

**République Algérienne Démocratique et Populaire**

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**

**Mémoire**

Présenté à

**L'UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF**

**Faculté de technologie**

**Département de Génie de Procédés**

Pour obtenir le Diplôme de

**MAGISTER**

**Option: Génie des Polymères**

Par

**GUEMAZ NORA**

**THEME**

**PREPARATION ET ETUDE DE LA STABILITE**

**THERMIQUE DES POLYURETHANES**

Soutenu le : 24 / 05 / 2012

Devant les membres de Jury :

<b>Président:</b>	<b>Pr. M.T. BENANINBA</b>
<b>Rapporteur:</b>	<b>Pr. M. BOUNEKHEL</b>
<b>Examineurs:</b>	<b>Dr. B. BOUZERAFA</b>
	<b>Dr. F. ROUABEH</b>

## REMERCIEMENTS

Le présent travail a été effectué au sein du laboratoire de Préparation, Modification et Application des Matériaux Polymériques Multiphasiques (L.M.P.M.P) du département de Génie de Procédés de l'Université de Sétif. Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à l'équipe de techniciens pour leur accueil et leur souci pour avoir mis à ma disposition les conditions matérielles afin de mener à bien mon étude.

Merci également au **Pr M.BOUNEKHEL** pour m'avoir encadré, permis de découvrir et étudier ce matériau original et passionnant qui est le polyuréthane.

Mes remerciements vont également aux membres de jury **Pr. M.T. BENANINBA**, **Dr. B. BOUZERAFA** et **Dr. F. ROUABEH** qui ont accepté d'examiner ce travail.

J'adresse également tous mes remerciements à M<sup>R</sup> Mamas Technicien au laboratoire physico-chimie de l'Université de Bejaia pour la réalisation des essais thermogravimétriques.

Pensées de reconnaissance à mes parents pour leur confiance qu'ils m'ont accordé et que dieu les accueille dans sa clémence.

Un travail de recherche est avant tout l'expression d'une longue dette envers de nombreux auteurs qui ont nourri mon travail tel que mon entourage familial particulièrement Fatima, Lila, Djazia, Habiba, Salima, Sarah, Hadjer et Mehdi.

Je voudrais dire un grand merci à M<sup>me</sup> S.Larguet et M<sup>elle</sup> N. Goutel, M<sup>Rs</sup> Djilali, Fouad et Imad l'informaticien pour leurs aides, soutiens et conseils avisés qui m'ont permis de surmonter les moments difficiles.

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

# Sommaire

Liste des Tableaux.....	iv
Liste des figures.....	v
Introduction Générale.....	1
<b>Chapitre I : les concepts fondamentaux des polymères</b>	
<b>I.1: Classification des polymères.....</b>	<b>3</b>
<b>I.2. La polymérisation.....</b>	<b>5</b>
I.2.1. La polymérisation en chaîne.....	5
I.2.1.1. Polymérisation radicalaire.....	6
I.2.1.2. Polymérisation ionique.....	8
I.2.1.3. Polymérisation par coordination .....	9
I.2.2. La polymérisation par étape (Polycondensation).....	9
I.2.2.1. Les techniques de polymérisation par étape (Polycondensation) .....	11
a. Polymérisation en masse.....	11
b. Polymérisation en suspension ou à l'état solide.....	12
c. Polymérisation en solution.....	12
d. Polymérisation interfaciale.....	12
<b>I.3. Les polyurethanes.....</b>	<b>12</b>
I.3.1. Les facteurs influençant la polymérisation du polyuréthane.....	13
a. Effet de l'hydrogène actif sur la stabilité du monomère isocyanate.....	13
b. Effet du catalyseur.....	13
c. Effet de la température.....	15
d. Effet du solvant.....	15

<b>I.4. Les systèmes réactifs</b> .....	16
I.4.1. Les isocyanates.....	16
I.4.2. Les diols.....	17
I.4.3. Les polymères glycols .....	18
I.4. 4. Les solvants.....	19
I.4.5. Les catalyseurs.....	20
<b>I.5. Classification des polyuréthanes</b> .....	21
I.5.1. Propriétés des polyuréthanes.....	23
I.5.2. Mise en œuvre.....	24
I.5.3. Domaine d'application.....	25
<b>I.6. Aspects généraux de la dégradation des polymères</b> .....	25
I.6.1. La dégradation thermique des polymères.....	25
I.6.2. Classification des réaction de dégradation.....	26
I.6.3. La dégradation thermique des polyuréthanes.....	26
I.6.3.1. Mécanisme de la dégradation thermique des polyurethanes.....	27
I.6.3.2. Les facteurs affectant la degradation des polymères.....	29

## **Chapitre II: Etude Expérimentale**

<b>II.1. Les produits utilisés</b> .....	31
<b>II.2. Purification du PEG1000</b> .....	32
<b>II.3. Préparation des polyuréthanes</b> .....	32
<b>II.4. Les techniques d'analyse</b> .....	34
<b>II.4.1. Analyse spectroscopique</b> .....	34
II.4.1.1. <b>Infrarouge (FT-IR)</b> .....	34
<b>II.4.2. Analyses thermiques</b> .....	35
II.4.2.1. Analyse thermogravimétrique (TG/DTG).....	36

## Chapitre III: Résultats et Discussion

<b>III.1. Caractérisation des polyuréthanes</b> .....	37
<b>III.1. Spectroscopie Infrarouge (FTIR)</b> .....	37
<b>III.2. Caractérisation thermogravimétrique (TG/DTG)</b> .....	42
III.2.1.1. Les polyuréthanes.....	43
III.2.1.1. Les poly (éther-uréthane).....	46

## Conclusion et Perspectives

<b>Conclusion générale</b> .....	50
----------------------------------	----

<b>Perspectives</b> .....	51
---------------------------	----

**Références**

**Annexes**

Spectres FT-IR

## Liste des Tableaux

<b>Tab I-1.</b>	Choix du solvant pour la réaction de polymérisation.....	16
<b>Tab I-2.</b>	Les propriétés du polyuréthane de type rigide et souple.....	25
<b>Tab II-1.</b>	Représentation de différents produits utilisés dans la synthèse.....	31
<b>Tab II-2.</b>	Les différents monomères, codes et différentes structures polymères.....	33
<b>Tab III-1.</b>	Nombre d'onde et pics d'absorbance dans le cas des PEU1 et PEU2.....	37
<b>Tab III-2.</b>	Nombre d'onde et assignations des PU1, PU2, PU3 et PU4.....	38
<b>Tab III-3.</b>	Les résultats de TG/DTG pour la dégradation thermique des polyuréthanes et poly (éther-uréthane), catalyseurs utilisés : a) TEA, b) Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	42

# Liste des Figures

<b>Fig I-1.</b>	Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire.....	4
<b>Fig I-2.</b>	Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel.....	4
<b>Fig I-3.</b>	Schéma d'une polymérisation radicalaire.....	7
<b>Fig I-4.</b>	Schéma d'une polymérisation anionique.....	7
<b>Fig I-5.</b>	Schéma d'une polymérisation cationique.....	8
<b>Fig I-6.</b>	Mécanisme simplifié de la réaction - isocyanate catalysée par une base de Lewis.....	14
<b>Fig I-7.</b>	Illustration d'un polyuréthane thermoplastique.....	22
<b>Fig I-8.</b>	Illustration d'un polyuréthane thermodurcissable.....	23
<b>Fig III-1.</b>	Spectre Infrarouge (FTIR) des PEU1 et PEU2.....	39
<b>Fig III-2.</b>	Spectre Infrarouge (FTIR) des PU1 et PU2.....	40
<b>Fig III-3.</b>	Spectre Infrarouge (FTIR) des PU3 et PU4.....	41
<b>Fig III-4.</b>	Thermogramme TG/DTG pour PU1.....	43
<b>Fig III-5.</b>	Thermogramme TG/DTG pour PU2.....	44
<b>Fig III-6.</b>	Thermogramme TG/DTG pour PU3 et PU4.....	45
<b>Fig III-7.</b>	Thermogramme TG/DTG pour PEU1.....	47
<b>Fig III-8.</b>	Thermogramme TG/DTG pour PEU2.....	48

# Abréviations

<b>ATG :</b>	Analyse thermogravimétrique.
<b>DTG :</b>	thermogravimétrie différentielle.
<b>FT-IR :</b>	Infrarouge à transformé de Fourier.
<b>PU :</b>	Polyuréthane.
<b>PEU :</b>	Poly (éther-uréthane).
<b>Hyd :</b>	Hydroquinone.
<b>RES :</b>	Résorcinol.
<b>TDI :</b>	Di-isocyanate de toluene.
<b>HDI :</b>	Di-isocyanate du 1,6 – hexaméthylène.
<b>MDI :</b>	4,4- Di-isocyanate de Diphenylméthane.
<b>IPDI :</b>	Di-isocyanate d'isophorone.
<b>HMDI :</b>	Dicyclohexaméthylméthane di-isocyanate.
<b>BDO :</b>	1,4- butanediol.
<b>EG :</b>	Ethylène glycol.
<b>PPG :</b>	Poly(propylène glycol).
<b>PEG :</b>	Poly(éthylène glycol).
<b>DABCO :</b>	Diazobicyclo [2, 2, 2] octane.
<b>TEA :</b>	Triéthylamine.
<b>CS :</b>	Carbonate de sodium.
<b>T<sub>F</sub> :</b>	Température de fusion.
<b>T<sub>eb</sub> :</b>	Température d'ébullition.
<b>T<sub>g</sub> :</b>	Température de transition vitreuse.
<b>T<sub>onset</sub> :</b>	Température initiale de décomposition.
<b>T<sub>Max</sub> :</b>	Température maximale de décomposition.
<b>TVA :</b>	Analyse de volatilisation thermique.
<b>GPC :</b>	Chromatographie par perméation de gel.

- $\nu$**  : Vibration d'élongation.
- $\delta$**  : Vibration de déformation.
- $\beta$**  : Vibration hors plan.
- $\gamma$**  : Vibration dans le plan.

# 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. La synthèse chimique a permis de préparer un nombre considérable de composés macromoléculaires résultant de l'enchaînement de petites molécules [1]. Elle n'est généralement jamais effectuée au hasard ou pour simple plaisir. C'est une démarche logique qui vise un objectif précis. A ce titre, on a souvent une idée sur la structure de la molécule cible à préparer. Tout le long de cette démarche, certains critères de qualités doivent demeurer présents dans l'esprit de l'expérimentateur [2] :

D'une part, la synthèse macromoléculaire conduit à l'élaboration de polymères dont les masses molaires, leurs distributions, la nature des extrémités de chaînes, la composition et la structure sont bien définies ; constituent l'étape de base pour élaborer des édifices supramoléculaires [3]. Quelque soit la technique de polymérisation les réactions de la synthèse chimique des polymères sont effectuées selon deux types principaux. Il y'a la polymérisation par étape qui est «la polycondensation» dont les réactions sont simples, équilibrées et constituent en l'union de molécules polyfonctionnelles par réactions habituelles d'estérification, d'amidation, d'anhydridation etc. Le deuxième type est la polymérisation en chaîne pour laquelle un centre actif initial (ion ou radical) permet la formation d'une chaîne polymérique [4].

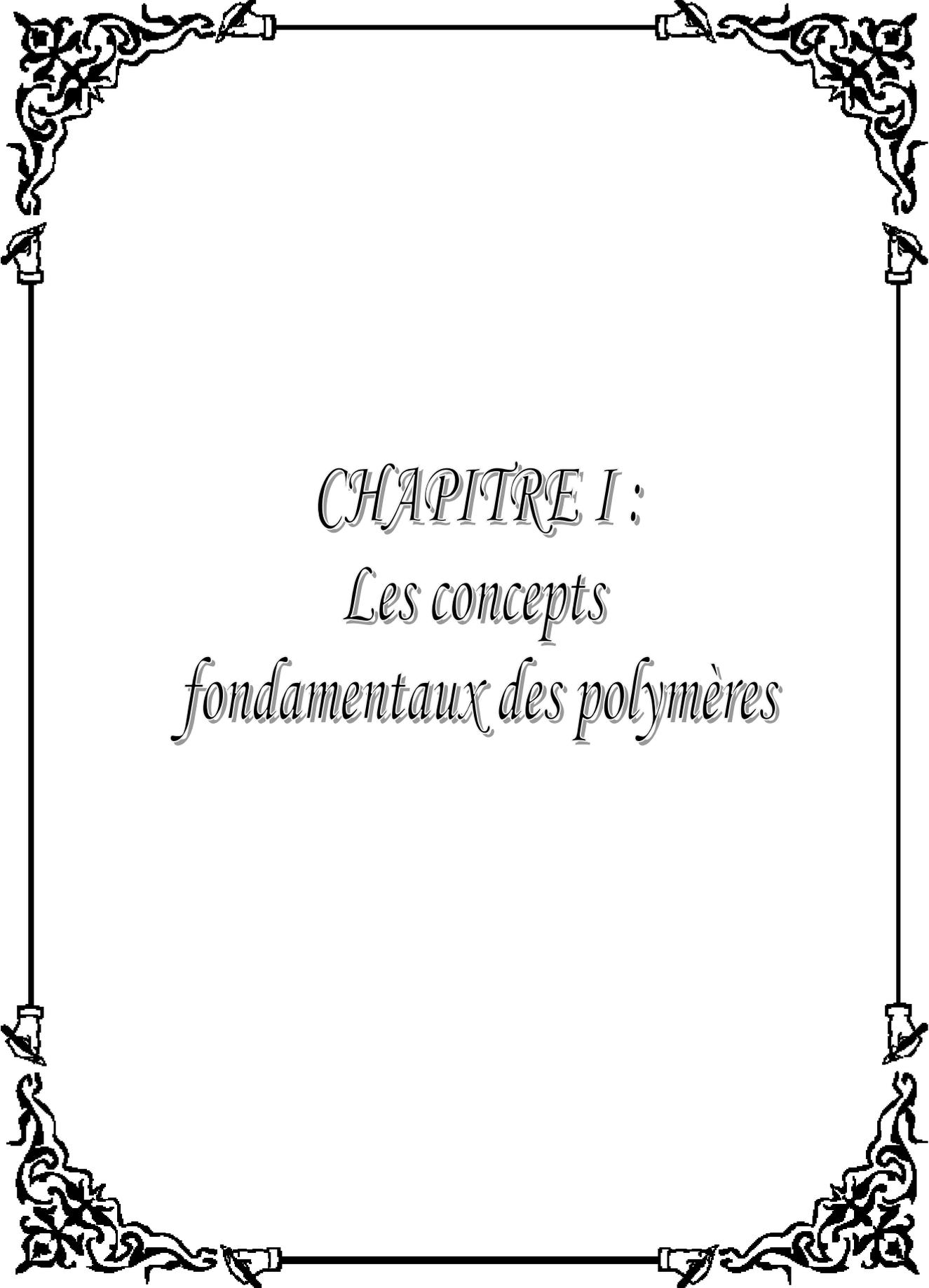
D'autre part, la structure cible est généralement établie avec certitude par la base conjointe de plusieurs méthodes d'analyse pour contrôler ses caractéristiques physico-chimiques, parmi lesquelles, sa stabilité thermique s'avère l'une des plus importante propriétés thermiques. La dégradation thermique des polymères est un sujet très important car il couvre un large champ de développement de la résistance thermique des polymères et de leur thermostabilité ; des travaux de recherches ont été élaborés pour le développement de nouveaux polymères avec des structures chimiques obéissant à des stabilités thermiques supérieures et à une résistance à la chaleur améliorée.

L'objectif de notre travail est de synthétiser deux types de polyuréthane aliphatiques et aromatiques de différentes structures chimiques utilisant la polycondensation en solution des diols avec des diisocyanates et d'étudier ensuite leur thermostabilité.

Comme moyens d'investigation, nous avons utilisé des techniques d'analyses spectroscopiques Infrarouge à transformé de Fourier (FT-IR) pour confirmer l'apparition et la disparition des groupements désirés après la polycondensation ; et comme technique d'analyse thermique, nous avons utilisé la thermogravimétrie (ATG) dans le but de connaître les différentes étapes de la dégradation et recueillir plus d'informations sur les différents changements dans le comportement thermique des polymères obtenus.

Ce mémoire est composé de trois chapitres dont le premier est consacré aux concepts fondamentaux des polymères, les différentes techniques de polymérisation et l'étude de la dégradation thermique des polymères en particulier celle des polyuréthanes ;

Le deuxième chapitre décrit le mode opératoire suivi et l'ensemble des techniques utilisées ; au niveau du troisième chapitre, nous représentons les principaux résultats obtenus et enfin, nous exposons la conclusion générale de cette étude et les perspectives envisagées pour des futures études.



*CHAPITRE I :*  
*Les concepts*  
*fondamentaux des polymères*

## I.1. CLASSIFICATION DES POLYMERES

A cause de la diversité de la fonction et de la structure trouvées dans le domaine des macromolécules, il est utile de tracer certains schémas qui regroupent les matériaux sous des titres commodes montrés ci-dessous.

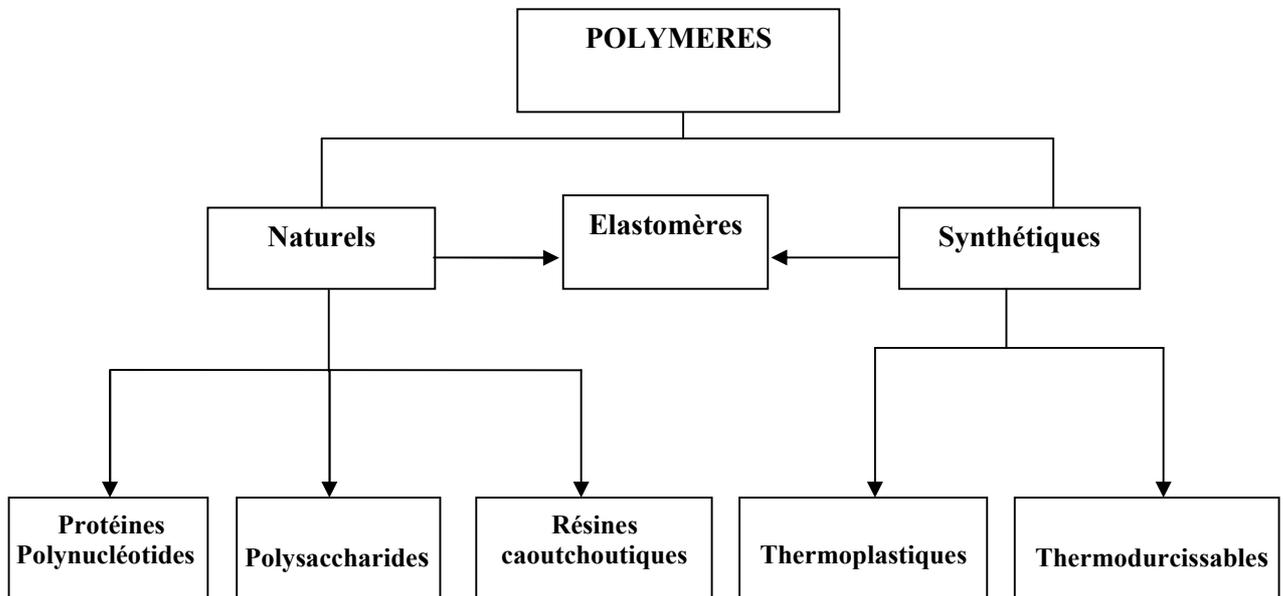


Schéma I.1: Les différentes classes des polymères

Les polymères naturels ont des structures plus complexes que les polymères synthétiques [5]. Les fabricants offrent une très grande diversité de produits, mais il existe trois grandes catégories de matières plastiques synthétiques : les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères.

### I.1.1. Polymères synthétiques

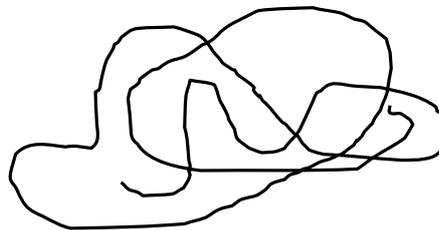
**a. Les thermoplastiques :** Les thermoplastiques ramollissent sous l'effet de la chaleur. Ils deviennent souples, malléables et durcissent à nouveau quand on les refroidit [6]. Leurs polymères de base sont constitués par des macromolécules linéaires, reliées par des liaisons faibles qui peuvent être rompues sous l'effet de la chaleur ou de fortes contraintes. Ces polymères peuvent se cristalliser (thermoplastiques cristallins) ou non (thermoplastiques amorphes), et mis en forme (même de façon répétitive) par chauffage et refroidissement [7].

**b. Les thermodurcissables :** Ils sont constitués par des macromolécules s'étendant dans les trois directions de l'espace, d'autant plus rigides que le réseau tridimensionnel est plus dense. Leur «réticulation» obtenue le plus souvent sous l'effet de la chaleur est irréversible ; ces produits résistent donc mieux à l'effet de la chaleur [8].

**c. Les élastomères :** Un élastomère est un polymère linéaire ou ramifié transformé par vulcanisation en un réseau tridimensionnel faiblement réticulé infusible et insoluble. Les élastomères se différencient des thermodurcissables par leur propriété d'élasticité caoutchoutique, c'est-à-dire la capacité à subir de très grandes déformations réversibles sous l'action de contraintes mécaniques [9].

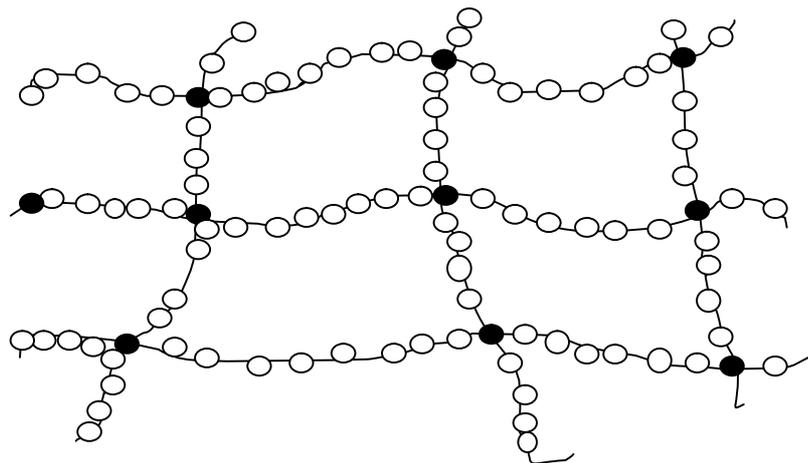
Les polymères peuvent encore être classés en deux catégories :

- **Les polymères linéaires :** Un polymère linéaire d'une longue chaîne d'atomes qui sont attachés aux groupements substitués [10].



**Figure I.1:** Schéma de la chaîne d'un polymère linéaire.

- **Les polymères réticulés (les polymères tridimensionnels) :** Dans ce cas, la macromolécule occupe un volume dont toutes les dimensions sont du même ordre de grandeur [11-12].



**Figure I.2 :** Schéma schématique d'un polymère tridimensionnel

## **I.2. LA POLYMERISATION**

Il existe de nombreuses substances macromoléculaires naturelles: les protéines fibreuses (des cheveux, des poils de laine, des plumes, des angles), les protéines corpusculaire telles que l'insuline, l'hémoglobine, l'ovalbumine, la cellulose substance de soutien et l'amidon substance de réserve des cellules végétales, le glycogène du foie, lignine du bois, le caoutchouc et la gutta percha, le diamant et le graphite, les silicates et l'alumina silicates parmi tant d'autre. Seul un petit nombre de ces composés macromoléculaires a pu être reproduit synthétiquement. Hormis la synthèse du diamant par modification de la structure du graphite et celle de quelques silicates et corps minéraux peu complexe, il a fallu plus de dix ans pour que soit effectuée, par une importante équipe allemande. La synthèse de l'insuline de bœuf, et par une équipe chinoise celle de l'insuline de porc [13]. En revanche, les chimistes organiciens ont crée d'innombrables macromolécules qui n'existent pas dans la nature, en vue d'application techniques dont certaines étaient au paravent l'apanage des macromolécules naturelles [13].

La synthèse chimique est un procédé fondamental permettant de préparer et / ou de fabriquer une entité chimique à partir d'autres unités chimiques plus petites et structurellement différentes. La synthèse de molécules plus complexes fait généralement intervenir plusieurs étapes réactionnelles. C'est le contraire de l'analyse qui cherche à isoler des substances pour voir ensuite de quoi elles sont faites [14].

La synthèse macromoléculaire conduit à l'élaboration de polymère dans les masses moléculaires, leur distribution, la nature des extrémités de chaînes, la composition et la structure sont bien définies, constituent l'étape de base pour élaborer des édifices supramoléculaire dont l'architecture est contrôlée. Elles possèdent des applications et des propriétés spécifiques [3].

On distingue habituellement deux types principaux de polymérisation: les polymérisations en chaîne (polyaddition) et les polymérisations par étapes (polycondensation) [15].

### **I.2.1. La polymérisation en chaîne**

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

Les sites actifs localisés peuvent être de trois sortes :

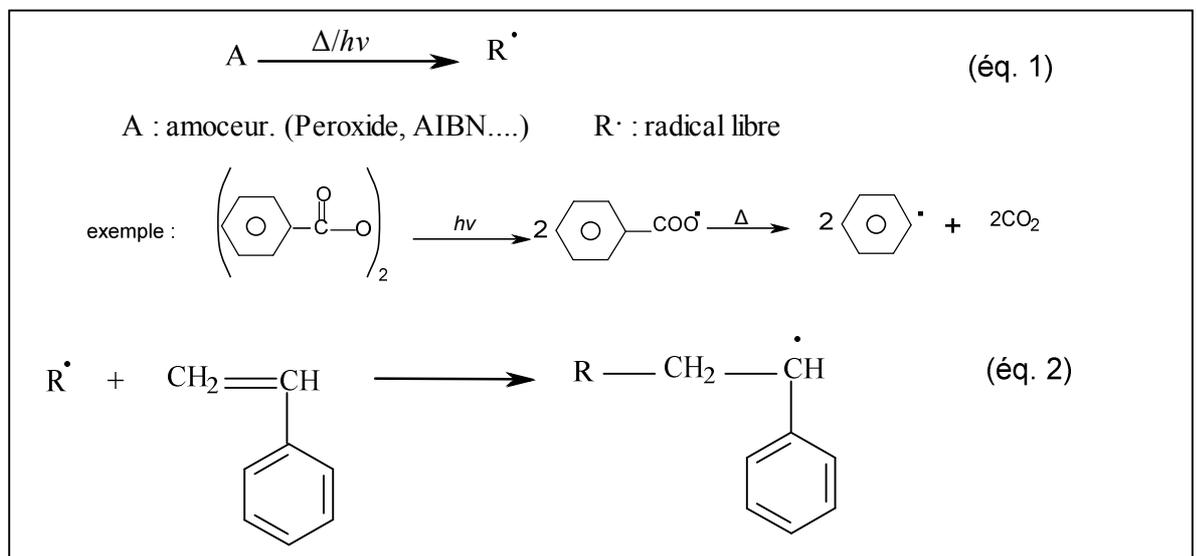
- ✓ un radical : donnant naissance à une polymérisation radicalaire.
- ✓ un carbanion: donnant lieu à une polymérisation anionique
- ✓ un carbocation: donnant lieu à une polymérisation cationique[16].

### I.2.1.1. Polymérisation radicalaire

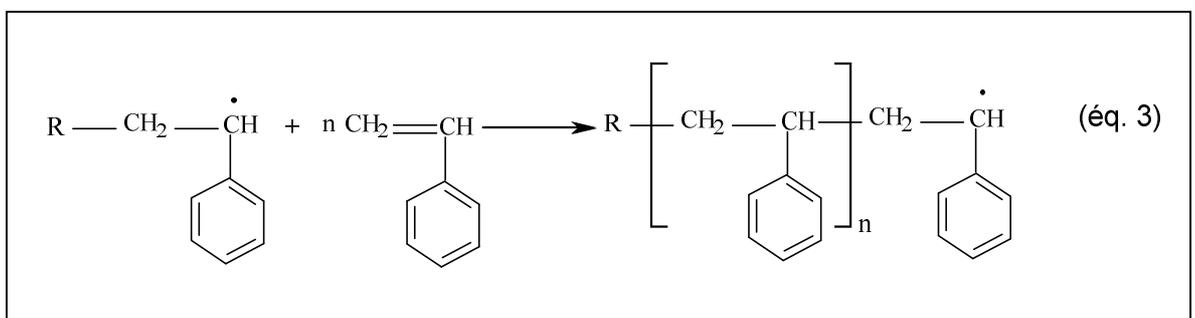
La polymérisation radicalaire est une réaction en chaîne qui permet la formation d'un polymère à partir d'un monomère vinylique ( $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ) en présence des radicaux libres, chaque radical effectue en un temps très court ( $\sim 0,1$  s) un grand nombre de (1000 à 10000) de réactions chimiques élémentaires puis disparaît par réaction mutuelle avec un autre radical [17].

La polymérisation radicalaire comporte généralement trois étapes : on désigne par  $\text{R}\cdot$ , les radicaux libres et par  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{X}$  le monomère ; ou  $\text{X} = \text{Cl}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{COOCH}_3$  et  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$

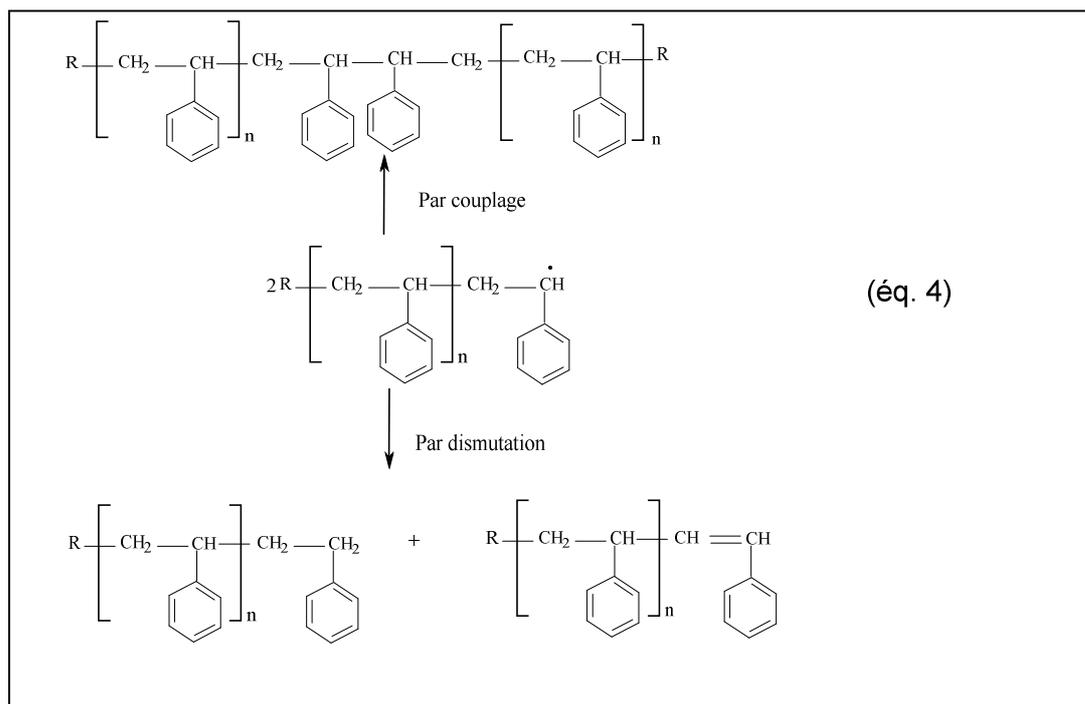
#### Amorçage



#### ▪ Propagation



▪ **Terminaison**

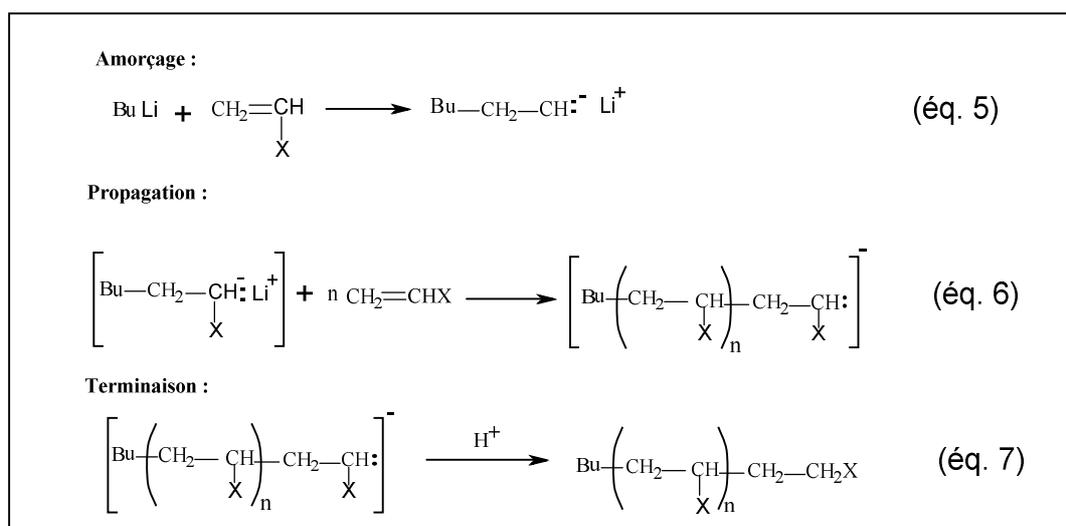


**Figure I.3:** Schéma d'une polymérisation radicalaire.

**I.2.1.2. Polymérisation ionique**

La polymérisation ionique est une polymérisation d'addition dans laquelle les extrémités de chaîne en croissance portent une charge négative ou positive [10]. L'amorceur des réactions de polymérisation ionique n'est pas un radical, mais un ion (cation ou anion) [15].

**a. Polymérisation anionique :** Parmi les amorceurs utilisés sont les bases fortes nucléophiles telles que naphthalène,  $\text{KNH}_2$  [18].



**Figure I.4:** Schéma d'une polymérisation anionique

## b. Polymérisation cationique :

Les catalyseurs du type Friedel – Crafts: Chlorure d'aluminium ( $\text{AlCl}_3$ ), fluorure de bore ( $\text{BF}_3$ ). 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 [11].

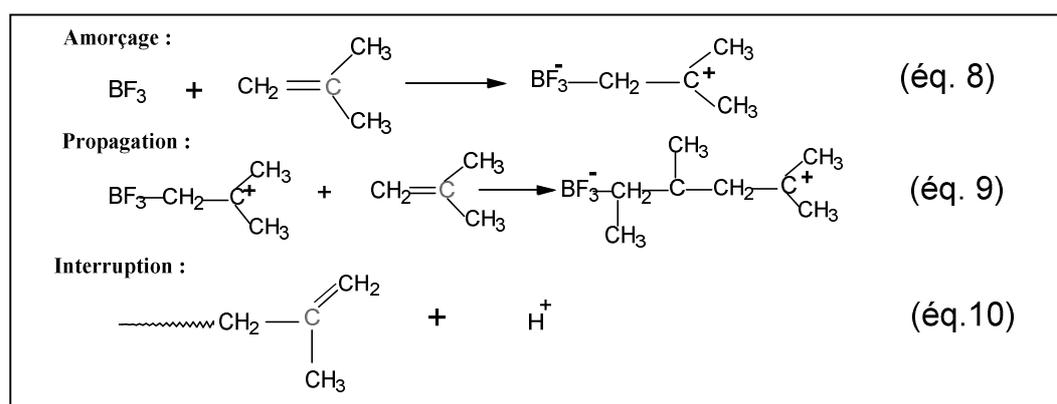


Figure I.5: Schéma d'une polymérisation cationique

### I.2.1.3. La polymérisation par coordination :

La polymérisation par coordination est une réaction de croissance en chaîne résultant de la fixation des électrons  $\pi$  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 [9]. En plus de l'intérêt des structures (polyéthylènes linéaires, haute, moyenne et basse densité, polypropylène isotactique, etc...), 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) [4].

Cette addition est stéréospécifique : elle est régulière. Quatre types de catalyseurs, sont utilisés industriellement [9]:

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

## I.2.2. La polymérisation par étape (Polycondensation)

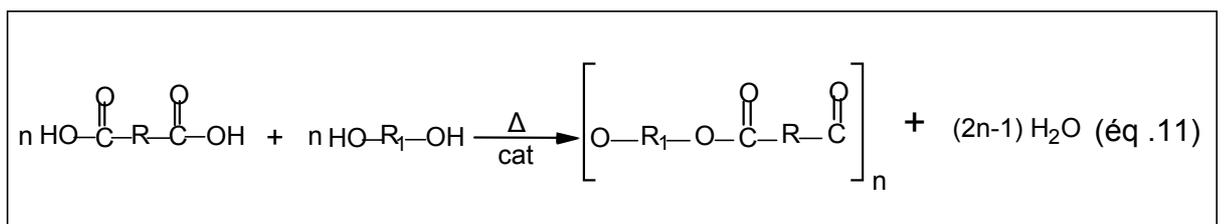
Les réactions de polycondensation sont des réactions par étapes : la macromolécule est construite suite aux réactions successives entre les groupements terminaux de molécules monomères. La poursuite du processus jusqu'à l'obtention d'un polymère peut avoir lieu par ajouts progressifs d'autres molécules monomères ou par réaction entre d'oligomères. Une des particularités de la polycondensation est l'élimination, au cours de la réaction d'un tiers constituant. Il s'agit le plus souvent de molécules d'eau ou d'alcool [15].

Le nombre de groupes fonctionnels qui peuvent réagir pour donner le polycondensat est appelé fonctionnalité  $f$ . Il est bien évident qu'avec des composés monofonctionnels, on ne peut pas obtenir de polymères, on obtient un composé normal. Pour que cela soit possible il faut que les monomères aient une fonctionnalité égale ou supérieure à 2 [19].

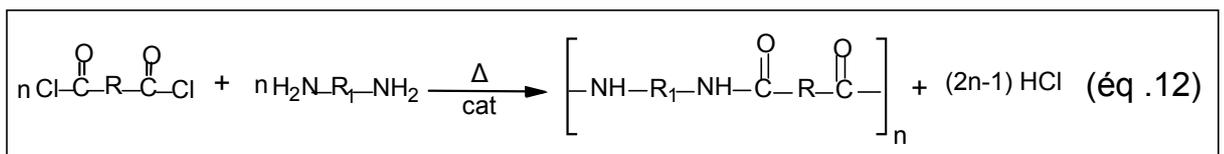
Lorsqu'un monomère ou un mélange de monomère possède une fonctionnalité moyenne égale à 2, on obtient des polymères linéaires thermoplastiques, fusibles et solubles dans les solvants organiques. Si la fonctionnalité moyenne est supérieure à 2, la polymérisation conduit à des structures d'abord ramifiées, 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 [18]. On peut distinguer :

### a. La réaction de substitution nucléophile sur les carbonyles : exemple

- ✓ Réaction d'estérification : dans ce cas le diol réagit avec un diacide pour former un ester.



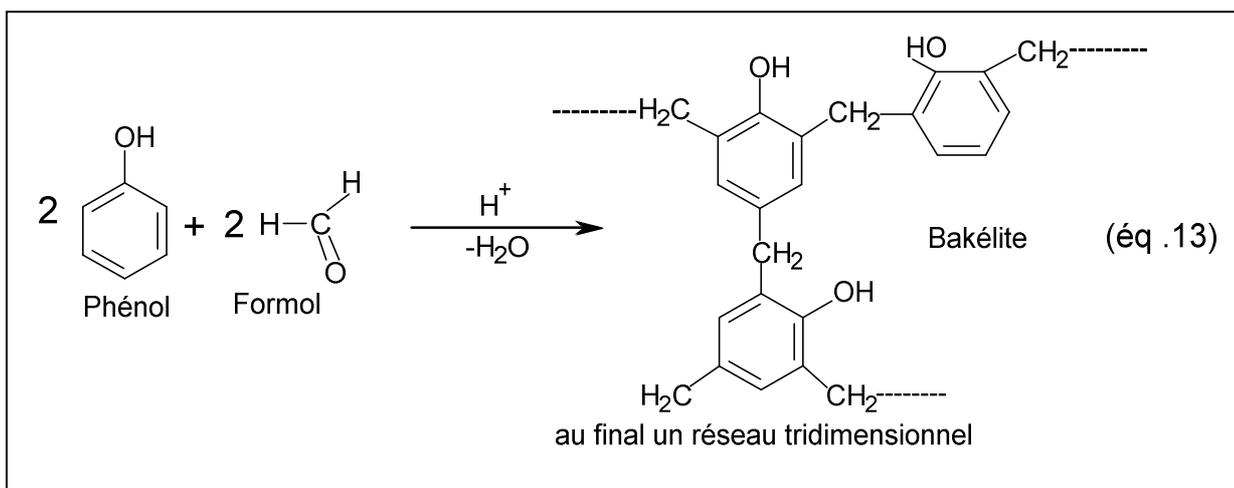
- ✓ Réaction d'un dichlorure d'acide sur la diamine :



Ou  $\text{R} : (\text{CH}_2)_4$  et  $\text{R}_1 : (\text{CH}_2)_6$

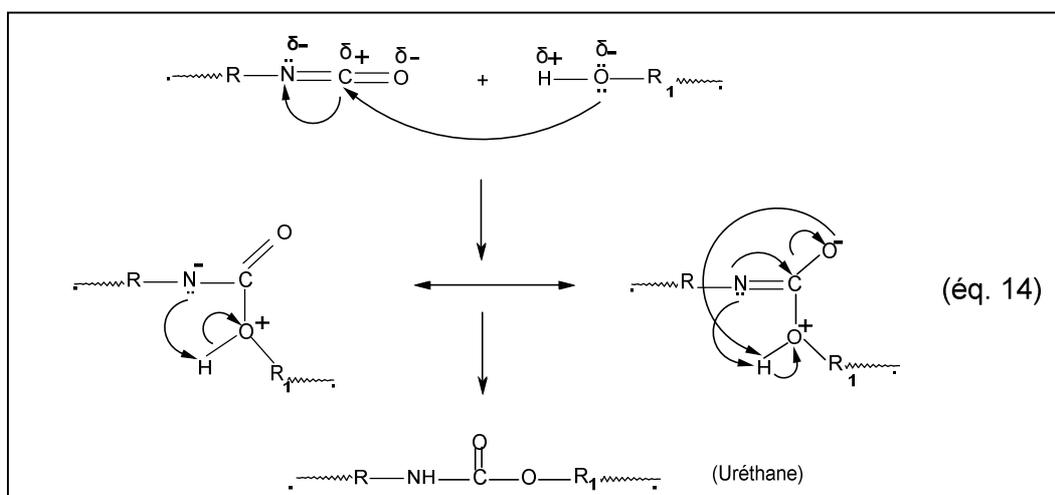
### b. La réaction d'addition sur les carbonyles

Ces réactions utilisant les aldéhydes, les formaldéhydes en particulier, elles s'appliquent essentiellement à la préparation des phénoplastes et aminoplastes. Les réactions des phénols avec le formol, et les amines sur le formaldéhyde sont deux réactions utilisées dans ce type d'addition, ou se déroulent en milieux aqueux et catalysées par des acides ou par des bases.



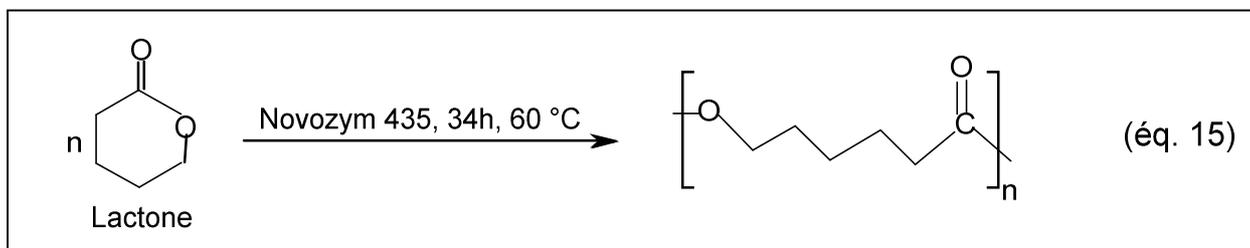
### c. La réaction d'addition sur les doubles liaisons

Il s'agit essentiellement d'une réaction qui conduit aux polyuréthanes ; ce type de réaction est généralement catalysé, on n'aura aucune espèce à éliminer.



#### d. La réaction par ouverture de cycle:

La réaction est utilisée pour la préparation des polymères à partir d'un monomère cyclique, en utilisant un initiateur qui provoque la scission du cycle [12].



#### I.2.2.1. Les techniques de la polymérisation par étape (Polycondensation)

Techniquement, les réactions de polymérisation peuvent être effectuées de différentes manières suivant la nature du monomère et l'utilisation qui doit être faite du polymère [1]. On distingue quatre techniques de polycondensation: La polycondensation en masse; la polycondensation en solution; La polycondensation en suspension et à l'état solide; la polycondensation interfaciale.

##### a- La polycondensation en masse

C'est évidemment 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 polymères 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, mais malheureusement l'opération est assez lente, elle nécessite une importante dépense d'énergie [12].

##### b- La polycondensation en suspension et à l'état solide

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 [20].

#### **c- La polycondensation en solution**

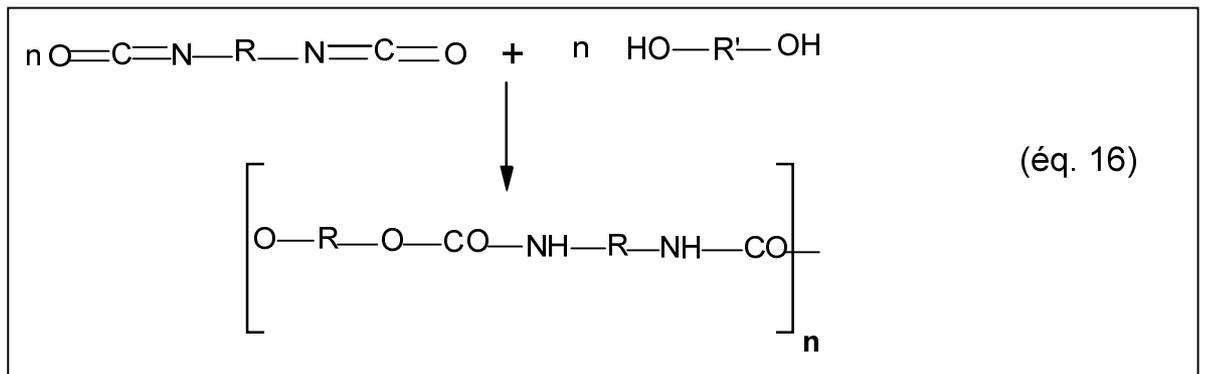
Bien qu'il s'agisse d'une méthode très développée en laboratoire, son utilisation industrielle est limitée. Son importance relative devrait cependant croître compte tenu du développement des nouveaux polymères aromatiques à températures de transition ( $T_g$ ) et ( $T_f$ ) élevées. Le mélange solvant contient en général un composé inerte vis-à-vis des réactifs et un agent gonflant du polymère ; un capteur de proton (pyridine, triéthylamine) est ajouté pour fixer le chlorure d'hydrogène formé. Le pouvoir solvant de ces composés organiques est fortement accru par l'introduction de sels minéraux tels que LiCl ou CaCl<sub>2</sub> [17].

#### **d- La polymérisation interfaciale**

La polycondensation interfaciale est une méthode de polymérisation rapide et irréversible utilisée pour la préparation des polyuréthanes, polyamides et polyarylates ester [12]. Cette méthode met généralement en jeu des systèmes biphasiques liquides constitués d'une phase aqueuse et une phase organique qui dissolvent sélectivement les deux monomères. Les monomères utilisés sont plus souvent très réactifs [20].

### **1.3. LES POLYURETHANES**

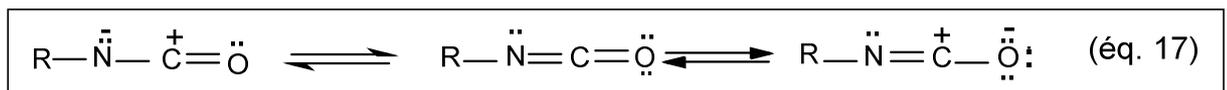
La famille des polyuréthanes, nom usuel esters d'acides carbamique est immense. Ce sont des matériaux dont les caractéristiques sont très variées avec une grande diversité de textures et de duretés [21]. Les polyuréthanes sont synthétisés par réaction de polycondensation entre des monomères dont les groupements fonctionnels respectifs possèdent ensemble une réactivité chimique spécifique. Plus précisément, un monomère diol réagit avec un monomère diisocyanate pour former une fonction uréthane (NH-C-OO). Cette réaction se fait selon le mécanisme suivant [22-21]:



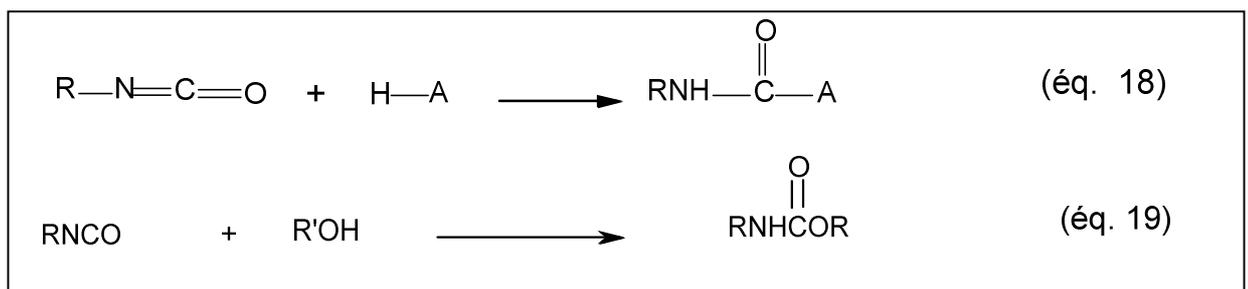
### I.3.1. Les facteurs influençant la polymérisation du polyuréthane

#### a. Effet de l'hydrogène actif sur la stabilité du monomère isocyanate

Un bref regard sur la structure électronique du groupe isocyanate permet d'expliquer ses comportements. Les structures de résonance sont:



La réaction habituelle implique en dernier une double liaison carbone-azote. Lors de cette réaction, l'hydrogène actif électrophile (polarisé positivement) s'attache à l'azote, riche en électrons, de l'isocyanate. Le reste nucléophile de la molécule, source d'hydrogène s'attache de lui-même à l'atome de carbone du groupe isocyanate. La caractéristique chimique la plus importante de l'isocyanate est donnée par les équations suivantes:

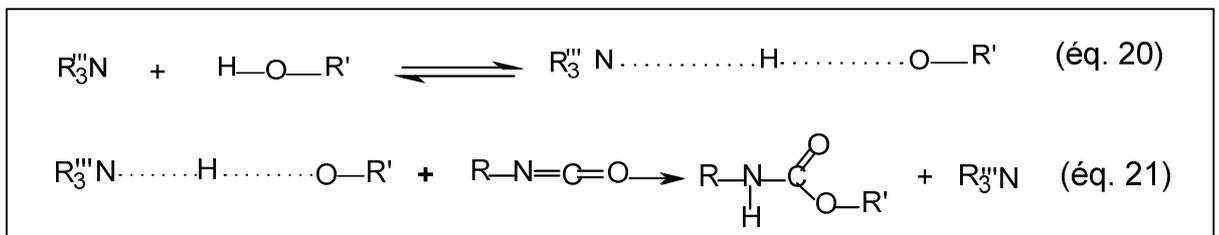


Le groupe (-NCO) est particulièrement susceptible de réagir avec des composés ayant un hydrogène actif dans leur structure. Dans le cas des polyuréthanes, les composés ayant un hydrogène actif sont des produits ayant un ou des groupes hydroxyles, tels que les alcools (ou polyols) et l'eau, ainsi que quelques amines [23].

**b. Effet du catalyseur**

Deux types de catalyseurs de la réaction alcool-isocyanate les plus utilisés sont les bases organiques (base de Lewis) de type amine tertiaire et les composés organométalliques (acides de Lewis) essentiellement à base d'étain [21].

- **Catalyse acide de la réaction alcool-isocyanate :** Les acides de Lewis qui catalysent la réaction alcool-isocyanate sont très souvent des composés organométalliques à base d'étain [24]. L'effet catalytique des sels métalliques est plus complexe que celui des amines qui se complexent soit avec l'hydroxyle soit avec l'isocyanate. Les catalyseurs d'étain et d'autres métaux activent à la fois le polyol et l'isocyanate, d'abord par la formation d'un complexe binaire entre le catalyseur et le polyol et ensuite par le rattachement de l'isocyanate pour former un complexe ternaire, ou pont, de catalyseur étain, de polyol et d'isocyanate [23].
- **Catalyse basique de la réaction alcool isocyanate :** L'action catalytique basique d'amines tertiaires sur la réaction alcool-isocyanate implique également la formation d'un complexe de coordination entre le catalyseur, l'alcool et l'isocyanate. Dans un premier temps, l'amine active la fonction alcool en rendant le proton plus labile (fig. I.6), puis la réaction avec l'isocyanate a lieu [24].



**Figure I.6:** mécanisme simplifié de la réaction-isocyanate catalysée par une base de Lewis.

L'activité catalytique de l'amine, du à un doublet électronique libre présent sur l'atome azote, dépend de la possibilité de ce doublet d'électrons pour la réaction de complexations. Deux facteurs affectent cette disponibilité:

- L'empêchement stérique : plus l'azote de l'amine est encombré par des ramifications ou des substituants volumineux, plus il est difficile pour les électrons de participer à la réaction.

- Les effets électroniques des substituants : quelques groupent tendent à pousser les électrons vers l'azote accroissant l'accessibilité au doublet libre. D'autres groupes tendent à éliminer les électrons, diminuant l'accessibilité et réduisant ainsi l'activité catalytique [23].

#### **c. Effet de la température**

Un excès d'isocyanate réagit à chaud ( température comprise entre 100 à 140°C ) avec les uréthanes pour donner des allophanates : ceux-ci peuvent se former lors de la fabrication de prépolymères à terminaisons isocyanates. Ils entraînent une réticulation; c'est-à-dire un pontage entre les chaînes macromoléculaires. Ils sont recherchés dans certains cas pour faciliter la mise en œuvre ou améliorer certaines propriétés, mais ils sont sensibles à l'humidité en cours de vieillissement [21].

#### **d. Effet du solvant**

Alors que les applications commerciales utilisent des systèmes réactifs en masse, la plupart des études cinétiques ont été faites dans un solvant. Un changement de solvant peut impliquer des vitesses de réaction différentes, aussi la cinétique calculée lors d'une étude en solution diluée sera différente pour une réaction en masse. Il semble que la vitesse de réaction dépende de la capacité du solvant à former des liaisons hydrogène. L'effet du solvant est essentiellement dû à:

- ❖ la polarité du milieu (liée à la constante diélectrique du solvant et à la dissymétrie moléculaire). Un solvant à forte polarité à un fort pouvoir dissociant des liaisons d'hydrogène (solvant / solvant ou solvant / réactif) [25].
- ❖ Le choix du solvant pour la réaction de polymérisation peut être extrêmement important ce qui est montré par les valeurs de la viscosité et du rendement dans le tableau (I-1).

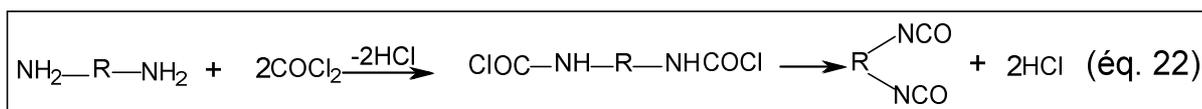
**Tableau I.1:** Choix du solvant pour la réaction de polymérisation de l'éthylène glycol avec le Bis (4-isocyanate de phényl) méthane [26].

Solvant	Rendement / %	Viscosité intrinsèque / $\eta$	Solubilité du polymère
Xylène	33	0,06	Precipitation rapide
Perchloroéthylène	62	0,12	Precipitation rapide
Chlorobenzène	100	0,17	Precipitation rapide
Méthyl isobutyl cétone	88	0,23	Precipitation rapide
Tétrachloroéthane	100	0,36	Precipitation lente
Nitrobenzène	81	0,35	Précipitation après 30 min
Diméthyl sulfoxide	98	0,69	Soluble
Tétraméthylène sulfoné	100	0,76	Soluble
DMSO / methyl isobutyl kétone 50/50	100	1,05	Soluble

## I.4.SYSTEMES REACTIFS

### I.4.1.Les diisocyanates

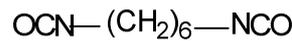
Les isocyanates sont des substances chimiques caractérisés par la présence d'un ou plusieurs groupements isocyanates (NCO) attachés à un alkyl (R) [27]. Ces composés sont généralement caractérisés par une réactivité importante et versatile. Les réactions mettant en jeu les isocyanates proviennent du fort caractère électrophile de l'atome de carbone, celui-ci étant renforcé dans le cas d'isocyanates aromatiques [25]. La seule méthode utilisée industriellement pour la préparation des isocyanates est la phosgénéation des amines primaires en milieu inerte, tel que le dichlorobenzène [11]. Ils sont de deux types : aliphatique et aromatique.



### a. Les diisocyanates aliphatiques

La fonction NCO n'est pas directement liée à une double liaison, ce qui crée une excellente résistance à la lumière. Ces isocyanates permettent la synthèse de prépolymères à des températures de réaction plus élevées (100-120°C) et possèdent une viscosité plus faible. On distingue :

- Le di-isocyanate du 1,6 -hexaméthylène (H.D.I)

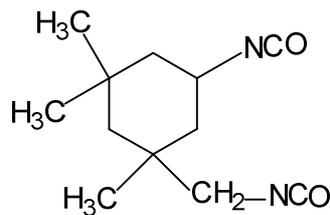


1,6 -Hexaméthylène di-isocyanate

( $T_{\text{fusion}} = 112 \text{ }^\circ\text{C}$  ,  $F_p = 130 \text{ }^\circ\text{C}$ )

1,6 -hexaméthylène diisocyanate (HMDI) est un produit inerte, particulièrement utile lorsqu'on exige des polyuréthanes avec une résistance à la lumière élevée. Il sert à la fabrication des polyuréthanes linéaires [28].

- Le di-isocyanate d'isophorone (IPDI)

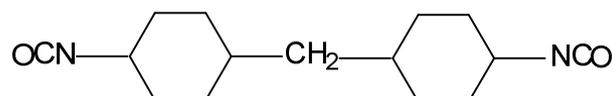


Diisocyanate d'isophorone

( $T_{\text{fusion}} = -60 \text{ }^\circ\text{C}$  ,  $T_{\text{ébullition}} = 158 \text{ }^\circ\text{C}$ )

L'IPDI se présente sous la forme d'un liquide incolore ou légèrement jaunâtre, d'odeur piquante. Il permet la synthèse des polyuréthanes et la fabrication de produits séchant rapidement. .

- Dicyclohexaméthylméthane di-isocyanate (H<sub>12</sub>MDI)



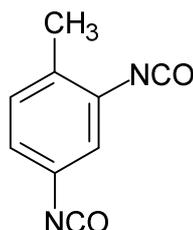
4,4'-Dicyclohexaméthylméthane diisocyanate

Utilisé dans les dispersions aqueuses de polyuréthane [28].

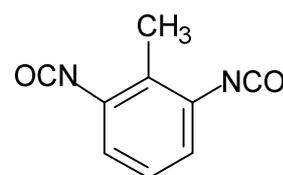
## b. Les diisocyanates aromatiques

Le groupement fonctionnel NCO est directement attaché au noyau aromatique, en effet l'oxydation possible de ce noyau par rayonnement UV peut provoquer un jaunissement du polyuréthane. Ils sont donc plutôt utilisés pour des polyuréthanes à application spécifique d'adhésifs ou d'enductions [28]. On distingue :

- Le Di-isocyanate de toluène (TDI)



2,4-diisocyanate de toluène

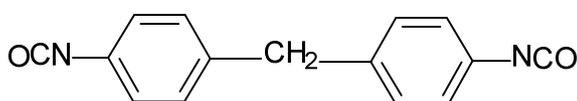


2,6-diisocyanate de toluène

( $T_{\text{fusion}} = 13\text{ °C}$  ,  $T_{\text{ébullition}} = 106\text{-}107\text{ °C}$ )

Ces deux produits peuvent être utilisés séparément ou en mélange. Ils servent majoritairement à la fabrication de mousses souples de polyuréthane [29].

- Diphenylméthane di-isocyanate (MDI)



4,4'-diisocyanate du diphenylméthane

( $T_{\text{fusion}} = 38\text{ °C}$  ,  $T_{\text{ébullition}} = 196\text{ °C}$ )

Le MDI est un solide cristallin. Il se présente le plus souvent sous forme fondue [29].

## I.4.2. Les diols

### a. Les diols aliphatiques

Le 1,4 -butanediol (BDO), l'éthylène glycol, hexane diol. Ce sont des substances qui donnent des matériaux plus souples que leurs homologues aromatiques [29-21].

### b. Les diols aromatiques

L'hydroquinone (Hyd) ( $T_f = 170\text{-}174\text{ °C}$  ,  $T_{eb} = 285\text{-}285\text{ °C}$  ). C'est un intermédiaire de synthèse pour peinture et vernis [30] et Le Résorcinol ( $T_f = 110\text{ °C}$  ,  $T_{eb} = 176\text{ °C}$  ), il est soluble dans l'eau, l'éthanol, l'éther; insoluble dans le sulfure de carbone et le chloroforme [31].

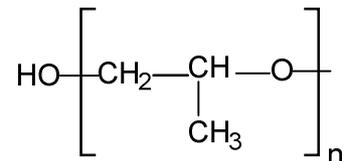
### I.4.3. Les polymères glycols

Il existe une grande variété de polyols commerciaux utilisables pour la formation réseau uréthane. Ces polyols se différencient par leur fonctionnalité, leur masse molaire, leur réactivité, leur viscosité, .etc.[21]. Ils peuvent être choisis, suivant l'utilisation finale et le procédé de fabrication utilisé [31]. Les polyols sont des molécules de masse moyenne en poids variant entre 1000 et 5000 g/mol principalement responsables de la flexibilité du polyuréthane à températures ambiante [32, 21]. Deux types de polyols sont couramment utilisés dans la chimie des polyuréthanes: les polyesters qui offrent une bonne résistance et une bonne tenue aux huiles et aux essences; et les polyéthers qui offrent une bonne résistance à l'humidité [33].

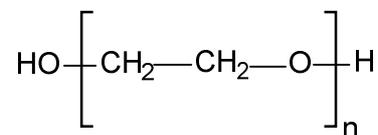
#### a. Les polyéthers

Ils sont en général obtenus par la polyaddition anionique ou cationique, de monomères cycliques, comme l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène ou encore le tetrahydrofurane. Les masses molaires des polyols polyéthers utilisés dans la synthèse de polyurethanes varient de 250 à 8000 [31].

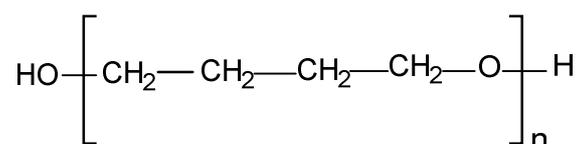
- Poly(propylène glycol) (PPG)



- Poly(éthylène glycol) (PEG)



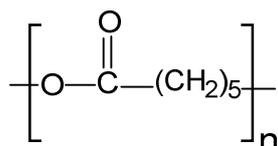
- Poly(tétraméthylène glycol) (PTMG)



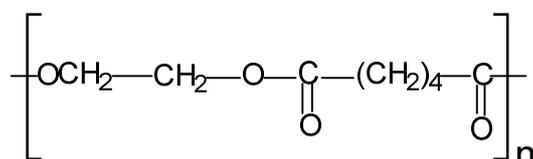
## b. Polyesters

Ils sont obtenus par la réaction de diols en excès sur des acides dicarboxyliques [21]. Les polyesters ont une bonne flexibilité, une bonne résistance chimique et une bonne stabilité à l'hydrolyse. Ils sont utilisés pour les dispersions de polyuréthanes [31]. Les polyesters les plus utilisés dans la synthèse de polyuréthane sont:

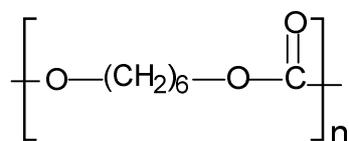
- Polycaprolactone



- Poly(éthylène adipate)



- Polycarbonate d'hexanediol



### I.4.4. Les solvants

Le solvant est un liquide qui a la priorité de dissoudre certains corps. Ainsi en tant que milieu d'addition, l'effet du solvant est essentiellement dû à la polarité du milieu et la capacité d'auto association avec un des réactifs (ou les deux). En général, les solvants qui peuvent facilement complexer un réactif, par liaison hydrogène ou des interactions de dipôles, vont permettre une réaction plus lente. Dans les cas extrêmes les solvants peuvent réagir avec l'isocyanate, comme dans le cas de diméthyle formamide. Parmi les solvants utilisés dans la synthèse des polyuréthanes on cite le chlorobenzène, le xylène et le dioxane [25].

### I.4.5. Les catalyseurs

La synthèse des macromolécules nous amène tout naturellement à parler de la catalyses et des catalyseurs. Bien souvent, l'augmentation de la température et de pression ne suffit pas pour déclencher la réaction et la présence d'un catalyseur est nécessaire, son emploi permet de réaliser une vitesse de réaction des milliers voir des millions de fois plus élevée [11-34].

Le phénomène de la catalyse fut connu depuis le début de XIX siècle, il est resté longtemps mal compris, mais le développement constant des fabrications industrielles reposent sur l'emploi d'un catalyseur a conduit au cours des dernières décennies à une étude approfondie de ce phénomène. Par définition le mécanisme d'une réaction catalytique implique un cycle qui restitue le catalyseur inchangé en fin de réaction [11].

Les catalyseurs utilisés communément dans la synthèse des polyuréthanes sont soit des composés métalliques soit des amines tertiaires. Très souvent, des mélanges de ces deux types de catalyseurs sont utilisés pour améliorer ou pour contrôler le taux de la réaction. Le dibutyl dilaurate d'étain est employé dans la majorité des cas. Les amines sont utilisées typiquement en combinaison avec des catalyseurs à base d'étain pour obtenir des réactions très rapides ou dans des formulations où les catalyseurs métalliques sont désactivés [35].

#### **a. Les catalyseurs d'amines**

Les amines permettent des extensions de chaîne ou des réticulations [33]. Celles-ci ont pour fonction principale d'accélérer et de réguler la réaction entre l'eau du mélange et l'isocyanate, qui dégage le CO<sub>2</sub> [36]. L'amine la plus utilisée est le triéthylène diamine, ou diazobicyclo [2, 2, 2] octane connue sous le nom commercial de DABCO.

- ❖ La triéthylamine (TEA) ( $T_f = -115\text{ °C}$ ,  $T_{eb} = 89.5\text{ °C}$ ). C'est un liquide mobile, incolore, à forte odeur ammoniacale utilisée comme :
  - ✓ Base pour la préparation d'agents tensioactifs (sels d'ammonium quaternaire)
  - ✓ Agent solubilisant pour résines (peinture hydrosolubles), produits phytosanitaires et divers composés organiques à caractères acide.
  - ✓ Catalyseur de réticulation pour résines synthétiques (polyuréthanes, époxydiques)
  - ✓ Intermédiaire ou catalyseur en synthèse organique [29].

#### **b. Les catalyseurs d'étain**

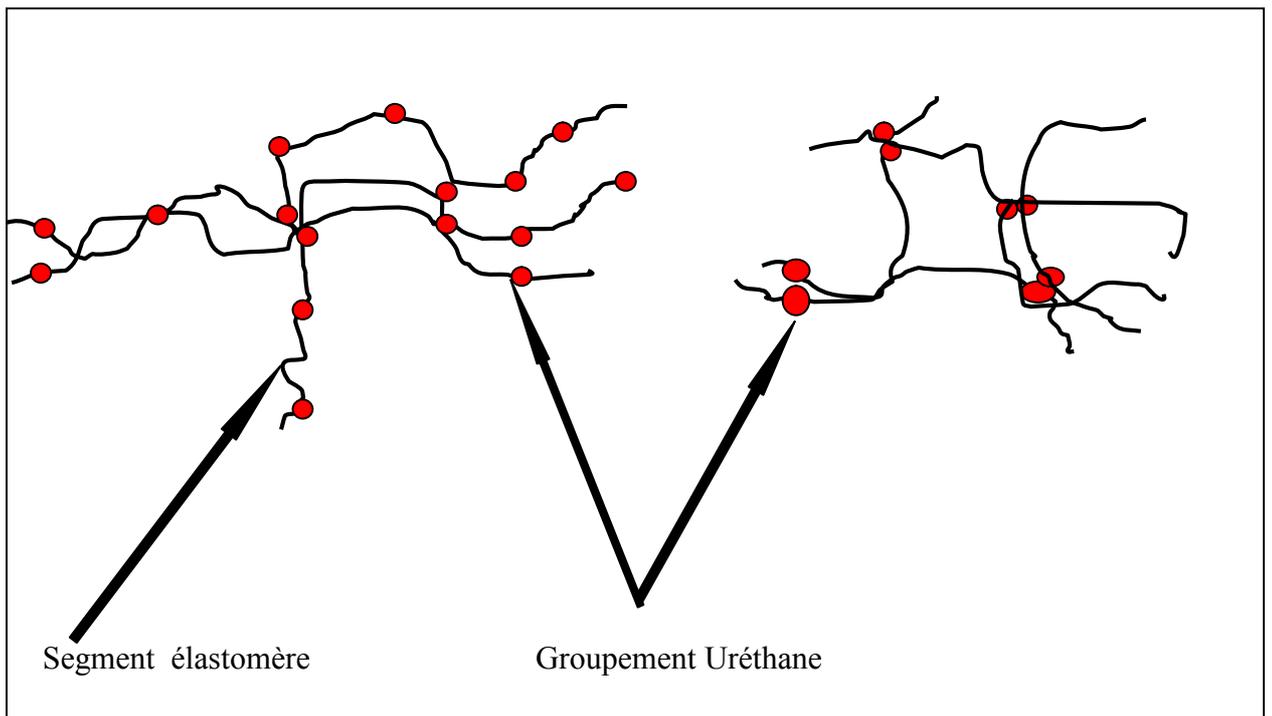
Ce type de catalyseur est spécifiquement employé pour réguler la vitesse de la réaction de polymérisation entre le polyol et l'isocyanate [36]. Parmi ces catalyseurs on distingue: l'octoate stanneux, le dibutyldilaurate d'étain; d'autres sels métalliques sont parfois employés (acétalé de potassium, sels de calcium, etc.) [37].

Parmi ces sels on trouve :

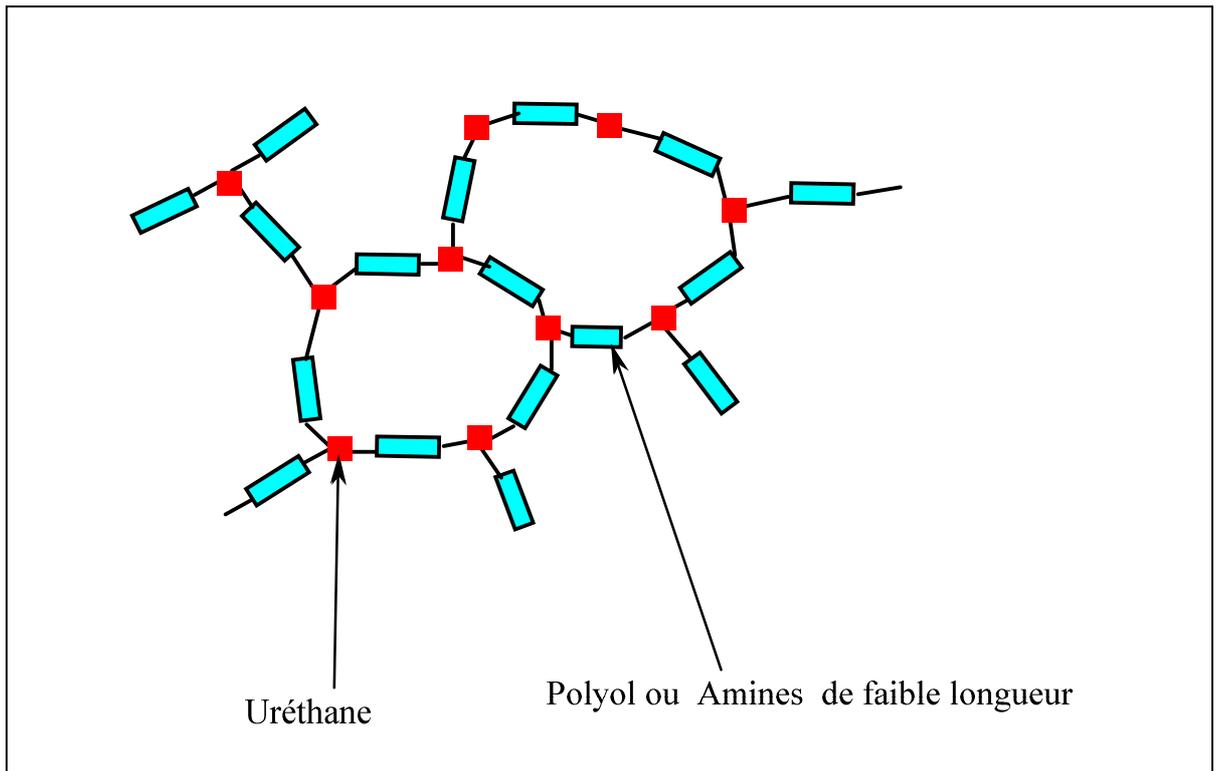
- ❖ Le carbonate de sodium (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) ( $T_f = 851\text{ °C}$  (anhydre), Solubilité dans H<sub>2</sub>O à 20°C = 300 (anhydre)). Il réagit avec la plupart des acides pour donner du dioxyde de carbone. Il précipite aussi par échange d'ions. Il sert à la fabrication du verre [38].

## I.5. CLASSIFICATION DES POLYURETHANES

Les polyuréthanes sont des matériaux dont les performances sont très variées selon les associations chimiques que l'on réalise. On trouvera aussi bien des variétés "thermoplastiques" que des variétés "thermodurcissables" ou "élastomérique".



**Figure I.7** : Schéma d'un polyuréthane thermoplastique [14].



**Figure I.8:** Schéma d'un polyuréthane thermodurcissable [33].

**a. Les polyuréthanes linéaires :**

Les polyuréthanes thermoplastiques sont des polymères linéaires avec des groupes uréthanes alternés avec des polyols. Les groupes uréthanes peuvent s'associer à d'autres groupes uréthanes de chaînes voisines, formant ainsi des liaisons stables à basse température.

Il sont obtenus à partir de dialcool et de diisocyanate en réaction exothermique, le précipité est un polyuréthane avec un poids moléculaire de 8000 à 9000. Les facteurs suivants sont importants dans leur fabrication :

- ✓ Le mode de dosage : il est important que le diisocyanate soit bien dosé par le dialcool, parce qu'un excès de diisocyanate provoque une formation des réactions secondaires produisant la structure tridimensionnelle.
- ✓ Grande thermocité de la polyaddition : il est nécessaire d'évacuer la chaleur pour que la température ne dépasse pas le point de fusion du produit, il se décompose en ses composants de départ à une température de 493 °C.
- ✓ La vitesse de réaction : la fraction principale de la réaction se déroule dans un interval de temps de quelques minutes après mélangeage [33].

## **b. Les polyuréthanes thermodurcissables**

Les polyuréthanes thermodurcissables sont obtenus par réaction diisocyanate, sur des polyols ou amines de faible masse molaire. Les ponts entre chaînes plus nombreux rigidifient le système [33]. La réticulation peut se faire par les procédés suivants :

- Diisocyanate + triolcool, le degré libre de fonctionnalité permettant la réticulation de chaînes latérales.
- Action de l'eau sur les polymères linéaires, avec formation de  $\text{CO}_2$  (réaction rapide) : Ces compositions conduisent à des vernis ou des revêtements séchant à l'air ou au four [39].

## **c. Les polyuréthanes élastomères**

La fabrication des élastomères de polyuréthane se différencie par le type de procédé et aussi par les composants de départ. Ils présentent, à l'état final, des propriétés élastiques caractéristiques des caoutchoucs naturels ou synthétiques. On distingue les malaxables, les thermoplastiques et les coulables [40].

### **I.5.1. Propriétés des polyuréthanes**

Ce sont des matériaux dont les caractéristiques sont très variées avec une grande diversité de texture et de dureté [6].

- D'après la structure des polyuréthanes on voit que la rigidité du réseau de chaînes dépend de la longueur des chaînes entre les ponts "uréthane", c'est-à-dire de la masse molaire du polyol qui servira à la réaction. Avec des chaînes courtes, les ponts (liaison entre chaînes) sont très rapprochés, très denses et rendront le système plus rigide, au contraire, de longues chaînes assoupliront le produit.
- La densité du produit sera gouvernée par le taux d'agent d'expansion et la catalyse de la réaction.
- Les polyuréthanes ont en commun une excellente résistance en traction, au déchirement, à l'abrasion chimique (huiles...).
- Les élastomères ont une bonne flexibilité à froid.
- La tenue chimique des mousses va de  $-40\text{ C}^\circ$  à  $+80\text{ C}^\circ$  [33]. Le tableau (I.2) représente les propriétés des polyuréthanes (rigides et souples).

**Tableau I.2** : Les propriétés du polyuréthane de type rigide et souple [40].

Propriétés	Type rigide	Type souple
Densité	1,21	1,21
Résistance à la traction à 20°C (Kgf / mm <sup>2</sup> )	3,80 – 4	1,65 – 1,30
Résistance choc sur barreau entaille (kgf/cm <sup>2</sup> ) à + 20°C à 0 C° à -20 C°	2,4 1,5 – 2,5 1,5 – 2,5	Non rompu 1,3 – 1,5 1,3 – 1,5
Module d'élasticité à 20 °C (kgf/mm <sup>2</sup> )	85,00 – 130,00	35,00
Conductivité calorifique (k cal / m.C°)	0,3	0,3
Résistance à la chaleur (point Vicat) (C°)	180	100
Point de fusion (°C)	180 – 185	150 – 160
Résistance spécifique (Ω /cm)	3.10 <sup>15</sup>	6.10 <sup>13</sup>
Tangente δ à 800 Hz	0,014	0,055
Tangente δ à 10 Hz	0,03	0,045
Tension claquage (KV/mm)	20	20

### I.5.2.Mise en œuvre

Les polyuréthanes thermoplastiques permettent une mise en œuvre semblables à celles des thermoplastiques ils peuvent être transformés par injection, extrusion, soufflage, compression, calandrage, etc... à l'aide de machines classique [41].

Dans le cas des polyuréthanes (PU) thermodurcissables, les ponts entre chaînes plus nombreux rigidifient le système, la mise en œuvre impose des conditions de sécurité draconiennes car les produits utilisés sont très toxiques [14]. La fabrication des mousses (souples, semi-rigides) et la transformation des élastomères de polyuréthane exigent des machines spéciales [42].

### **I.5.2. Domaine d'application**

Actuellement, la consommation européenne des polyuréthanes progresse globalement de 7 à 8% par an [42]. Les propriétés et les domaines d'application des polyuréthanes sont déterminés par la formule d'isocyanate et d'addition de polyol, d'agents de propagation de la polymérisation, des additifs, de l'agent de gonflement et par leur méthode de préparation ; Au niveau mondial, les principales applications se partagent en mousses bloc 34%, mousses flexibles moulées 12%, mousse rigide pour l'isolation bâtiment 18%, mousses rigides pour l'isolation électroménager 8% et 28% pour les applications autres que mousses (adhésifs, couchage, élastomères, liants, étanchéité, semelle chaussure). Les principales industries utilisatrices sont diverses [43]. Ils sont aussi employés dans un nombre d'applications médicales (draps chirurgicaux, sacs de plasma sanguin, composants artificiels de cœur et pansements) [28].

## **I.6. ASPECTS GÉNÉRAUX DE LA DÉGRADATION DES POLYMERES**

Les changements des polymères dus à la dégradation ont été connus depuis bien longtemps. La dégradation du bois et des tissus, la détérioration de la viande sont tous des exemples de changement irréversibles qui sont souvent causés par des réactions de ruptures des liaisons chimiques dans la chaîne principale et les chaînes latérales de la macromolécule dans l'environnement auquel il a été exposé durant le cycle de sa vie [44-45].

Dans les différents types de dégradation tel que la dégradation mécanique, photochimique, radiochimique, biologique ou chimique, les propriétés de chaque polymère dépendent des réactions chimiques se produisant au cours de la dégradation [46].

### **I.6.1. Dégradation thermique des polymères**

Les études du comportement thermique des polymères, particulièrement leur dégradation thermique, sont d'une importance capitale inséparable de leurs transformations et de leurs applications. La dégradation thermique revient à l'évolution de la structure chimique liée à l'exposition des polymères à des températures élevées conduisant souvent à la diminution de la masse moléculaire et au dégagement de produits gazeux à faible poids moléculaire [45].

## I.6.2. Classification des réactions de la dégradation

La dégradation thermique des polymères peut suivre deux principaux chemins : la rupture des groupements et la dépolymérisation. Il y a deux types de réaction de dépolymérisation.

- **Dépolymérisation par rupture de la chaîne principale pour donner de monomères:**  
Cette réaction est généralement rencontrée dans le cas des polymères formés à partir des alcènes 1,1-disubstitués et certains monomères cycliques. Dans le cas des poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) et du poly( $\alpha$ -méthyl-styrène), la dépropagation donne à 100% le monomère. D'autre part, dans le cas où la structure du polymère et la réactivité du radical favorise le transfert, l'abstraction de l'hydrogène se fait le long de la chaîne à différents points pour donner un dimère, trimère, etc., et la réduction du poids moléculaire suite au transfert intramoléculaire.
- **Réaction de ramification :** La dégradation peut aussi être associée à la réaction de groupements de ramification attachés à la chaîne principale qui réalisent deux types de réactions :
  - **L'élimination** d'une partie ou toutes les ramifications pour libérer un produit volatil à bas point de vaporisation tels que le PVC et le poly (isobutyl acrylate) [47], qui se décomposent pour produire du chlorure d'hydrogène et de l'isobutène, respectivement.
  - **La cyclisation:** Ce procédé fait intervenir une réaction entre les groupements avec ou sans perte de petites molécules. Les polymères contenant une cyclisation par réarrangement pour former un hexa-cycle contenant l'atome d'azote. Cependant, dans le cas des acides polyacryliques (PAA) le même phénomène se produit avec libération de la molécule d'eau [48].

## I.6.3. La dégradation thermique des polyuréthanes

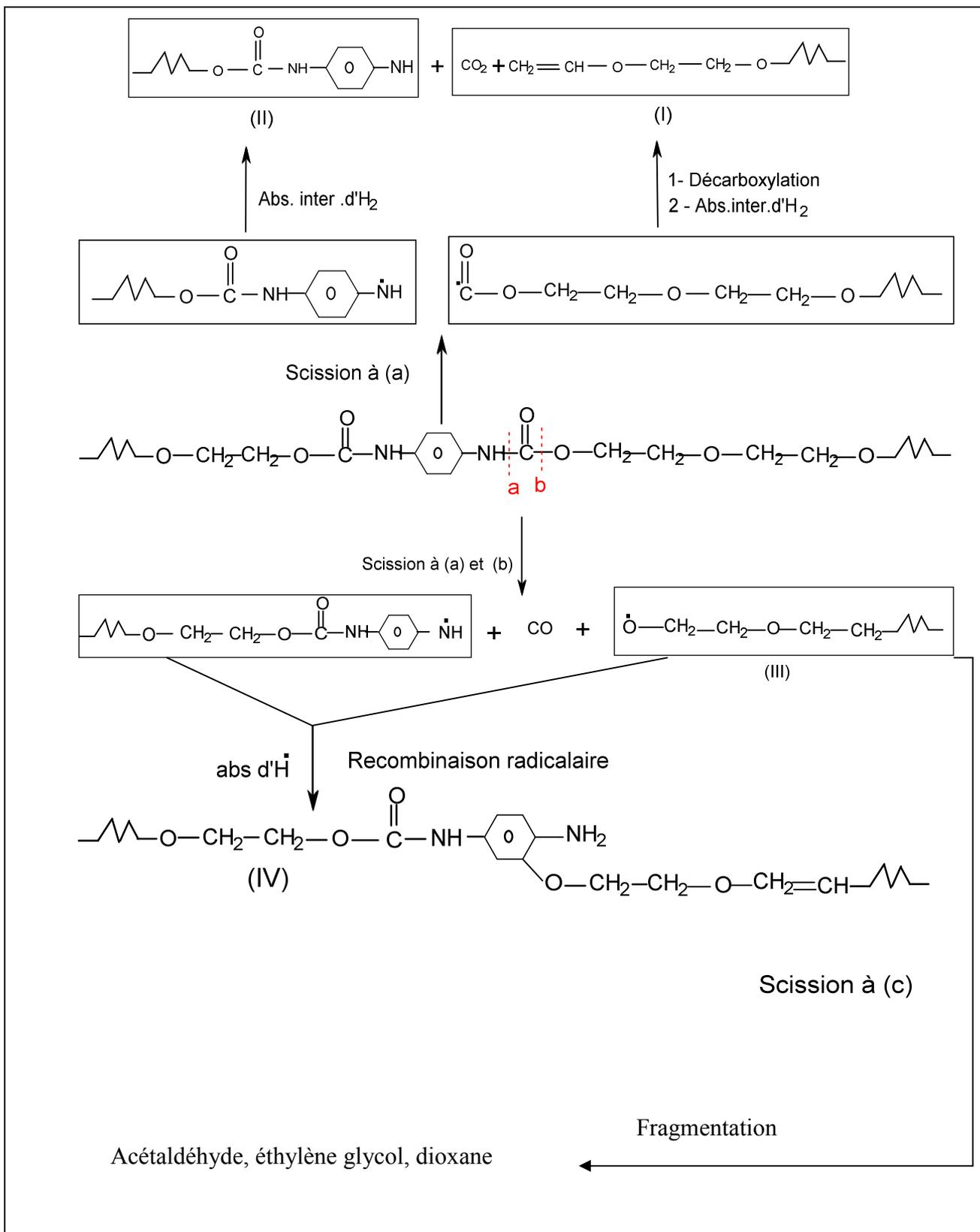
Plusieurs recherches [46], [48] ont été effectuées sur les uréthanes afin de mieux comprendre les mécanismes de dégradation thermique des polyuréthanes et ainsi tenter d'améliorer leur résistance à la température. Les polyuréthanes possèdent les mêmes liaisons chimiques que leur équivalent polymériques tout en générant, lors de la dégradation thermique, des produits de petit poids moléculaire qui étaient facilement analysables par les techniques disponibles à l'époque comme la chromatographie gazeuse (GC), la chromatographie sur colonne et la spectroscopie infrarouge (IR).

Les polyuréthanes ont toute fois des environnements chimiques différents de ceux des uréthanes à cause de leur réticulation et des polyols de haute masse moléculaire dont ils sont généralement constitués. Le comportement des polyuréthanes lors de la dégradation thermique peut donc différer de celui des uréthanes [49].

#### **I.6.3.1. Mécanisme de la dégradation thermique des polyuréthanes**

La dégradation thermique du polyuréthane est en général un phénomène compliqué dû à la structure chimique constituée principalement de polyester et de di-uréthane. Il a été constaté que la décomposition du polyuréthane débute par la destruction des groupements esters en donnant trois nouveaux fragments, de chaînes macromoléculaires I, II et III comme illustré sur le schéma (II.9).

- La scission de la chaîne polymérique en (a) suivit par une décarboxylation et un transfert intermoléculaire d'hydrogène en donnant du CO<sub>2</sub> et les fragments radicaux I et II.
- La chaîne polymérique peut subir une fragmentation en (a) et en (b) donnant du CO et deux radicaux libres, suivie par une recombinaison radicalaire de ces derniers en donnant le fragment de chaîne III.
- Le fragment de chaîne I est généralement apte à se décomposer de la même manière que le polyéthylène glycol et poly (éther-esters) en donnant les principaux produits volatiles de fragmentation d'éthylène, l'acétaldéhyde, le méthoxy-acétaldéhyde et l'éthylène glycol et le dioxane [50-51].



**Schéma I.9** : Mécanisme réactionnel de la dégradation thermique du polyuréthane [50-51].

### **1.6.3.2. Les facteurs affectant la dégradation des polymères**

La vitesse de diffusion des réactifs et des produits volatils de la dégradation est lente. De plus la conductivité thermique des polymères est généralement lente. Par conséquent, ces deux grandeurs et tous les facteurs susceptibles de modifier leur importance sont capable d'influencer la réaction de dégradation .Il faut tenir compte de :

- L'effet de la morphologie : Une théorie a été élaboré récemment pour la scission de chaîne des polymères semi-cristallins, ici; il est assumé que les gaz oxydés peuvent pénétrer librement dans les régions amorphes. Dans le premier temps la dégradation prend place dans les amorphes et à des différentes vitesses dans les régions inter faciales amorphes/ cristallines [52]. De nombreux auteurs, on observé que ce sont les parties amorphes d'un polymère qui sont dégradées en premier. Cette dégradation sélective engendre une augmentation du taux de cristallinité du résidu non dégradé. La taille, la forme et le nombre de toutes les cristallites influence fortement la mobilité des chaînes dans les zones amorphes et ceci affecte la dégradation [53].
- L'effet de la masse moléculaire : certains polymères commencent à se dépolymériser à partir des faibles liaisons, dans ce cas la vitesse d'initiation diminue avec le poids moléculaire des polymères selon la concentration du groupement terminal qui est inversement proportionnel au degré de polymérisation. La distribution du poids moléculaire initiale a une influence sur les cinétiques de la dépolymérisation. En plus la relation entre le degré de polymérisation et la longueur de chaînes dépolymérisées affect le comportement de la dégradation irrespective du mode d'initiation [52].
- L'effet de la nature du polymère : le facteur primordial influençant la stabilité thermique d'un polymère est sa nature chimique. Néanmoins, d'autres facteurs peuvent entrer en compte telles que la géométrie des échantillons ou la présence de fibres dans le cas des composites. Pour une composition chimique donnée, le réseau le plus stable thermiquement sera le plus réticulé. En fin, le polymère présentant la plus haute valeur de Tg ne sera pas nécessairement le plus stable thermiquement [54].
- Géométrie des échantillons : Différentes études mettent en évidence l'importance de la "surface exposée" lors des processus de dégradation thermique en notant par exemple une perte de masse relative plus conséquente des échantillons de petite taille par rapports à ceux de plus grande taille [52].

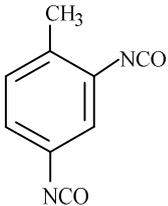
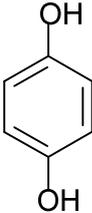
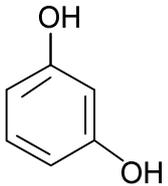


*CHAPITRE II :*  
*Etude expérimentale*

## II.1. PRODUITS UTILISES

Les produits que nous avons utilisés pour synthétiser le PU1, PU2, PU3, PU4 sont :

Tableau [II. 1] : Représentation de différents produits utilisés dans la synthèse.

	Produits	Structure	Pureté	Fournisseurs
Diisocyanates	Hexaméthylène de Di-isocyanate (HMDI)	$O=C=N-(CH_2)_6-N=C=O$	98 %	PROLAB
	2,4-Di-isocyanate de toluène (TDI)		99 %	
Diols et Polyols	Hydroquinone (1,4-dihydroxybenzène)		99 %	
	Résorcinol (1,3-dihydroxybenzène)		99 %	
	Poly (éthylène glycol) Mw =1000	$HO-(CH_2CH_2-O)_n-H$	97 %	PANREAC
Solvant	Chlorobenzène	$C_6H_5Cl$	99 %	EMB usine de 45 briane
Catalyseurs	Triéthylamine	$(C_2H_5)_3N$	99 %	ALDRICH
	Carbonate de sodium	$Na_2CO_3$	98 %	PROLAB

## II.2. PURIFICATION DU PEG 1000

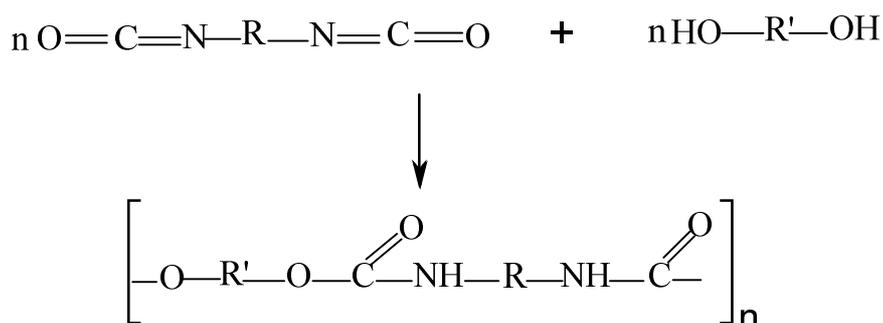
Le but de la purification est l'élimination d'un grand pourcentage d'impuretés; ce qui augmente la réactivité du produit purifié et la facilite de la réaction chimique. L'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) mise dans un bêcher puis placée à l'étuve à  $300\text{ C}^\circ$  pendant 2 à 3 Heures. En suite on la verse presque tiède dans un ballon à un niveau de 2 à 3 cm ensuite on verse le PEG1000 ; le produit est stocké dans un dessiccateur pour des utilisations ultérieures.

## II.3. PREPARATION DES POLYURETHANES

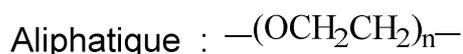
On procède à une réaction de polycondensation en solution. La réaction a eu lieu dans un ballon de 250 ml muni d'un agitateur magnétique. On introduit (5g, 0,08 moles) de polyéthylène glycol 1000, on lui ajoute (13,92g ; 0,08 moles) du di-isocyanate de toluène, (0,02g) du triméthylamine comme catalyseur et 50 ml du chlorobenzène (solvant) ; le ballon est équipé d'un réfrigérant lié à un dispositif desséchant contenant le chlorure de calcium ( $\text{CaCl}_2$ ). Le milieu est placé dans un bain d'huile de silicone à  $130^\circ\text{C}$  pendant 3 heures. Le polymère obtenu (PEU1) est un précipité qu'on sèche dans l'étuve à  $80\text{ C}^\circ$ , pendant 24 heures pour l'évaporation du solvant résiduel.

De la même manière on a préparé d'autres polyuréthanes et poly (éther-uréthane) en utilisant l'hexaméthylène diisocyanate et le carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) comme catalyseur.

Le schéma suivant représente les polymères préparés :

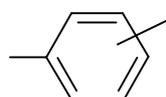


On varie R et R' pour obtenir les différents types de polymères.



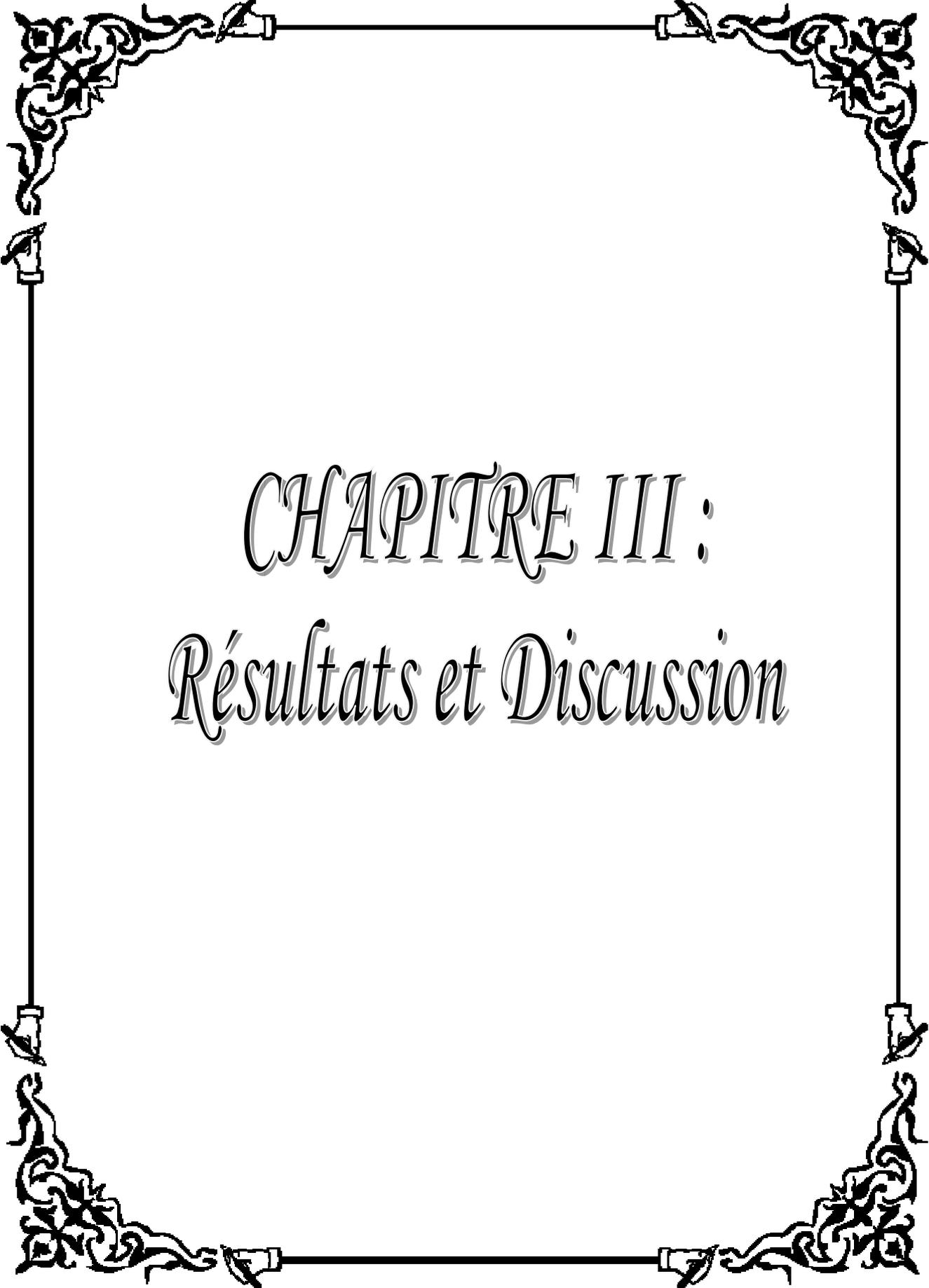
R'

Aromatique :

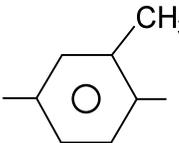
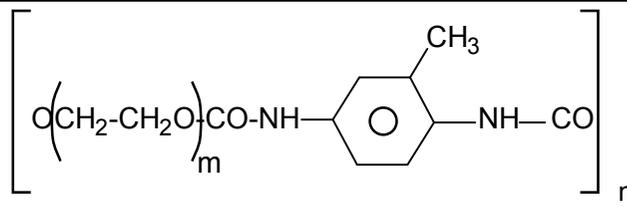
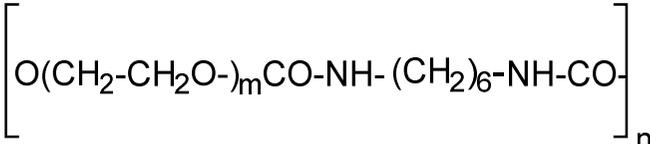
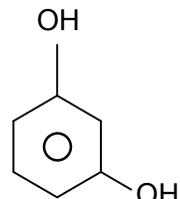
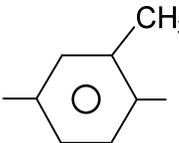
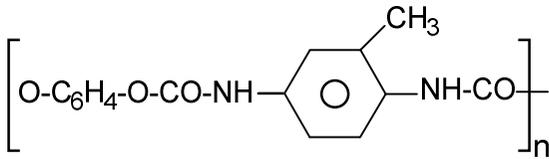
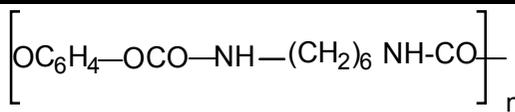
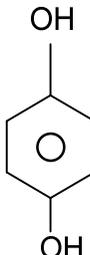
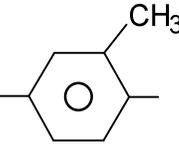
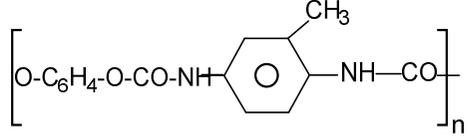
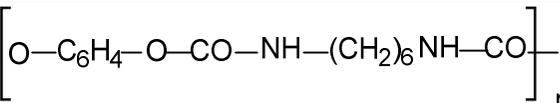


( para , méta )

Le tableau suivant représente les différentes structures et le code de chaque polymère obtenu :



*CHAPITRE III :*  
*Résultats et Discussion*

Diol	R	Code	Catalyseur	Structure du polymère
HO-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>m</sub> -H (PEG 1000)		PEU1	TEA ou Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -	PEU2		
		PU1	TEA ou Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -	PU2		
		PU4	TEA	
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -	PU3		

**Tableau II.2 :** Les différents monomères, codes et différentes structures des polymères et copolymères obtenus.

## II.4. TECHNIQUES D'ANALYSE

### II.4.1. ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (FT-IR) :

Les applications de la spectroscopie sont très diverses; elles se situent dans de nombreux domaines : physique fondamentale, astrophysique, physique nucléaire, physique des plasmas, physique de l'état solide, science des matériaux, métrologie, microélectronique, nouvelles sources de lumières, séparation isotopique par laser, etc [55].

Lorsqu'une radiation infra rouge traverse une molécule, on constate pour certaines longueurs d'onde une absorption sélective e la lumière correspondant aux fréquences de vibrations caractéristiques des différentes liaisons chimiques. Le spectre d'absorption infra rouge d'un composé est donc constitué d'un certain nombre de bandes dont l'identification fournit des renseignements précis sur la structure de ce produit [56]. La spectroscopie infra rouge peut être utilisé pour caractériser les polymères à longue chaîne car l'infra rouge active les groupements, présents le long de la chaîne, chacun absorbe comme si c'était un groupement localisé dans une molécule simple. La technique a été utilisée pour éclaircir certains aspects de la microstructure du polymère comme branchement cristallinité, tacticité et isomérisation cis-trans [5].

#### Principe

La spectroscopie infrarouge (IR) permet de solliciter des transitions d'énergie, dans le domaine de l'infrarouge correspond aux énergies de vibration de la molécule, vibrations de valence ou vibrations de déformation (élongation, rotation ou torsion). A partir d'un spectre IR, on peut obtenir des renseignements structuraux sur les groupes chimiques fonctionnels en présence dans le composé [57]. Une source infrarouge émet un faisceau de lumière s'étalant sur toute une gamme de fréquence, le faisceau est partagé en deux parties d'égales d'intensités par une lame séparatrice. Une partie est réfléchi sur un miroir fixe et part vers le détecteur; la seconde partie se réfléchit sur un miroir animé d'un mouvement à vitesse imposée avant de se combiner avec l'autre partie du rayonnement puis d'entrer dans le détecteur. L'intensité observée à la détection est modulée par la différence de chemin optique qui varie à cause du mouvement du miroir mobile [58].

Le spectre se présente sous forme d'un spectre de bandes qui pointent vers le bas chaque bande se caractérisée par :

- La valeur du nombre d'onde  $\nu$  au maximum d'absorption (donc au plus bas de la bande),
- Son intensité relative (F : forte, m: moyenne, f: faible),
- Sa longueur (fine ou large) : une bande est fine si l'absorption se fait sur un domaine restreint de nombre d'ondes [18].

Les spectromètres IRTF sont moins chers que les spectromètres conventionnels, De plus, la mesure d'un spectre est plus rapide en IRTF car l'information à toutes les fréquences est collectée simultanément; Cela permet à de nombreux échantillons d'être analysés et moyennés ensemble, ces spectromètres sont auto-calibrés et ne nécessitent jamais de calibration par l'utilisateur ce qui améliore leur sensibilité. En raison de ces nombreux avantages, la très grande majorité des spectromètres infrarouges modernes sont des instruments IRTF.

L'appareil utilisé pour l'analyse infrarouge est un spectromètre infrarouge modèle SHIMADZU du type FTIR -8400S. Le balayage a été effectué de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Les films minces de polymères ont été analysés en transmission entre deux faces de NaCl et les produits friable analysés en transmission à l'aide de pastilles de KBr.

## II.4.2. ANALYSE THERMIQUE

L'analyse thermique simple où directe est l'une des méthodes utilisant les effets thermiques accompagnant les transformations des métaux et alliages pendant un échauffement où un refroidissement. Ce procédé a débuté quand les thermocouples ont été introduits dans les laboratoires comme un instrument de mesure des températures. Dans cette perspective la priorité revient donc à **le Chatelier** en 1887 avec son étude classique sur les argiles. Récemment les analyse thermiques telles que (ATD, DMA , DSC, TG/DTG) deviennent proéminentes particulièrement dans les applications aux fibres, plastiques et autres matériaux polymériques synthétiques [59].

### II.4.2.1. Analyses thermogravimétriques (TG/DTG)

Bien que la thermogravimétrie (TG) soit originalement développée par Honda en 1915, son application pour la caractérisation des polymères n'a débuté que vers 1948. Durant les 20 ans passés, des progrès en instrumentation, techniques et interprétation ont fait de l'ATG une technique largement appliquée, spécialement pour l'étude de la stabilité thermique des polymères [60].

## Principe

La thermogravimétrie (TG) est une méthode thermique d'analyse, qui mesure l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température ou du temps. Cette technique est couramment utilisée pour caractériser la décomposition et la stabilité thermique des matériaux mais aussi pour étudier la cinétique de dégradation par un processus physicochimique, elle nous permet entre autre de déterminer [12] :

- Les températures de décomposition,
- Taux de dégradation,
- Stabilités thermiques, et les stabilités oxydantes;
- Vies de produit.

L'analyse thermogravimétrique a été utilisée pour la compréhension de la dégradation thermique des polyuréthanes à différentes structures et l'étude de différentes étapes de décompositions. Les expériences peuvent être réalisées sous vide, en milieu oxydant (O<sub>2</sub>) ou en milieu inerte (N<sub>2</sub> ou Ar). La stabilité d'un polymère peut être évaluée avec l'augmentation de la perte en masse à chaque étape de dégradation thermique et peut être déterminée quantitativement. Par fois, les courbes de TG ne permettent pas de distinguer clairement les processus superposés ; ces derniers sont plus évidents par l'utilisation de la thermogravimétrie différentielle (DTG) qui enregistre la dérivée de la perte de masse en fonction de la température [46].

Les essais ont été effectués sur un appareillage SETARAM de type TG-DTA 92-16. Nous avons utilisés des échantillons à de différentes masses dans un milieu inerte (azote) avec un débit de 20 ml/min et une vitesse de chauffe de 10 °C/min jusqu'à 600°C.

### III.1. CARACTERISATION DES POLYURETHANES

#### III.1.1. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (FTIR)

Les spectres infrarouge (IR) des différents poly (éter-uréthanes) et polyuréthanes sont représentés dans les figures III (1-3) et les valeurs d'absorption sont regroupées dans les tableaux III (1-2). Ces spectres nous permettent de localiser et identifier avec précision les bandes trouvées dans chaque spectre pour les polyuréthanes.

D'après les figures III(1-3), on remarque que les bandes d'absorption des groupements d'isocyanate à  $2200\text{ cm}^{-1}$  et d'hydroxyle à  $3500\text{cm}^{-1}$  des deux monomères ont disparu et l'apparition de deux nouveaux pics correspondant aux groupements ( $-\text{NH}-$ ) à  $3300\text{ cm}^{-1}$  et  $\text{CO}$  à  $1700\text{ cm}^{-1}$  de la fonction principale de la chaîne du polymère uréthane ( $-\text{NHCOO}-$ ) ceci confirme l'obtention du polyuréthane. Dans le cas des PEU1 et PEU2 on remarque que l'absorption à  $2949\text{ cm}^{-1}$  diffère énormément dans l'intensité du pic par rapport aux autres pics ceci revient à la différence des liaisons du méthylène le long de la chaîne flexible (PEG).

**Tableau III-1** : Nombre d'onde et pics d'absorbance dans le cas des PEU1 et PEU2.

Fréquence ( $\text{cm}^{-1}$ )		Assignements
PEU1	PEU2	
3314	3332	$\nu$ N-H de l'uréthane
2949, 2865	2941, 2862	$\nu$ C-H du groupement méthylène et méthyle
1741	1718	$\nu$ C=O de l'uréthane
1607	1597	$\nu$ C=C du noyau aromatique
1535	1525	$\delta$ C-H du noyau aromatique
1416	1463	$\delta$ C-H du groupement méthylène
1332, 1219, 1121	1251, 1340 1168, 1135	$\nu$ -C-O-C superposé de plusieurs vibrations des groupements éther et uréthane
1009	1009	$\beta$ -C-H du noyau aromatique
810	862	$\gamma$ -C-H du noyau aromatique
764	757, 675	$\gamma$ -C-H du $-\text{CH}_2$

**Tableau III-2** : Nombre d'onde et assignations des polyuréthanes PU1, PU2, PU3 et PU4.

Fréquence (cm <sup>-1</sup> )				Assignations
PU1	PU2	PU3	PU4	
3318	3323	3319	3301	v N-H de l'uréthane
2919, 2853	2939, 2853	2921, 2849	2927, 2855	v C-H du groupement méthylène
1737	1730	1739	1720	v -C=O de l'uréthane
1600	1606	1600	1600	v C=C du cycle aromatique
1534	1526	1479, 1406	1491, 1437	δ C-H du cycle aromatique
1477,1440	1477, 1434	/	/	δ C-H du groupement méthylène
1220,1175,1137	1247, 1217 1164, 1138	1129	1165	v -C-O-C superposé de plusieurs vibrations des groupements uréthane
1027	1021	1027	1015	β -C-H du noyau aromatique
856, 784	865, 759	864, 749,670	828, 743,695	γ -C -H du noyau aromatique
753, 675	680, 638	/	/	γ -C-H du groupement méthylène de PEG

**Remarque :**

v : Vibration d'élongation,

δ : Vibration de déformation,

β : Vibration hors plan,

γ : vibration dans le plan.

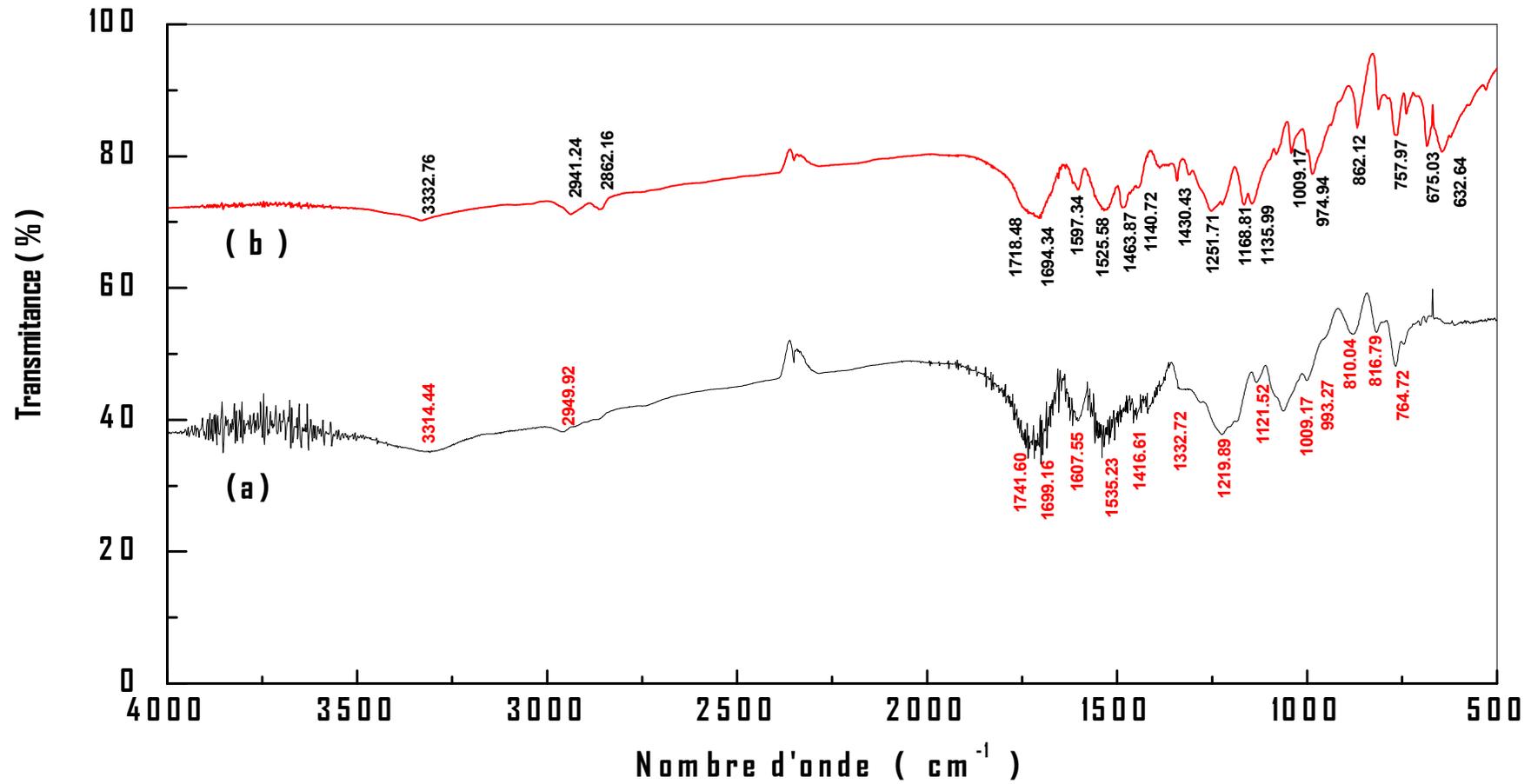


Figure III-1 : Spectre Infrarouge (FT-IR) des PEU1 et PEU2 (dans le Kbr).

(a) PEU1

(b) : PEU2

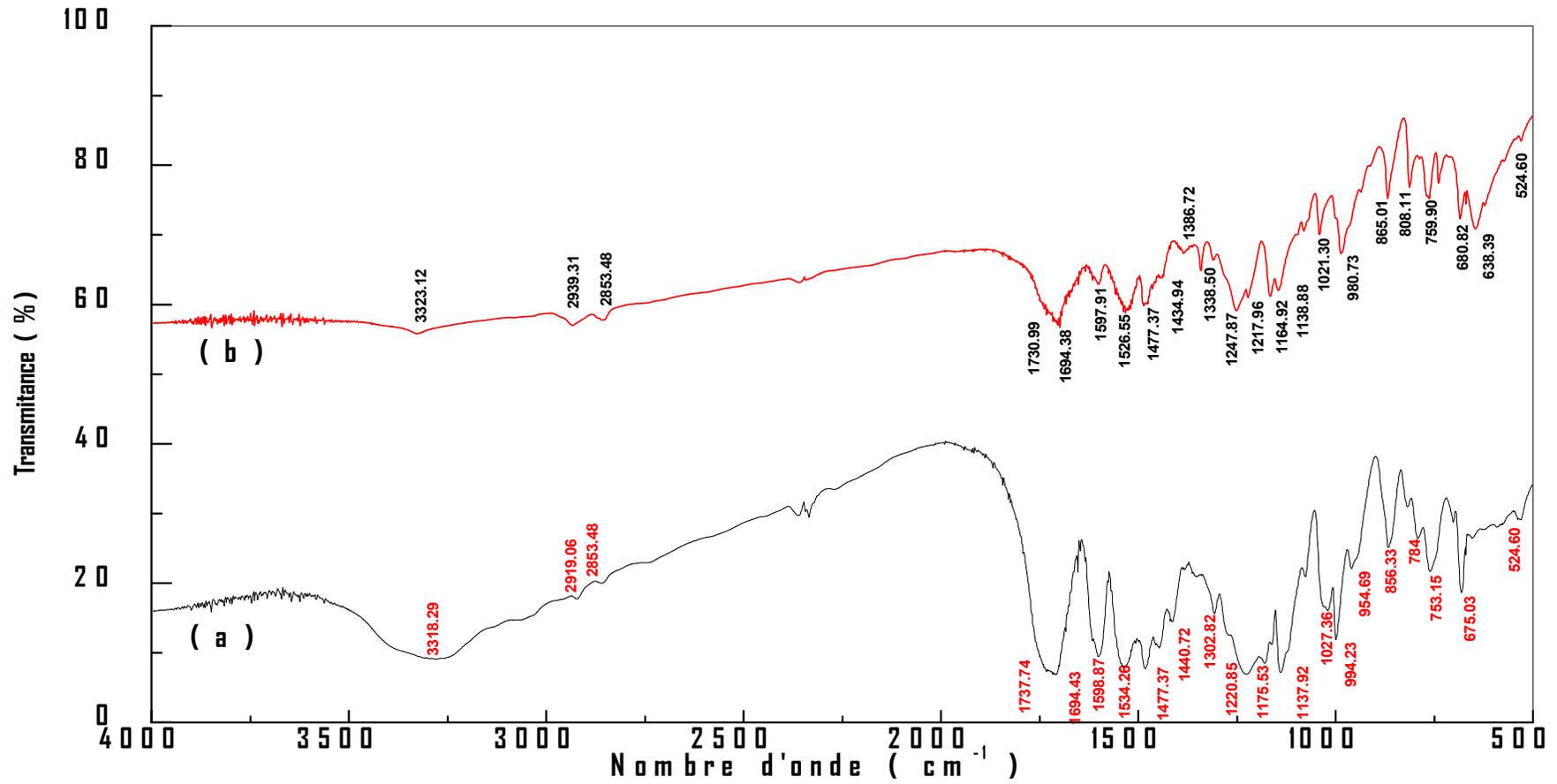


Figure III-2 : Spectre Infrarouge (FT-IR) des PU1 et PU2 (dans le Kbr).

(a) : PU1 (RES – TDI)

(b) : PU2 (RES – HDI)

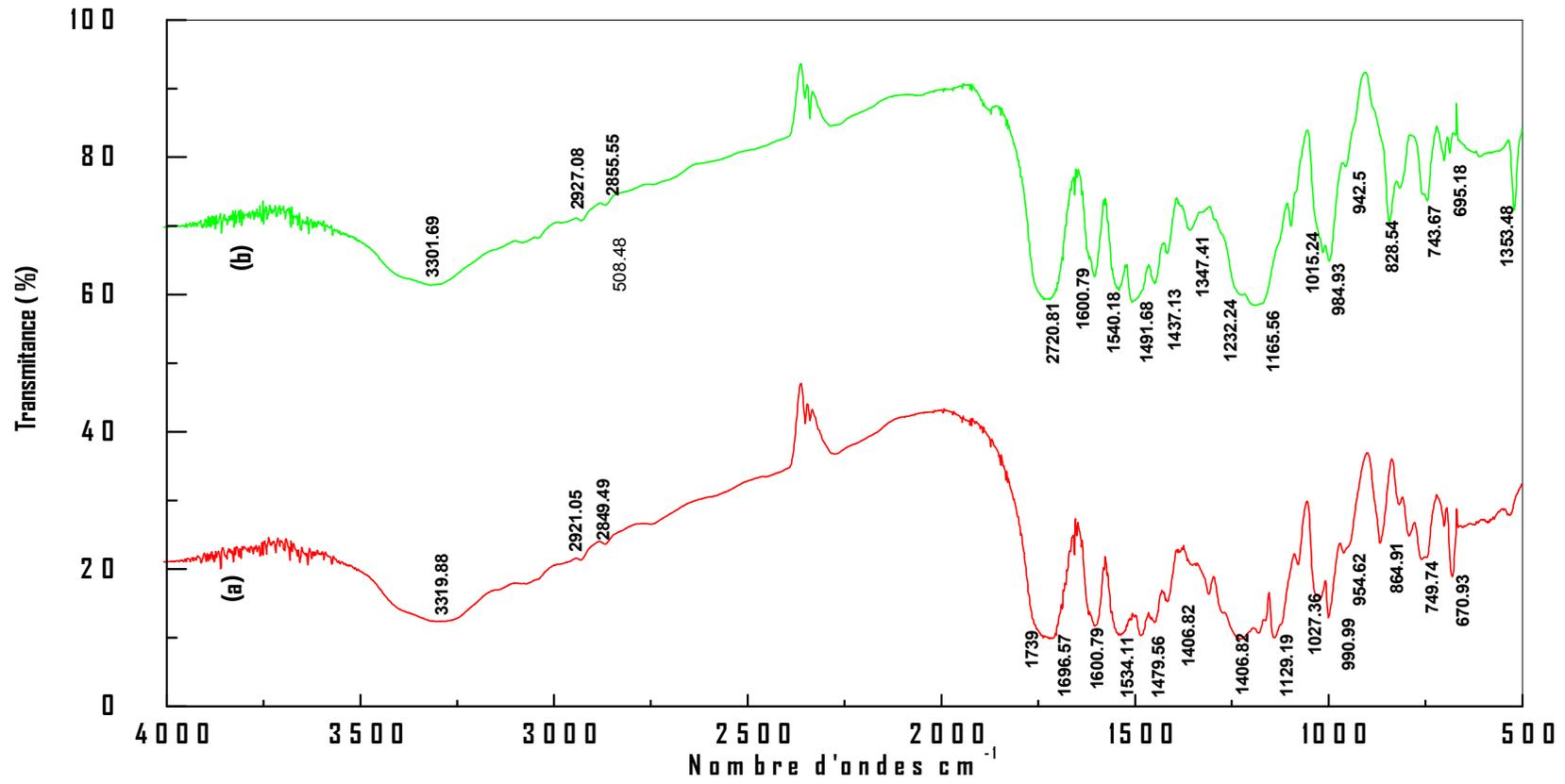


Figure III-3 : Spectre Infrarouge (FT-IR) des : (a) PU4 (Hyd-TDI) et (b) PU3 (Hyd-HDI) (dans le Kbr) .

### III.2. CARACTERISATION THERMOGRAVIMETRIQUE (TG/DTG)

Nous avons suivi l'évolution de la masse des échantillons des polyuréthanes en fonction de la température avec une vitesse de chauffe de 10°C/min dans un milieu inerte (azote) jusqu'à 600 °C.

D'après Les thermogrammes de (TG/DTG) représentés dans les figures III (4-8), on observe que l'intersection des lignes de base initiales et finales avec le thermogramme initial expérimental utilisés pour définir les températures du début ( $T_{onset}$ ) et de la décomposition ( $T_{max}$ ), la température qui correspond à l'évolution des produits volatiles. Les valeurs de température ci-citées, les taux des résidus et les fractions volatiles, issues des courbes thermogravimétriques différentielles, obtenues sont consignées dans le tableau (III-3).

**Tableau III-3** : Les résultats de TG/DTG pour la dégradation thermique des polyuréthanes et Poly (éther-uréthane) .catalyseur utilisé : a) TEA, b) CS.

Echantillon	PEU1		PEU2		PU1		PU2		PU4	PU3
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	a
$T_{onset}$ [°C]	285	285	300	360	275	450	286	300	290	206
$T_{max}$ [°C]	400	350	400	410	325	515	366	366	550	284
					395		448	448		400
<b>Résidus [%] à 600 °C</b>	20	47	30	46	36	73	30	34	50	26
<b>Fraction volatile [%]</b>	80	53	70	54	64	27	70	65	50	74

### III.2.1. Les polyuréthanes

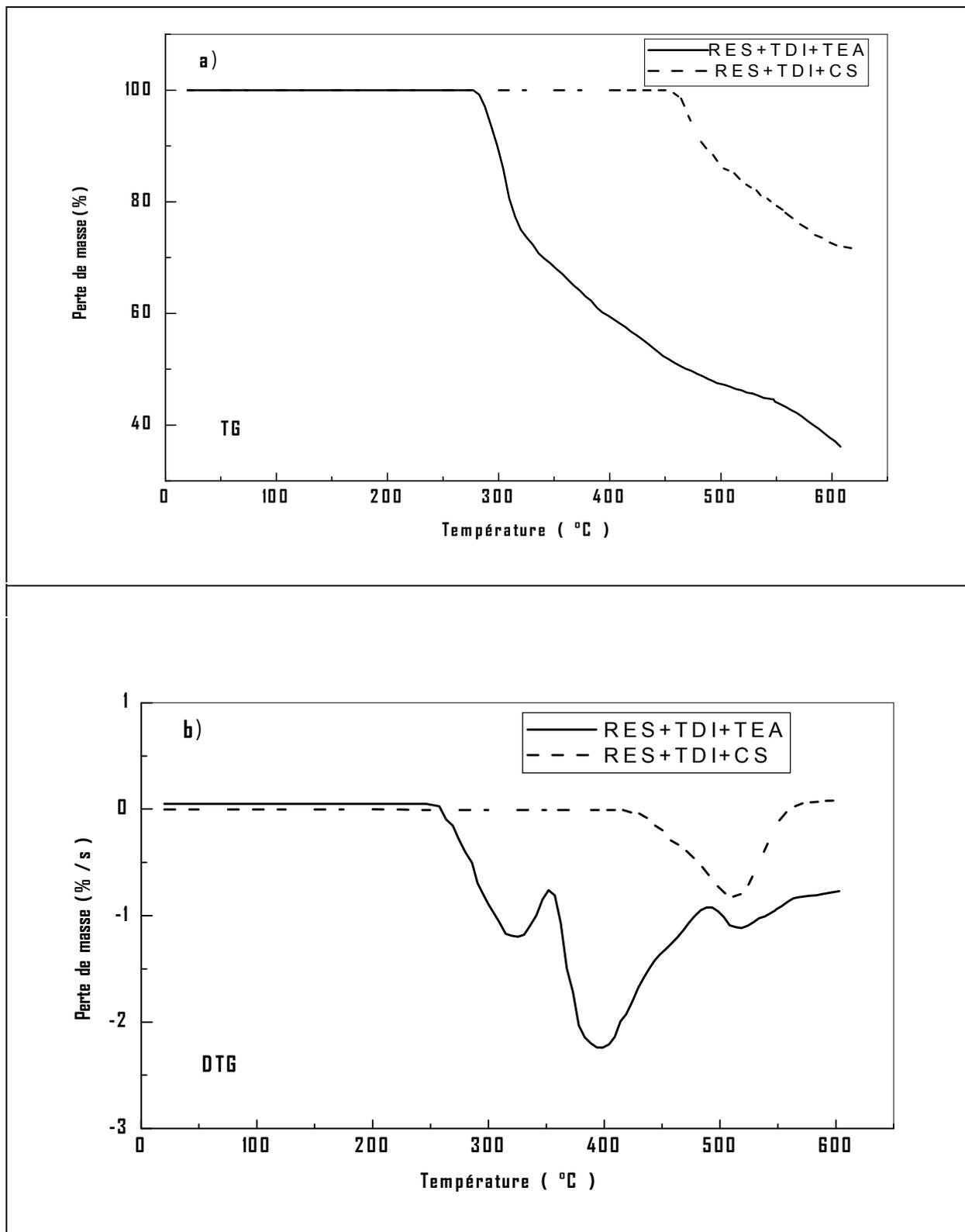
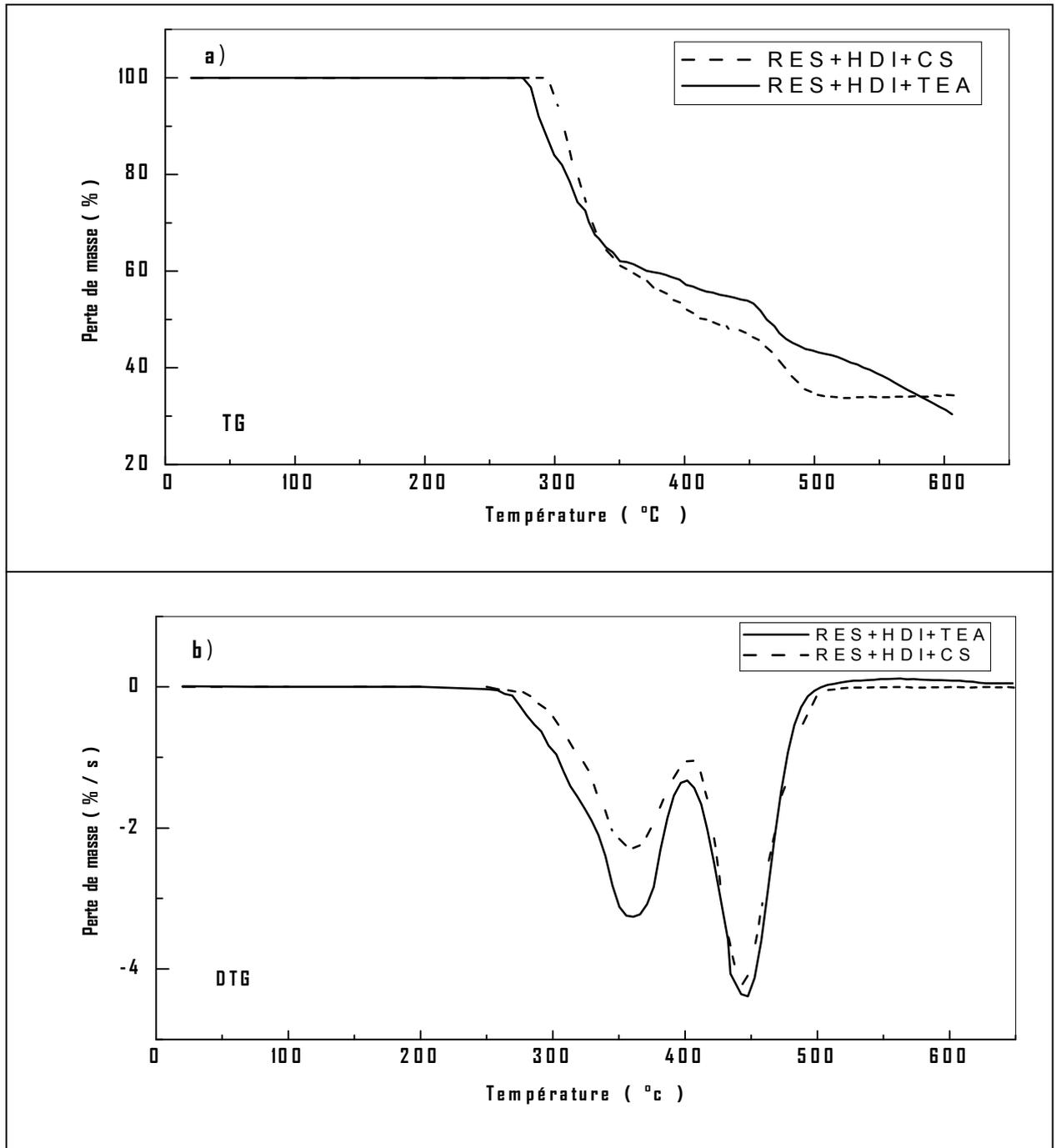


Figure III-4 : Thermogramme a) TG b) DTG pour PU1.



**Figure III-5: Thermogramme a) TG b) DTG pour PU2**

Les thermogrammes TG/DGT pour les PU1 et PU2 obtenus sous atmosphère inerte à une vitesse de chauffe de 10°C/min, sont représentés dans les figures (III.4) et (III.5) qui exhibent deux étapes initiales de décomposition, ( $T_{\text{onset}}$ ) pour les deux polyuréthanes (PU1, PU2) sont supérieures à 250°C ; d'autre part, le PU1 préparé en présence de carbonate de sodium (catalyseur) exhibe une seule étape la décomposition thermique.

Les températures ( $T_{max}$ ) de la première étape sont respectivement de 325°C et 366°C, la deuxième étape a une vitesse maximale de (395°C et 448°C) pour les PU1 et PU2, respectivement avec un taux de matières non volatiles de (36% et 30%) à 600°C.

D'après les résultats du tableau III.3, il a été observé que le PU1 est plus stable que le PU2 dû à la présence du segment dure (cycle aromatique) de plus le PU1 synthétisé en présence de  $Na_2CO_3$  (carbonate de sodium) est plus stable qu'en présence du TEA (triéthylamine).

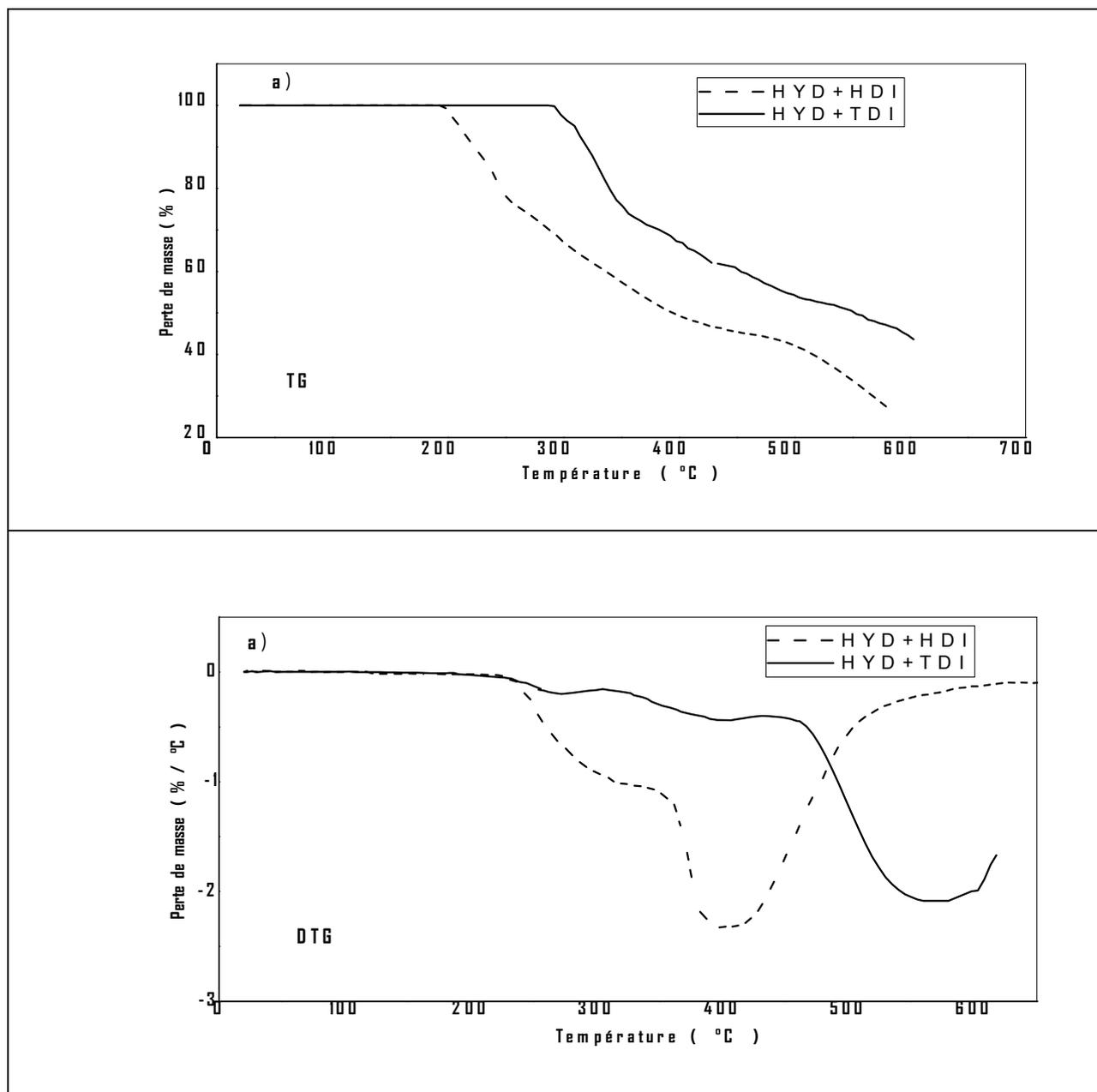


Figure III-6: Thermogrammes TG /DTG des; a) PU3 (Hyd + HMDI) et a) PU4 (Hyd + TDI).

D'après les thermogrammes (Figure III-6), on remarque que la dégradation du PU3 a été exhibé en deux étapes de décomposition qui commence à 206°C avec un maximum de vitesse d'évolution à 284°C suivie par une deuxième étape avec  $T_{\max} = 400^\circ\text{C}$ . Le taux de matières non volatiles à 600°C est de 26%, cependant le PU4 présente une seule étape de décomposition commençant à  $T_{\text{onset}} = 290^\circ\text{C}$  et qui atteint une vitesse maximale d'évolution des produits à 550°C. Le résidu non volatile est de 50 % à 600°C. D'après les résultats obtenus on constate que l'efficacité du catalyseur TEA sur la synthèse des PU2, PU3 et PU4 est supérieure par rapport à la synthèse du PU1.

### III.2.2. Les poly (éther-uréthane)

Les thermogrammes de TG/DTG pour PEU1 et PEU2 obtenus sous atmosphère inerte à une vitesse de chauffe de 10 °/min sont représentés respectivement dans les figures III.7 et III.8. On observe que les deux polymères exhibent une seule étape de décomposition. La température initiale ( $T_{\text{onset}}$ ) est à 285°C et 300°C, suivi par une vitesse maximale d'évolution ( $T_{\max}$ ) à 400°C et 410°C respectivement. Les matières non volatiles à 600°C sont respectivement 20% et 46%. D'après les résultats obtenus dans le tableau III.3, il a été observé que : le PEU1 est plus stable que le PEU2 dû à la présence de segment dure (TDI). D'autre part, le copolymère préparé en présence du carbonate de sodium ( $\text{NaCO}_3$ ) a une masse moléculaire élevée qu'en présence du triéthylamine (TEA).

D'après les résultats illustrés dans le tableau (III.3) ; on remarque d'une part que la décomposition des poly (éther-uréthanes) PEU1 et PEU2 se fait en une seule étape cependant celle des polyuréthanes PU1, PU2, PU3 et PU4 se fait en une à deux étapes. La température initiale de la décomposition thermique ( $T_{\text{onset}}$ ) pour ces polymères est supérieure à 250°C sauf le cas de PU4. La température maximale d'évolution ( $T_{\max}$ ) de chaque étape est différente selon la structure de l'unité répétitive dans la chaîne chimique du polymère et varie entre (325°C -395°C) pour la première étape et entre (366°C - 448°C) pour l'étape principale de la décomposition thermique. Aussi on remarque, que les PU1 et PU4 sont plus stables thermiquement que les PU2, PU3, PEU1 et PEU2, ce ci est dû à la présence d'une chaîne aliphatique  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$  (groupement flexible) dans la chaîne moléculaire de ces dernier. La stabilité thermique augmente avec la décroissance du nombre de ces groupements dans la structure, cependant la vitesse maximale de volatilisation diminue avec la diminution de la masse du segment flexible de la chaîne ce qui indique l'effet de la masse moléculaire des diols ( $\text{PEG}_{1000}$ ) sur la stabilité thermique

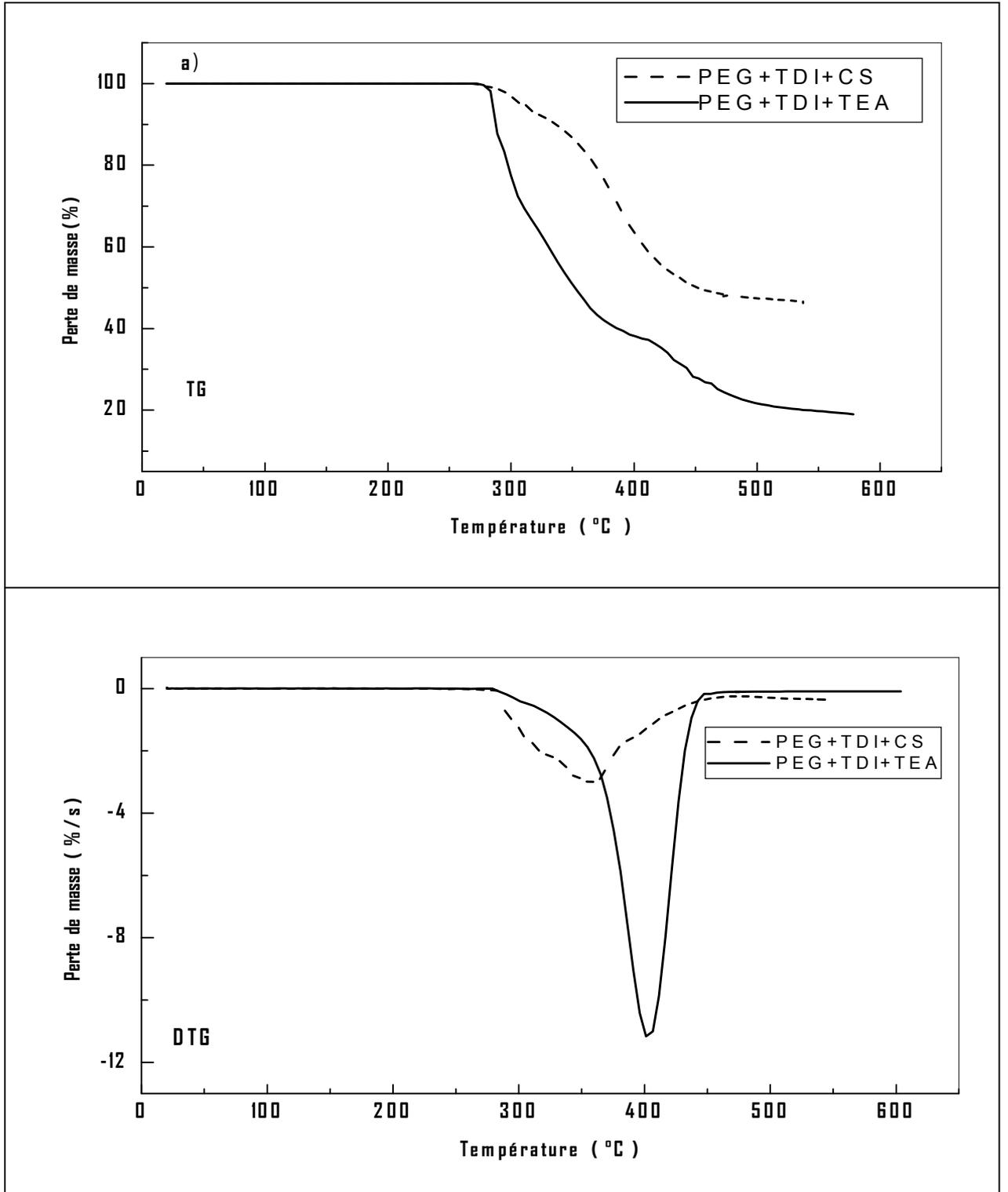


Figure III-7 : Thermogrammes a) TG b) DTG pour PEU1.

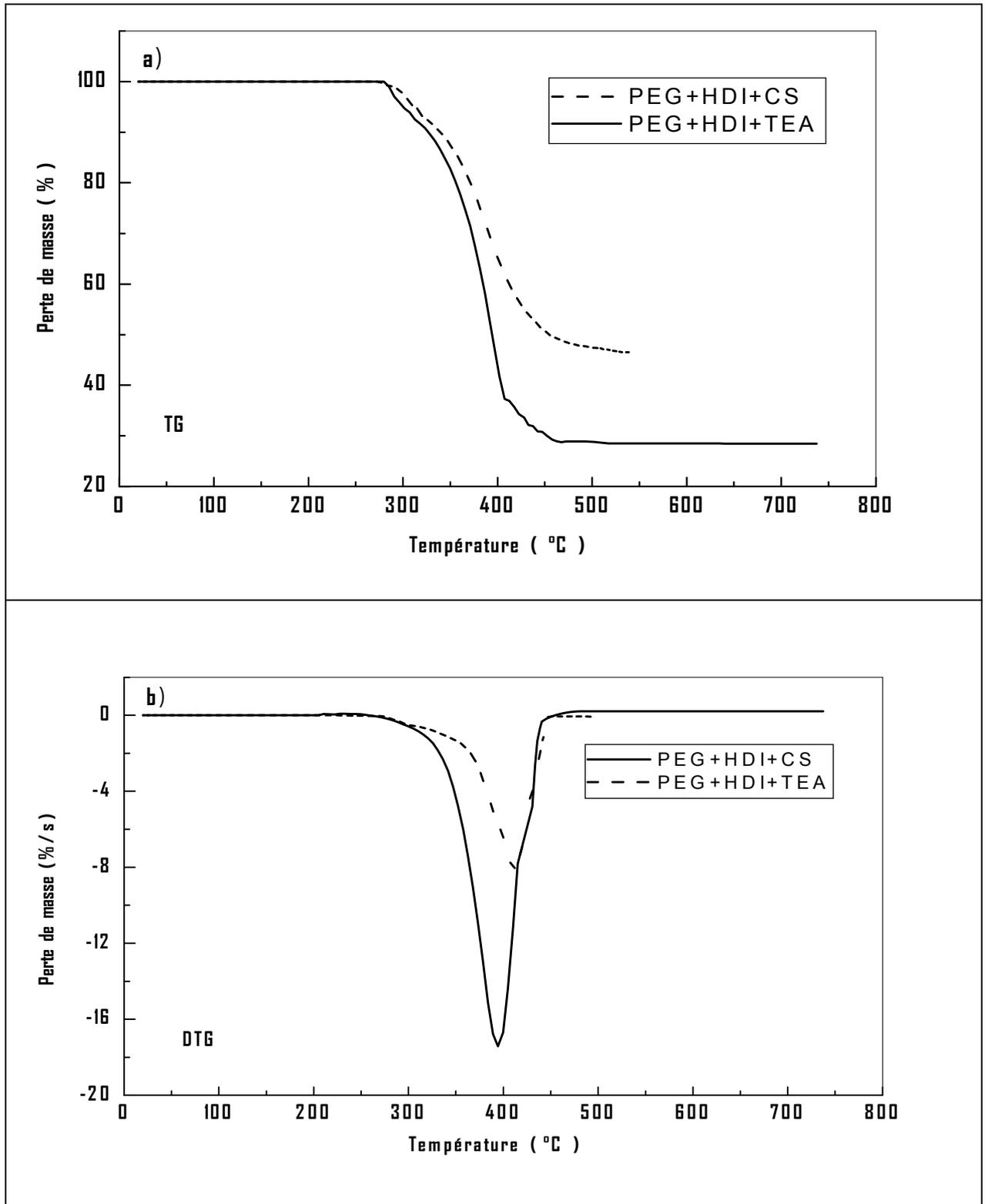


Figure III-8 : Thermogrammes a) TG b) DTG pour PEU2

polyuréthanes d'après les travaux de S.BOUFI et M.Naceur [62] sur la synthèse des polyuréthanes furaniques aromatiques et aliphatiques.

De même, la comparaison entre les polyuréthanes (PU1 et PU4) montre que ces polymères se différencient l'un de l'autre par la position d'attachement de l'un des cycles aromatiques dans l'unité répétitive ; on remarque que les PU1 et PU4 ont une grande stabilité thermique que les PU2 et PU3 car, ce sont des polymères totalement aromatiques. Déduisons ainsi que la stabilité thermique augmente selon les positions Para, Méta, Ortho ; De ce fait on peut conclure que la stabilité thermique est comme suite :



## CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail nous avons traité la préparation de deux types de polymères polyuréthanes et poly (éther – uréthane) de différentes structures chimiques par l'emploi de deux types de di-isocyanate (aromatique et aliphatique) avec des diols (aromatiques et aliphatiques) en présence de chlorobenzène (solvant) et de catalyseurs tels que le carbonate de sodium et la triméthylamine.

Les différents essais de caractérisation spectroscopique et thermique effectués sur les polymères obtenus ont permis de déterminer leurs structures chimiques et leurs stabilités thermiques.

Les analyses spectroscopiques Infrarouge (IR) de ces polymères nous ont permis de connaître et identifier la disparition des absorbances caractéristiques des groupements fonctionnels dans les monomères (hydroxyle et isocyanate) et l'apparition des absorbances observées à  $3300\text{ cm}^{-1}$  et à  $1700\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux groupements  $\text{-NH-}$  et  $\text{CO}$  de la fonction principale uréthane. Ceux-ci sont confirmés par les travaux de J.F.LEE et D.Y.CHAO [61].

D'une part l'étude de la dégradation thermique dans un milieu inerte ( $\text{N}_2$ ) des échantillons des polymères obtenus utilisant la technique d'analyse (TG/DTG), nous a permis de constater que la décomposition des poly (éther-uréthane) (PEU1 et PEU2) se fait en une seule et unique étape, par contre dans le cas des polyuréthanes PU1, PU2, PU3 et PU4, le phénomène exhibe une à deux étapes ce qui confirme la stabilité thermique de ces polyuréthanes.

D'autre part, on remarque que les températures maximales de décomposition ( $T_{\text{max}}=400^\circ\text{C}$  et  $410^\circ\text{C}$ ) pour les PEU, par contre dans le cas des PU les températures maximales de dégradation ( $T_{\text{max}}=395^\circ\text{C}$  et  $550^\circ\text{C}$ ) respectivement.

Donc les PU sont plus stables thermiquement que les PEU, ce qui est confirmé par les travaux de S. BOUFI et M. Naceur [62] sur la synthèse des polyuréthanes furaniques aromatiques et aliphatiques et les travaux de P.I. Kordomenos, J.E. Kresta et K.C. Frish [63] sur la stabilité thermique des polymères à base d'isocyanate en utilisant la technique de (TG). On peut conclure que la stabilité thermique des polyuréthanes préparés augmente par :

- La présence des groupements aromatiques (segment rigides) dans la structure chimique des polymères;
- La croissance des groupements méthylènes et éthylènes (segment flexibles) dans la structure chimique diminue la stabilité thermique des polymères ;
- Le changement de la position d'attachement du cycle aromatique disubstitués de la position Méta à la position Para (Méta < Para) ;
- Le choix dans l'emploi de catalyseurs mène à l'obtention des polymères à poids moléculaire élevé, le cas du TEA qui favorise l'obtention de polymères à masses moléculaires très élevées contrairement à ceux préparés en présence de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sauf le cas du PU1.
- La présence du cycle aromatique et du groupement flexible au même temps dans l'unité répétitive dans la chaîne polymérique favorise un large domaine d'application industrielle vu sa grande thermostabilité et sa flexibilité.

## PERSPECTIVES

D'après l'étude faite dans le présent travail, on a mis en évidence la structure des polyuréthanes souples et rigides et leur comportement thermique, la performance des polyuréthanes dépendent non seulement des paramètres chimiques, mais aussi des paramètres physiques de mise en œuvre ; Cependant l'application de ce travail nécessite des études complémentaires portant sur :

- Etude du vieillissement thermique en atmosphère et à températures contrôlées de ces polyuréthanes pour caractériser les départs volatiles ;
- Utilisation d'autres caractérisations (GPC, TVA, SATVA) ;
- Etude similaire de la réactivité des polyols avec le 4,4'diphénylméthane diisocyanate;
- Etude similaire de la réactivité des di-isocyanates avec un diol le polycarbonate ;
- Etude de l'influence des différentes conditions extérieures (humidité, ensoleillement) sur l'accélération du vieillissement.

Ceci constitue une voie de recherche d'avenir.

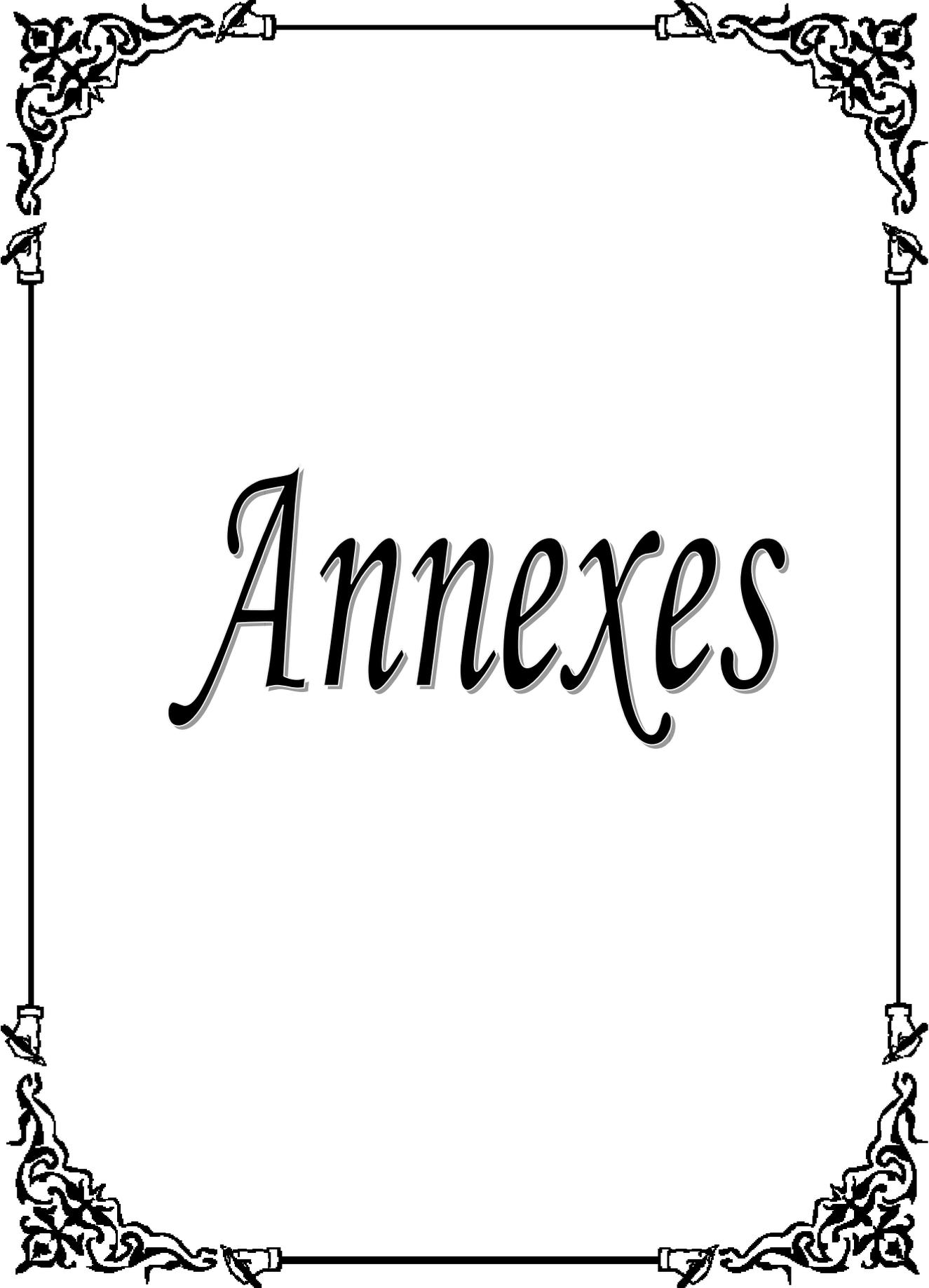
## ***BIBLIOGRAPHIE***

- [1]: G.Champetier, L.Monnerie, «Introduction à la chimie moléculaire-technique de la polymérisation et de la polycondensation»,Ed Masson, 1969, pp75.
- [2]: K .Mulengi, «Synthèse organique», Ed Office des Publications Universitaires, 1993, pp1.
- [3]: E. Marechal, «Synthèse des polymères», Techniques de l'ingénieur, Paris, 1988 , vol J5830, 16.
- [4]: M.Fontanille, J.P.Vairon, «Polymérisation»,Techniques de l'ingénieur, 1994, vol A3040, 4-6.
- [5]: J.M.G.Cowie,«Polymers chemistry and physics of modern materials»,Ed Keithstead.MA.A.Phil, 1973, pp 3-5,180.
- [6]: «Différents types de matières plastiques», Dossiers Enseignant voyage en industrie, CAP SCIENCE, 2006, pp1-5.
- [7]: M.Fontanille, Y.Gnanou, «Chimie et physicochimie des polymères», Ed Dunod, 2002, pp278, 393,586.
- [8]: M.Mairesse, J.M.Petit, J.Chéron, M.Falcy, «Produits de dégradation thermique des matières plastiques : évaluation des risques», Cahier de notes documentaires-hygiène et sécurité du travail, *INRS*, 1999, 47-49.
- [9]: C.Chassanieux, H.Lefebvre, S.Pascual, «Indispensable en polymère», Ed Bréal, 2008, pp 42-44,111.
- [10]: R.Harry, A.Cock, F.W.Lampes, J.E.Marck, «Contemporary polymer chemistry : chap1- Synthesis and reactions of polymers-Ionic and coordination polymerization», Ed Pearson education, 2003, pp 4,78.
- [11]: J.Bost, «Matières plastiques.I.Chimie application», Techniques et documentation, Ed Lavoisier, 1985, pp 88-105,126,388.
- [12]: M.S.Bhatnagar, «A text book of polymers (Chemistry and Technology of Polymers) », 1<sup>st</sup> Edition, S. Chand &company LTD, India, 1984, pp 5,131.
- [13]: G. Champetier, « synthèse des macromolécules», Encyclopédie Universalis, corpus 11, 428.
- [14]: E.Koller, « Synthèse », Dictionnaire Encyclopédique des sciences des matériaux, Ed Dunod Paris, 2008, pp 480,559.
- [15]: Gottfried,W.Ehrenstein, F.Montagne, «Matériaux polymères : Structure, propriétés et application», Ed Hermes Science, 2000, pp 59-63.

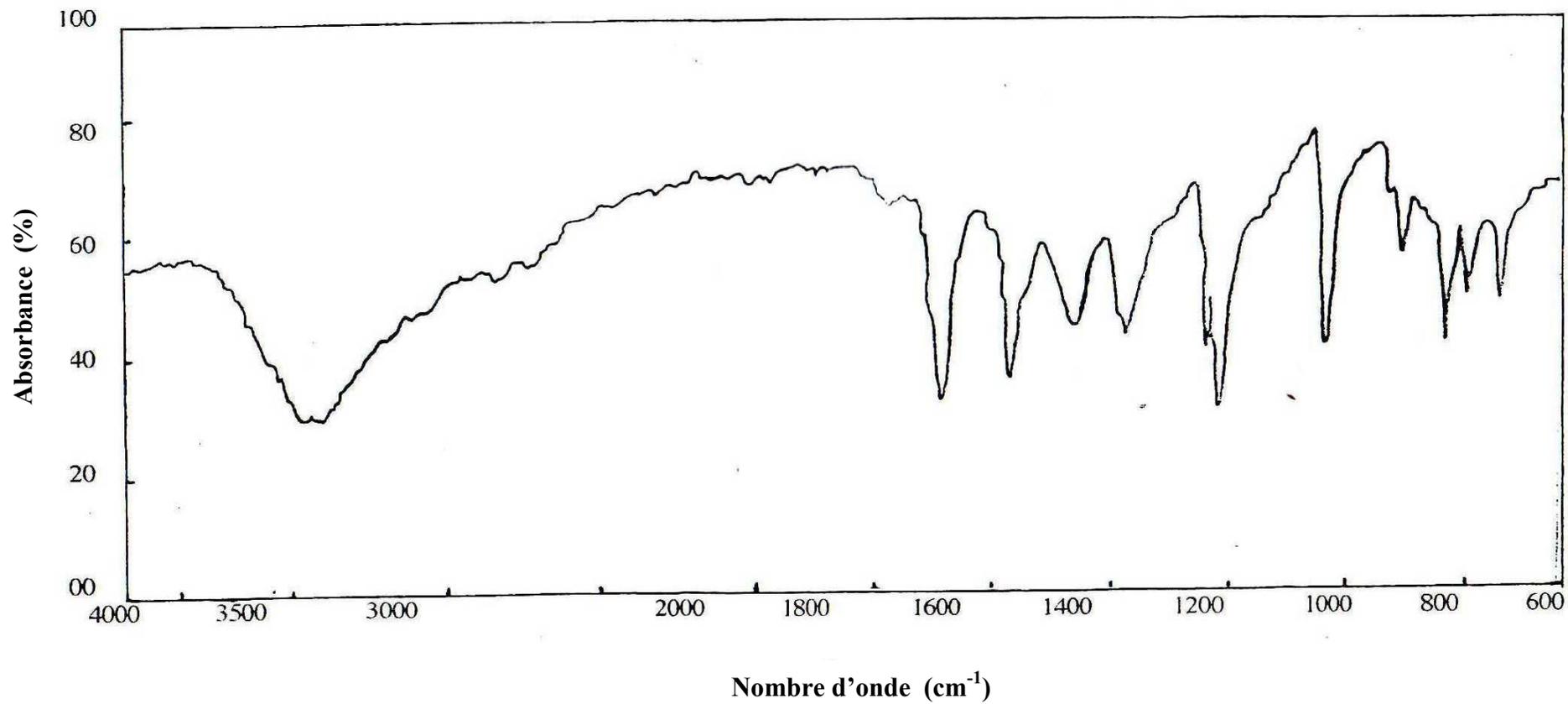
- [16]: J.L.Halary,F.Lauprêtre « De la macromolecule au matériau polymère : synthèse et propriétés des chaînes », Ed Belin,2007, pp 40.
- [17]: J.P.Mercier, E.Marechal, «Chimie des polymères 13-chimie des polymères: Synthèse réaction de dégradation»,1<sup>ère</sup> édition, Presse polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne, 1993, pp16, 330,393-395.
- [18]: P.Frajman, J.M.Urbain, «Chimie organique et polymères», Ed Nathan, 2007, pp 37,390-396.
- [19]: J.F.May, «Maitrise de science et techniques-Technologie et transformation des matières plastiques», Université Saint Etienne, 1975, pp 10.
- [20]: E.Marechal , « Polycondensation et polyaddition », Technique de l'Ingénieur ,Paris, 1989 ,vol M 3041, 14-15.
- [21]: J.H.Saunders.K.C.Frish, «polyurethanes: chemistry and technology », Interscience publisher, 1962, pp 368-375.
- [22]: M.Biron, «Elastomères thermoplastiques », Techniques de l'ingénieur, 2000, vol AM3400.
- [23]: E. Thomas, Rush et Daniel, S.Raden, «Choisir ses catalyseurs pour mousse polyuréthanes», *Revue Caoutchoucs et Plastiques*, 1981, N°610, 75-78.
- [24]: L.Thiele,R.Becker « Catalytic mechanism of polyurethane formation», *Adv.Urethane Sci.Techol*, 1993, N°12, 59-85.
- [25]: A.Lapraud, «Modification chimique des polyuréthanes thermoplastiques –Etude des réactions chimiques menant à l'auto réticulation et de micro organisation physique pour le contrôle des propriétés», thèse de doctorat, INSA Lyon, 2005, 15-19.
- [26]: R.W.Lenz, «Organic chimistry of synthetic high polymers» Interscience Publishers INC , 1967 .
- [27]: J.Lesage, G.Ostiguy, «Les isocyanates en milieu de travail-aspect chimique», *IRSST*, 2000, 3.
- [28]: Y.Marotel, «Polyurétnanes» , Techniques de l'ingénieur, 2000, vol AM 3425.
- [29]: G.Lefebvre,A.Chauvel, «TDI OU Toluène diisocyanate, MDI ou diphényle méthane diisocyanate, Butane diol 1,4, Triéthylamine», Technique de l'ingénieur, Paris,1989, vol J6020, 743,2351.
- [30]: P. L'Arabe, «Hydroquinone », Encyclopédie Universalis, Index II, 1435.
- [31]: V.Durrieu, «Synthèse et caractérisation de dispersions aqueuses de polyuréthane», thèse de doctorat, Ecole Française de papeterie et des Industries graphiques, Grenoble, 2002, 29-31.
- [32]: C.S.Chern, «Curing kinetics of polyurethane reactions», *J.Appl.Polym.Sci*, 1990, N° 40, 2188-2205.

- [33]: J.P.Trotignon, J.Verdu, A.Dobraczynski, M.Piperaud, «Précis matières plastiques : structure, propriétés, mise en œuvre, normalisation», Ed Nathan, 2006, pp 126-127.
- [34]: I.Moukhlenov, A.Gorstein, E.Toumarkina, V.Tamboutseva, «Principe de la technologie chimique», Ed Mir-Moscou, 1986, pp 143.
- [35]: Z.Siewiez, «Uréthane à base de résines de polybutadiène pour performance électriques», *Revue Caoutchoucs et plastiques*, 1986, N°665, 34.
- [36]: D.Charles.Pratt, «Mousse de polyuréthane souple, procédé discontinu», Centre pour le Développement Industriel (CDI), APC-UE, 1995, pp20.
- [37]: Y.Morotel, «polyuréthanes», Techniques de l'Ingénieur, Paris, 1989, vol AM 3425, 7.
- [38]: « Carbonate de sodium», Wikipedia Encyclopédie libre .  
[www.wikipedia.org/wiki/carbonatedesodium](http://www.wikipedia.org/wiki/carbonatedesodium) - Dernière consultation le 08/05/2011
- [39]: J.Gossot, «Les matières plastiques», Dunod 3<sup>e</sup> édition, 1967, pp59- 63.
- [40]: J.Bost, «Matières plastiques. I.Chimie application», Techniques et documentation, Ed. Lavoisier, 1985, pp 105-388.
- [41]: D.Mouton, «Ignifugation des mousses rigides de PU et PIR», *Revue des caoutchoucs et plastiques*, 1978, N° 578, 26.
- [42]: M.Carrega et Coll., «Matériaux polymères»,2<sup>e</sup> édition L'Usine nouvelle-Dunod 2007, pp 239-241.
- [43]: J.Charles Caudron, «Etude du marché du polyuréthane et état de l'art de ses techniques de recyclage», Ed ADEME, 2003, p 6.
- [44]: W.Shnabel, «Polymer degradation: Principal and practical application», Ed. Hanser International Munichen , 1985.
- [45]: W.L.Hawkins«Polymer degradation and stabilization», Ed Spring.Venlag , Belin, heidel Berg, 1984.
- [46]: M .Bounekhel, Thèse de PHD, University of Glasgow, Glasgow, Great Bratrain, 1990.
- [47]: P.H. Grantand, N.Grassie, *Polymer*, 1960, p 1 ,445.
- [48]: N.Grassie, « Developpement in polymer degradation-I», N.Grassie, Applied. Sci, London, 1977, pp 137.
- [49]: M.Boutin, J.Lesage,C.Ostiguy et M.J.Bertrand, «Identification et quantification des isocyanates générés lors de la dégradation», *IRSST*,2003, 13-14.
- [50]: N. Grassie and G. Mendoza, *Polymers degradation and stability*, 1984, N° 9, 155-165.
- [51]: M. Bounekhel and I.C. Mc Neill, *Polymers degradation and stability*, 1995, N° 49, p 347-352.

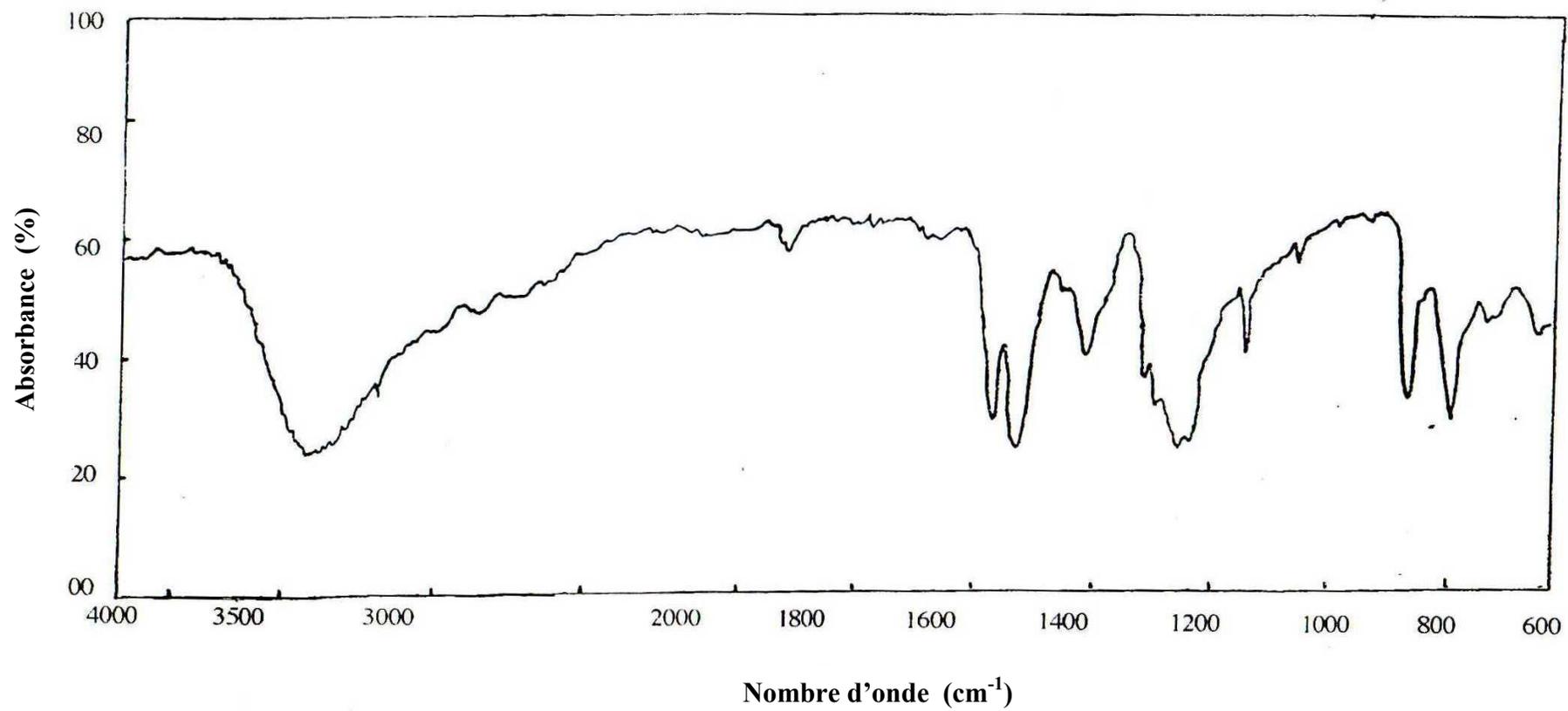
- [52]: H.H.G. Jellineck, «Aspect of degradation and stabilization of polymers», Ed Elsevier Scientific Publishing Company, 1978, pp 6, 31,288.
- [53]: C.Eldsater et al, *Polymer*, 2000, N° 41, 1297-1304.
- [54]: Rao, «Microstructure and thermal degradation of poly (étherketone sulfone copolymers)», *J.App.Polym.Sci*, 1999, N° 174, 3425-3431.
- [55]: M. Sain. Simon, «Spectroscopie- ChapVII : Application», Encyclopédie Universalis, 2011, 1000-1100.
- [56]: « Analyse Spectrochimique », Encyclopédie Universalis, Corpus 17, 25.
- [57]: V.Gousseny-Vafiades, «Caractérisation microstructurale et mécanique de mousses de Nickel ouvertes pour la batterie de véhicule hybride», thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2004, 38-39.
- [58]: D.Remi, F.Grad, «Introduction aux matériaux polymères-Chap 4 : Méthodes de caractérisation», Ed Techniques et Documentation-Lavoisier, 1997, pp 197.
- [59]: A.P.Rolet, R. Bouaziz, «analyse thermique, tome 1: changement de phase», Ed Gautier-villars, 1972.
- [60]: T.Nguyen, E.Zavarin, M.Edward, Barall II,«Thermal analysis of lignocellulosic materials.PartI:Unmodified materials»,*Journal of Macromolcular Science*,1981, N°20, 5.
- [61]: J.F.Lee et D.Y.Chao,«On the study of structure property of polypropylene-glycol based polyurethane ionomer »,*Colloid Polym Sci* ,1994,N° 272, 1508-1513.
- [62]: S.Boufi, M.N.Belgacem, J.Quillerou, A.Gandini, «Uréthanes and polyuréthanes bearing furan moities: sunthesis, kinetiks and characterization of linear polymers», *Macromolécules*, 1993, N° 26, 6706-6717.
- [63]: P.I.Kordomenos, J.E.Kresta et K.C.Frish, «Thermal stability of Isocyanate-Based polymers», *Macromolecules*, 1987, N° 20, 2077-2083.



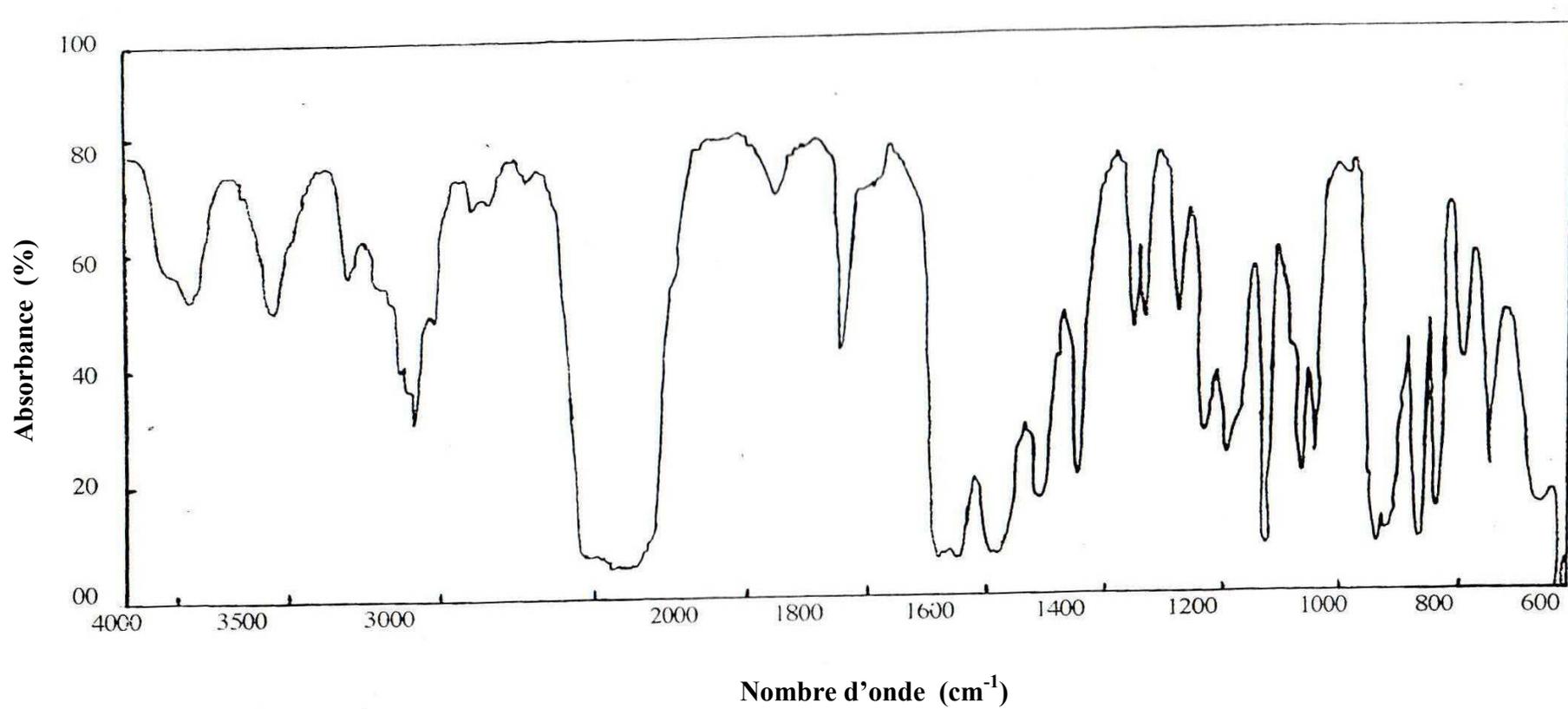
# *Annexes*



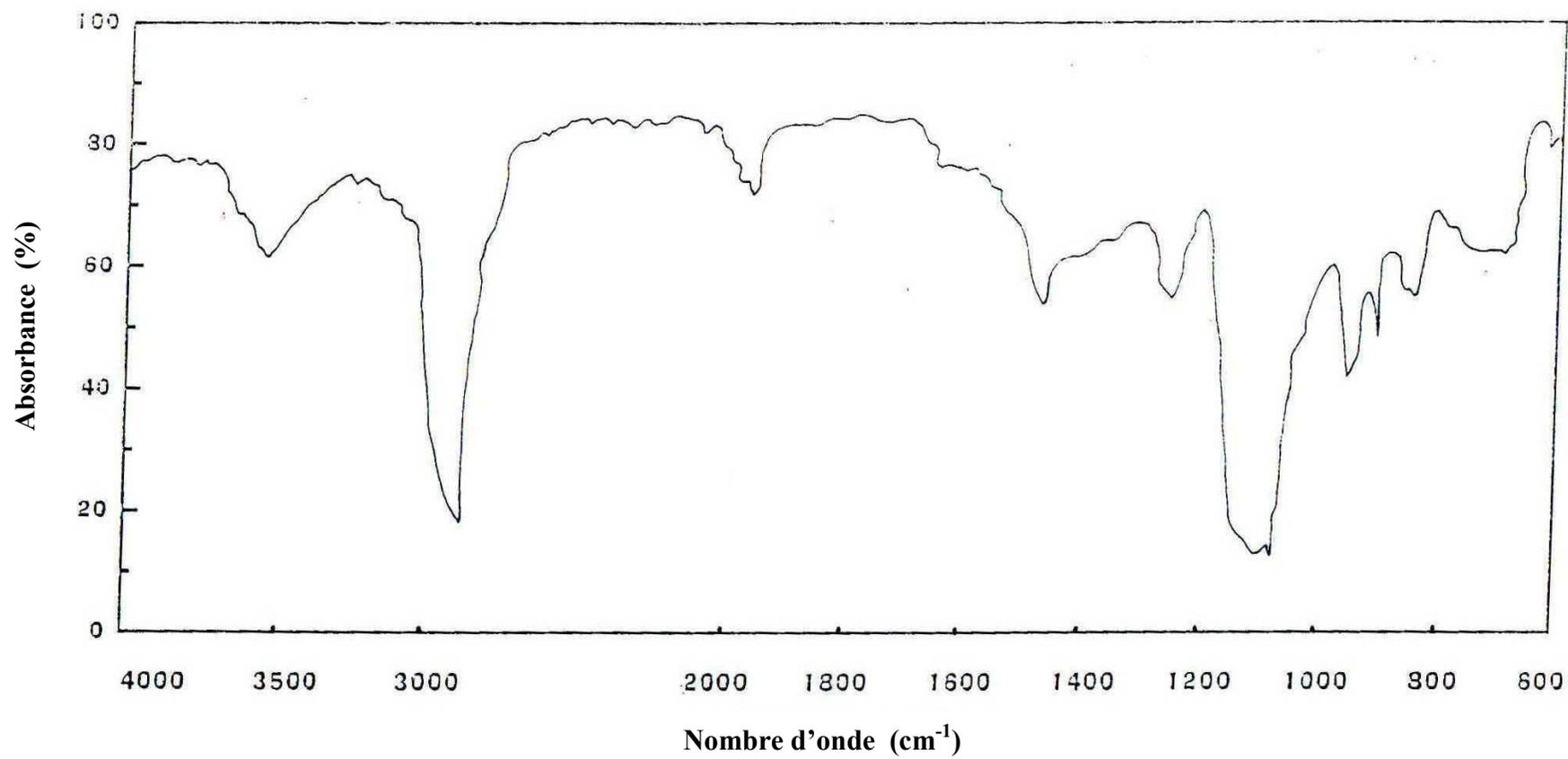
**Fig. IV.1 : Spectre Infrarouge pour (Résorcinol)**



**Fig. IV.2 : Spectre Infrarouge pour (Hydroquinone)**



**Fig. IV.3 : Spectre Infrarouge pour (2,4- Diisocyanate de Toluène)**



**Fig. IV.4 : Spectre Infrarouge pour (PEG1000)**

## المخلص

هذا العمل يركز على تحضير عدة بلمرات من متعدد اليورثان و متعدد (إيثر- يورثان) عن طريق بلمرة التكاثف. بتفاعل دايلول (هيدروكينون، الرزورسينول أو متعدد اثيلين غليكول) مع (2.4- ثنائي ازوسيانات توليين أو ثنائي ايزوسيانات هكسامثلين) في وجود كربونات الصود يوم ( محفز) و الكلوروبنزان كمذيب وسخن الى درجة الغليان لمدة 3 ساعات ولتحسين تفاعل البلمرة تم استعمال محفز آخر (ثلاثي اثيل أمين) .

من خلال امتصاصات مطيافية الأشعة تحت الحمراء FT-IR للبلمرات المحضرة لوحظ اختفاء امتصاص كل من مجموعتي الايزوسيانات و الهيدروكسيل ( $-OH$ ,  $-N=C=O$ ) مع ظهور امتصاص مجموعة اليورثان ( $-CO-NH-$ ) أثبت إنتاج هذه البلمرات التي خضعت لتحليل كيميائي و فيزيائي: التحليل الثقلي النوعي الحراري و الثقلي النوعي التفاضلي (TG-DTG) الذي سمح لنا بتحديد مدى ثباتية كل بلمر.

نتائج بينت أن وجود حلقة عطرية يزيد من الثباتية الحرارية للبلمر الموافق عكس الوحدة المرنة (سلسلة اليفاتية). من جهة ثانية، متعدد (إيثر- يورثان) و متعدد اليورثان العطري أظهرتا قمة تفكك عليا واحدة لكل منهما عند 400 م° و 550 م°، على الترتيب لكن متعددات اليورثان (اليفاتي/عطري) اظهرت قمتي تفكك عند درجتي حرارة 350 م° و 440 م°. وجد أن المحفز ثلاثي اثيل امين ذو فعالية أكبر من كربونات الصوديوم خلال تفاعل البلمرة.

**الكلمات المفتاحية:** متعدد اليورثان، البلمرة، ايزوسيانات، الدايلول، الثباتية الحرارية.

## ABSTRACT

This work is focused on the synthesis of different polyurethanes and poly (ether-urethanes) by polycondensation. One of these diols (PEG1000, hydroquinone and Resorcinol) is reacted with 2.4-toluene diisocyanate or Hexamethylene diisocyanate and traces of  $Na_2CO_3$  (catalyst) in the presence of chlorobenzène as solvent under reflux for three hours. Tri-ethylamine was used to improve the molecular weight of polymers.

The FT-IR spectra of the synthesized polyurethanes and poly (ether-urethanes) showed the disappearance of ( $-OH$ ,  $-N=C=O$ ) functions and the appearance of urethane ( $-CO-NH-$ ) which confirm the formation of polyurethanes.

The TG/DTG data indicates that polymers containing aromatic segments are thermally more stable than polymers containing soft segments (aliphatic chain). On the other hand, poly (ether-urethanes) and fully aromatic polyurethanes exhibit one stage of decomposition reaching maximum rate of evolution at 400°C and 550 °C, respectively. However, aliphatic/aromatic polyurethanes exhibit tow stages of degradations with maximum rates of evolutions around 350°C and 440 °C. It has been found that; tri-ethylamine,  $N(C_2H_5)_3$ , is more effective than sodium carbonate during the polymerization reaction.

**Keywords:** polyurethane, polymerization, diisocyanate, diol, thermal stability.

## RESUME

Ce travail est focalisé sur la préparation des différents polyuréthanes et poly (éther-uréthanes) par polycondensation. Chaque diol (PEG1000, hydroquinone et Résorcinol) réagit avec 2.4-toluène diisocyanate ou Hexaméthylène diisocyanate et traces de  $Na_2CO_3$  (catalyseur) en présence du chlorobenzène (solvant) sous reflux pendant 3 heures. Tri-éthylamine est utilisé pour améliorer la masse moléculaire des polymères.

D'après les spectres d'infrarouge (FT-IR) des polymères synthétisés, on remarque la disparition des groupements fonctionnels ( $-OH$ ,  $-N=C=O$ ) et l'apparition de groupement uréthane ( $-CO-NH-$ ) qui confirme l'obtention de polyuréthane.

D'après l'étude de la stabilité thermique par (TG/DTG) de ces polymères, les polymères qui possèdent des segments flexibles (chaîne aliphatique) sont moins stables thermiquement que ceux aromatiques (segments rigides). D'autre part, les poly (éther-uréthanes) et les polyuréthanes aromatiques exhibent une seule étape de décomposition avec une vitesse maximale d'évolution à 400°C et 550 °C, respectivement. Mais, les polyuréthanes (aliphatique/aromatique) exhibent 2 étapes de dégradations avec une vitesse maximales d'évolution à 350°C et 440 °C. Il a été trouvé que le catalyseur  $N(C_2H_5)_3$  est plus efficace que le carbonate de sodium pendant la réaction de la polymérisation.

**Mots clés :** polyuréthane, polymérisation, diisocyanate, diols, stabilité thermique.

