2-CH_2)_n-OH$
Point d'ébullition	>200 °C (1013 hPa)
Densité	1,2 g/cm ³ (20 °C)
Point de rupture	138,6 °C
Température d'allumage	>320 °C
Point de fusion	53 – 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
Structure	

c) Le carbonate sodium

Les principales caractéristiques du carbonate de sodium, utilisé comme un catalyseur dans cette étude, sont présentés dans le tableau III.3:


Tableau III.3: Les caractéristiques du carbonate de sodium.

Carbonate de sodium	
Propriétés	
Formule	Na_2CO_3
Masse molaire	$105,988\ 4 \pm 0,001\ 7\ \text{g/mol}$
Solubilité	Dans l'eau à 20 °C : $300\ \text{g}\cdot\text{l}^{-1}$
Masse volumique	$2,532\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Structure	

d)-Le chlorobenzène

Les principales caractéristiques du chlorobenzène, utilisé comme solvant dans cette étude, sont présentés dans le tableau III.4:

Tableau III.4: Les caractéristiques du chlorobenzène.

Chlorobenzène	
Propriétés	
Formule	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$
Masse molaire	$112,557 \pm 0,00\ \text{g/mol}$
Solubilité	Dans l'eau à 20 °C : $0.5\ \text{g}\cdot\text{l}^{-1}$
T° fusion	-45 °C
T° ébullition	132 °C
Solubilité	
Apparence	D'odeur caractéristique
Structure	

III.2.2) Protocole de préparation des matériaux

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. Les protocoles de préparation de polyurée, UR₁, et des poly (ether-uréthanes), UR₂, UR₃, UR₄, UR₅, sont les suivants:

a) Préparation de UR₁

On introduit 0,04 moles d'urée et on lui ajoute 0,04 moles de di-isocyanate diphényle méthane et 25 ml de chlorobenzène comme solvant. On obtient un polymère (PU₁) 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 UR₂

On introduit 0,04 moles de polyéthylène glycol 4000 et on lui ajoute 0,04 moles de di-isocyanate 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 (PU₂) sous forme d'un précipité qu'on sèche dans l'étuve à 80 °C, pendant 24 heures pour l'évaporation du solvant résiduel.

c) Préparation de UR₃

On a procédé de la même manière pour la préparation de UR₂ en changeant le PEG 4000 par PEG6000.

d) Préparation de UR₄

Le protocole est similaire à celui de UR₂ en ajoutant au mélange un volume de 14 ml de glycérol.

e) Préparation de UR₅

Le protocole est similaire à celui de UR₃ en ajoutant au mélange un volume de 14 ml de glycérol.

III.3) Techniques d'analyse

III.3.1) 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.2).



Figure III.2: Image du spectrophotomètre infrarouge Cary 650.

III.3.2) Analyses thermiques (Calorimétrie différentielle)

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique d'analyse et de quantification des phénomènes thermiques. Le principe de fonctionnement du calorimètre consiste à mesurer le flux de chaleur nécessaire au maintien du matériau à la même température que celle de l'échantillon de référence (figure III.3). L'enregistrement d'un signal proportionnel à la différence de flux de chaleur entre ces deux éléments permet de déterminer l'enthalpie de fusion.

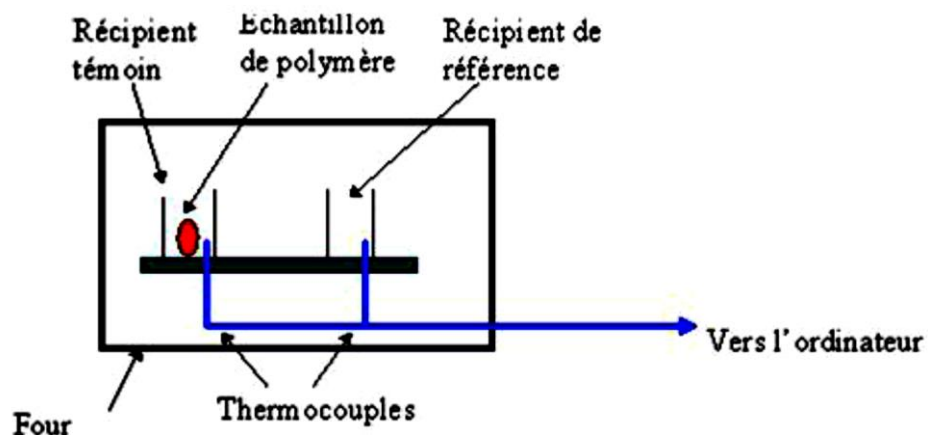


Figure III.3: Principe de fonctionnement de la DSC

L'analyse a été réalisée au moyen d'un calorimètre différentiel d'analyse (DSC 200 F3 NETZSCH), illustrée en figure III. 4, sous flux d'azote de 20 ml min^{-1} , à une vitesse de chauffage de 10 °C/min entre 30 °C et 300 °C . L'indium a été utilisé comme matière de référence. La masse des échantillons varie entre 10 et 15mg.



Figure III. 4: Photo du calorimètre différentiel d'analyse (DSC200 F3 NETZSCH).

Références

[1]: M. Lionescu, Chemistry and technology of polyols for polyurethanes, Smithers RapraTechnology, 2005.

[2]: M. F. Sonnenschein Polyurethanes science, technology, markets, and trends, John Wiley& Sons, Hoboken, 2015.

CHAPITRE IV:
RESULTATS ET DISCUSSION

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

L'étude du comportement physico-chimique des polyuréthanes s'appuie sur la spectroscopie Infrarouge. Celle-ci offre la possibilité de suivre l'évolution des intensités des groupements chimiques ou l'apparition de nouvelles bandes de vibration dans les polyuréthanes élaborés. Les spectres infrarouges (IR) des différents polyuréthanes: polyurée, URr1, et poly (éther-uréthanes), UR2-UR5, sont représentés dans les figures III (1-5) et les valeurs d'absorption sont regroupées dans les tableaux III (1-3). Ces spectres nous permettent de localiser et identifier avec précision les bandes trouvées dans chaque spectre pour les polyuréthanes.

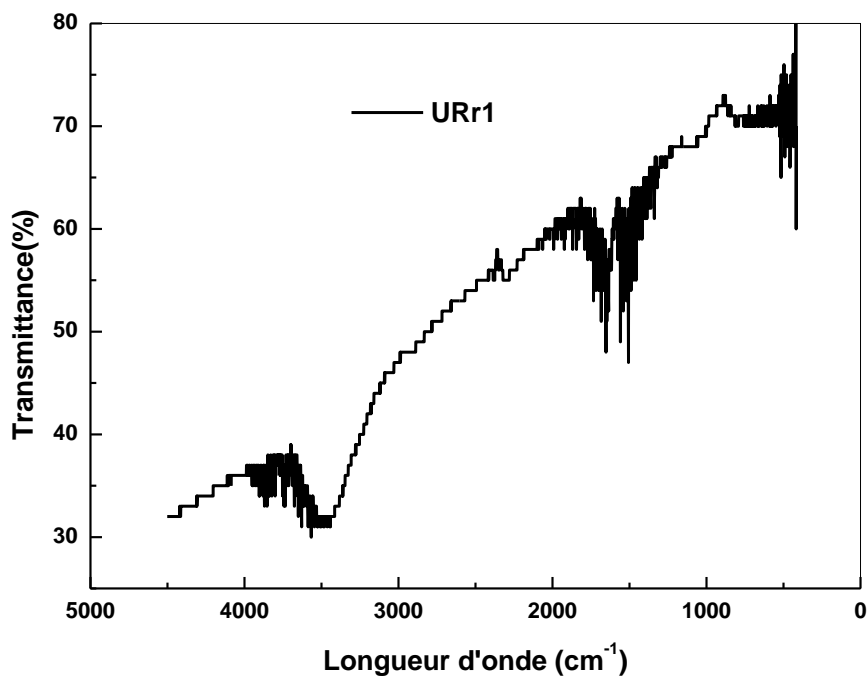


Figure III.1: Spectre FTIR de URr1.

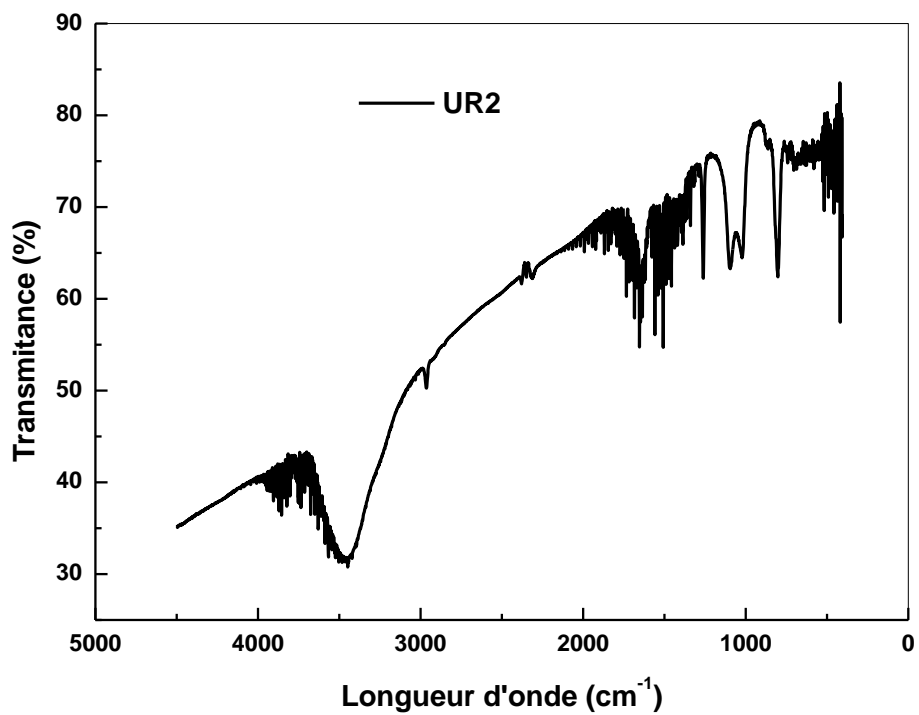


Figure III.2: Spectre FTIR de UR2.

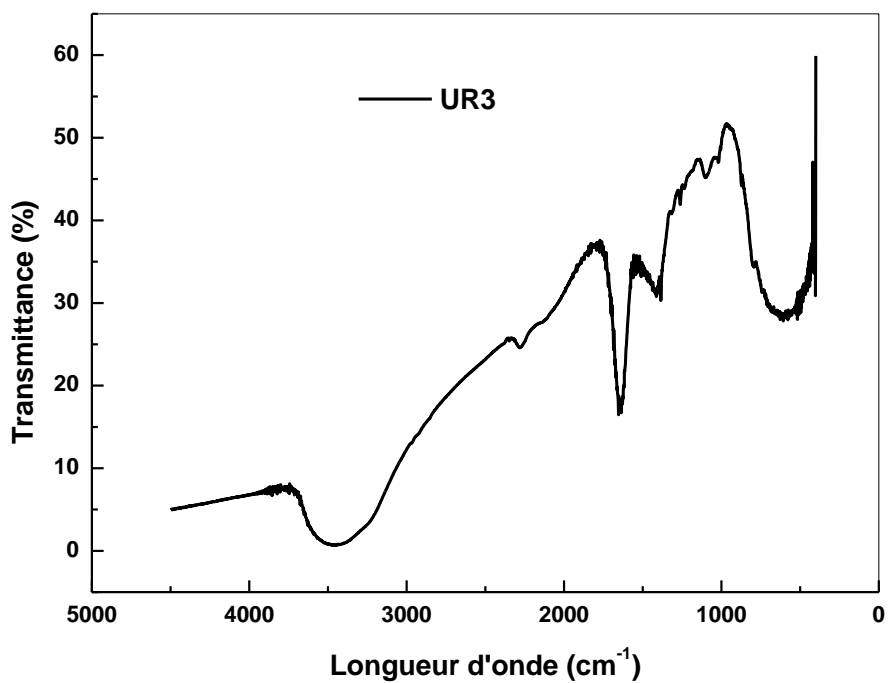


Figure III.3: Spectre FTIR de UR3.

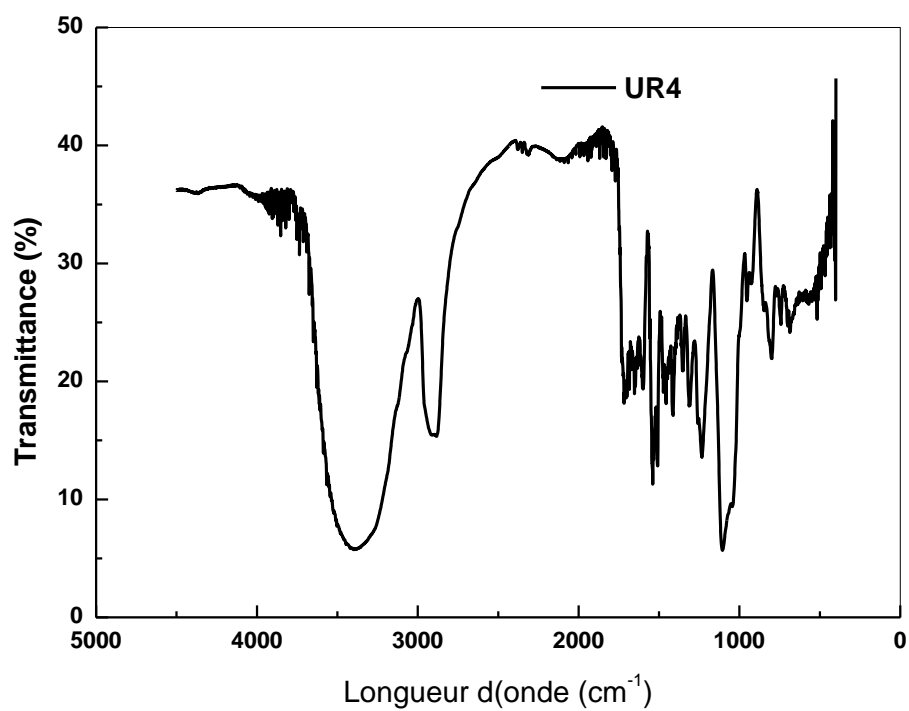


Figure III.4: Spectre FTIR de UR4.

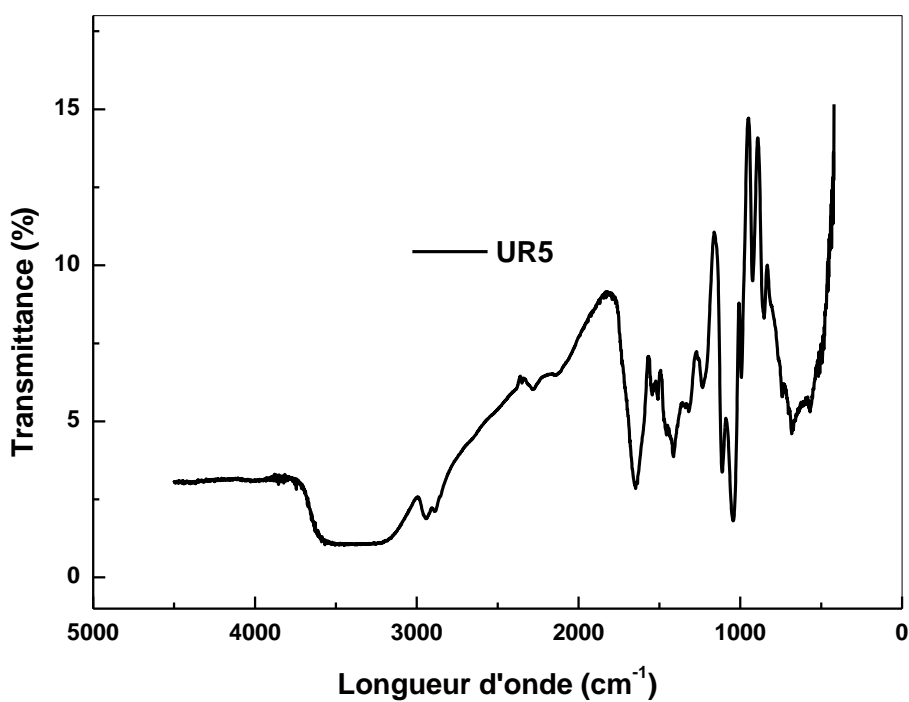


Figure III.5: Spectre FTIR de UR5.

Les spectres obtenus par IRTF des polyuréthanes montrent l'apparition du pic de l'isocyanate à la gamme de longueur d'onde entre 2260 et 2287 cm^{-1} avec des variations significatifs dans l'intensité des bandes d'absorption. La figure III.1 montre la bande à $\sim 1640 \text{ cm}^{-1}$ attribuée à la vibration d'étirement des carbonyles (C=O) de l'urée, qui sont capables de former de fortes liaisons hydrogène servant de réticulations physiques. On aperçoit clairement le pic à 1113 cm^{-1} des polyuréthanes, UR2 - UR5, attribue au pont éther du PEG4000 et PEG6000 confirmant qu'il s'agit d'un polyuréthane de type éther. Les polyuréthanes, UR4 et UR5, contenant du glycérol montre l'augmentation dans l'intensité de vibration d'élongation des liaisons liée à C-O-C apparaissant à 1175 cm^{-1} . La réaction entre le glycérol et le MDI conduit à la formation d'un polymère réticulé, le nombre de ponts en éther devient plus prononcé, car on utilise un polyol comportant 3 groupes hydroxyles. Le pic d'absorption du groupement carbonyle C=O (uréthane) apparaît dans l'intervalle de longueur d'onde entre 1620 et 1656 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. Les bandes à 1535-1505 cm^{-1} et 1475-1454 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 et l'urée. Ces résultats confirment que des liaisons urée et uréthanes sont formées avec succès par la réaction d'une part des groupes isocyanates et d'autre part soit avec l'urée ou les groupes hydroxyles

III.2) Comportement thermique (analyse en DSC)

Pour comprendre le comportement thermique des polyuréthanes préparés (URr1, UR2-UR5) la technique d'analyse enthalpique différentielle (DSC) a été choisie. Une masse d'environ de 12 mg a été prélevée de chaque échantillon préparé pour balayer une large plage de température dans l'intervalle de température allant de 30 °C à 300 °C à une vitesse de chauffe de 10 °C min^{-1} . Les thermogrammes de DSC correspondant aux différents matériaux (URr1, UR2-UR5) sont rassemblés respectivement sur les figures III.1 - III5.

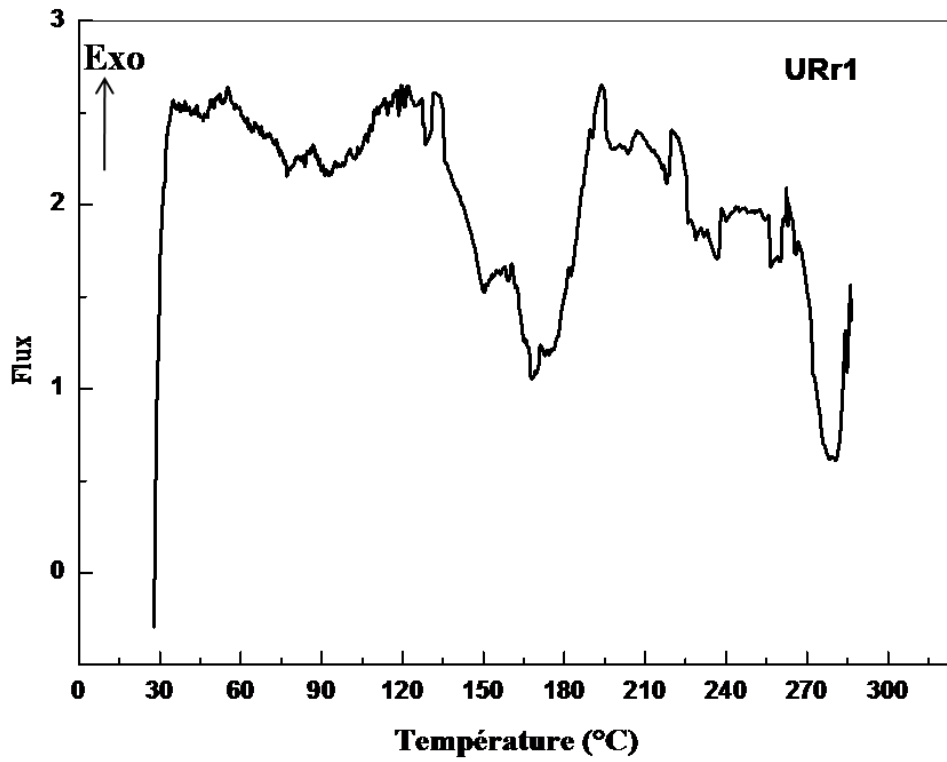


Figure III.6: Thermogramme de DSC de URr1.

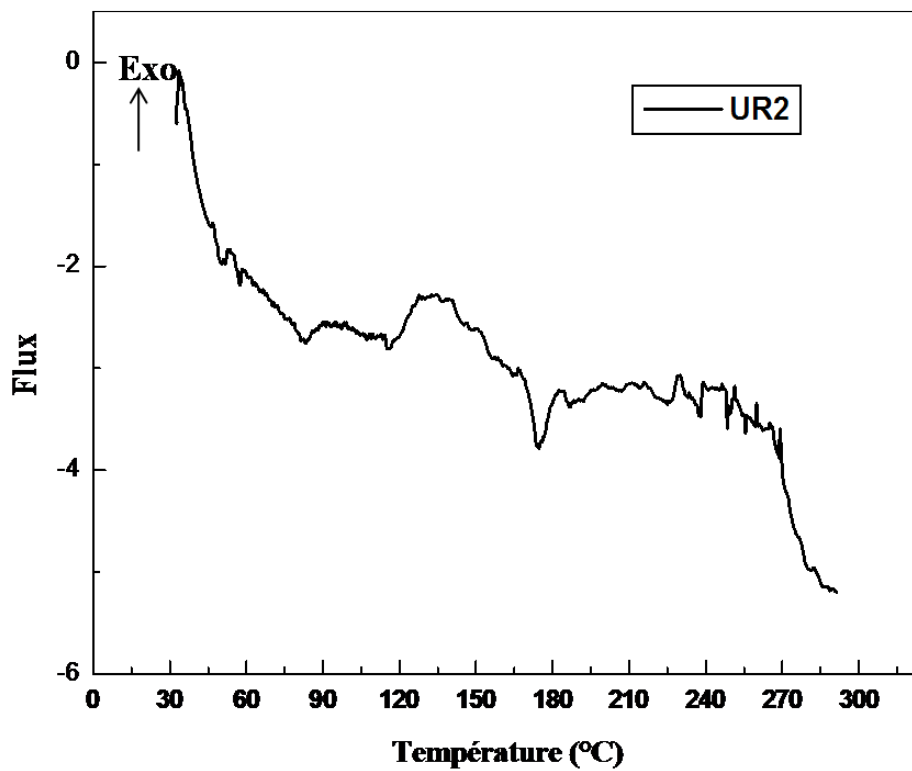


Figure III.7: Thermogramme de DSC de UR2.

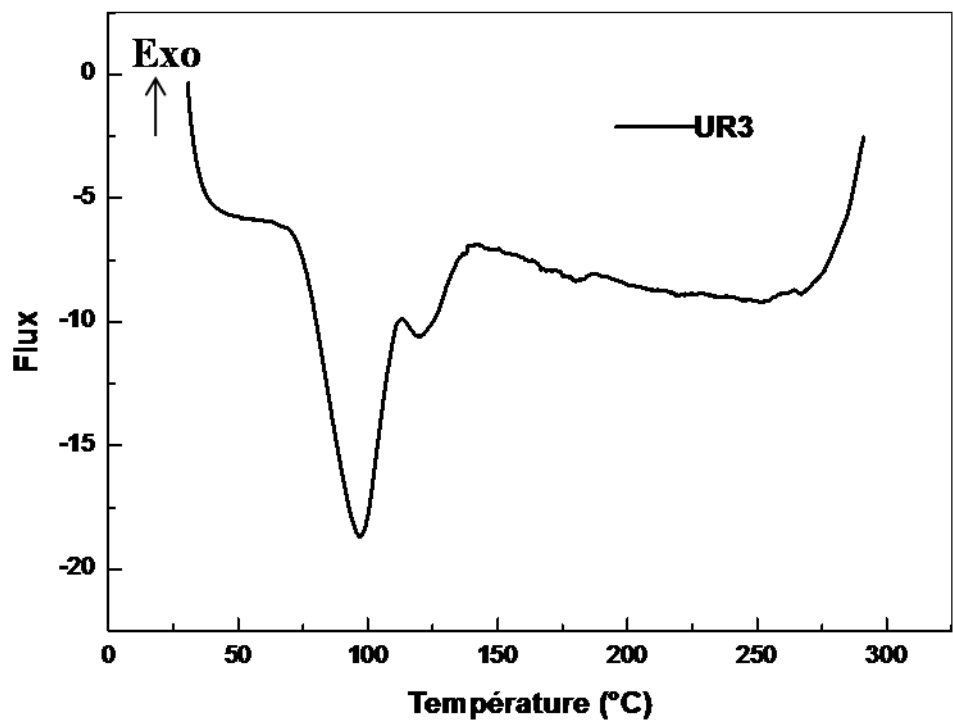


Figure III.8: Thermogramme de DSC de UR3.

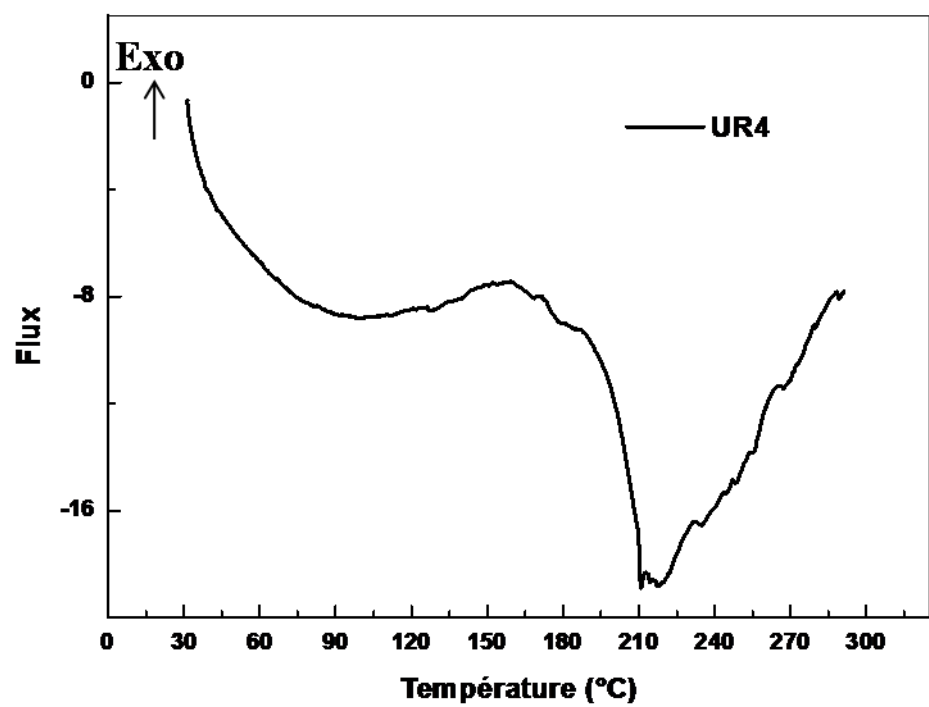


Figure III.9: Thermogramme de DSC de UR4.

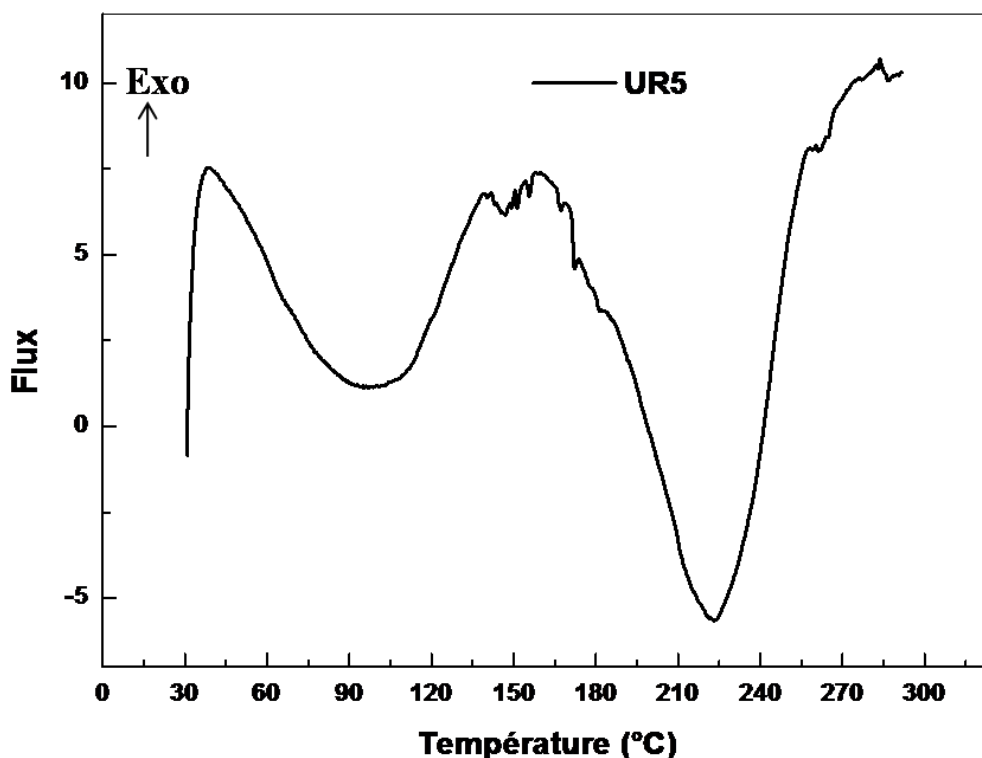


Figure III.10: Thermogramme de DSC de UR5.

On constate qu'aucune température de transition vitreuse, prise comme température d'inflexion sur les courbes DSC, n'est apparue dans l'intervalle de température situé entre 30 et 300 °C. En générale, la présence des segments rigides à base de Di isocyanate Diphenyle méthane (MDI) déplace la température de transition vitreuse vers des valeurs inférieures.

Les courbes thermogravimétriques présentent un premier pic large endothermique correspondant à la réaction de formation du poly urée et du poly (ether-uréthane) à une température de 90 °C. La figure III.6 montre des pics exothermique et d'autres endothermique dans l'intervalle de température située entre 120 et 280 °C attribués respectivement à la cristallisation et à la fusion de ces fragments en polyurée.

Les autres courbes thermogravimétrique (figure III.7-10) présentent principalement deux autre pics: un des pics est endothermique dans la gamme de température entre 135 et 170 °C. Il appartient à la dissociation des segments longs des oligomères formés et l'autre à environ 236,6°C est attribué à la fusion des microcristallins de segments durs de MDI [1].

Sur les courbes obtenues en DSC nous trouvons d'autres informations. La DSC donne l'influence des segments mous et des segments durs sur la cristallisation du matériau manifesté par des bandes d'absorbance exothermique. En effet, la stabilité thermique est augmentée par un accroissement de la cristallinité.

une étude [2] de la dégradation thermique dans un milieu inerte (N₂) des poly (éther-uréthane en utilisant la technique d'analyse (TG/DTG), nous a permis de constater que la décomposition de ces polyuréthanes à des températures maximales de 400 °C et 410 °C pour les PEU.

Une autre étude fait par DSC sur une mousse de polyuréthane rigide à base de MDI montre deux températures de dégradation des deux parties: d'isocyanate et de polyol. Ces températures de décomposition correspondant respectivement à deux transitions: la première autour de 310 °C et la deuxième autour 450 °C [3].

Dans notre étude on eu limité à une température de 300 °C, donc aucune de ces transition n'a été détectée et cette étude d'analyse calorimétrique différentielle montre la bonne stabilité thermique de nos échantillons.

Références

- [1] Y. Xiao, H. Zhao, B. Wu, X. Fu, K. Hu, C. Zhou, J. Lei, Preparation and characterization of waterborne polyurethane based on diphenylmethane diisocyanate-50, *Adv. Polym. Technol.*, Vol. 0, No. 0, 2016, DOI 10.1002/adv.21700.
- [2] B. Youssef, B. Mortaigne, M. Soulard, and J. Saiter. Fireproofing of polyurethane by organophosphonates. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 90(2) :489–494, 2007.
- [3] N. Guemez, Préparation et étude de la stabilité thermique des polyuréthanes, Mémoire magister, Université Ferhat Abbas Sétif-1, 2012.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Dans cette étude, l'accent a été porté sur l'utilisation de la spectroscopie IRTF et de la DSC pour l'étude des phénomènes intervenant lors de la préparation de cinq échantillons de polyuréthanes. Le polyurée (URr1) a été synthétisé en faisant réagir l'urée avec le diisocyanate diphényle méthane (MDI). Les deux autres échantillons en poly (éther-uréthane), UR2 et UR3, ont été synthétisés en faisant réagir le polyéthylène glycol 4000 et 6000 avec le MDI. Le protocole de préparation de UR4 et UR5 est similaire à celui de UR2 et UR3 en ajoutant au mélange le glycérol, les PUs qui en résultent sont réticulés. Durant la préparation de ces deux derniers échantillons, on a observé un accroissement plus rapide de la viscosité du milieu réactionnel. Il en découle une diminution de la mobilité des réactifs. Ce phénomène s'est produit à des temps trop courts. Donc, dans le cas des polyuréthanes, le moyen d'éviter l'échappement de gaz toxique et la migration du catalyseur de la mousse au cours de son utilisation est de prendre un composé possédant des fonctions permettant la réticulation tel que des polyols ou des amines primaires.

Les résultats spectroscopiques sont d'origine chimique et nous renseignent en particulier sur la formation de la fonction uréthane par l'apparition du pic d'absorption du groupement carbonyle C=O dans l'intervalle de longueur d'onde entre 1620 et 1656 cm^{-1} . L'étude thermique par DSC a montré que les polyuréthanes réticulés contenant le glycérol ont montré des performances thermiques.

Perspectives

Comme perspectives à ce travail, on peut envisager:

- D'un point de vue environnemental, il serait intéressant en vue d'approfondir cette étude est d'utiliser bio-polyols comme l'huile de tournesol
- L'amélioration des propriétés des mousses PUs par l'ajout de charges bio et d'étudier leurs biodégradation.