

THÈSE DE DOCTORAT

présentée à

L'Université de Pau et des Pays de l'Adour

École doctorale des sciences et leurs applications - ED 211

par :

Amale BOUKRIM

pour obtenir le grade de :

DOCTEUR de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour

Spécialité : physique et chimie des polymères



Mousses de polyuréthane à l'eau



soutenue le 18 novembre 2011

Après avis de :

M.	J.-Y. CHARMEAU	Professeur - INSA de Lyon	Rapporteur
M.	J.-C. MAJESTÉ	Professeur - Université Jean Monnet, Saint Etienne	Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M.	J.-Y. CHARMEAU	Professeur - INSA de Lyon	Rapporteur
M.	D. GRAEBLING	Professeur - UPPA	Directeur de thèse
Mme	G. LESPEL	Professeur - UPPA	Présidente
M.	F. LÉONARDI	Maître de Conférences - UPPA	Co-directeur de thèse
M.	J.-C. MAJESTÉ	Professeur - Université Jean Monnet, Saint Etienne	Rapporteur
M.	X. MARTIN	Responsable de la recherche - Société Axyal	Examineur



Équipe de Physique et Chimie des Polymères

Institut Pluridisciplinaire de Recherche sur l'Environnement et les Matériaux

Unité Mixte de Recherche CNRS 5254, Université de Pau et des Pays de l'Adour (UPPA)

Amel Boukrim
Université de Pau et des Pays de l'Adour
IPREM / EPCP UMR 5254
BP 1155 64015 Pau Cédex
amale.boukrim@etud.univ-pau.fr



Composition en caractère Cochlin sur un ordinateur Apple MacBook Pro 15"
à l'aide des logiciels libres suivants : L^AT_EX2_ε AUCT_EX pdf_TE_X GNU/Emacs Xfig Grace

version : Thèse_2011 du 15 juin 2012

« Il y a dans la création des cieux et de la terre et dans la succession de la nuit et du jour, des signes pour ceux qui sont doués d'intelligence. »

(Coran 3 V.190)

À ma famille...

Remerciements



Cette thèse a été effectuée au sein de l'Institut pluridisciplinaire de recherche sur l'environnement et les matériaux, dans l'équipe de physique et chimie des polymères alors dirigée par Ahmed Allal. Je le remercie de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire.

Ce projet a été financé par le Conseil Général des Pyrénées-Atlantiques. Les résultats présentés dans cette thèse n'auraient pas pu être obtenus sans le soutien technique de la société Axyal.

Je tiens à remercier aussi Jean-Yves Charneau et Jean-Charles Majesté pour avoir accepté de rapporter ce travail de thèse, ainsi que Gaëtane Lespes d'avoir présidé mon jury de thèse.

Je remercie mes encadrants, Didier Graebbling et Frédéric Léonardi, pour m'avoir fait confiance pour un sujet si complexe. Plus particulièrement, un sincère remerciement à Didier pour sa présence et son aide si précieuse.

Merci à toute l'équipe et en particulier à Gérald ainsi qu'à Bernard du hall technique, toujours prêts à donner un coup de main.

Merci aussi à Armelle ma co-bureau, ainsi qu'aux autres collègues : Hussein pour sa gentillesse, Julien, Nadia & Nabila, ainsi qu'à Sadia pour ses précieux conseils et son soutien dans les derniers moments, les plus difficiles.

Ma gratitude et ma reconnaissance vont aussi à ceux et celles qui m'ont épaulée pendant cette période pleine de doutes et de rebondissements : mes si précieux parents, Youssef, Abdé et tous mes frères, Sofia et toute ma famille sans qui rien n'aurait pu être possible. Mon collègue et frère de coeur, Youssef Magga qui m'a fait profiter de son expérience de thésard pour apprendre à relativiser et persévérer dans ce labeur.

Mes amies, Fadia l'astrophysicienne, Zohra, Houda et toutes celles que je n'ai plus eu le temps ni l'occasion de revoir mais qui, malgré la distance ont toujours été là...



Table des matières



Remerciements	vii
Tables des matières	xi
Tables des figures	xvii
Liste des tableaux	xx
Introduction générale	3
Partie bibliographique	7
I Chimie des isocyanates	9
I.1 Réaction isocyanate alcool – formation d’un uréthane	9
I.2 Réaction isocyanate eau	11
I.3 Autres réactions de l’isocyanate	13
II Synthèse des polyuréthanes	17
II.1 Les polyuréthanes	17
II.2 Importance de la catalyse	20
II.2.1 La catalyse basique	20
II.2.2 Les catalyseurs organométalliques	23
II.2.3 Comparaison de l’efficacité des catalyseurs	25
II.3 Mousses de polyuréthane	26
III Cinétique	29
III.1 Introduction	29

III.2	Modèles cinétiques pour la formation de l'uréthane	29
III.3	Modèles cinétiques pour la polyaddition	32
III.4	Modèles cinétiques de formation du dioxyde de carbone . . .	36
III.5	Techniques d'étude cinétique	37
IV	Conclusion	43
	Partie expérimentale	45
V	Système réactionnel	47
VI	Étude de la cinétique de polymérisation par rhéométrie	49
VII	Étude de la cinétique de polymérisation par spectrométrie infra-rouge	55
VII.1	Introduction	55
VII.2	Dispositif expérimental	55
VII.3	Préparation des échantillons	58
VII.4	Acquisition et traitement des données	58
VII.5	Expériences et résultats	61
	VII.5.1 Polyuréthanes linéaires	61
	VII.5.2 Polyuréthanes réticulés	69
VIII	Étude de la cinétique de libération du gaz carbonique	75
VIII.1	Introduction	75
VIII.2	Dispositif expérimental	75
VIII.3	Préparation des échantillons	75
VIII.4	Expériences et résultats	77
VIII.5	Corrélation réseau/expansion	87
IX	Étude d'une formulation industrielle	89
	Conclusion générale	95

Bibliographie	99
Annexes	107
X Traitement des données IRTF	109
XI Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier	111



Table des figures



I.1	Mésomérie du groupement isocyanate.	9
I.2	Synthèse d'un isocyanate.	9
I.3	Réaction d'un isocyanate avec un composé contenant un hydrogène labile.	10
I.4	Synthèse d'un uréthane.	10
I.5	Décomposition thermique des uréthanes.	11
I.6	Réactions d'un isocyanate avec l'eau.	12
I.7	Mécanisme réactionnel isocyanate-eau selon Shkapenko.	12
I.8	Formation d'un allophanate.	13
I.9	Formation d'une urétidione.	13
I.10	Formation d'une carbodiimide.	13
I.11	Formation d'un polycarbodiimide.	14
I.12	Formation d'une urétonimine substituée.	14
I.13	Formation d'un isocyanurate.	14
I.14	Formation du polyamide-1.	15
II.1	Formule d'un polyuréthane linéaire.	17
II.2	Polyaddition	17
II.3	Diisocyanates aromatiques.	19
II.4	Diisocyanates aliphatiques.	19
II.5	Catalyse. Formation du complexe isocyanate-amine selon Baker & Holdsworth.	21
II.6	Catalyse. Formation du complexe alcool-amine selon Farkas & Strohm.	21
II.7	Catalyse. Protonation du catalyseur et addition nucléophile sur l'alcool selon Schwetlick et al.	22
II.8	Mécanisme de la catalyse en présence d'un sel d'étain.	23

II.9	Mécanisme d'insertion pour la catalyse en présence d'un sel d'étain selon Houghton et Mulvaney.	24
II.10	Mécanisme de synergie pour la catalyse en présence de sel d'étain et d'une amine tertiaire.	25
II.11	Variation de la contrainte en fonction de la déformation en compression pour un polymère <i>massif</i> et une mousse. . .	27
III.1	Mécanisme d'autocatalyse selon Han et al.	31
III.2	Polyaddition : synthèse du polyuréthane.	32
III.3	Évolution de la masse molaire du mélange en fonction de l'avancement de la réaction : a) polyuréthane linéaire produit par une réaction en stœchiométrie, b) avec un excès d'alcool (2% _m) et c) polyuréthane réticulé.	35
III.4	Volume de dioxyde de carbone libéré au cours temps selon Shkapenko.	37
III.5	Spectre d'absorption infrarouge de la fonction isocyanate.	38
III.6	Chromatogrammes d'exclusion stérique pour la réaction entre le poly(propylène glycol) et le diisocyanato-1-méthylbenzène.	40
III.7	Suivi cinétique de la réaction de polymérisation d'un diol polyéther et du diisocyanate de diphenyl méthane en présence de dilaurate de dibutylétain : modules de perte et de conservation et masse molaire en nombre en fonction du temps.	41
III.8	Suivi cinétique de la réaction de polymérisation : évolution de l'avancement de la réaction couplée à la modification de la viscosité	41
V.1	Formule du poly(propylène glycol) diisocyanate.	48
VI.1	Rhéométrie. Variation des modules dynamiques en fonction du temps pour un système poly (propylène glycol) diisocyanate, poly(propylène glycol) et dilaurate de dibutylétain à 60 °C.	50
VI.2	Rhéométrie. Variation des modules dynamiques en fonction du temps pour un système poly (propylène glycol) diisocyanate, poly(propylène glycol) et dilaurate de dibutylétain en présence de butanediol à 60 °C.	50
VI.3	Rhéométrie. Courbe maîtresse à 80 °C d'un système poly (propylène glycol) diisocyanate, poly(propylène glycol) et dilaurate de dibutylétain.	51

VI.4	Rhéométrie. Courbe maîtresse à 80 °C d'un système poly (propylène glycol) diisocyanate, poly(propylène glycol) et dilaurate de dibutylétain en présence de butanediol.	51
VI.5	Rhéométrie. Courbe maîtresse à 80 °C comparaison des deux systèmes réactifs.	52
VII.1	Schéma du porte-échantillon chauffant pour IRTF.	56
VII.2	Spectre infrarouge du film de polypropylène et du poly(propylène glycol) diisocyanate sur un film de polypropylène.	57
VII.3	Courbe d'étalonnage.	57
VII.4	Spectre infrarouge de la réaction isocyanate-alcool. Variation de l'absorbance du pic d'isocyanate au cours du temps.	59
VII.5	Variation du rapport d'absorbance du pic d'isocyanate au cours du temps.	60
VII.6	Spectrométrie infrarouge. Variation du rapport d'absorbance en fonction du temps pour un système poly (propylène glycol) diisocyanate, poly(propylène glycol) et dilaurate de dibutylétain pour différents taux de butanediol à 80 °C. Analyse selon une cinétique d'ordre 1.	61
VII.7	Spectrométrie infrarouge. Variation de la constante cinétique pour un modèle d'ordre 1 en fonction du taux de butanediol pour un système poly(propylène glycol) diisocyanate, poly(propylène glycol) et dilaurate de dibutylétain à 80 °C.	62
VII.8	Spectrométrie infrarouge. Variation théorique du rapport d'absorbances en fonction du temps pour une cinétique d'ordre fractionnaire (Éq. (VII.2)).	64
VII.9	Spectrométrie infrarouge. Variation du rapport d'absorbance en fonction du temps pour un système poly (propylène glycol) diisocyanate, poly(propylène glycol) et dilaurate de dibutylétain pour différents taux de butanediol à 80 °C. Analyse selon une cinétique d'ordre fractionnaire (Éq. (VII.2)).	65
VII.10	Spectrométrie infrarouge. Variation du rapport d'absorbance en fonction du temps pour un système poly(propylène glycol) diisocyanate, poly(propylène glycol), butanediol et 0,5% de dilaurate de dibutylétain pour 74,5 °C, 83,6 °C et 92,8 °C.	67

VII.11	Spectrométrie infrarouge. Variation du rapport d'absorbance en fonction du temps pour un système poly(propylène glycol) diisocyanate, poly(propylène glycol), butanediol et 1% de dilaurate de dibutylétain pour 65,3 °C, 74,5 °C et 83,6 °C.	67
VII.12	Spectrométrie infrarouge. Variation de la constante cinétique en fonction de la température pour un système poly(propylène glycol) diisocyanate, poly(propylène glycol), butanediol et 0,5% ou 1% de dilaurate de dibutylétain. . . .	68
VII.13	Spectrométrie infrarouge. Variation du rapport d'absorbance en fonction du temps pour un système poly(propylène glycol) diisocyanate, poly(propylène glycol), glycérol et 0,5% de dilaurate de dibutylétain pour 74,5 °C, 83,6 °C et 92,8 °C.	70
VII.14	Spectrométrie infrarouge. Variation du rapport d'absorbance en fonction du temps pour un système poly(propylène glycol) diisocyanate, poly(propylène glycol), glycérol et 1% de dilaurate de dibutylétain pour 74,5 °C, 83,6 °C et 92,8 °C.	71
VII.15	Spectrométrie infrarouge. Variation de la constante cinétique en fonction de la température pour un système poly(propylène glycol) diisocyanate, poly(propylène glycol), glycérol et 0,5% ou 1% de dilaurate de dibutylétain.	71
VII.16	Spectrométrie infrarouge. Variation du rapport d'absorbance en fonction du temps pour un système poly(propylène glycol) diisocyanate, poly(propylène glycol), glycérol et 1% de dilaurate de dibutylétain à 74,5 °C pour différentes masses molaires des prépolymères.	72
VIII.1	Schéma du système de mesure de libération de dioxyde de carbone.	76
VIII.2	Cinétique de libération de CO ₂ . Variation du volume <i>mort</i> en fonction du temps pour différentes températures.	78
VIII.3	Cinétique de libération de CO ₂ . Variation de CO ₂ dégagé en fonction du temps à différentes température pour les poly(propylènes glycol) diisocyanate (a) 1 000 g.mol ⁻¹ & (b) 2 300 g.mol ⁻¹	79
VIII.4	Cinétique de libération de CO ₂ . Variation de CO ₂ dégagé en fonction du temps pour le poly(propylène glycol) diisocyanate 2 300 g.mol ⁻¹ et le diisocyanate Axyal à 77,1 °C.	81
VIII.5	Cinétique de libération de CO ₂ . Variation de CO ₂ dégagé en fonction du temps pour le poly(propylène glycol) diisocyanate 2 300 g.mol ⁻¹ et le diisocyanate Axyal à 77,1 °C.	82

VIII.6	Cinétique de libération de CO ₂ . Variation de CO ₂ dégagé en fonction du temps pour le poly(propylène glycol) diisocyanate 2 300 g.mol ⁻¹ à 77,1 °C avec de la triéthylamine ou du dilaurate de dibutylétain comme catalyseur.	83
VIII.7	Mécanisme réactionnel isocyanate-eau en présence d'amine tertiaire.	83
VIII.8	Cinétique de libération de CO ₂ . Variation de CO ₂ dégagé en fonction du temps pour le poly(propylène glycol) diisocyanate 2 300 g.mol ⁻¹ à 77,1 °C pour différents taux de dilaurate de dibutylétain.	84
VIII.9	Cinétique de libération de CO ₂ . Variation de la constante α en fonction du taux de dilaurate de dibutylétain pour le poly(propylène glycol) diisocyanate 2 300 g.mol ⁻¹ à 77,1 °C.	85
VIII.10	Cinétique de libération de CO ₂ . Variation de CO ₂ dégagé en fonction du temps pour le poly(propylène glycol) diisocyanate 2 300 g.mol ⁻¹ et le 2,4-TDI à 77,1 °C.	86
IX.1	Variation de la masse volumique des mousses en fonction de la teneur en agent d'expansion.	90
IX.2	Variation de la hauteur d'expansion des mousses en fonction de la teneur en agent d'expansion.	90
IX.3	Photographies de mousses réalisées avec différents agents d'expansion.	91
IX.4	Variation de la température au sein d'un mousse en cours d'expansion.	92
XI.1	Spectrum One Perkin Elmer®	111



Liste des tableaux



II.1	Efficacité des catalyseurs sur la réaction isocyanate-alcool. k_1 constante cinétique associée à la réaction isocyanate-alcool. k_2 constante cinétique associée à la réaction isocyanate-eau.	26
III.1	Nombres d'onde des fonctions chimiques intervenant dans la synthèse des polyuréthanes.	39
V.1	Système réactionnel. Prépolymères. Données extraites du catalogue Aldrich.	48
V.2	Système réactionnel. Autres composés. Données extraites du catalogue Aldrich. bp : point d'ébullition. mp : point de fusion.	48
VII.1	Spectrométrie infrarouge. Valeurs de la constante cinétique pour un modèle d'ordre 1 en fonction du taux de butanediol pour un système poly(propylène glycol) diisocyanate, poly(propylène glycol) et dilaurate de dibutylétain à 80 °C.	62
VII.2	Spectrométrie infrarouge. Valeurs des constantes du modèle cinétique d'ordre fractionnaire en fonction du taux de butanediol pour un système poly(propylène glycol) diisocyanate, poly(propylène glycol) et dilaurate de dibutylétain à 80 °C.	65
VII.3	Spectrométrie infrarouge. Valeurs des constantes du modèle cinétique d'ordre 1 en fonction du taux et de la nature du catalyseur et de la température pour un système poly(propylène glycol) diisocyanate, poly(propylène glycol) et butanediol. OSn : dilaurate de dibutylétain, N3 : triéthylamine.	66

VII.4	Spectrométrie infrarouge. Valeurs des constantes du modèle cinétique d'ordre 1 fonction du taux et de la nature du catalyseur et de la température pour un système poly(propylène glycol) diisocyanate, poly(propylène glycol) et glycérol. OSn : dilaurate de dibutylétain, N3 : triéthylamine, N3OH : triéthanolamine.	70
VII.5	Spectrométrie infrarouge. Valeurs des constantes du modèle cinétique d'ordre 1 fonction des masses molaires de prépolymères en présence de dilaurate de dibutylétain à 74,5 °C.	73
VIII.1	Cinétique de libération de CO ₂ . Variation du volume <i>mort</i> en fonction du temps pour différentes températures.	78
VIII.2	Cinétique de libération de CO ₂ . Paramètres de l'équation cinétique pour les poly(propylènes glycol) diisocyanate 1 000 g.mol ⁻¹ & 2 300 g.mol ⁻¹	80
VIII.3	Cinétique de libération de CO ₂ . Paramètres de l'équation cinétique pour le poly(propylènes glycol) diisocyanate 2 300 g.mol ⁻¹ à 77,1 °C en fonction du taux de dilaurate de dibutylétain.	84
X.1	Programme bash shell de traitement des spectres infrarouges.	109
X.2	Programme Scilab de traitement des spectres infrarouges.	110



L

」

Introduction générale



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

L'allègement des polymères par moussage permet de créer des structures légères, résistantes, ayant des propriétés mécaniques et thermiques intéressantes qui rendent possible leur utilisation autant pour l'isolation thermique que pour l'amortissement des chocs dans des emballages de transport, le confort en ameublement ou simplement l'allègement de structures rigides de grandes dimensions.

L'objectif de cette thèse est d'étudier et de comprendre la formation des mousses de polyuréthane. Le polyuréthane est obtenu *via* une polymérisation par étapes de deux oligomères fonctionnels, un polyol et un polyisocyanate. Selon la fonctionnalité des composés employés, les polyuréthanes obtenus sont des thermoplastiques ou des thermodurs. La synthèse du polymère se déroule simultanément à la formation de l'objet en mousse, ce qui signifie en même temps que la libération du gaz conduisant à la création de l'architecture alvéolaire. Le gaz d'expansion peut être généré par voie physique ou voie chimique. Dans le premier cas, un liquide ayant une faible température d'ébullition, appelé agent d'expansion physique, est solubilisé dans la matrice polymère. L'exothermie de la réaction de polymérisation est telle qu'elle permet son expansion. La voie chimique permet l'obtention du dioxyde de carbone par réaction entre les fonctions isocyanate et l'eau ajoutée au milieu réactionnel.

Les agents d'expansion physiques sont habituellement des CFC, gaz nocifs pour la couche d'ozone ou des HFC, gaz à effet de serre. Ils sont donc soit interdits, soit amenés à l'être (protocole de Montréal). Nous avons alors opté pour la voie chimique pour réaliser des mousses de polyuréthane.

Lors de la formation de mousses de polyuréthane à l'eau, la réaction de formation du polyuréthane est concomitante à la réaction de libération du dioxyde de carbone. Pour obtenir une mousse, le temps nécessaire à la formation du réseau et le temps nécessaire à l'expansion de la mousse doivent être compatibles.

Nous avons décidé d'étudier la cinétique de ces deux réactions considérées séparément. Pour cela, nous avons combiné une technique chimique et une technique

mécanique pour suivre la cinétique de formation du polyuréthane. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier nous permet d'accéder à la formation chimique du réseau *via* le suivi cinétique de disparition des fonctions isocyanates. Le suivi des modules dynamiques de la matrice polyuréthane au cours du temps par rhéométrie, nous permet d'accéder à la vitesse de formation du réseau et de connaître, à tout instant, les propriétés mécaniques de la matrice.

Nous décrivons dans le premier chapitre la chimie des isocyanates sur laquelle est basée la formation des polyuréthanes. Nous montrons la versatilité ainsi que la complexité de cette fonction chimique.

Dans un second chapitre, nous présentons la synthèse des polyuréthanes et des mousses de polyuréthanes.

Nous dressons alors, dans un troisième chapitre, un état de l'art sur l'étude cinétique de la réaction de polymérisation et de la réaction de libération du dioxyde de carbone.

Le sixième et le septième chapitres présentent l'étude de la cinétique de polymérisation par rhéométrie et par spectrométrie infrarouge.

Dans le huitième chapitre, nous exposons l'étude de la cinétique de libération du dioxyde de carbone.

Enfin, dans un dernier chapitre, nous présentons l'étude de mousses obtenues à partir d'une formulation industrielle. Nous montrons l'influence des différents agents d'expansion physiques ainsi que celle de l'eau.



L

」

L

Partie bibliographique



」

Chapitre I

Chimie des isocyanates



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

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

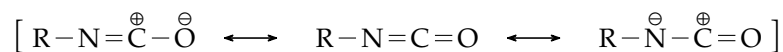


Fig. I.1 – Mésomérie du groupement isocyanate.

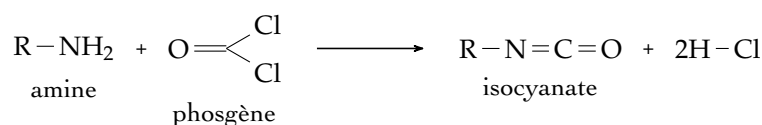


Fig. I.2 – Synthèse d'un isocyanate.

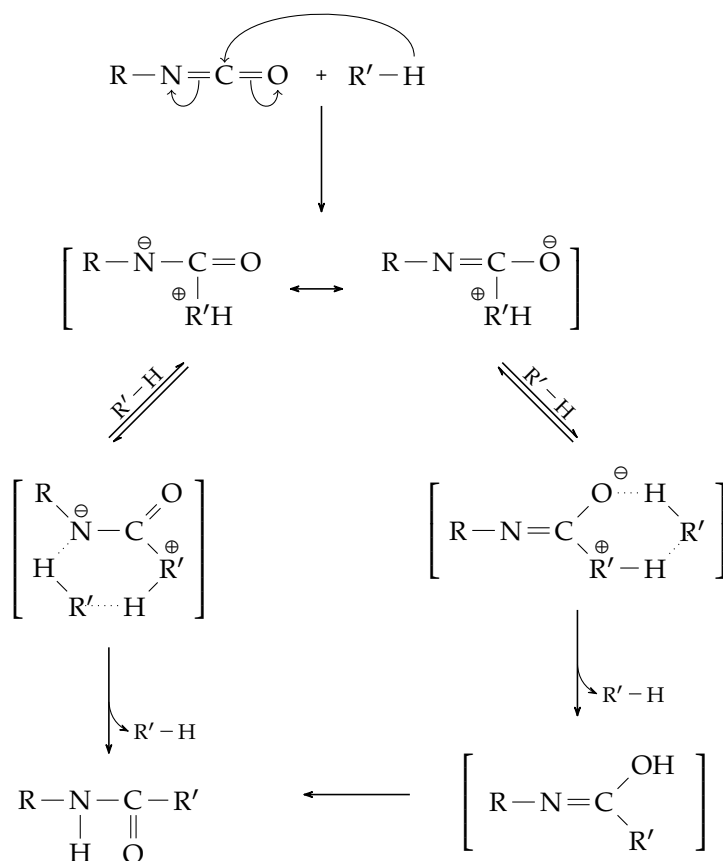


Fig. I.3 – Réaction d'un isocyanate avec un composé contenant un hydrogène labile.

La fonction uréthane est obtenue par l'addition de l'hydrogène labile d'un groupe hydroxyle sur un groupement isocyanate (Fig. I.4). La chaleur de cette réaction est de 100 kJ par mole d'uréthane formée^[1].

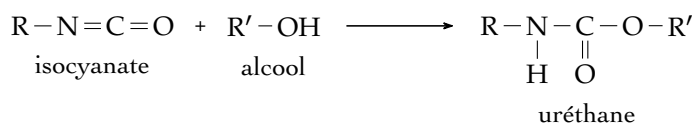
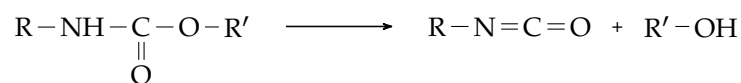


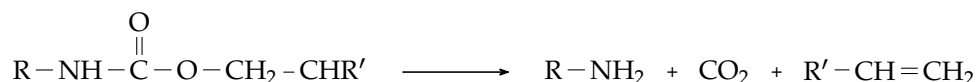
Fig. I.4 – Synthèse d'un uréthane.

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

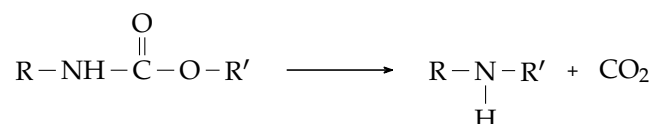
Dissociation en isocyanate et alcool :



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



Formation d'une amine secondaire :



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

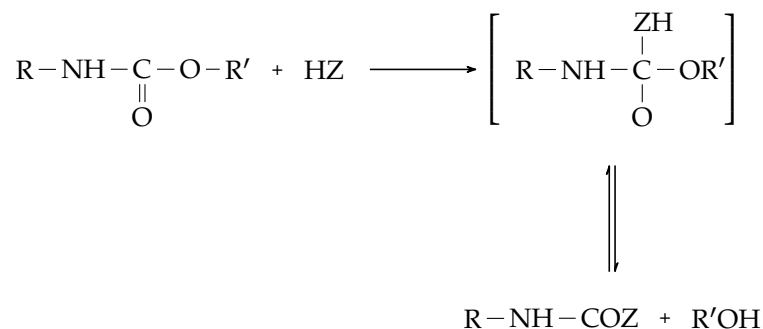


Fig. I.5 – Décomposition thermique des uréthanes.

I.2 Réaction isocyanate eau

La réaction de l'eau avec l'isocyanate conduit au dégagement de dioxyde de carbone et à la formation d'une amine (Fig. I.6). Ce mécanisme implique la formation d'un acide carbamique comme intermédiaire. La chaleur de cette réaction est de 197 kJ par mole d'eau^[1]. L'amine ainsi formée peut réagir avec un autre groupement isocyanate pour donner une urée disubstituée ou uréine. Une réaction parasite entre l'urée disubstituée et un isocyanate peut se produire et conduire à la formation d'un biuret substitué.

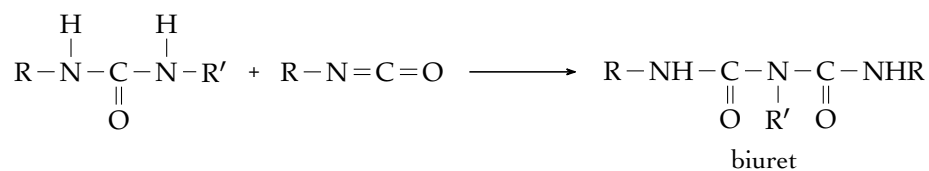
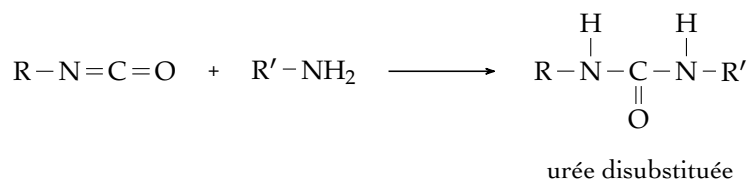
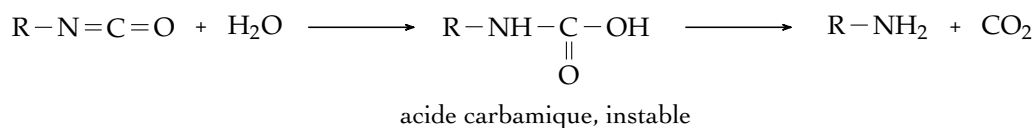


Fig. I.6 – Réactions d'un isocyanate avec l'eau.

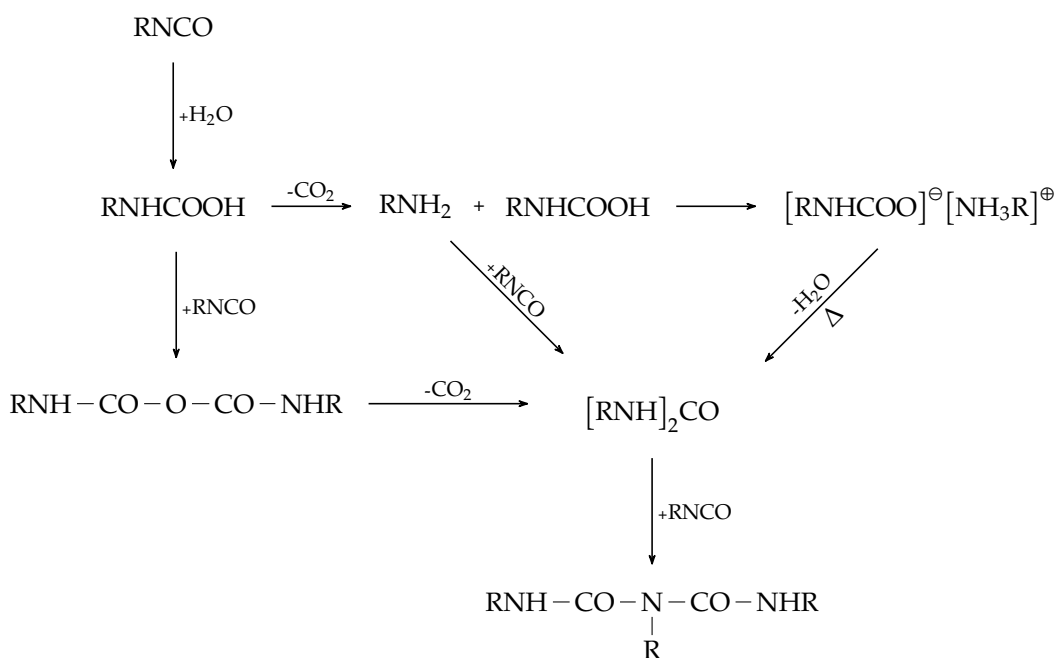


Fig. I.7 – Mécanisme réactionnel isocyanate-eau selon Shkopenko.

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

C'est pourquoi Shkapenko et al. ont remis en cause le mécanisme classique jugé trop simpliste^[3]. Le mécanisme qu'ils ont proposé est donné à la Fig. I.7.

I.3 Autres réactions de l'isocyanate

Nous avons vu que les isocyanates réagissent préférentiellement avec les composés à hydrogène labile mais d'autres réactions sont envisageables^[2, 4]. L'isocyanate peut réagir avec les uréthanes entre 100 °C et 140 °C conduisant à la formation d'allophanates (Fig. I.8)^[5, 6].

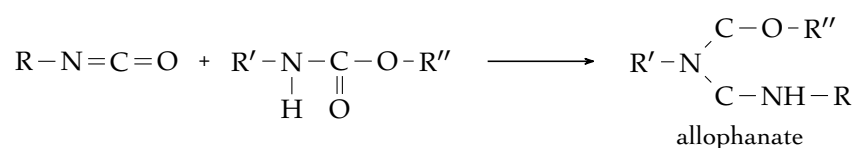


Fig. I.8 – Formation d'un allophanate.

Les isocyanates peuvent également réagir entre eux et conduire à la formation de dimères, trimères ou polymères. La réaction de dimérisation est favorisée par une température de réaction basse en présence d'un catalyseur basique comme les trialkyl phosphines. Elle mène à la formation d'urétidone (Fig. I.9). En l'absence de catalyseur, la dissociation des cycles urétidone peut avoir lieu entre 150 °C et 180 °C.

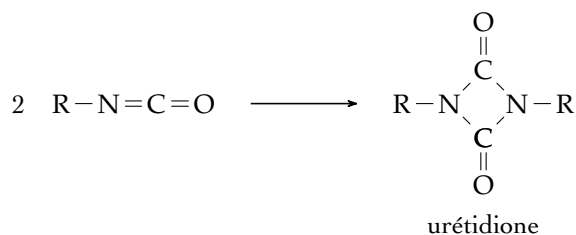


Fig. I.9 – Formation d'une urétidone.

Deux molécules d'isocyanate peuvent réagir, entre 150 °C et 300 °C, sans catalyseur et donner des liaisons carbodiimides (Fig. I.10).

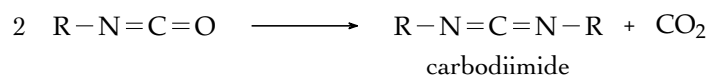


Fig. I.10 – Formation d'une carbodiimide.

Si on utilise un diisocyanate, il peut se former un polycarbodiimide (Fig. I.11). Par ailleurs, une fonction carbodiimide peut réagir à nouveau avec un isocyanate et former des urétonimines substituées (Fig. I.12). Lors de la trimérisation, il se forme des isocyanurates (Fig. I.13).

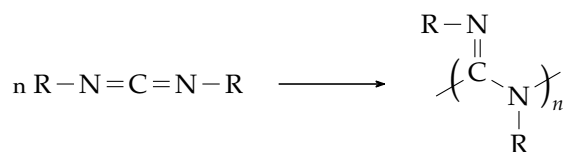
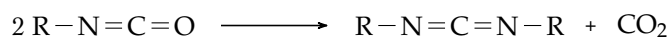


Fig. I.11 – Formation d'un polycarbodiimide.

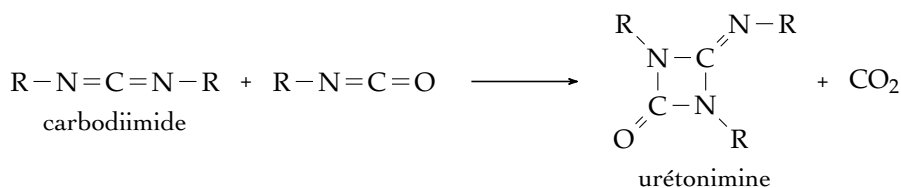


Fig. I.12 – Formation d'une urétonimine substituée.

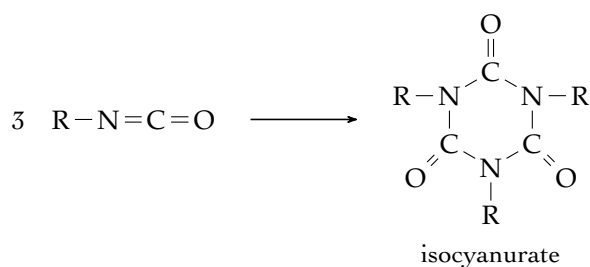


Fig. I.13 – Formation d'un isocyanurate.

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

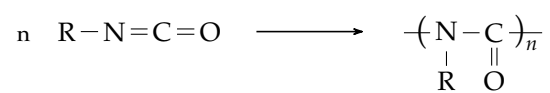


Fig. I.14 – Formation du polyamide-1.

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

Chapitre II

Synthèse des polyuréthanes



II.1 Les polyuréthanes

Les polyuréthanes sont des polymères dont la chaîne principale est composée de sections aliphatiques ou aromatiques, R et R', reliées par des groupements uréthanes (Fig. II.1).

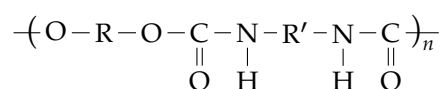


Fig. II.1 – Formule d'un polyuréthane linéaire.

C'est en 1937, au sein de l'I.G. Farbenindustrie en Allemagne, que le Dr. Otto Bayer a réalisé la synthèse du premier polyuréthane. Il a fait réagir directement le butanediol sur l'hexaméthylène diisocyanate en absence de solvant (Fig. II.2).

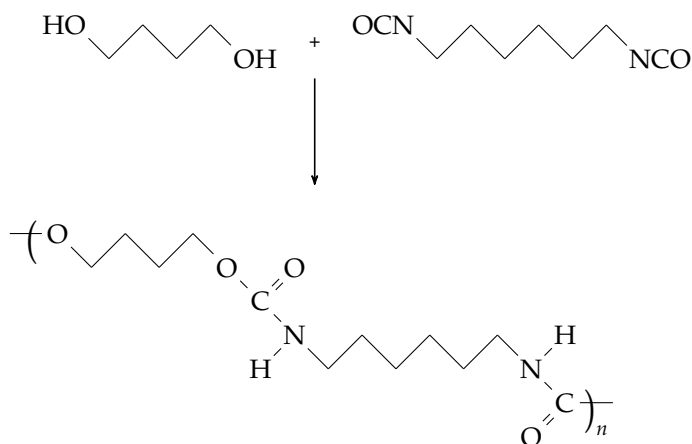


Fig. II.2 – Polyaddition

Dès lors la voie vers une nouvelle méthode de synthèse de composés macromoléculaires a été ouverte : la réaction de polyaddition, cas particulier de la polycondensation. Contrairement à la polycondensation classique où les produits formés sont le polymère et un composé de faible masse molaire (eau, alcool...), la polyaddition forme exclusivement un polymère.

La fabrication industrielle des polyuréthanes est presque exclusivement basée sur la polyaddition mettant en jeu des diisocyanates et des alcools primaires polyfonctionnels^[7]. Ils peuvent également être obtenus directement à partir des uréthanes^[8].

Il existe plusieurs procédés de synthèse des polyuréthanes. Les plus couramment rencontrés sont : la synthèse en une étape et celle mettant en œuvre un prépolymère.

La première technique consiste à mélanger en une seule étape tous les composants d'une formulation en absence de solvant. Son principal inconvénient est lié à l'exothermicité de la réaction. Si la température du milieu réactionnel est trop importante, les fonctions uréthanes risquent d'être dégradées. Cette température critique dépend de la nature de l'alcool et de celle de l'isocyanate. Elle est comprise entre 170 °C et 210 °C^[9]. De plus, dans le cas de polymères non réticulés, ce procédé conduit à une très grande polymolécularité des chaînes^[10].

Le procédé mettant en œuvre un prépolymère se déroule en deux étapes. Le prépolymère isocyanate est synthétisé par la réaction entre un diisocyanate mis en léger excès et un polyol lors de la première étape. Dans la seconde, le prépolymère isocyanate est mis en présence d'un polyol polyfonctionnel conduisant à la formation du polymère final. La température de cette dernière étape est comprise entre 80 °C et 110 °C^[11].

La méthode basée sur les prépolymères permet de modifier la réactivité, la viscosité, la fonctionnalité, la teneur en isocyanates libres ou encore la volatilité des isocyanates. Elle permet aussi d'obtenir des composés moins toxiques que les diisocyanates de base.

Le passage aux prépolymères rend possible un meilleur contrôle des cinétiques des réactions isocyanate/alcool et isocyanate/eau. L'encombrement stérique combiné à la dilution des fonctions isocyanates dans le prépolymère diminue la réactivité des fonctions isocyanates.

Les isocyanates de base sont soit aromatiques comme le 2,4-diisocyanato-1-méthyl-benzène¹ ou le 1,1'-méthylènebis(4-isocyanato-benzène)², soit aliphatiques comme le 5-isocyanato-1-(isocyanatométhyl)-1,3,3-triméthyl cyclohexane³ ou le 1,6-diisocyanato-hexane⁴ (Fig. II.3 et II.4).

-
1. tolylène diisocyanate ou TDI
 2. diisocyanate de diphenyl méthane ou MDI
 3. isophorone diisocyanate ou IPDI
 4. hexaméthylène diisocyanate ou HDI

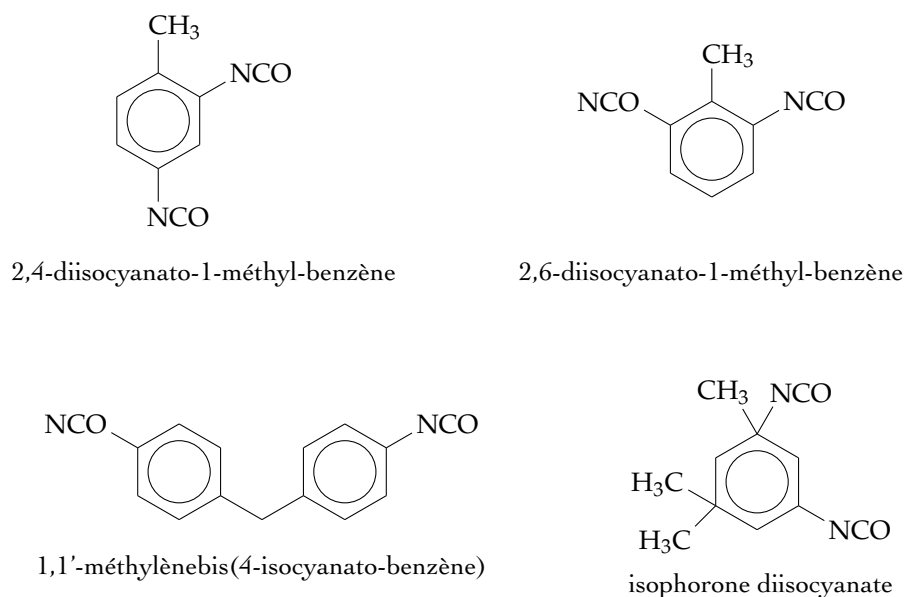


Fig. II.3 – Diisocyanates aromatiques.

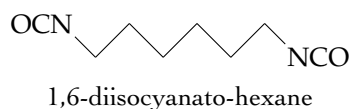


Fig. II.4 – Diisocyanates aliphatiques.

Étant donnée la délocalisation électronique due au groupement aromatique, les isocyanates aromatiques sont plus réactifs que les aliphatiques^[12]. L'encombrement stérique joue aussi un rôle majeur sur la réactivité. Par exemple, dans le cas du TDI présentant deux isomères : 2,4-diisocyanato-1-méthyl-benzène et le 2,6-diisocyanato-1-méthyl-benzène, la fonction isocyanate en position *para* est beaucoup plus réactive que celle en position *ortho*.

Mais, à partir de 100 °C, la réactivité de l'autre groupe augmente, la gêne stérique diminue, les deux groupes ont alors presque la même réactivité^[13].

Outre l'isocyanate, le polyol est le constituant essentiel pour la formation des polyuréthanes^[14, 15].

Bien qu'il existe une très grande variété de polyols utilisables pour la synthèse des polyuréthanes, nous pouvons les classer en trois catégories selon leur rôle.

La formation du squelette polyuréthane résulte de la réaction entre un prépolymère isocyanate avec un polyol de masse comparable. Dans le cas où le prépolymère isocyanate est difonctionnel, l'emploi d'un macrodiol conduira à la formation d'un polyuréthane linéaire. Si la fonctionnalité du polyol est supérieure à deux, le polyuréthane formé sera un réseau tridimensionnel.

En partant de deux prépolymères alcool et isocyanate difonctionnels, il est possible d'obtenir un réseau tridimensionnel en employant des alcools polyfonctionnels de faible masse molaire. Ces alcools jouent le rôle d'agent de réticulation. Citons par exemple, le glycérol.

Des diols de faible masse molaire comme le 1,4-butanediol, sont également employés pour régler la cinétique de formation du polyuréthane. Ces alcools sont qualifiés d'allongeur de chaînes.

II.2 Importance de la catalyse

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

Les catalyseurs les plus utilisés pour la synthèse du polyuréthane sont des bases et acides de Lewis ou des composés organométalliques^[16, 17, 18, 19].

Dans le cas de la libération du dioxyde de carbone, nous retrouvons les mêmes catalyseurs^[3, 20, 21].

II.2.1 La catalyse basique

Les amines tertiaires sont les catalyseurs basiques les plus utilisés. Ces composés sont efficaces à la fois pour la réaction isocyanate/alcool et pour la réaction isocyanate/eau. Elles accélèrent aussi la réaction de trimérisation, qui conduit à la formation de polyisocyanurate^[22].

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

Afin d'illustrer notre propos, nous pouvons citer la pyridine qui est une base aussi forte que la N,N-diméthylaniline mais qui n'a pas d'effet catalytique en raison de la gêne stérique due aux deux groupements méthyle sur l'atome d'azote^[23].

Plusieurs mécanismes ont été proposés pour la réaction de formation d'un uréthane catalysée par une amine tertiaire mais aucun ne fait l'unanimité. Une étude de la littérature nous montre que deux mécanismes sont prépondérants^[24, 25, 26]. Plus récemment, un autre mécanisme a été suggéré^[27].

Le premier mécanisme a été proposé en 1947 par Baker & Holdsworth^[24]. Il suppose la formation d'un complexe isocyanate-amine. Ce dernier se forme suite

à l'attaque nucléophile réversible sur l'atome de carbone par l'amine. L'azote ainsi activé réagit ensuite avec les hydrogènes de l'eau ou de l'alcool. Ce mécanisme suggère que la nucléophilie de l'amine est le facteur prédominant (Fig. II.5).

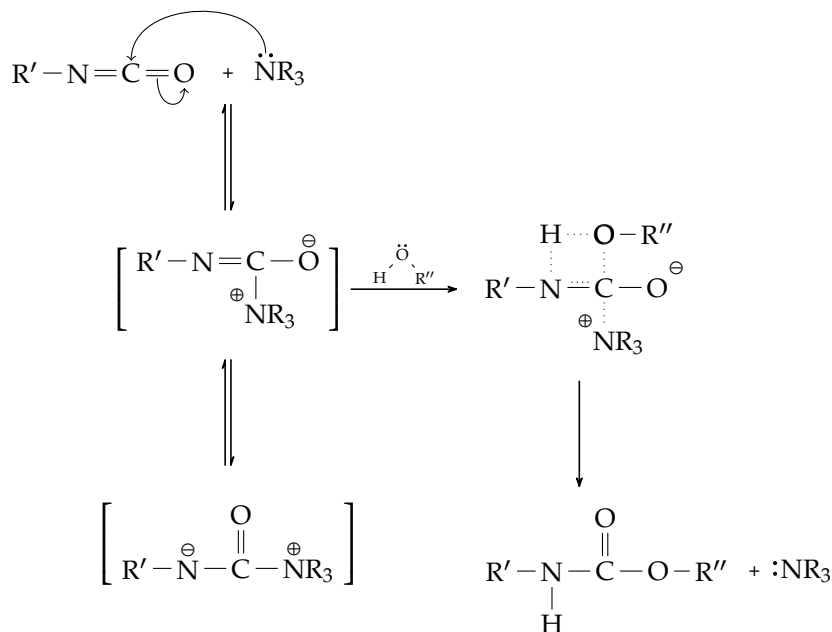


Fig. II.5 – Catalyse. Formation du complexe isocyanate-amine selon Baker & Holdsworth.

Le second mécanisme a été proposé en 1965 par Farkas & Strohm [25]. Il suppose l'existence d'un complexe amine-alcool qui réagit ensuite avec l'isocyanate. Selon ce mécanisme, le facteur dominant serait la basicité de l'amine. Il confirme l'observation de l'augmentation de l'activité catalytique lorsque la basicité de l'amine augmente (Fig. II.6).

Le second mécanisme basé sur la formation d'un complexe amine-alcool est le plus largement accepté. Il suggère que les bases de Lewis activent les alcools en renforçant leur caractère nucléophile^[16, 26].

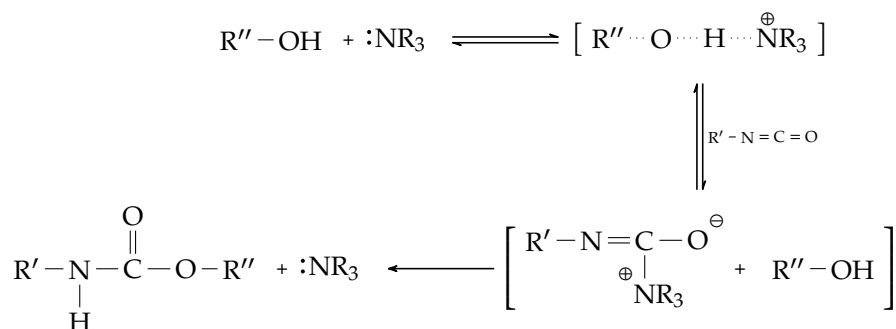


Fig. II.6 – Catalyse. Formation du complexe alcool-amine selon Farkas & Strohm.

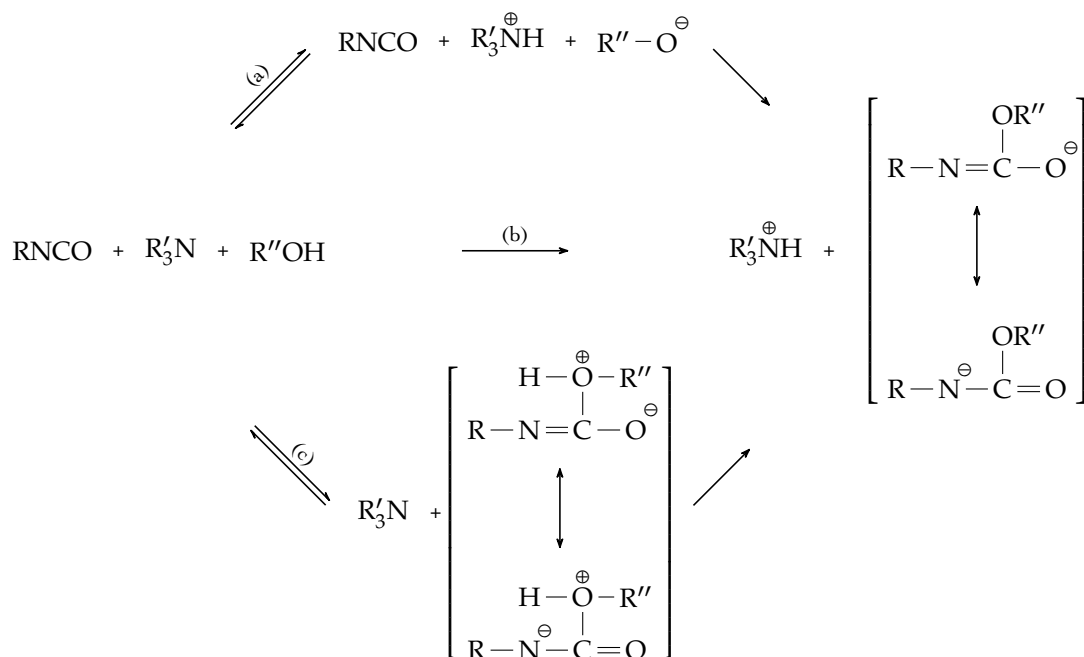


Fig. II.7 – Catalyse. Protonation du catalyseur et addition nucléophile sur l'alcool selon Schwetlick et al.

En 1994, Schwetlick et al. [27] ont proposé un mécanisme en deux étapes :

- la protonation du catalyseur et l'addition nucléophile de l'alcool activé sur l'isocyanate ;
- le transfert de proton au complexe formé précédemment.

Pour la première étape, trois mécanismes ont été suggérés (Fig. II.7). Le type de mécanisme dépend des propriétés des réactifs :

- l'électrophilie de l'isocyanate,
- l'acidité et la nucléophilie du composé à hydrogène labile,
- la basicité du catalyseur.

Ainsi, un composé à hydrogène labile de forte acidité et de faible nucléophilie, comme les phénols, devrait mener à la protonation du catalyseur, suivie de l'addition nucléophile de l'espèce anionique sur l'isocyanate, mécanisme (a).

Les composés à hydrogène labile de faible acidité mais de forte nucléophilie tels que les amines aromatiques réagissent selon le mécanisme (c) en étant directement additionnées à l'isocyanate, formant alors la liaison R''O-C.

Enfin, si la nucléophilie et l'acidité de l'alcool sont modérées, le transfert du proton et la formation de la liaison R''O-C peuvent avoir lieu en une seule étape, mécanisme (b).

Les amines tertiaires sont aussi connues pour leur efficacité catalytique dans le cas de la réaction isocyanate-eau [20, 28, 21, 22]. L'amine la plus couramment employée est 1,4-diazabicyclo (2,2,2)-octane ou DABCO [29]

II.2.2 Les catalyseurs organométalliques

Pour la réaction isocyanate-alcool, les catalyseurs basés sur les amines tertiaires sont habituellement employés avec les isocyanates aromatiques. Tandis que les catalyseurs organométalliques le sont avec les isocyanates aliphatiques en raison de leur plus grande efficacité [22]. Ces organométalliques sont des composés à base de Cr(III), Fe(III), Ni(III), Zn(II) et Sn (IV) [19].

Les sels d'étain sont les plus couramment utilisés et donc les plus étudiés. Ces catalyseurs en plus de leur toxicité présentent un autre inconvénient, ils agissent à la fois sur la réaction isocyanate-alcool et sur la réaction isocyanate-eau. Cette absence de sélectivité peut être préjudiciable à la formation d'une mousse.

Le dilaurate de dibutylétain (DBTDL) est le catalyseur organométallique le plus employé dans la fabrication des mousses de polyuréthanes. Son principal avantage est de limiter voire d'éliminer la formation d'allophanate et d'isocyanurate [30].

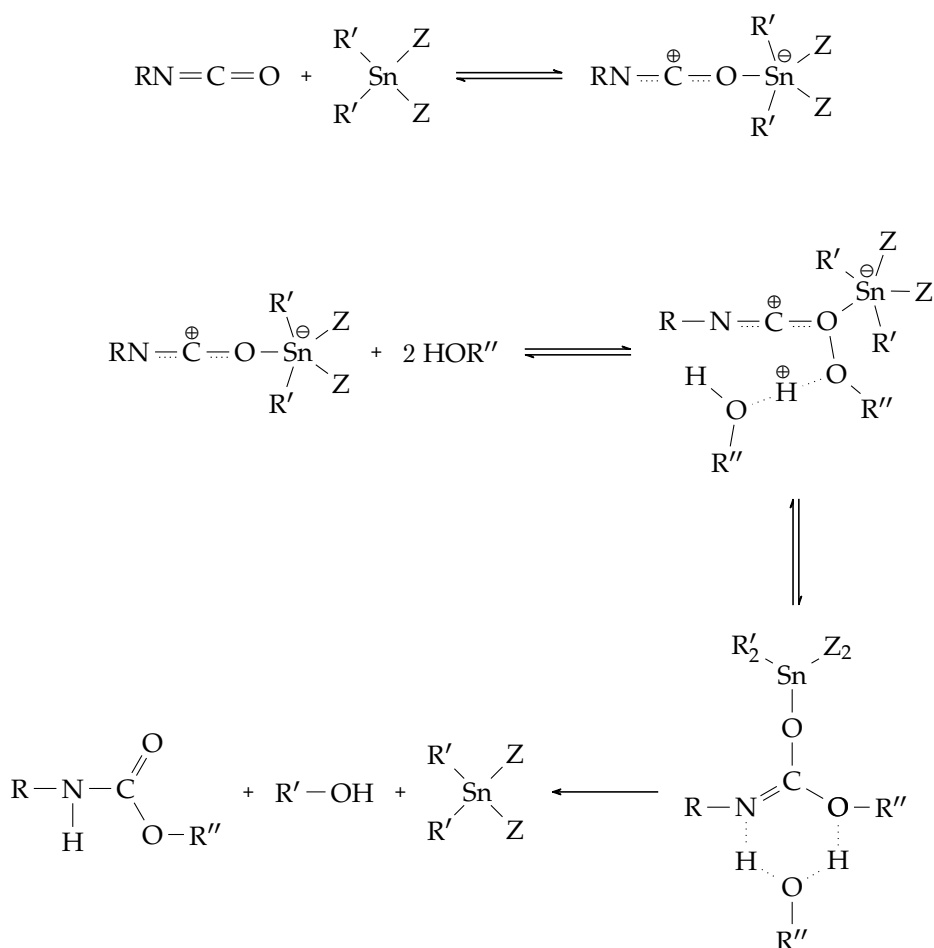


Fig. II.8 – Mécanisme de la catalyse en présence d'un sel d'étain.

Comme pour la catalyse à l'aide d'une amine tertiaire, le mécanisme de la catalyse par les organométalliques n'est toujours pas clairement établi. Les mécanismes proposés diffèrent selon la nature du réactif activé, alcool ou isocyanate, par le composé organométallique. Les catalyseurs organométalliques qui s'associent à l'isocyanate agissent en tant qu'acides de Lewis (Fig. II.8) tandis que ceux qui s'associent à l'alcool agissent par un mécanisme d'insertion (Fig. II.9).

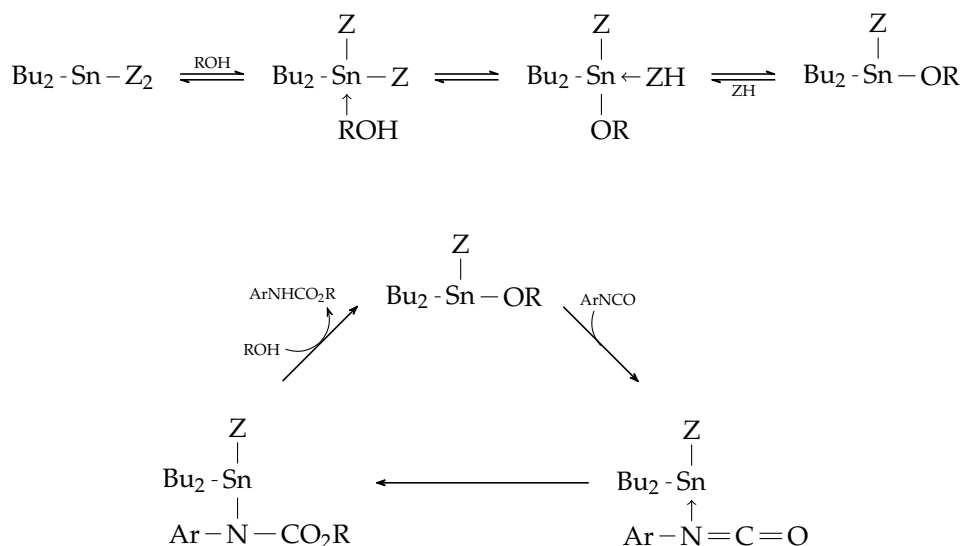


Fig. II.9 – Mécanisme d'insertion pour la catalyse en présence d'un sel d'étain selon Houghton et Mulvaney.

Lorsque la réaction est catalysée par un acide de Lewis, l'isocyanate est d'abord activé par coordination à l'étain, *via* l'atome d'oxygène ou d'azote [26]. S'en suit alors une attaque nucléophile du groupement hydroxyle de l'alcool sur le site réactif électrophile de l'isocyanate. Il se forme alors un complexe trimoléculaire [31]. Un réarrangement a enfin lieu et permet l'obtention de l'uréthane.

Un alcoolate se forme d'abord par association du métal avec le groupement hydroxyle. L'alcoolate réagit ensuite avec l'isocyanate pour former un complexe métallique uréthane intermédiaire qui réagit à son tour avec le groupement hydroxyle de l'alcool pour former la fonction uréthane. Le cycle catalytique présenté par Houghton et Mulvaney implique une coordination de l'isocyanate *via* l'atome d'azote [32].

Pour la réaction entre l'isocyanate et l'eau catalysée par un organoétain, aucun mécanisme proposé ne permet à non plus d'expliquer les résultats expérimentaux lors de la formation de l'urée [21].

Récemment de nouveaux catalyseurs à base de zirconium ont été proposés pour remplacer ceux à base d'étain jugés trop toxiques. De plus, ces nouveaux catalyseurs se doivent d'être plus sélectifs tout en gardant la même efficacité [33, 22].

Les chélates de zirconium se sont avérés des catalyseurs efficaces et sélectifs

qui activent les groupements hydroxyles par un mécanisme d'insertion. La réaction isocyanate-alcool est alors favorisée par rapport à celle entre l'isocyanate et l'eau [33].

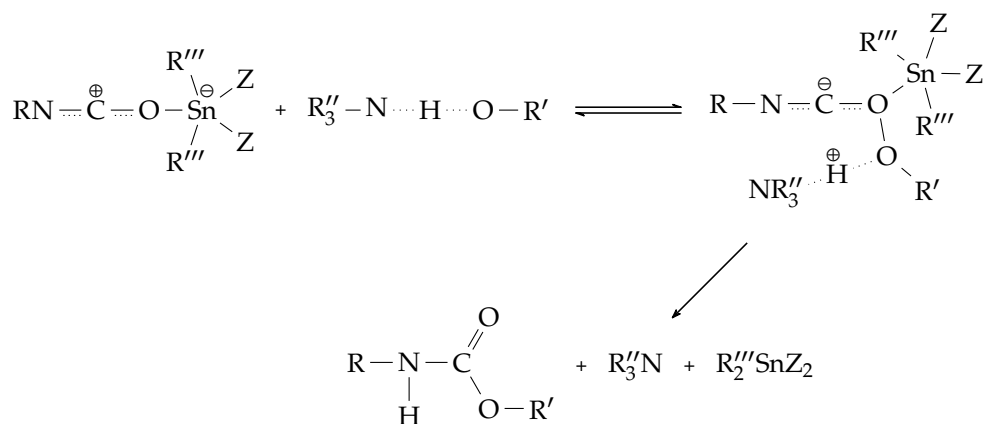


Fig. II.10 – Mécanisme de synergie pour la catalyse en présence de sel d'étain et d'une amine tertiaire.

Dans l'industrie, il est très fréquent d'employer des mélanges de catalyseurs. L'effet synergique lors de l'utilisation simultanée de catalyseurs à base d'amines tertiaires et d'organoétains a été démontré à maintes reprises [31, 34, 35, 22].

Cet effet est mis en avant pour contrôler l'équilibre entre les réactions de polymérisation et celles de formation du dioxyde de carbone. Le mécanisme réactionnel proposé comporte la formation d'un complexe intermédiaire quaternaire instable qui va activer à la fois l'isocyanate et l'alcool [34] (Fig. II.10).

II.2.3 Comparaison de l'efficacité des catalyseurs

En 2005, Van Maris et al. ont étudié l'efficacité de différents catalyseurs sur la formation d'uréthane et la libération de dioxyde de carbone à l'aide d'un système réactionnel composé de phényl isocyanate et n-butanol [36].

Ces auteurs ont travaillé hors stoechiométrie avec un rapport $[\text{NCO}]/[\text{OH}] = 1,5$ afin de favoriser les réactions secondaires conduisant à la formation de biuret ou d'allophanate.

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

Par ailleurs, ils remarquent que les amines tertiaires permettent la formation de biuret et d'allophanate alors que le dilaurate de dibutylétain ne le permet pas. Ces résultats montrent que le dilaurate de dibutylétain est un bon catalyseur de

la réaction isocyanate-alcool alors que pour la réaction isocyanate-eau, il est préférable d'employer des amines. Ceci explique l'emploi de mélanges de catalyseurs dans les formulations industrielles.

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

Tab. II.1 – Efficacité des catalyseurs sur la réaction isocyanate-alcool. k_1 constante cinétique associée à la réaction isocyanate-alcool. k_2 constante cinétique associée à la réaction isocyanate-eau.

II.3 Mousses de polyuréthane

Les mousses de polymères sont constituées d'une distribution de gaz emprisonné dans une matrice solide. En raison de leurs propriétés : légèreté, isolation phonique et thermique, résistance aux chocs... nous les retrouvons aussi bien dans les transports que dans l'ameublement ou le bâtiment.

La première caractéristique d'une mousse est sa faible masse volumique. La gamme de masse volumique accessible va de 1,6 à 960 $kg \cdot m^{-3}$ [37] pour polystyrène et de 10 à 800 $kg \cdot m^{-3}$ pour le polyuréthane. Cette *légèreté* est primordiale pour les applications aéronautiques.

Sa seconde caractéristique est de pouvoir subir de grandes déformations de compression pour un niveau de contraintes relativement faible [38]. À la figure II.11, nous comparons qualitativement le comportement en compression d'un polymère *massif* à celui d'une mousse. Si nous pouvons considérer que la contrainte est une fonction quasilineaire de la déformation pour un polymère, dans le cas d'une

mousse, il apparaît un plateau. Celui-ci correspond à l'écrasement des cellules, phase de compactage. Après ce domaine, le comportement en déformation est similaire à celui du polymère *massif*. Lors de la déformation, une grande quantité d'énergie est absorbée par la mousse, c'est la raison pour laquelle ces matériaux sont employés comme absorbeurs de chocs. Ce comportement est fortement influencé par la structure cellulaire de la mousse [39].

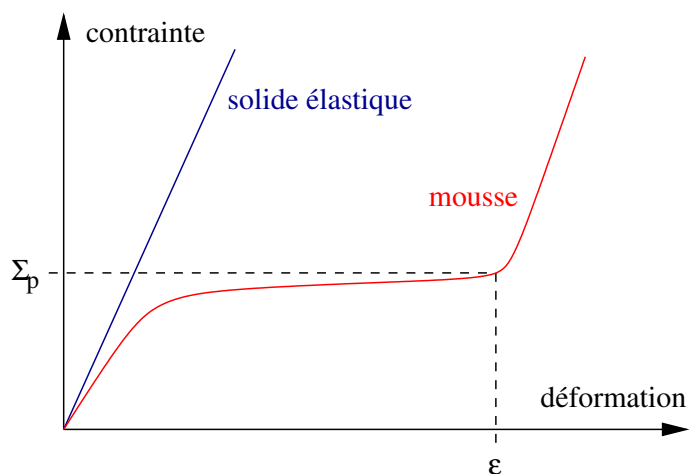


Fig. II.11 – Variation de la contrainte en fonction de la déformation en compression pour un polymère *massif* et une mousse.

Selon les propriétés mécaniques de la matrice, on distingue classiquement les mousses *rigides* des mousses *souples*. La matrice est soit constituée d'un polymère thermoplastique tel que le polystyrène, soit d'un polymère thermodur tel que le polyuréthane. Dans le premier cas, la fabrication de la mousse est indépendante de la synthèse du polymère. Pour les thermodurs, la fabrication de la mousse est simultanée à la synthèse du polymère.

Les cellules présentes au sein de la matrice sont soit ouvertes (réseau de percolation), soit fermées. L'agent d'expansion employé pour former la mousse est dit :

- *physique* : un gaz est injecté sous pression afin de permettre sa solubilisation dans le liquide polymère.
- *chimique* : un composé va réagir au sein de la matrice polymère pour donner un gaz.

Les agents d'expansion physiques les plus employés étaient les chlorofluorocarbones ou CFC. Toutefois, l'emploi de ces molécules a été interdit en raison de leur implication dans la destruction de la couche d'ozone (Protocole de Montréal [40]). Depuis le début des années 90, ils ont été majoritairement remplacés par les hydrofluorocarbones ou HFC qui ne présentent aucun danger pour la couche d'ozone. Malheureusement, ces composés sont des gaz à effet de serre (Protocole de Kyoto [41]). Actuellement, les polymères sont moussés avec du dioxyde de carbone sous condition supercritique [42, 43, 44, 45].

L'agent d'expansion chimique employé pour les mousses polyuréthanes est l'eau

qui par réaction avec les fonctions isocyanates génère du dioxyde de carbone. Ces mousses appelées *mousses à l'eau* font l'objet de notre étude.

La formation d'une mousse de polyuréthane met en jeu deux réactions concomitantes : la réaction de polymérisation et la réaction d'expansion. Pour obtenir une mousse convenable, il faut que le temps nécessaire à la formation du réseau soit compatible avec le temps nécessaire à l'expansion de la mousse. Si cette condition est respectée, la structure de la mousse sera régulière et il sera possible d'obtenir un matériau ayant une masse volumique très faible ($< 50 \text{ kg/m}^3$) offrant de très bonnes propriétés isolantes et amortissantes. La valeur de la masse volumique dépendra de la mousse souhaitée : rigide, semi-rigides, haute ou faible densité. Si la cinétique chimique est trop rapide par rapport à la vitesse d'expansion du gaz, la mousse obtenue sera compacte et n'aura aucune des propriétés souhaitées. Dans le cas contraire, la mousse obtenue sera constituée d'une distribution de bulles trop larges et sera totalement inutilisable.

Chapitre III

Cinétique



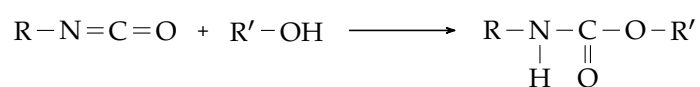
III.1 Introduction

Bien qu'il existe de nombreux travaux sur la cinétique de formation des uréthanes, la complexité de leur chimie explique l'absence d'un modèle cinétique *universel* dans la littérature.

Dans ce chapitre, nous présentons les principaux modèles cinétiques issus de la littérature. Nous distinguerons trois cas : la formation de l'uréthane, le dégagement de dioxyde de carbone et la polymérisation.

III.2 Modèles cinétiques pour la formation de l'uréthane

Considérons la réaction entre un isocyanate et un alcool :



De cette réaction découle l'équation cinétique du second ordre :

$$-\frac{d[\text{NCO}]}{dt} = -\frac{d[\text{OH}]}{dt} = k [\text{NCO}][\text{OH}]$$

Dans les conditions stoechiométriques : $[\text{NCO}] = [\text{OH}]$, l'équation ci-dessus devient :

$$-\frac{d[\text{NCO}]}{dt} = k [\text{NCO}]^2$$

La résolution de cette équation différentielle conduit à la solution suivante :

$$(III.1) \quad \frac{1}{[\text{NCO}]} - \frac{1}{[\text{NCO}]_0} = k t$$

où $[NCO]_0$ est la concentration initiale en fonction isocyanate.

Dans le cas d'une réaction catalysée, l'équation cinétique s'écrit ^[24] :

$$-\frac{d[NCO]}{dt} = -\frac{d[OH]}{dt} = k [NCO][OH] + k_{cat} [Cat][NCO][OH]$$

La concentration du catalyseur étant constante, cette équation devient :

$$-\frac{d[NCO]}{dt} = -\frac{d[OH]}{dt} = k' [NCO][OH] \quad \text{avec} \quad k' = k + k_{cat} [Cat]$$

Dans les conditions stoechiométriques, cette équation conduit à la solution (III.1).

La majorité des études cinétiques de cette réaction a été réalisée en milieu solvant en présence de catalyseur. De nombreux travaux confirment l'ordre 2 de la réaction de formation de l'uréthane ^[46, 16, 47, 7]. Cependant, des auteurs montrent que l'ordre de la cinétique de cette réaction diverge à partir d'une certaine valeur du taux de conversion ^[48, 49]. Par contre, il semble que l'ordre 2 soit conservé sur la totalité de la réaction dans le cas de solvant très polaires ^[50].

Cette divergence à l'ordre 2 peut être expliquée par différents phénomènes tels que l'autocatalyse des groupements uréthanes ^[24, 48, 18, 51], les liaisons hydrogènes avec le solvant. . .

Le phénomène d'autocatalyse du groupement uréthane a été mis en évidence par Baker & Holdsworth ^[24]. Elle induit une accélération de la réaction et est observée dans les milieux très concentrés ou pour des taux de conversion importants ^[52]. Il existe peu de travaux concernant l'étude cinétique de ce phénomène en dehors des réactions de polyaddition.

Grepinet et al. dans leur travail sur l'étude cinétique de la réaction non-catalysée du toluène diisocyanate avec un monoalcool en absence de solvant valide le principe de l'autocatalyse ^[51].

L'équation cinétique qu'ils proposent se met sous la forme suivante :

$$-\frac{d[NCO]}{dt} = -\frac{d[OH]}{dt} = k [NCO][OH] + k_U [U][NCO][OH]$$

où $[U]$ représente la concentration en uréthane et k_U , la constante cinétique associée à l'autocatalyse.

Les valeurs des constantes cinétiques montrent que l'autocatalyse est un phénomène peu probable $k = 2,41 \times 10^{-5} \text{ kg.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et $k_U = 5,79 \times 10^{-20} \text{ kg.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$. L'évolution de la constante cinétique associée à l'autocatalyse avec la température est irrégulière et conduit à une valeur d'énergie d'activation très élevée, $E_a = 237 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Pour la réaction isocyanate-alcool, la valeur de l'énergie d'activation est de $56,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

D'après ce travail, le phénomène d'autocatalyse bien que réel est parfaitement négligeable et ne permet pas d'explicitier l'importance de la divergence par rapport à l'ordre 2 de la réaction.

Han et al. dans leur travail sur l'étude cinétique de la réaction catalysée entre de l'isophorone diisocyanate et du poly(propylène glycol) utilisent également l'argument de l'autocatalyse pour expliciter l'écart à l'ordre 2 observé dans leurs expériences [53].

Ils construisent un modèle cinétique prenant en compte ce phénomène par modification de la constante cinétique globale de la réaction d'ordre 2. Ce nouveau modèle correspond à un modèle cinétique d'ordre 3. Ils montrent que ce modèle cinétique permet un meilleur ajustement des résultats expérimentaux sans toutefois confirmer réellement le rôle prépondérant de l'autocatalyse dans la divergence à l'ordre 2.

Ils reprennent les travaux de Luo et al. [52], pour proposer un mécanisme de l'autocatalyse basé sur la formation de liaisons hydrogènes entre le groupement uréthane et un complexe isocyanate-alcool (Fig. III.1).

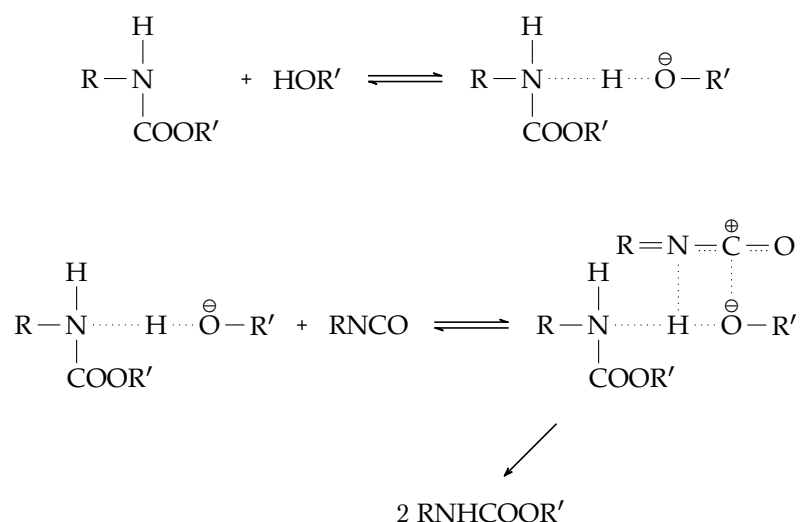


Fig. III.1 – Mécanisme d'autocatalyse selon Han et al.

Sato a proposé le premier modèle d'ordre 3 dans le cas d'une réaction avec un catalyseur et prenant compte de l'effet autocatalytique [54, 55] :

$$-\frac{d[\text{NCO}]}{dt} = k[\text{NCO}][\text{OH}]^2 + k_u[\text{U}][\text{NCO}][\text{OH}] + k_c[\text{Cat.}][\text{NCO}][\text{OH}]$$

Okada et Iwakura [16] ont utilisé cette équation comme une cinétique du deuxième ordre :

$$\frac{d[\text{U}]}{dt} = K'([\text{NCO}]_0 - [\text{U}])([\text{OH}]_0 - [\text{U}])$$

où

$$K' = K[\text{OH}]_0 + [\text{U}](K_u - K) + K_c[\text{Cat.}]$$

D'autres auteurs ont estimé que la réaction devait être divisée en plusieurs étapes, et ont déterminé les lois cinétiques pour chaque étape [56].

III.3 Modèles cinétiques pour la polyaddition

Après avoir étudié la littérature concernant la cinétique de formation des uréthanes, nous nous intéressons maintenant à celle des polyuréthanes. Nous avons précédemment montré que la synthèse des polyuréthanes se fait selon une réaction de polyaddition.

La réaction de polyaddition conduisant à la formation de polyuréthane est représentée à la figure III.2. Nous allons tout d'abord présenter le cas général d'une polycondensation dont la polyaddition est un cas particulier [57].

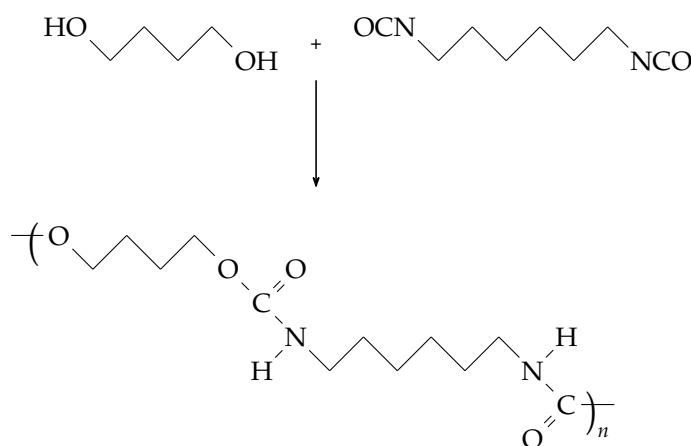


Fig. III.2 – Polyaddition : synthèse du polyuréthane.

En l'absence de catalyse, l'équation de vitesse est identique à celle pour la réaction de formation d'un uréthane :

$$(III.2) \quad -\frac{d[NCO]}{dt} = k[NCO][OH]$$

Si nous considérons le cas d'une réaction réalisée dans les conditions stoechiométriques, $[NCO] = [OH]$, il vient pour l'équation cinétique :

$$-\frac{d[NCO]}{dt} = k[NCO]^2$$

Nous obtenons donc une équation cinétique d'ordre 2. Si p est le degré d'avancement de la réaction défini par :

$$p = \frac{[NCO]_0 - [NCO]}{[NCO]_0} = \frac{[OH]_0 - [OH]}{[OH]_0},$$

l'intégration de l'équation cinétique conduit à :

$$\frac{1}{[A]_0(1-p)} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

La confrontation de cette équation cinétique avec des résultats expérimentaux montre comme dans le cas de la synthèse de l'uréthane une divergence à l'ordre 2 [58, 7, 49, 53]. Contrairement à l'établissement de l'équation (III.2), ces études ont été réalisées sur des systèmes catalysés. Nous allons tenter à l'aide de la littérature d'explicitier à nouveau cette divergence. Les causes proposées sont : le phénomène d'autocatalyse, les réactions secondaires, la différence de réactivité des fonctions isocyanates sur des composés disymétriques tels que le 2,4-TDI.

Dans le cas de la synthèse des polyuréthanes, certains auteurs négligent le phénomène d'autocatalyse [58, 49, 59] tandis que d'autres en tiennent compte pour expliquer cette divergence à l'ordre 2 [53]. Comme nous l'avons indiqué dans le cas de la formation de l'uréthane, bien que ce phénomène existe les valeurs des constantes cinétiques associées le rendent négligeable.

Des réactions secondaires ont été mises en avant pour expliquer cette déviation à l'ordre 2 [58, 49]. La plus étudiée est la réaction de formation d'un allophanate [18] (Fig. I.8).

Gambiroza-Jukic et al. ont étudié la réaction de polymérisation entre 2,4-TDI et des poly(propylènes glycol) di ou trifonctionnels en masse en présence d'amines tertiaires et d'acétylacétonate de fer comme catalyseur. Leurs expériences ont été menées en masse à température ambiante. Ils sont quasiment les seuls à confronter cette hypothèse à des résultats expérimentaux.

Ils posent comme hypothèses que les réactions sont irréversibles et bimoléculaires ce qui conduit au système d'équations suivant :

$$\begin{aligned} -\frac{d[OH]}{dt} &= k_1 [NCO][OH] \\ -\frac{d[NCO]}{dt} &= k_1 [NCO][OH] + k_2 [NCO][U] \\ -\frac{d[U]}{dt} &= k_1 [NCO][OH] - k_2 [NCO][U] \\ -\frac{d[All]}{dt} &= k_2 [NCO][U] \end{aligned}$$

où $[All]$ représente la concentration en allophanate. k_1 et k_2 sont respectivement les constantes cinétiques des réactions de formation de l'uréthane et de l'allophanate.

Le traitement des données expérimentales à travers ce modèle donne des résultats cohérents tendant à démontrer la formation d'allophanate. Malheureusement, ils ne prouvent nullement la formation de ce groupement. Il est généralement admis que la formation d'allophanate se déroule à des températures comprises entre 100 et 140 °C en excès d'isocyanate et en présence de certains catalyseurs comme des amines tertiaires [60]. Nous pouvons donc légitimement mettre en doute leur explication quant à la divergence à l'ordre 2.

La différence de réactivité des fonctions isocyanates sur des composés disymé-

triques tels que le 2,4-TDI implique que la cinétique globale de la réaction ne peut être du second ordre et ce, quand bien même chaque fonction isocyanate suivrait une cinétique d'ordre 2. De nombreux auteurs emploient cet argument pour justifier cette divergence en considérant deux équations cinétiques indépendantes en absence d'autocatalyse ou de réactions secondaires [13, 49]. Il est à noter que généralement, ce sont des oligomères α, ω isocyanates, i.e. composés symétriques, qui sont employés dans l'industrie.

Nous avons passé en revue les modèles classiques présentés pour décrire la cinétique de polyaddition menant à la formation de polyuréthanes. Face aux écarts rencontrés entre les résultats expérimentaux et ces modèles, des auteurs ont proposé des modèles cinétiques plus complexes [61, 62, 63, 64, 7].

Prenons par exemple le modèle de Krol. L'auteur étudie l'influence de la différence de réactivité des fonctions isocyanates asymétriques. Il représente la polyaddition comme un système de 32 réactions successives parallèles irréversibles donnant des chaînes polyuréthanes de plus en plus longues. Une constante cinétique est associée à chaque réaction ce qui revient à dire que la réactivité des fonctions isocyanates dépend de la longueur de la chaîne en croissance. Vu la complexité de son modèle de base, il est contraint de poser un certain nombre d'hypothèses qui le conduit à établir deux modèles simplifiés : un à huit paramètres et un autre à trois paramètres. Dans le cas d'oligomères d'isocyanates de réactivité identique, ces modèles se ramènent à un modèle du second ordre.

Dans le cas de polyuréthanes réticulés, il est extrêmement difficile d'étudier la cinétique de polymérisation en suivant la variation de la concentration en espèces réactives.

Macosko et Miller ont proposé une approche différente qui consiste à étudier l'évolution de la masse molaire d'un mélange réactif au cours du temps [65, 66].

La réaction entre un diisocyanate de masse molaire M_1 et un polyol (fonctionnalité $f > 2$) de masse M_f produit un polyuréthane réticulé. Si tous les groupes fonctionnels ont la même réactivité, il est possible de définir la masse molaire du mélange en fonction de l'avancement de la réaction :

$$(III.3) \quad M_\omega = \frac{r_{NCO}(1 + (f-1)r_{NCO}\alpha^2 M_1^2 + 2(1 + r_{NCO}\alpha^2)M_f^2/f + 4\alpha M_1 M_f)}{(r_{NCO}M_1 + 2M_f/f)(1 - (f-1)r_{NCO}\alpha^2)}$$

avec $r_{NCO} = \frac{[NCO]_0}{[OH]_0}$, $\alpha = \frac{[NCO]}{[NCO]_0} - \frac{[NCO]_0}{[NCO]}$ et f la fonctionnalité du polyol.

Macosko et Miller ont étudié l'évolution de la masse molaire au cours du temps pour une formulation composée de l'isocyanate MDI ($M_1 = 250 \text{ g.mol}^{-1}$) et un alcool (diol ou triol) de masse $M_f = 500 \text{ g.mol}^{-1}$ (Fig. III.3).

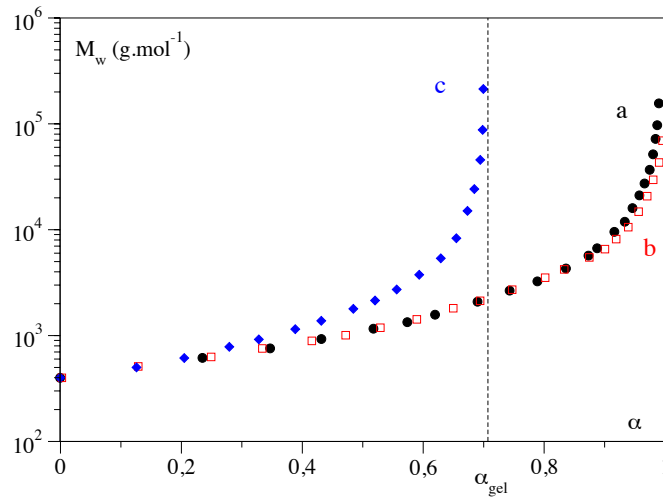


Fig. III.3 – Évolution de la masse molaire du mélange en fonction de l'avancement de la réaction : a) polyuréthane linéaire produit par une réaction en stœchiométrie, b) avec un excès d'alcool (2%_m) et c) polyuréthane réticulé.

Le degré d'avancement de la réaction de polymérisation correspondant à la formation du réseau réticulé est noté α_{gel} et le temps associé est appelé *point de gel*. Ce point est caractérisé par la divergence de la masse molaire.

Dans cet exemple, nous constatons que ce point α_{gel} est atteint pour une valeur du degré d'avancement de la réaction de 0,707. Il est à noter que pour un système réticulé la réaction n'arrive pas à son terme.

Au point de gel, l'équation cinétique (III.3), nous conduit à :

$$(III.4) \quad (r\alpha^2)_{gel} = \frac{1}{1-f}$$

Dans le cas plus général d'un mélange entre un isocyanate et des polyols de différentes fonctionnalités, la relation (III.4) devient :

$$(r\alpha^2) = (\alpha_{NCO}\alpha_{OH})_g \frac{1}{(f_e - 1)(g_e - 1)}$$

Sachant que f_e est la fonctionnalité d'un mélange contenant i différentes fonctions polyols de concentration molaire A_{fi} et g_e est la fonctionnalité moyenne des isocyanates, définie de la même manière que pour les polyols, nous pouvons écrire :

$$f_e = \frac{\sum_{i=1} f_i^2 A_{fi}}{\sum_{i=1} f_i A_{fi}}$$

Valles et Macosko ont validé ce modèle cinétique en mesurant le point de gel par rhéométrie et l'évolution de la masse molaire par diffusion de la lumière avec des gels de polydiméthyl siloxane [67].

Plus généralement, l'analyse des données de polymérisation se fait en employant une équation cinétique sous la forme suivante [68, 69, 70] :

$$-\frac{d[NCO]}{dt} = k [Cat.]^a [NCO]^b [OH]^c$$

[32]

Les différentes puissances sont déterminées par ajustement des résultats expérimentaux. a prend une valeur comprise entre 0,5 et 1, alors que $b + c$ est compris entre 1 et 2 [69].

III.4 Modèles cinétiques de formation du dioxyde de carbone

36

Une harmonie entre le temps de formation du réseau et le temps associé à la libération du dioxyde de carbone est indispensable pour obtenir une mousse convenable. Pour cela, nous devons également étudier la cinétique de la réaction isocyanate-eau.

La cinétique de cette réaction a fait l'objet de relativement peu de travaux [3, 71, 20]. La mesure de la variation du volume de dioxyde de carbone libéré au cours temps permet d'établir un modèle cinétique (Fig. III.4).

Ihms et al. ont étudié l'effet de différents catalyseurs sur la réaction entre le 2,4-TDI et l'eau en utilisant le bis(2-méthoxyéthyl)éther ou diglyme comme solvant [20].

Les volumes de CO₂ mesurés sont corrigés pour tenir compte de la variation de la pression atmosphérique et de la dilatation du volume mort. La mesure de cette dilatation est effectuée avec le milieu réactionnel en absence d'eau. Le volume corrigé V_c s'écrit :

$$V_c = (V_m - V_M) \left(\frac{p}{760} \right)$$

où V_m est le volume de gaz mesuré, V_M est le volume mort et p est la pression atmosphérique exprimée en mm de Hg.

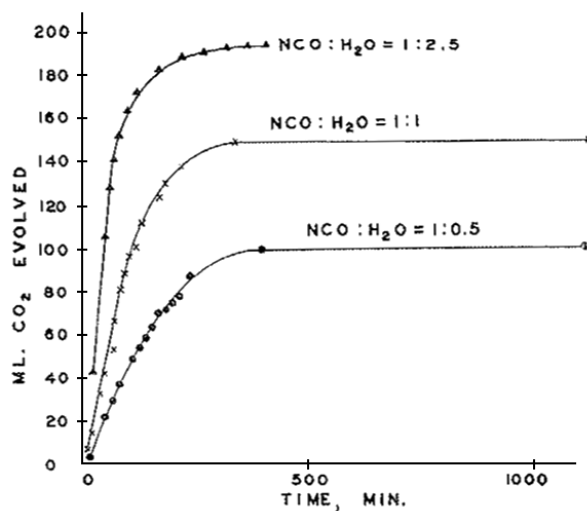


Fig. III.4 – Volume de dioxyde de carbone libéré au cours temps selon Shkopenko.

Les auteurs considèrent qu'il s'agit d'une réaction d'ordre 1 et obtiennent l'expression suivante du volume de dioxyde de carbone libéré :

$$V(t) = V_{\infty} \left(1 - \exp(-k(t - t_0)) \right)$$

où V_{∞} est le volume total de dioxyde de carbone libéré et t_0 est le temps de latence.

En milieu acide et sans catalyseur, une augmentation de la concentration en eau accélère la vitesse de réaction. Par ailleurs, même si la production en CO_2 est linéaire par rapport au temps, elle ne l'est pas par rapport à la concentration en eau. Il faut une quantité minimum d'eau avant que la vitesse de production du CO_2 soit proportionnelle à la quantité en CO_2 .

Seul 72% du CO_2 théorique est produit, dans la gamme de concentration en eau étudiée. Toute l'eau ne réagit pas ou une partie des intermédiaires réactionnels ne se décomposent pas en dioxyde de carbone.

III.5 Techniques d'étude cinétique

Nous allons présenter brièvement les techniques les plus employées pour étudier les cinétiques de polymérisation des polyuréthanes [72, 73, 74]. Ces techniques sont : la spectroscopie infrarouge, la chromatographie d'exclusion stérique ou par perméation de gel, la rhéométrie et l'analyse calorimétrique différentielle.

La spectroscopie infrarouge par transformées de Fourier (IRTF) donne accès aux spectres de vibration des molécules essentiellement organiques. Les liaisons entre les atomes constituant une molécule possèdent des fréquences de vibration

propres caractéristiques d'une fonction chimique et absorbent le rayonnement infrarouge d'énergie correspondante. La région spectrale intéressante se situe entre 100 et 4 000 cm^{-1} . La spectrométrie infrarouge est employée pour l'identification de composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon.

Cette technique spectroscopique est la technique de base pour étudier les cinétiques associée à la synthèse des polyuréthanes [68, 75, 76, 77, 49, 53, 56, 78]. Cela est dû au fait que le groupement isocyanate absorbe très fortement le rayonnement infrarouge vers 2 250 cm^{-1} dans une zone spectrale bien isolée (Fig. III.5).

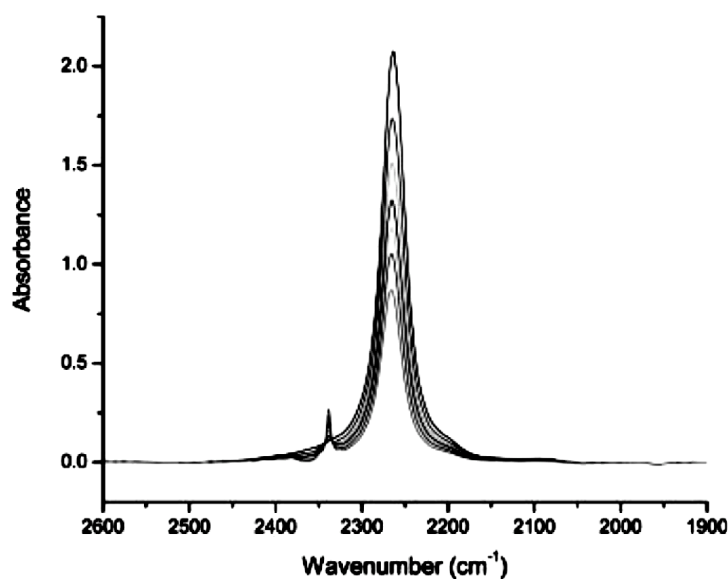


Fig. III.5 – Spectre d'absorption infrarouge de la fonction isocyanate.

L'étude cinétique de la polymérisation revient donc à suivre la consommation des fonctions isocyanates au cours du temps. L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est proportionnelle à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption (loi de Beer-Lambert) ceci peut être résumé par :

$$\frac{\text{Aire (NCO)}}{\text{Aire (NCO)}_0} = \frac{\text{Hauteur (NCO)}}{\text{Hauteur (NCO)}_0} = \frac{[\text{NCO}]}{[\text{NCO}]_0}$$

Bien que la méthode idéale consiste à suivre la disparition du pic isocyanate *in situ*, c'est à dire directement dans le spectromètre infrarouge en utilisant une cellule chauffante adaptée [77, 79, 78], il est possible analyser les échantillons du mélange réactionnel prélevés au cours de la réaction. Pour chaque échantillon, la réaction est stoppée soit par l'utilisation d'un excès d'amine [78], soit en le trempant dans de l'azote liquide.

Un autre avantage de la spectroscopie infrarouge est de pouvoir travailler sur de faibles quantités de matière. Typiquement, 100 mg suffisent largement pour réaliser ce type d'expérience.

Par ailleurs, la spectroscopie infrarouge permet de suivre la disparition ou l'apparition d'autres fonctions chimiques au cours du temps [80]. Ainsi, il est possible, dans une certaine mesure, de déterminer si des réactions secondaires ont lieu lors de la formation du polyuréthane [49]. La limite étant donnée par les coefficients d'absorptivité molaire et la concentration des espèces chimiques formées.

Le tableau III.1 donne les valeurs des bandes d'absorption des principales fonctions chimiques présentes lors de la synthèse d'un polyuréthane [76, 72].

Fonction	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Fonction	Nombre d'onde (cm ⁻¹)
Isocyanate	2270	Uréthane	1730
Urée	1715	Acide carbamique	1710
Allophanate	1710	Carbamate d'arylamine	1670
Biuret	1660-1680	Diarylurée	1645

Tab. III.1 – Nombres d'onde des fonctions chimiques intervenant dans la synthèse des polyuréthanes.

Il convient de souligner que les méthodes spectroscopiques basées sur la disparition des fonctions isocyanates donnent des informations aux temps *courts*. En effet, la sensibilité ainsi que le rapport signal/bruit des spectromètres ne permet généralement pas d'atteindre des rapports de concentration $[NCO] / [NCO]_0$ inférieurs à 10^{-2} .

La chromatographie d'exclusion stérique est une autre technique permettant d'étudier la cinétique de réaction de polymérisation [81, 73, 82].

Cette technique permet de suivre non plus la disparition ou l'apparition de fonction comme dans le cas de la spectroscopie infrarouge mais directement la formation du réseau polymère par mesure des masses molaires en nombre et en poids ¹.

Le principal inconvénient de cette technique est lié aux prélèvements d'échantillon du milieu réactionnel. Il est indispensable d'arrêter la réaction de polymérisation et de *tuer* les fonctions réactives telles que les fonctions isocyanates. Cette opération est essentielle pour éviter de polluer les colonnes du chromatographe. Par exemple, Thompson arrête la réaction de polymérisation par ajout d'un grand excès de N-4-nitrobenzyl -n-propylamine [81].

Une limitation importante de la chromatographie d'exclusion stérique est de trouver un solvant du polymère compatible avec les colonnes employées. De plus

1. Dans le cas de chromatographes équipés de cellule de diffusion de la lumière aux petits angles.

contrairement à la spectroscopie infrarouge, il est impossible d'étudier les systèmes réticulés, ceux-ci étant par définition insolubles.

En revanche, connaître la distribution en masse du milieu réactionnel en fonction du temps permet d'appréhender plus finement les mécanismes de polymérisation [82].

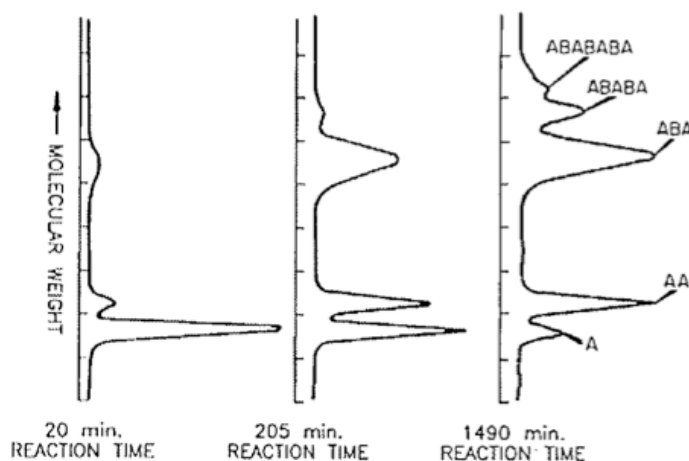


Fig. III.6 – Chromatogrammes d'exclusion stérique pour la réaction entre le poly(propylène glycol) et le diisocyanato-1-méthyl-benzène.

La rhéométrie qu'elle soit en mode dynamique ou continu s'avère être une technique pertinente pour connaître la cinétique de formation du réseau de polyuréthane [68, 67, 82, 83].

À l'inverse de la spectroscopie infrarouge, les techniques rhéométriques ne donnent accès qu'aux temps *longs*. Cela se comprend aisément en sachant que la viscosité d'un polymère linéaire est proportionnelle à $M^{3,4}$. De plus, la rhéométrie permet d'étudier indifféremment les polymères linéaires ou réticulés. Le principal inconvénient de cette technique est lié à la réduction de volume de l'échantillon due à la polymérisation.

Il peut être très avantageux d'associer ces méthodes d'analyse. Ainsi, Cassagnau a employé la rhéométrie dynamique et la chromatographie d'exclusion stérique pour étudier la cinétique de polymérisation d'un diol polyéther de $1\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ de masse molaire avec le diisocyanate de diphenyl méthane en présence de dilaurate de dibutylétain comme catalyseur. [82] (Fig. III.7). Le polyuréthane obtenu est linéaire. La chromatographie d'exclusion stérique est réalisée avec du tétrahydrofurane comme solvant.

La calorimétrie enthalpique différentielle est également employée pour étudier les cinétiques de polymérisation. Les réactions de type isocyanate-alcool étant exothermiques, la méthode consiste à mesurer l'énergie thermique dégagée au cours du temps. Cette méthode permet de travailler sur de très petites quantités de matière, de l'ordre de 50 mg. Par contre, elle a comme principal inconvénient de mesurer l'énergie globale dégagée et donc d'être non discriminante.

Dimier a analysé la cinétique de polymérisation d'un polyuréthane réticulé en

couplant les études calorimétriques et rhéométriques [84, 11]. Le mélange analysé est une formulation commerciale contenant un isocyanate pré-polymérisé, du 1,4-butanediol et un agent réticulant de type polyester polyadipate-glycol. Un sel de mercure constitue le catalyseur. La figure III.8 présente l'évolution de l'avancement de la réaction obtenu par analyse calorimétrique et par rhéométrie dynamique.

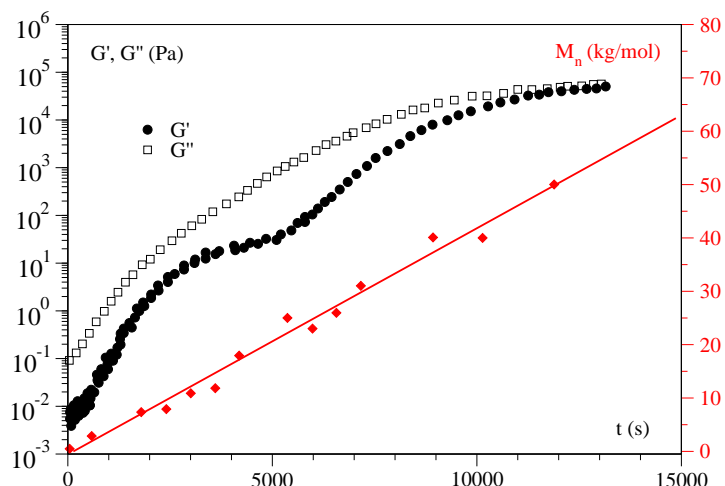


Fig. III.7 – Suivi cinétique de la réaction de polymérisation d'un diol polyéther et du diisocyanate de diphenyl méthane en présence de dilaurate de dibutylétain : modules de perte et de conservation et masse molaire en nombre en fonction du temps.

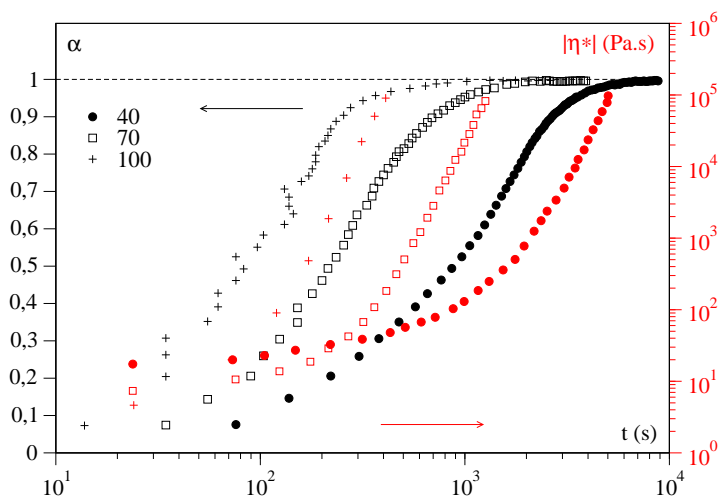


Fig. III.8 – Suivi cinétique de la réaction de polymérisation : évolution de l'avancement de la réaction couplée à la modification de la viscosité

Chapitre IV

Conclusion



L'étude bibliographique nous a permis de prendre conscience de la complexité des mécanismes réactionnels mis en jeu au cours de la formation d'une mousse de polyuréthane. En dépit des nombreux travaux effectués sur ce sujet, les mécanismes réactionnels de polyaddition et de libération du dioxyde de carbone ne sont toujours pas élucidés. Face à la complexité de ce système, nous avons choisi de considérer séparément les réactions de polymérisation et de libération de dioxyde de carbone. Par ailleurs, les nombreux travaux portant sur la cinétique de polymérisation du polyuréthane n'ont pas permis d'écrire de modèle cinétique *universel*. L'analyse de la littérature montre en effet la multitude des résultats, parfois contradictoires, obtenus pour cette réaction. La formation d'une mousse requiert une compatibilité entre les temps de formation du réseau polyuréthane et de la libération du dioxyde de carbone. L'étude cinétique de ces réactions s'avère alors indispensable.



」

L

Partie expérimentale



」

Chapitre V

Systeme réactionnel



Avant de détailler la partie expérimentale de notre travail, il nous semble judicieux de donner ici les caractéristiques des réactifs employés.

Les réactifs, à l'exception du glycérol et du diglyme, sont utilisés sans purification ni traitement préalable. Le glycérol, très hygroscopique, est préalablement séché avec du sulfate de magnésium anhydre. Le diglyme a été distillé sur sodium et sous pression réduite.

L'isocyanate, sensible à l'humidité de l'air ainsi qu'à la lumière, est conservé dans le flacon d'origine opaque, dans une boîte à gants sous atmosphère d'azote. Avant chaque série d'expériences, il est prélevé dans un tube que l'on sertit hermétiquement grâce à un septum. Tous les réactifs proviennent de la société Aldrich.

Les deux pré-polymères isocyanate et alcool ayant tous les deux un squelette poly(propylène glycol), sont totalement miscibles.

Le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier que nous utilisons nous impose des masses de prépolymères isocyanate et alcool relativement élevées afin que les temps de réaction soient compatibles avec les temps d'acquisition des données.

Ainsi nous choisissons des prépolymères dont les masses molaires sont supérieures ou égales à 1000 g.mol^{-1} , sachant que les masses utilisées en milieu industriel sont de l'ordre de 500 g.mol^{-1} .

Nous ne possédons que très peu d'informations sur la formulation industrielle que nous avons employée. Nous savons que le prépolymère diisocyanate est basé sur le 4,4'-diphénylméthane diisocyanate ou MDI. Pour être en conditions stoechiométriques la formulation doit respecter les proportions suivantes : 40 parties en poids d'isocyanate pour 100 parties en poids de polyol. La nature et le taux des catalyseurs employés sont pour nous des inconnus.

Composé	Réf.	\overline{M}_n g.mol ⁻¹	masse volumique kg.m ⁻³ à 25 °C
poly(propylène glycol)	PPG 1000	1 000	1 005
poly(propylène glycol)	PPG 2000	2 000	1 005
poly(propylène glycol) diisocyanate	PPG-TDI 1000	1 000	1 090
poly(propylène glycol) diisocyanate	PPG-TDI 2300	2 300	1 050

Tab. V.1 – Système réactionnel. Prépolymères. Données extraites du catalogue Aldrich.

Composé	Réf.	M g.mol ⁻¹	masse volumique kg.m ⁻³ à 25 °C	bp °C	mp °C
butanediol	BDO	90,12	1 017	230	16
glycérol		92,09	1 250	182 à,20 mm Hg	20
dilaurate de dibutylétain	OSn	630,55	1 005	200	22
triéthylamine	N3	101,19	726	88,8	-115
triéthanolamine	N3OH	149,19	1 124	190-193	17,9-21
diglyme 2-méthoxyéthoxy éthyl éther		134,17	943	162	-64

Tab. V.2 – Système réactionnel. Autres composés. Données extraites du catalogue Aldrich.
bp : point d'ébullition. mp : point de fusion.

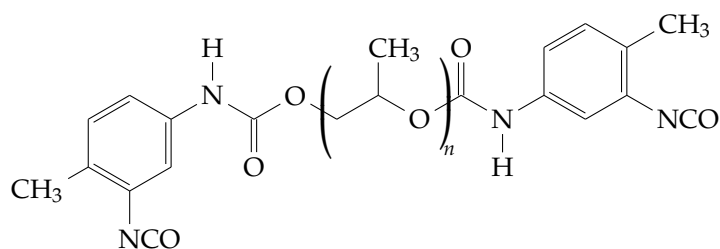


Fig. V.1 – Formule du poly(propylène glycol) diisocyanate.

Chapitre VI

Étude de la cinétique de polymérisation par rhéométrie



Afin de suivre la formation du réseau de polyuréthane, nous avons employé la rhéométrie dynamique. Le protocole expérimental que nous avons retenu est le suivant :

- Les modules dynamiques à une pulsation de 10 rad.s^{-1} sont mesurés au cours du temps à la température de consigne.
- Lorsque les modules forment un plateau, nous considérons que la réaction de polymérisation est terminée. L'échantillon est alors porté à une température de $100 \text{ }^\circ\text{C}$ pour achever la polymérisation.
- Les modules dynamiques en fonction de la pulsation sont alors mesurés à différentes températures de manière à construire une courbe maîtresse.

Les expériences de rhéométrie ont été réalisées à l'aide d'un rhéomètre à déformation imposée Rheometric Scientific RDA II. Le système réactif est placé dans une géométrie de type coupelle-plan de 20 mm de diamètre à la température de consigne. Le fluide caloporteur employé est de l'azote. Une déformation de 5% est imposée pour les cinétiques et une déformation comprise entre 5% et 0,01% pour les balayages en pulsation. Dans ce dernier cas, nous avons vérifié que nous travaillons dans le domaine de la viscoélasticité linéaire.

Nous vous présenterons dans ce document uniquement l'influence de l'ajout d'un dialcool de faible masse molaire sur la formation du réseau de polyuréthane linéaire. La formulation étudiée est constituée du poly(propylène glycol) diisocyanate de masse molaire $2\,300 \text{ g.mol}^{-1}$, du poly(propylène glycol) de masse molaire $2\,000 \text{ g.mol}^{-1}$ et 1% en masse par rapport à la masse du diisocyanate de dilaurate de dibutylétain. Le 1,4-butanediol est employé comme alcool de faible masse molaire. 5% des fonctions hydroxyles sont apportées par cet alcool.

Les figures VI.1 et VI.2 montrent l'évolution temporelle des modules dynamiques à $60 \text{ }^\circ\text{C}$ en absence et en présence de butanediol pour plusieurs essais. Nous constatons que l'accroissement des modules élastiques et visqueux sont très proches pour les deux systèmes. Ce qui signifie que la vitesse de formation du réseau de

polymère est très proche pour les deux systèmes. Cela signifie également que la présence de 5% de butanediol ne modifie que très peu cette vitesse.

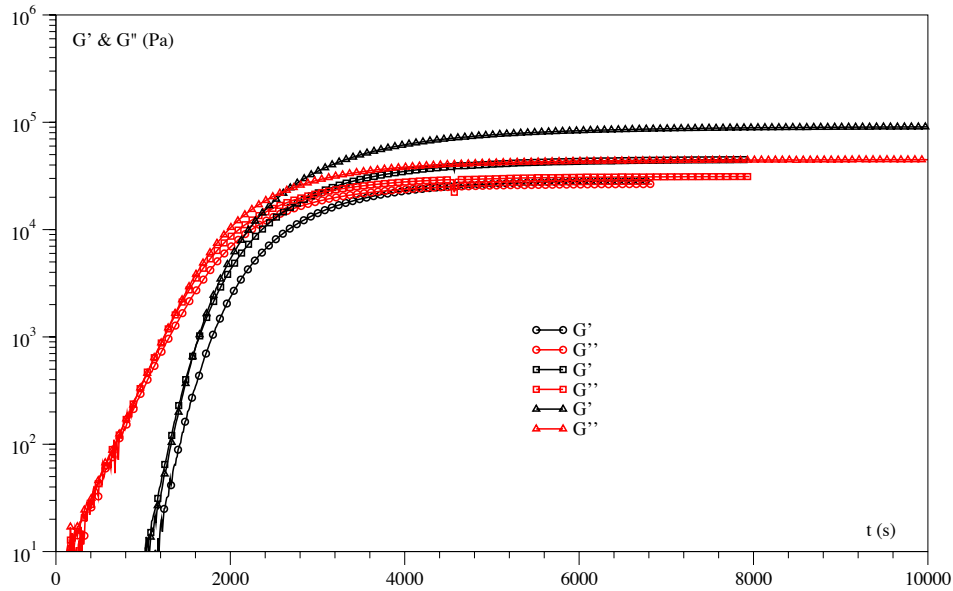


Fig. VI.1 – Rhéométrie. Variation des modules dynamiques en fonction du temps pour un système poly (propylène glycol) diisocyanate, poly(propylène glycol) et dilaurate de dibutylétain à 60 °C.

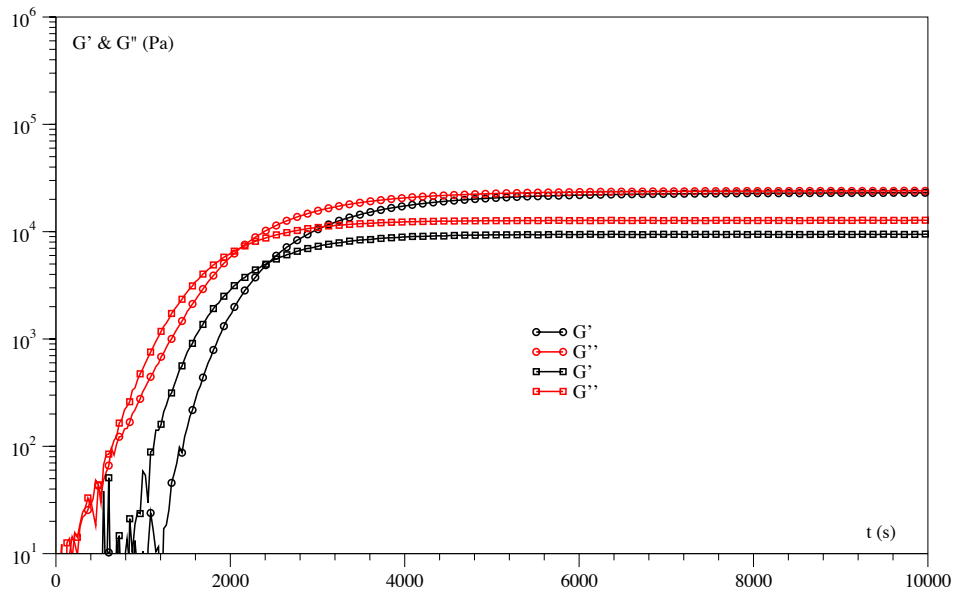


Fig. VI.2 – Rhéométrie. Variation des modules dynamiques en fonction du temps pour un système poly (propylène glycol) diisocyanate, poly(propylène glycol) et dilaurate de dibutylétain en présence de butanediol à 60 °C.

Nous constatons également que les modules au plateau du système en présence du butanediol sont inférieurs d'environ une demie décade à ceux mesurés en absence d'alcool. Ce point peut s'expliquer aisément à l'aide des courbes maîtresses des deux systèmes réactifs (Fig. VI.3 et VI.4).

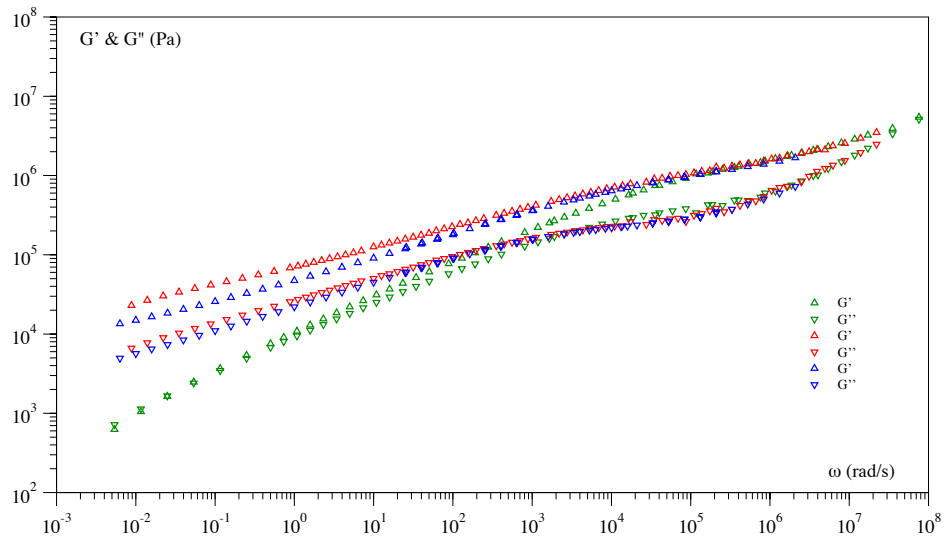


Fig. VI.3 – Rhéométrie. Courbe maîtresse à 80 °C d'un système poly (propylène glycol) diisocyanate, poly(propylène glycol) et dilaurate de dibutylétain.

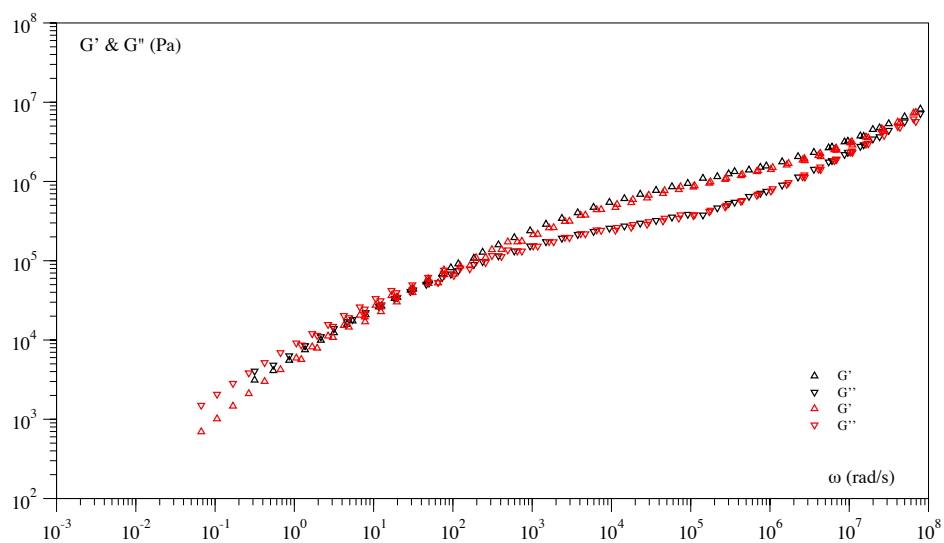


Fig. VI.4 – Rhéométrie. Courbe maîtresse à 80 °C d'un système poly (propylène glycol) diisocyanate, poly(propylène glycol) et dilaurate de dibutylétain en présence de butanediol.

Intéressons-nous à la zone située autour de 10 rad.s^{-1} (Fig. VI.5). Ces courbes maîtresses sont données à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ alors que les suivis cinétiques ont été réalisés à $60 \text{ }^\circ\text{C}$. À $80 \text{ }^\circ\text{C}$, la pulsation équivalente à 10 rad.s^{-1} pour $60 \text{ }^\circ\text{C}$ est d'environ 3 rad.s^{-1} . Traçons une droite verticale correspondant à cette pulsation. Nous remarquons que cette verticale coupe la courbe maîtresse du système en présence de butanediol à des modules inférieurs à ceux correspondant au système sans butanediol.

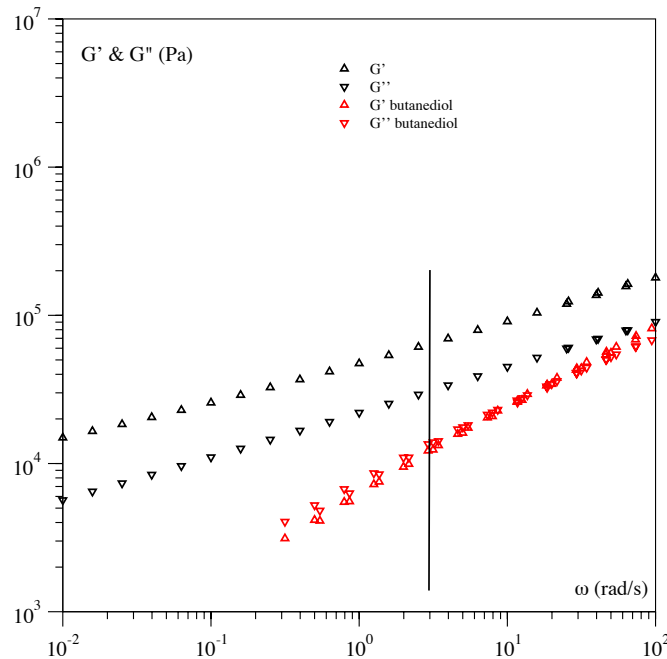


Fig. VI.5 – Rhéométrie. Courbe maîtresse à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ comparaison des deux systèmes réactifs.

Si nous analysons les courbes maîtresses, nous constatons une grande dispersion des résultats en absence de butanediol. Pour ce système, nous observons deux comportements :

- un plateau caoutchoutique très long et l'absence dans la gamme de pulsations étudiées d'une zone terminale. Ce comportement est proche de celui d'un solide viscoélastique. Les échantillons obtenus ont un aspect de gel très mou.
- un comportement *normal* de liquide viscoélastique avec une zone terminale.

En présence de butanediol, la répétabilité des expériences est très bonne et le comportement dynamique obtenu est celui d'un polymère linéaire à l'état fondu.

L'existence de réactions non souhaitées dues à des impuretés peut expliquer la formation d'un gel. La présence de butanediol en augmentant la concentration en fonction hydroxyle rend peu probable cette réaction de réticulation. En présence d'eau, l'isocyanate conduit à la formation d'urée disubstituée et de biuret. Les

1. Cette approximation ne change en rien la logique de notre raisonnement.

hydrogènes portés par les amines peuvent réagir sur une fonction isocyanate et conduire à la création d'un composé réticulé ^[85] (Fig. I.6).

Il est à noter que cette eau est apportée par l'azote employé comme fluide caloporteur pour ce rhéomètre. Le débit en azote étant continu, la présence d'eau même en petite quantité est inévitable. Lors d'un précédent travail ^[86], nous avons essayé d'employer une cellule fermée de type Mooney-Ewart que nous avons conçue et réalisée. La difficulté de mettre en œuvre une telle cellule nous a conduit à abandonner cette idée.

Cette étude rhéométrique nous montre que pour éviter les réactions parasites et donc conduire à un meilleur contrôle de la structure du polyuréthane synthétisé, la présence d'un dialcool de faible masse molaire tel que le butanediol est indispensable.

Chapitre VII

Étude de la cinétique de polymérisation par spectrométrie infrarouge



VII.1 Introduction

Nous avons vu précédemment que la spectrométrie infrarouge est une technique de choix pour étudier la cinétique de formation des polyuréthanes, technique que nous avons souhaitée mettre en œuvre. Nous présenterons tout d'abord le dispositif expérimental, le protocole de réalisation des essais et le traitement des données. Puis nous aborderons la préparation des échantillons pour finir sur les expériences et le traitement des résultats. Ce chapitre se terminera par une analyse des résultats expérimentaux et leur confrontation avec différents modèles.

VII.2 Dispositif expérimental

Ces expériences ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier Perkin Elmer Spectrum One IR-FT¹. Cet instrument est équipé d'un ensemble d'outils logiciels permettant entre autre l'acquisition successive de spectres.

L'étude de la cinétique de polymérisation nous impose de contrôler et mesurer la température de l'échantillon. Pour cela, nous avons conçu et réalisé un système chauffant (Fig.VII.1) constitué :

- d'un cylindre en laiton relié à un régulateur de température Eurotherm, permettant de programmer et d'afficher la température de consigne et celle de la sonde de température fixée sur le cylindre chauffant ;
- d'un porte-échantillon cylindrique ainsi que d'un disque amovible fixé à l'aide de vis ;

1. Les caractéristiques techniques de cet instrument sont données en annexe.

- d'une grille métallique solidaire du porte-échantillon (dimension d'une maille 0,9 mm).

Cette grille nous permet d'obtenir une meilleure conductivité et homogénéité thermique au sein du mélange réactionnel.

Nous avons décidé de remplacer les fenêtres de KBr, habituellement utilisées en spectrométrie infrarouge, par des films fins de polymère. Ce choix a été conditionné par la difficulté à nettoyer convenablement ces fenêtres après usage liée au caractère *collant* de nos produits. Nous avons donc opté pour des films de polypropylène à usage unique. Les arguments suivants justifient notre choix :

- absence de bande d'absorption dans la zone spectrale étudiée (Fig. VII.2) ;
- utilisation possible dans la gamme de température envisagée, 20 à 100 °C ;
- facilité de fabrication de film minces $\approx 65 \mu\text{m}$;
- bonne tenue mécanique de ces films.

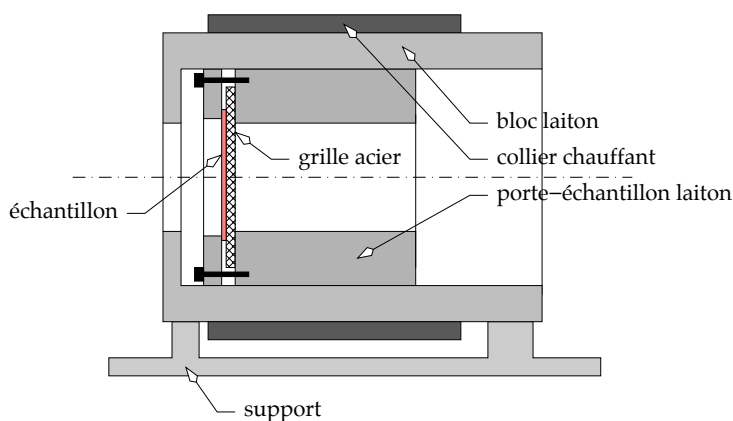


Fig. VII.1 – Schéma du porte-échantillon chauffant pour IRTF.

Suspectant des écarts entre la température de consigne et celle de l'échantillon, nous avons décidé d'étalonner le système chauffant. Pour cela, nous avons remplacé le milieu réactionnel par une sonde de type Pt-100. Après avoir imposé la température de consigne, nous avons mesuré celle de la sonde Pt-100 lorsque l'équilibre thermique est atteint.

Les résultats obtenus sont présentés à la figure VII.3. Ils peuvent être exprimés par une fonction linéaire d'équation : $T_{\text{Pt-100}} = 1,0857 + 0,91714 T_{\text{cons}}$ dont le coefficient de régression est 0,9996. Nous constatons que l'écart entre la température de consigne et la température mesurée varie de 5 °C pour 70 °C à 7 °C pour 95 °C. Cet écart est dû aux pertes de convection libre au niveau du cylindre chauffant.

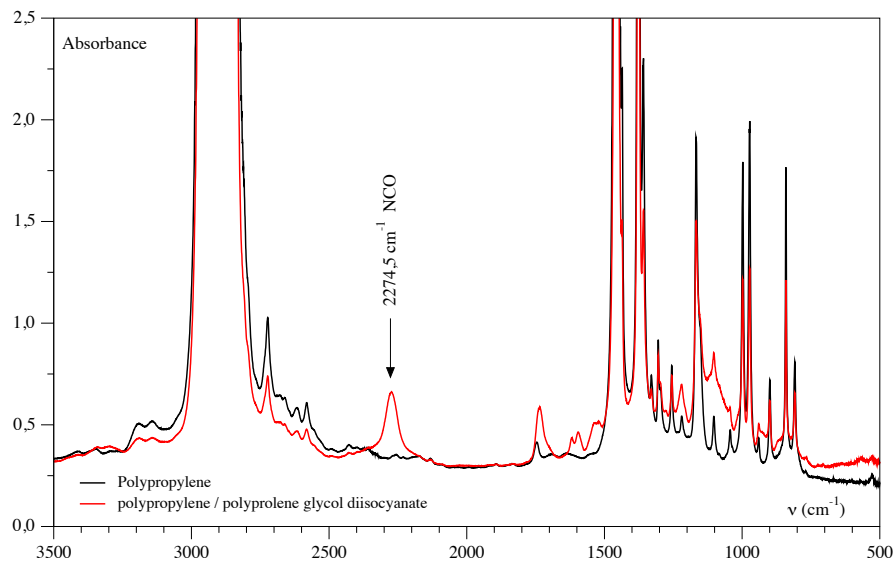


Fig. VII.2 – Spectre infrarouge du film de polypropylène et du poly(propylène glycol) diisocyanate sur un film de polypropylène.

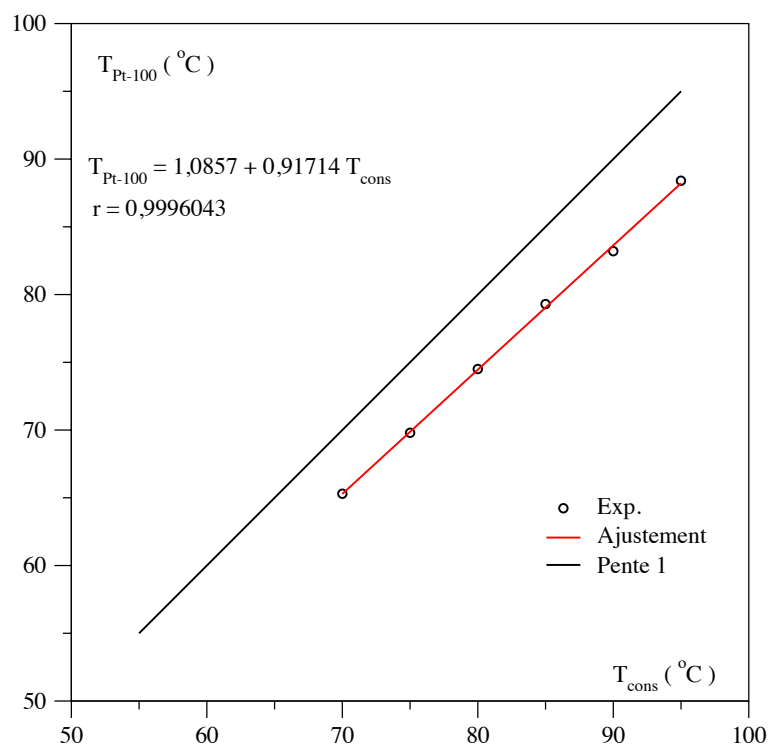


Fig. VII.3 – Courbe d'étalonnage.

VII.3 Préparation des échantillons

Les films de polypropylène sont fabriqués rapidement et facilement à partir de granulés de polypropylène comprimés dans une presse à 190 °C durant 10 minutes. Nous obtenons un film circulaire de quelques centimètres de diamètre et d'environ 65 μm d'épaisseur. Ces films seront découpés aux dimensions du porte-échantillon.

La préparation des échantillons se fait de la manière suivante :

- dans une fiole de 20 mL, nous préparons une solution mère contenant le poly(propylène glycol), le catalyseur, le butanediol et l'agent de réticulation. Cette solution est conservée dans un flacon fermé hermétiquement avec un septum à l'abri de la lumière et à température ambiante. Nous conservons ces solutions une semaine.
- Dans un pillulier, nous pesons le poly(propylène glycol) diisocyanate et ajoutons la quantité nécessaire de solution mère à l'aide d'une seringue. Cette dernière est calculée de façon à obtenir dans le mélange réactionnel, la concentration massique désirée en catalyseur par rapport à la masse de diisocyanate. Si nécessaire, on complète alors avec du poly(propylène glycol) pour être en proportion stoechiométrique.
- Le mélange réactionnel est agité avec une tige en plastique pendant une minute puis une goutte est déposée entre les films de polypropylène.

Par exemple, pour une formulation constituée de PPG-TDI 2300 / PPG-OH 2000 en présence de 5 % de butanediol et 1 % de dilaurate de dibutylétain, nous avons :

- une solution mère :
 - 19 g de PPG-OH 2000
 - 0,04506 g de butanediol
 - 0,23 g de dilaurate de dibutylétain
- dans le pillulier :
 - 1,9275 g de solution-mère
 - 2,3 g de PPG-TDI 2300

Les pourcentages sont données en fonction NCO. Pour conserver la stoechiométrie du mélange réactionnel, les fonctions alcool amenées par le butanediol ou l'agent de réticulation comme le glycérol remplacent une quantité équivalente de fonction alcool du poly(propylène glycol).

VII.4 Acquisition et traitement des données

Précisons la manière dont se déroule une expérience de suivi cinétique. Le cylindre chauffant est installé dans le spectromètre préalablement réglé et mis en température. Les deux films de polypropylène sont fixés sur le porte-échantillon. Cet ensemble est inséré dans le cylindre chauffant. Le spectre infra-rouge des fenêtres en polypropylène est acquis une fois l'équilibre thermique atteint (\approx

20 min). Pendant ce temps, le mélange réactionnel est préparé comme indiqué précédemment. Le porte-échantillon est retiré du cylindre chauffant et une goutte de mélange réactionnel est disposée entre les deux films de polypropylène. Puis l'ensemble est de nouveau inséré dans le cylindre chauffant. Cette opération prend en moyenne 30 s. L'échantillon mis en place, l'acquisition des spectres est démarrée immédiatement et poursuivie jusqu'à disparition du pic caractéristique de la fonction isocyanate.

Le domaine spectral choisi se situe entre $4\ 000$ et 450 cm^{-1} pour une résolution de 1 cm^{-1} . Il faut donc choisir un temps d'acquisition du spectre compatible avec le temps caractéristique de la réaction. Le temps entre deux mesures sera de 30 secondes ou 1 minute ce qui nous permet d'augmenter le nombre de *scans* par spectre (2 ou 4) et ainsi permettre d'améliorer la qualité des spectres.

À la fin d'une expérience, nous disposons d'un ensemble de fichiers associés aux spectres d'absorption, un par temps d'acquisition, contenant les valeurs d'absorbance en fonction du nombre d'onde. À partir de ces données, nous souhaitons déterminer la variation d'absorbance de la fonction isocyanate au cours du temps et traduire cette absorbance en concentration, celle-ci est donnée par la relation suivante :

$$(VII.1) \quad \frac{(\text{Aire du pic NCO})}{(\text{Aire du pic NCO})_0} = \frac{(\text{Hauteur du pic NCO})}{(\text{Hauteur du pic NCO})_0} = \frac{[\text{NCO}]}{[\text{NCO}]_0}$$

L'indice 0 indique qu'il s'agit des valeurs prises à $t = 0$, c'est-à-dire au démarrage de l'acquisition.

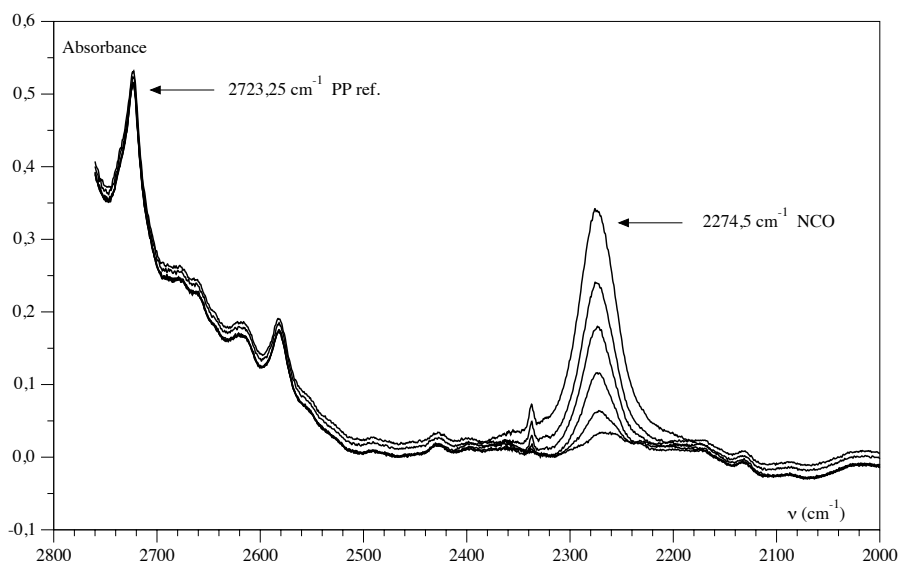


Fig. VII.4 – Spectre infrarouge de la réaction isocyanate-alcool. Variation de l'absorbance du pic d'isocyanate au cours du temps.

Nous avons choisi de renormaliser l'absorbance du pic de la fonction isocyanate avec un pic d'une fonction de référence (étalon interne). Ce dernier ne doit pas

être affecté par la réaction chimique et doit être clairement défini. Pour ceci, nous avons retenu un pic associé au polypropylène à $2\,723,5\text{ cm}^{-1}$ (Fig. VII.4). Ce pic correspond vraisemblablement à une fonction alcool sur un noyau benzénique de l'antioxydant du polypropylène.

Étant donné le nombre de spectres enregistrés au cours d'une expérience, nous avons opté pour un traitement automatisé des données. Cela est réalisé en deux étapes.

Dans un premier temps, un programme écrit en Bash Shell permet de sélectionner la gamme de longueurs d'onde comprise entre $2\,760\text{ cm}^{-1}$ et $1\,800\text{ cm}^{-1}$ pour chaque spectre et donc pour chaque temps (Tab. X.1 à la page 109 en annexe). L'information temporelle extraite des données brutes de chaque spectre donne le nom du fichier. Le premier fichier obtenu correspond au spectre du polypropylène.

Dans un deuxième temps, nous traitons et analysons cette partie du spectre à l'aide d'un autre programme sous Scilab (Tab. X.2 à la page 110 en annexe). Ce programme lit chaque spectre et corrige la ligne de base (Fig. VII.4). La hauteur du pic de la fonction NCO est renormalisée en employant celle du pic de référence à $2\,723,5\text{ cm}^{-1}$. Le rapport d'absorbance est calculé en considérant que la hauteur du premier spectre correspond à $t = 0$, i. e. $[NCO]_0$. Finalement, un fichier de données comportant les couples temps / rapport d'absorbance est généré (Fig. VII.5).

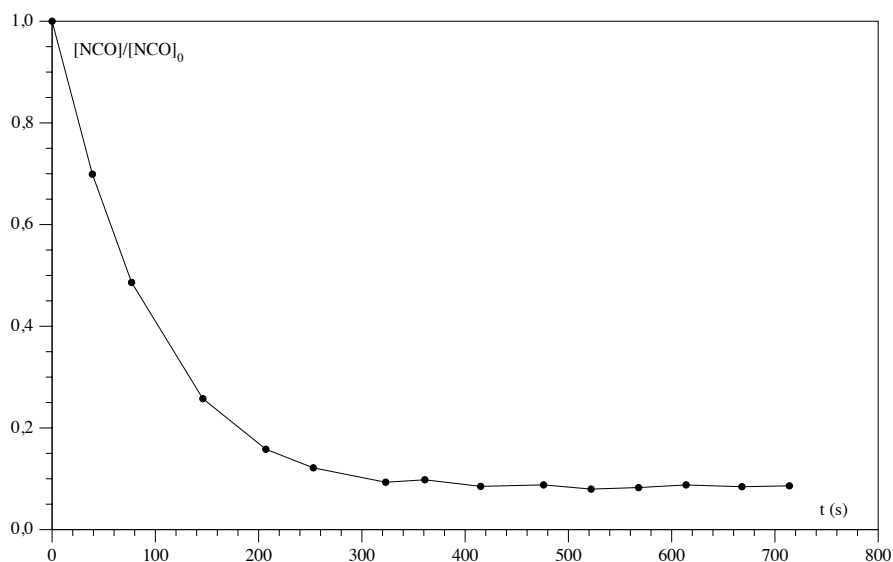


Fig. VII.5 – Variation du rapport d'absorbance du pic d'isocyanate $[NCO]/[NCO]_0$ au cours du temps.

VII.5 Expériences et résultats

VII.5.1 Polyuréthanes linéaires

Dans un premier temps, nous avons étudié la cinétique de formation d'un polyuréthane linéaire, c'est-à-dire en l'absence d'agent de réticulation.

La formulation la plus simple que nous pouvons envisager est constituée d'un polydiisocyanate, d'un polydiol et d'un catalyseur. Les résultats de rhéométrie ont montré que l'ajout d'un diol de faible masse molaire, le 1,4-butanediol, permettait de contrôler la structure du polyuréthane formé.

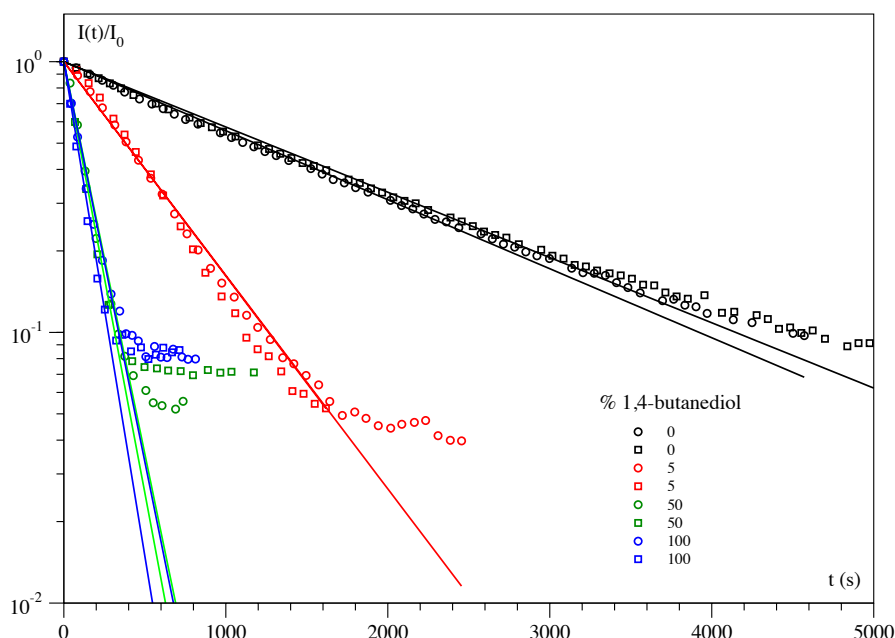


Fig. VII.6 – Spectrométrie infrarouge. Variation du rapport d'absorbance en fonction du temps pour un système poly(propylène glycol) diisocyanate, poly(propylène glycol) et dilaurate de dibutylétain pour différents taux de butanediol à 80 °C. Analyse selon une cinétique d'ordre 1.

La variation du rapport d'absorbance pour différents taux de butanediol en fonction du temps est présentée à la figure VII.6. Seule une cinétique d'ordre 1 permet de représenter convenablement nos résultats expérimentaux :

$$\frac{d[\text{NCO}]}{dt} = -k[\text{NCO}] \Rightarrow \frac{[\text{NCO}]}{[\text{NCO}]_0} = e^{-kt}$$

Pour chaque expérience, deux essais ont été réalisés. Nous constatons que la répétabilité est de l'ordre de 15 %. Ce résultat est tout à fait satisfaisant pour ce type d'expériences. Nous constatons que pour des rapports d'absorbance inférieurs à

environ 10^{-1} , les résultats ne sont plus exploitables. L'analyse des résultats expérimentaux à l'aide du modèle cinétique conduit à des coefficients de régression linéaire supérieurs à 0,97.

[butanediol] (% fonction OH)	0	5	50	100
k (10^{-3} s^{-1})	0,57	1,82	7,00	7,61

Tab. VII.1 – Spectrométrie infrarouge. Valeurs de la constante cinétique pour un modèle d'ordre 1 en fonction du taux de butanediol pour un système poly(propylène glycol) diisocyanate, poly(propylène glycol) et dilaurate de dibutylétain à 80 °C.

Le tableau VII.1 donne les valeurs des constantes cinétiques obtenues pour une cinétique d'ordre 1. Chaque valeur est la moyenne des valeurs des deux expériences au même taux de butanediol. Nous constatons tout d'abord que l'addition de butanediol accélère fortement la réaction jusqu'à une valeur limite (Fig. VII.7). L'accélération de la réaction se comprend facilement en considérant la mobilité des alcools. Le butanediol ayant une masse molaire plus faible ($\approx 20\times$) que le polyol, diffusera plus facilement. De plus, la diminution de la viscosité du milieu réactionnel avec l'ajout de butanediol favorise la diffusion.

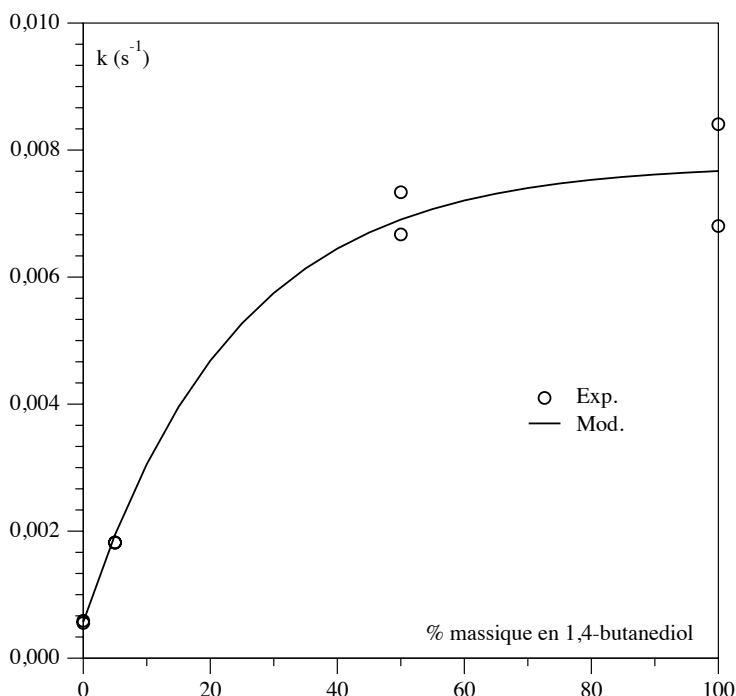


Fig. VII.7 – Spectrométrie infrarouge. Variation de la constante cinétique pour un modèle d'ordre 1 en fonction du taux de butanediol pour un système poly(propylène glycol) diisocyanate, poly(propylène glycol) et dilaurate de dibutylétain à 80 °C.

Dans cette série d'expériences, la concentration initiale en fonction isocyanate n'est pas constante dans le milieu réactionnel. En remplaçant une fonction alcool du polyol par une fonction alcool du butanediol, le volume des alcools diminue. Il en résulte que la concentration en fonction isocyanate augmente avec le pourcentage de butanediol selon la relation suivante :

$$[NCO] = 2n \left(\frac{m_{NCO}}{\rho_{NCO}} + \frac{n(1 - \%_{OH}) M_{PPG-OH}}{\rho_{PPG-OH}} + \frac{n \%_{OH} M_{BDO}}{\rho_{BDO}} \right)^{-1}$$

où n est le nombre de fonction NCO et m_{NCO} , la masse de polydiisocyanate, $\%_{OH}$ pourcentage en fonction OH. M est la masse molaire et ρ , la masse volumique. Les indices NCO , $PPG-OH$ et BDO sont relatifs au polydiisocyanate, au polydiol et au butanediol.

La concentration en fonction isocyanate passe de $4,78 \times 10^{-4} \text{ mol.mL}^{-1}$ sans butanediol à $8,78 \times 10^{-4} \text{ mol.mL}^{-1}$ pour 100% de butanediol.

La constante cinétique atteint une valeur limite lorsque l'effet limitant la vitesse de réaction n'est plus la diffusion mais la réactivité des espèces chimiques.

Il est à noter que pour une expérience donnée, la polymérisation conduit à une augmentation de la masse molaire globale du milieu réactionnel et par voie de conséquence, une augmentation de la viscosité. Il en découle que la vitesse de diffusion des espèces réactives doit diminuer au cours du temps. Cela devrait conduire en toute logique à un écart à la loi cinétique proposée. Nous supposons que cet effet *visqueux* n'est pas observable dans la gamme de rapport de concentration étudiée.

Nous avons affirmé que la disparition des fonctions isocyanates se faisait selon une loi cinétique d'ordre 1. L'analyse de la littérature nous indique que le plus souvent cette réaction est modélisée par une cinétique d'ordre 2. Pourquoi observons-nous un tel écart ?

Nous avons longuement présenté les causes probables de cet écart à l'ordre 2 et dans la plupart des cas, l'ordre obtenu est supérieur à 2. L'ordre 1 est observé pour des expériences hors stoechiométrie [69] ce qui n'est pas notre cas. Aucune cause nous permet d'expliquer cet écart.

Est-il possible d'analyser nos résultats expérimentaux avec un modèle cinétique d'ordre fractionnaire ?

Si nous considérons le cas d'une réaction isocyanate-alcool non autocatalysée, l'équation cinétique est de la forme :

$$\frac{d[NCO]}{dt} = -k [NCO]^a [OH]^b$$

Dans les conditions stoechiométrique, $[NCO] = [OH] = C$, l'équation cinétique devient :

$$\frac{dC}{dt} = -k C^a C^b = -k C^n$$

Comme nous nous intéressons au rapport des absorbances, posons $\beta = C/C_0$. Il vient alors :

$$\frac{dC}{dt} = -k C_0^{n-1} \beta^n$$

La solution générale de cette équation différentielle est :

$$\beta(t) = (n-1) (k C_0^{n-1} t - C t e)^{\frac{1}{1-n}}$$

En prenant $\beta = 1$ comme condition initiale, nous obtenons finalement la solution suivante :

$$(VII.2) \quad \beta(t) = (n-1) \left(k C_0^{n-1} t + \left(\frac{1}{1-n} \right)^{1-n} \right)^{\frac{1}{1-n}}$$

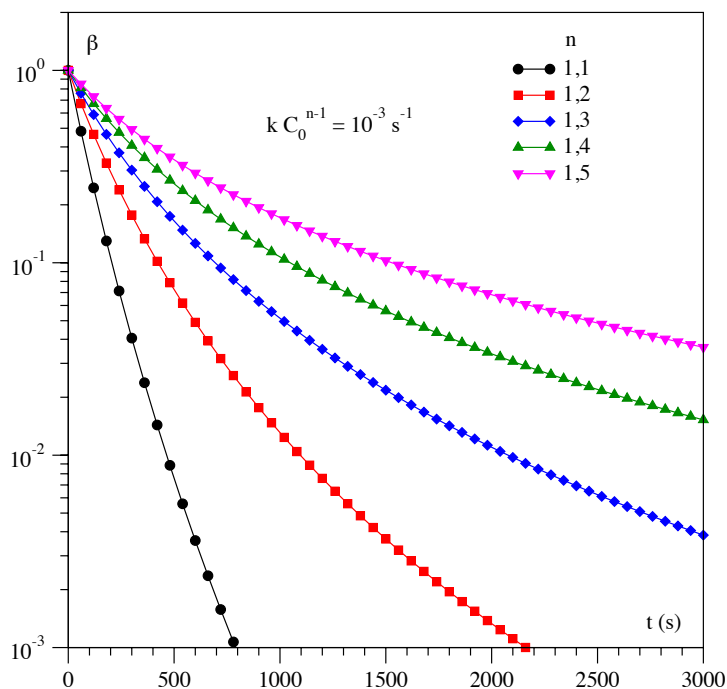


Fig. VII.8 – Spectrométrie infrarouge. Variation théorique du rapport d'absorbances en fonction du temps pour une cinétique d'ordre fractionnaire (Éq. (VII.2)).

À la figure VII.8, nous avons représenté la variation théorique du rapport d'absorbance en fonction du temps pour une cinétique d'ordre fractionnaire.

Analysons nos résultats avec l'équation (VII.2) (Fig. VII.9) et reportons les valeurs de n et k dans le tableau VII.2. Bien que l'équation retenue permette de modéliser convenablement les résultats expérimentaux comme l'indiquent les coefficients de régression linéaire supérieurs à 0,99, les valeurs des constantes associées au modèle sont problématiques. Il s'avère que les valeurs de ces constantes

sont très sensibles aux valeurs du rapport d'absorbance inférieures à 0,1. Il en résulte que le spectromètre infrarouge employé dans ce travail ne nous permet pas d'employer ce modèle cinétique. Néanmoins nous constatons que l'ordre global de la réaction est plus proche de 1 que de 2. L'ensemble des données de spectrométrie infrarouge sera donc analysé avec le modèle cinétique d'ordre 1.

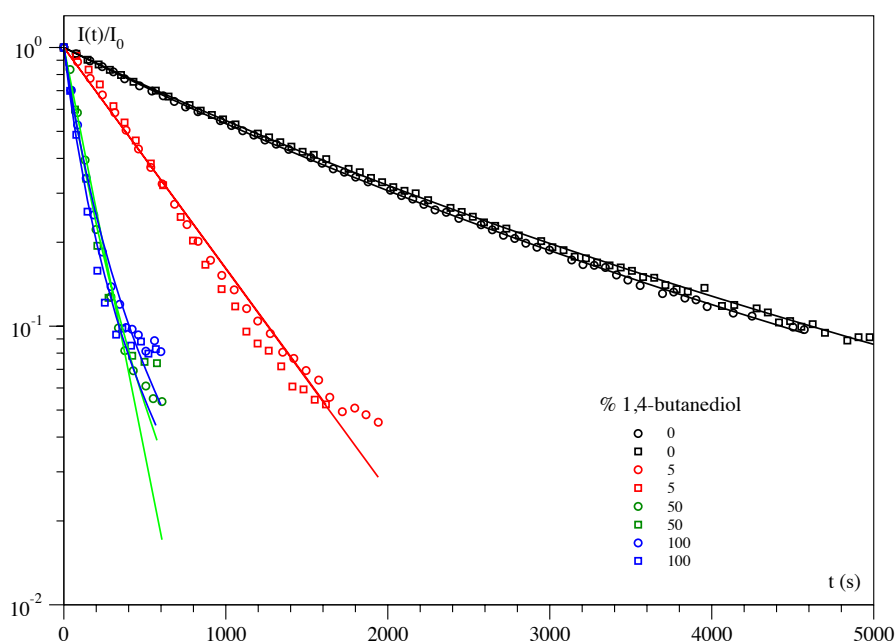


Fig. VII.9 – Spectrométrie infrarouge. Variation du rapport d'absorbance en fonction du temps pour un système poly (propylène glycol) diisocyanate, poly(propylène glycol) et dilaurate de dibutylétain pour différents taux de butanediol à 80 °C. Analyse selon une cinétique d'ordre fractionnaire (Éq. (VII.2)).

[butanediol] (% fonction OH)	0	5	50	100
C_0 (10^{-4} mol.mL $^{-1}$)	4,784	4,895	6,192	8,775
n	1,216	1,001	1,001	1,387
	1,213	1,001	1,260	1,424
k	$5,45 \cdot 10^{-5}$	$1,03 \cdot 10^{-7}$	$2,93 \cdot 10^{-7}$	$3,75 \cdot 10^{-2}$
	$5,03 \cdot 10^{-5}$	$4,36 \cdot 10^{-8}$	$1,11 \cdot 10^{-2}$	$6,67 \cdot 10^{-2}$

Tab. VII.2 – Spectrométrie infrarouge. Valeurs des constantes du modèle cinétique d'ordre fractionnaire en fonction du taux de butanediol pour un système poly(propylène glycol) diisocyanate, poly(propylène glycol) et dilaurate de dibutylétain à 80 °C.

De cette première analyse, nous pouvons tirer les enseignements suivants :

- L'emploi du butanediol est indispensable pour *ajuster* la vitesse de réaction. Pour toutes les formulations étudiées par la suite, 5 % des fonctions hydroxyles du polyol sont apportées par le butanediol.
- Malgré les imperfections du modèle cinétique d'ordre 1, ce modèle sera le seul employé par la suite pour analyser nos résultats.

Nous allons maintenant nous intéresser au rôle des paramètres suivant sur la vitesse de la réaction isocyanate-alcool :

- la température ;
- la nature du catalyseur, dilaurate de dibutylétain ou amine tertiaire ;
- la concentration en catalyseur.

Pour chaque expérience, deux essais ont été réalisés. L'analyse des résultats expérimentaux à l'aide du modèle cinétique conduit à des coefficients de régression linéaire supérieur à 0,98. Le tableau VII.3 donne les valeurs des constantes cinétiques obtenues pour une cinétique d'ordre 1.

k (10^{-5} s^{-1})	0	0,5% OSn	1% OSn	1% N3	0,5% OSn + 0,5% N3
65,3 °C			0,899 1,038		
74,5 °C	0,040	1,204 1,355	1,868 1,824	0,118	1,342 1,466
83,6 °C		2,296 2,207	2,744 2,669		2,025 2,029
92,8 °C		2,669 2,608			

Tab. VII.3 – Spectrométrie infrarouge. Valeurs des constantes du modèle cinétique d'ordre 1 en fonction du taux et de la nature du catalyseur et de la température pour un système poly(propylène glycol) diisocyanate, poly(propylène glycol) et butanediol. OSn : dilaurate de dibutylétain, N3 : triéthylamine.

Analysons tout d'abord l'effet de la température sur les systèmes réactifs contenant 0,5% et 1% de dilaurate de dibutylétain. Les variations du rapport d'absorbance en fonction du temps sont données dans les figures VII.10 et VII.11.

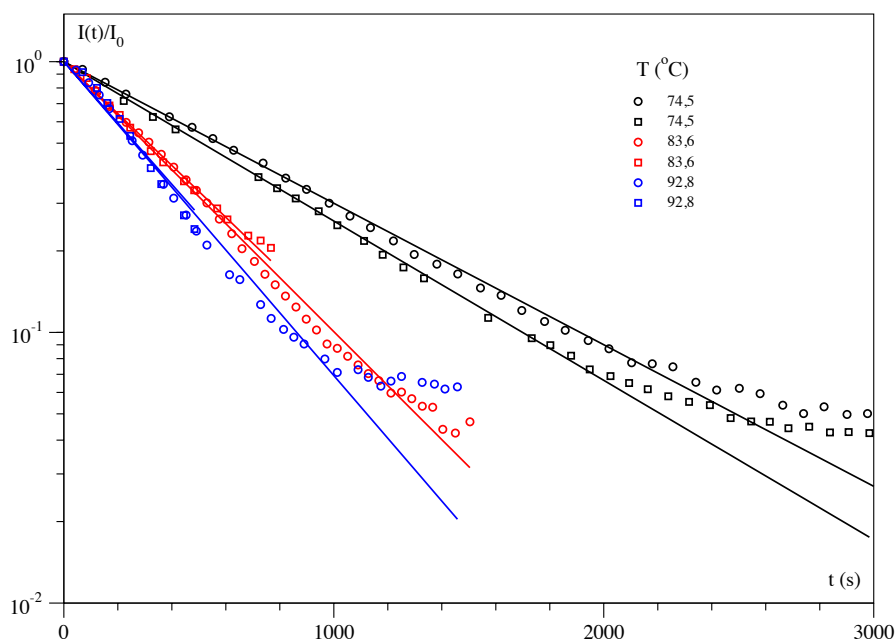


Fig. VII.10 – Spectrométrie infrarouge. Variation du rapport d'absorbance en fonction du temps pour un système poly(propylène glycol) diisocyanate, poly(propylène glycol), butanediol et 0,5% de dilaurate de dibutylétain pour 74,5 °C, 83,6 °C et 92,8 °C.

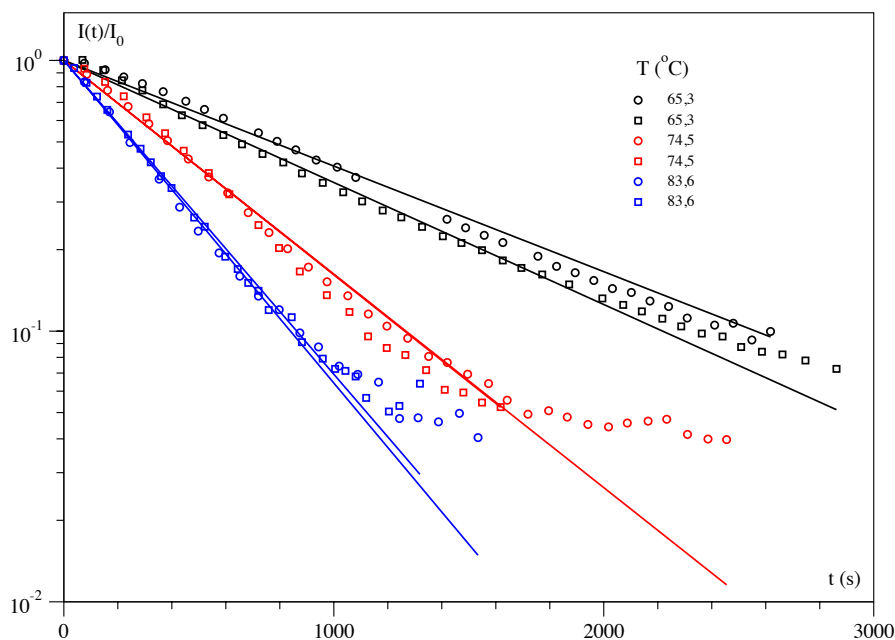


Fig. VII.11 – Spectrométrie infrarouge. Variation du rapport d'absorbance en fonction du temps pour un système poly(propylène glycol) diisocyanate, poly(propylène glycol), butanediol et 1% de dilaurate de dibutylétain pour 65,3 °C, 74,5 °C et 83,6 °C.

Nous constatons que les valeurs de la constante cinétique augmentent avec la concentration en catalyseur et la température. Pour mieux cerner la variation de la constante cinétique avec la température, représentons les résultats sous la forme : $\ln k = f(1/T)$ (Fig. VII.12). La pente de chaque courbe correspond à l'énergie d'activation associée à la constante cinétique. Nous trouvons les valeurs suivantes :

- $\Delta E = 42 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour 0,5 % de dilaurate de dibutylétain ;
- $\Delta E = 56 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour 1 % de dilaurate de dibutylétain ;

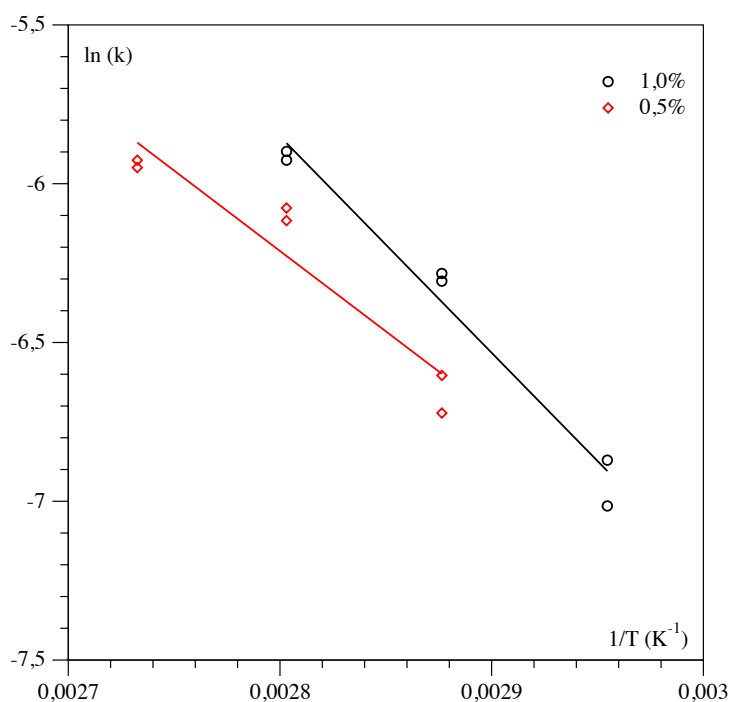


Fig. VII.12 – Spectrométrie infrarouge. Variation de la constante cinétique en fonction de la température pour un système poly (propylène glycol) diisocyanate, poly(propylène glycol), butanediol et 0,5% ou 1% de dilaurate de dibutylétain.

Étant données les erreurs sur les mesures associées au nombre limité d'expériences, les incertitudes sur ces valeurs d'énergie sont très importantes. Nous pouvons les estimer à environ 20 %. Les valeurs que nous trouvons sont parfaitement cohérentes avec celles données dans la littérature.

Yilgor trouve pour un système composé de bis(4-isocyanato hexyl) méthane et d'isopropanol avec du dilaurate de dibutylétain comme catalyseur, une valeur de 51 kJ.mol^{-1} [79]. Richter et Macosko quant à eux trouvent des valeurs comprises entre 41 et 47 kJ.mol^{-1} selon la concentration en catalyseur pour un système composé de 4,4'-diphénylméthane diisocyanate et du poly- ϵ -caprolactone avec du dilaurate de dibutylétain comme catalyseur [68]. Les valeurs obtenues en fonction de la concentration en catalyseur sont trop dispersées pour que les auteurs en tirent une conclusion. Dimier en employant l'analyse enthalpique différentielle

sur une formulation industrielle constituée de prépolymère et un sel de mercure comme catalyseur trouve une valeur d'énergie d'activation de $50,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [84].

L'analyse de nos résultats et de ceux issus de la littérature montre que pour un catalyseur organo-métallique, l'énergie d'activation de la réaction isocyanate-alcool est de l'ordre de $50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. La nature de l'isocyanate comme celle de l'alcool ne semble avoir aucune influence sur cette énergie.

Nos résultats montrent également que la présence de catalyseur est indispensable pour accélérer la réaction de polymérisation. L'ajout de 1% de catalyseur à l'étain permet d'accroître la vitesse de réaction d'un facteur 50. Par contre, l'efficacité de la triéthyl amine est très limitée. Avec 1% d'amine, la vitesse augmente seulement d'un facteur 3. Ces résultats sont conformes à ceux de la littérature [36].

Le mélange des deux catalyseurs dans l'espoir d'obtenir une synergie ne conduit pas aux résultats escomptés. Cette synergie entre une amine tertiaire et un composé organo-métallique a pourtant été observée par certains auteurs [35, 26, 22]. Bechara montre que pour un système réactif composé de phényl isocyanate et de butan-2-ol dans le dioxane l'existence d'une synergie entre le dilaurate de dibutylétain et le 1,4-diazabicyclo (2,2,2)-octane [35]. Un mélange équimolaire des deux catalyseurs conduit à un accroissement de la constante de vitesse d'un facteur 35 pour l'amine tertiaire et d'un facteur 7 pour l'organo-étain.

VII.5.2 Polyuréthanes réticulés

Afin d'obtenir des polyuréthanes réticulés, nous avons employé un alcool trifonctionnel, le glycérol. Nous avons décidé de substituer le butanediol par le glycérol. Les fonctions hydroxyles apportées par le butanediol dans le cas des polyuréthanes linéaires sont remplacées par celles provenant du glycérol (5% en nombre de fonctions).

Le catalyseur à base d'étain est connu pour sa toxicité. Il peut s'échapper de la mousse au cours de son utilisation. Pour éliminer ces deux inconvénients, nous pouvons employer un catalyseur moins toxique et le piéger afin d'interdire sa diffusion. Le moyen le plus simple de piéger un catalyseur dans le cas des polyuréthanes est de prendre un composé possédant des fonctions permettant la réticulation tel que des alcools ou des amines primaires.

Les résultats obtenus avec les polyuréthanes linéaires montrent que le dilaurate de dibutylétain est un catalyseur plus efficace que la triéthylamine. Malheureusement, nous n'avons pas trouvé de composé organo-métallique possédant des fonctions hydroxyles ou amines primaires. Nous sommes donc rabattus sur une amine tertiaire : la triéthanolamine. Cette amine joue le rôle à la fois de catalyseur et d'agent de réticulation grâce à ses trois fonctions hydroxyles. Cette idée a été mentionnée par Fink [30] mais n'a, à notre connaissance, jamais été essayée.

Comme dans le cas des polyuréthanes linéaires, nous nous intéressons en premier à l'effet combiné de la température et de la concentration en dilaurate de dibutylé-

tain. Les figures VII.13 et VII.14 donnent les variations du rapport d'absorbance en fonction du temps pour les deux concentrations en catalyseurs. Nous constatons que la répétabilité des essais est satisfaisante. Les constantes cinétiques déterminées à l'aide de la loi d'ordre 1 sont données dans le tableau VII.4.

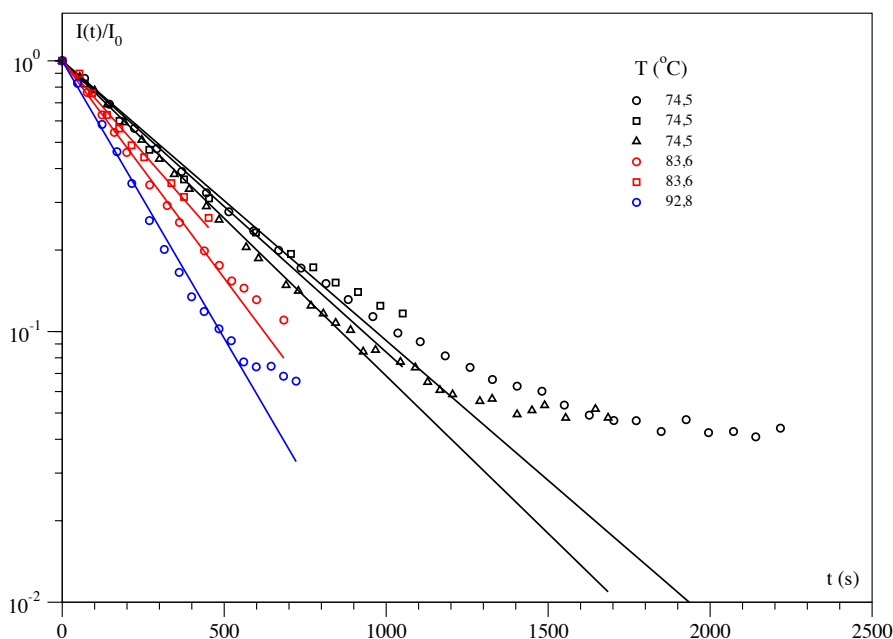


Fig. VII.13 – Spectrométrie infrarouge. Variation du rapport d'absorbance en fonction du temps pour un système poly(propylène glycol) diisocyanate, poly(propylène glycol), glycérol et 0,5% de dilaurate de dibutylétain pour 74,5 °C, 83,6 °C et 92,8 °C.

k (10^{-3} s^{-1})	0,5% OSn	1% OSn	0,5% OSn + 0,5% N3	1% N3OH	0,5% OSn + 0,5% N3OH
74,5 °C	2,379 2,478 2,680	1,797 1,958 1,714 1,571	1,947 2,104 2,160	0,088	1,662
83,6 °C	3,697 3,139	2,919 2,921			
92,8 °C	4,722	4,287			

Tab. VII.4 – Spectrométrie infrarouge. Valeurs des constantes du modèle cinétique d'ordre 1 fonction du taux et de la nature du catalyseur et de la température pour un système poly(propylène glycol) diisocyanate, poly(propylène glycol) et glycérol. OSn : dilaurate de dibutylétain, N3 : triéthylamine, N3OH : triéthanolamine.

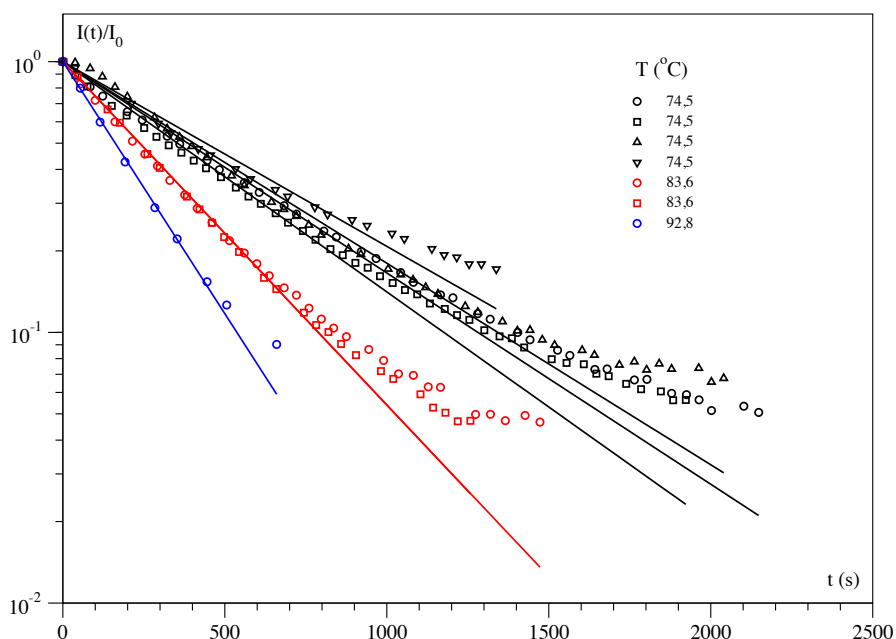


Fig. VII.14 – Spectrométrie infrarouge. Variation du rapport d'absorbance en fonction du temps pour un système poly(propylène glycol) diisocyanate, poly(propylène glycol), glycérol et 1% de dilaurate de dibutylétain pour 74,5 °C, 83,6 °C et 92,8 °C.

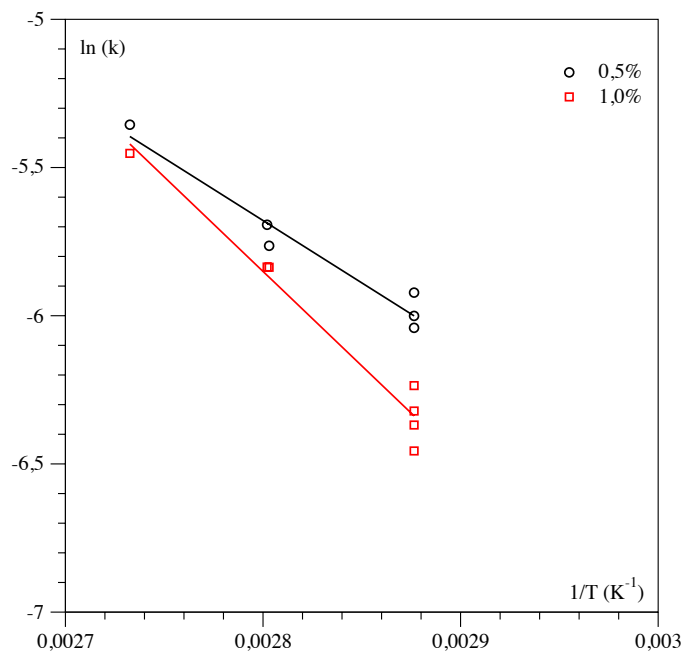


Fig. VII.15 – Spectrométrie infrarouge. Variation de la constante cinétique en fonction de la température pour un système poly (propylène glycol) diisocyanate, poly(propylène glycol), glycérol et 0,5% ou 1% de dilaurate de dibutylétain.

Comme dans le cas des polyuréthanes linéaires, nous constatons que les valeurs de la constante cinétique augmentent avec la température. Nous constatons également que les vitesses de réaction sont plus élevées en présence de glycérol qu'en présence de butanediol. Par contre, nos résultats montrent que 0,5% de catalyseur est plus efficace que 1%, contrairement au cas des polyuréthanes linéaires. La vitesse de réaction doit augmenter avec le taux de catalyseur entraînant un accroissement plus rapide de la viscosité du milieu réactionnel. Il en découle une diminution de la mobilité des réactifs. Nous supposons que ce phénomène se produit à des temps trop courts pour être mesurés à l'aide du spectromètre employé.

L'analyse de ces valeurs avec une loi d'Arrhénius nous permet d'accéder aux énergies d'activation (Fig. VII.15). Nous trouvons les valeurs suivantes :

- $\Delta E = 35 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour 0,5 % de dilaurate de dibutylétain ;
- $\Delta E = 53 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour 1 % de dilaurate de dibutylétain ;

Nous pouvons faire exactement les mêmes remarques que dans le cas des polyuréthanes linéaires. Bien que les erreurs sur ces valeurs d'énergie soient importantes, les ordres de grandeurs trouvées sont compatibles avec les résultats de la littérature.

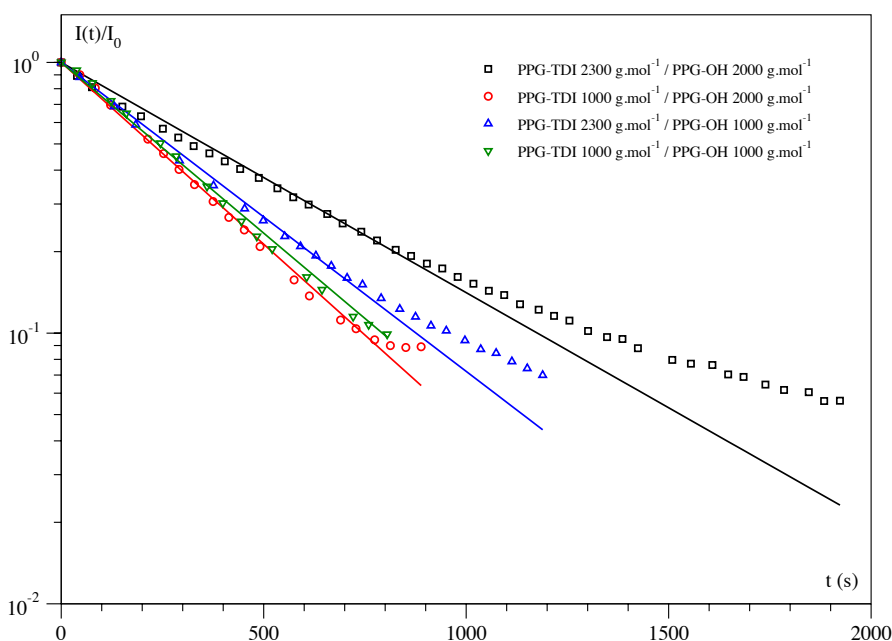


Fig. VII.16 – Spectrométrie infrarouge. Variation du rapport d'absorbance en fonction du temps pour un système poly(propylène glycol) diisocyanate, poly(propylène glycol), glycérol et 1% de dilaurate de dibutylétain à 74,5 °C pour différentes masses molaires des prépolymères.

Nos résultats montrent également que la triéthanolamine n'est pas un catalyseur efficace pour la réaction isocyanate-alcool. Nous ne constatons pas d'effet synergique entre les deux catalyseurs. Malgré ces résultats négatifs, l'idée de piéger le catalyseur au sein du réseau de polymère mérite d'être approfondie.

Nous avons également essayé d'étudier l'effet de la masse molaire des prépolymères sur la polymérisation. Ne disposant que d'une faible quantité de poly(propylène glycol) diisocyanate, le nombre d'expériences a été limité.

PPG-TDI	2300	1000	2300	1000
PPG-OH	2000	2000	1000	1000
k (10^{-5} s^{-1})	1,714	3,092	2,628	2,903

Tab. VII.5 – Spectrométrie infrarouge. Valeurs des constantes du modèle cinétique d'ordre 1 fonction des masses molaires de prépolymères en présence de dilaurate de dibutylétain à 74,5 °C.

La figure VII.16 donne les variations du rapport d'absorbance en fonction du temps selon les masses molaires des prépolymères employés pour 74,5 °C. Les constantes cinétiques sont présentées dans le tableau VII.5. Nous constatons que le fait de diminuer d'un facteur 2 la masse molaire d'un des prépolymères augmente fortement la vitesse de réaction. La masse molaire du prépolymère diminuant, la concentration initiale en fonction hydroxyle ou isocyanate augmente impliquant une augmentation de la vitesse de réaction.

Nous pouvons définir le temps *chimique* associé à la formation du réseau de polyuréthane comme étant le temps pour lequel la moitié des fonctions isocyanates a été consommée. Il s'agit donc du temps de demi-réaction relié à la constante cinétique par : $t_{1/2} = \ln 2/k$.

Pour un polyuréthane formé à partir de poly(propylène glycol) diisocyanate de masse molaire 2 300 g.mol⁻¹, de poly(propylène glycol) de masse molaire 2 000 g.mol⁻¹ en présence de 1 % de dilaurate de dibutylétain à 74,5 °C, nous obtenons $t_{1/2} = 6,8$ min. Si nous considérons l'influence de la température sur ce temps, pour 92,8 °C, ce temps est de 2,7 min. En prenant des prépolymères de masse molaire 1 000 g.mol⁻¹, ce temps se réduit à 4 min.

Nous voyons ici clairement l'effet à la fois de la masse molaire des prépolymères et de la température sur la formation du réseau polyuréthane. Nous constatons qu'élever la température est plus efficace en terme de vitesse de polymérisation que de diminuer la masse molaire des prépolymères.

Chapitre VIII

Étude de la cinétique de libération du gaz carbonique



VIII.1 Introduction

Lors de la préparation d'une mousse de polyuréthane à l'eau, le dioxyde de carbone formé par la réaction entre l'eau et l'isocyanate constitue l'agent d'expansion. Nous avons souhaité étudier la cinétique de formation du dioxyde de carbone. Dans ce chapitre, nous présenterons le système expérimental que nous avons mis au point puis nous discuterons des résultats obtenus et pour finir nous proposerons un modèle cinétique.

75

VIII.2 Dispositif expérimental

Afin d'étudier la libération du dioxyde de carbone, nous avons réalisé le montage expérimental schématisé à la figure VIII.1. Le mélange réactionnel est placé dans un tube de 20 mL fermé hermétiquement par un septum. Ce tube est relié à une éprouvette à gaz immergée dans un bain d'huile silicone¹ par l'intermédiaire d'un tuyau en PVC terminé par une aiguille. Un bain thermostaté à circulation d'eau relié à une double-enveloppe permet de contrôler la température du mélange réactionnel.

VIII.3 Préparation des échantillons

Nous avons réalisé deux séries d'expériences en prenant soit le 2,4-TDI, soit le poly(propylène glycol) diisocyanate.

1. Huile Rhodorsil 47V20

Pour ces expériences, l'emploi d'un solvant est indispensable car l'eau est insoluble dans les polypropylènes glycols. De plus, nous voulons travailler dans les mêmes conditions expérimentales que celles de la polymérisation en masse où le diisocyanate est dilué par le polyol. Souhaitant uniquement étudier la réaction isocyanate-eau, il est donc impossible d'employer un polyol comme diluant, notre seul choix est de le substituer par un solvant neutre vis-à-vis des fonctions isocyanates. La quantité de solvant sera ajustée de manière à conserver la même concentration en fonction isocyanate.

De plus, le solvant doit avoir une très faible tension de vapeur de façon à ne pas perturber les mesures de volume. Nous avons choisi le diglyme ou 1-méthoxy-2-(méthoxyéthoxy) éthane dont la température d'ébullition est de 162 °C. De part sa structure, c'est un très bon solvant des composés polaires tels que l'eau ou les glycols.

Les différents milieux réactionnels ont été préparés de manière à obtenir un volume de dioxyde de carbone théorique formé de 25 mL dans les conditions normales de pression.

On prépare d'un côté, des solutions-mère contenant l'eau et le(s) catalyseur(s), dans le solvant. Et d'un autre côté, des solutions contenant l'isocyanate dans un solvant ou le poly(propylène glycol) diisocyanate pur.

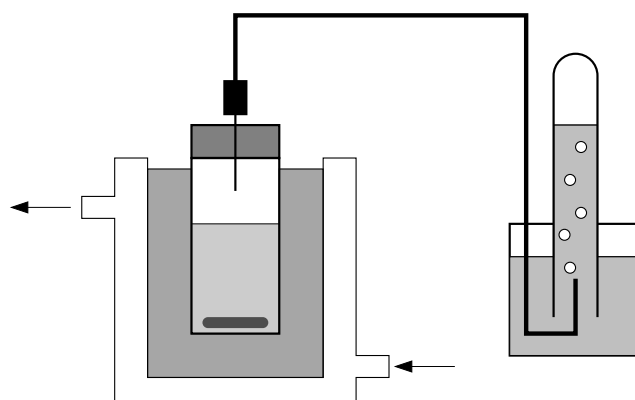


Fig. VIII.1 – Schéma du système de mesure de libération de dioxyde de carbone.

Pour le système contenant du 2,4-TDI, la formulation est :

- 0,0951 g de 2,4-TDI apporté par 1 mL de solution-mère ;
- 0,01966 g d'eau ;
- 0,0009 g de dilaurate de dibutylétain ;

L'eau et le catalyseur sont apportés par 0,25 mL de solution-mère dans le diglyme.

Pour le système contenant du PPG-TDI 2 300, la formulation est :

- 1,1558 g de poly(propylène glycol) diisocyanate ;
- 0,01809 g d'eau ;
- 0,0116 g de dilaurate de dibutylétain.

L'eau et le catalyseur sont apportés par 0,1 mL de solution-mère dans le diglyme.

L'expérience se déroule comme suit :

- À l'aide d'une micropipette, nous prélevons un volume connu de solution-mère d'isocyanate que nous plaçons dans le tube, contenant un barreau aimanté. Puis un volume connu de la solution-mère eau-catalyseur est ajouté à l'aide d'une micropipette. Le tube est alors serti avec un septum.
- La canule est reliée au tube contenant le mélange réactionnel. Il est alors plongé dans le bain à la température d'essai. Le chronomètre est déclenché simultanément.

Chaque expérience est réalisée au moins deux fois. La somme des résultats expérimentaux constitue le fichier de données brutes.

La pression atmosphérique est mesurée à l'aide d'un baromètre anéroïde en continu de manière à ramener toutes les expériences à la même condition de pression (1,013 hPa ou 760 mm Hg).

VIII.4 Expériences et résultats

Comme pour le système thermique de la spectrométrie infrarouge, nous avons construit une courbe d'étalonnage de la température de l'échantillon en fonction de celle de la consigne. Pour cela, nous avons placé une sonde de type Pt-100 dans l'huile silicone contenu dans le bain à double enveloppe. Après avoir imposé la température de consigne, nous avons mesuré celle de la sonde Pt-100 lorsque l'équilibre thermique est atteint.

Les résultats obtenus peuvent être exprimés par une fonction linéaire d'équation : $T_{\text{Pt-100}} = 0,85 + 0,953 T_{\text{cons}}$ dont le coefficient de régression est 0,9999.

Au cours d'une expérience, le volume de gaz mesuré correspond à celui libéré par la réaction isocyanate-eau mais aussi au volume dû à la dilatation de l'air emprisonné dans le tube. Il convient donc d'éliminer ce volume dit *mort* des résultats expérimentaux.

Pour cela, nous avons placé dans un tube serti un volume de diglyme égal à celui du milieu réactionnel, soit par exemple 1,25 mL pour le PPG-TDI 2 300. La mesure du volume se fait alors selon le protocole expérimental décrit précédemment. Les résultats obtenus sont présentés à la figure VIII.2 et sont traités à l'aide de la relation suivante :

$$V(t) = V_{\infty} \left(1 - e^{-\kappa\sqrt{t}}\right)$$

avec : V_{∞} , le volume total de gaz libéré et κ , la constante cinétique associée à la dilatation de l'air. Ces deux paramètres dépendent de la température.

Le volume *mort* théorique est tout simplement calculé à partir de la conservation de la masse et de la variation de la masse volumique de l'air avec la température :

$$\rho(T) = \rho_0 \left(1 - \alpha (T - T_0) + \beta (T - T_0)^2\right)$$

avec : $\rho_0 = 1,341 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ pour $T_0 = -10 \text{ }^\circ\text{C}$, $\alpha = 0,00366138 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ et $\beta = 9,3405 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-2}$.

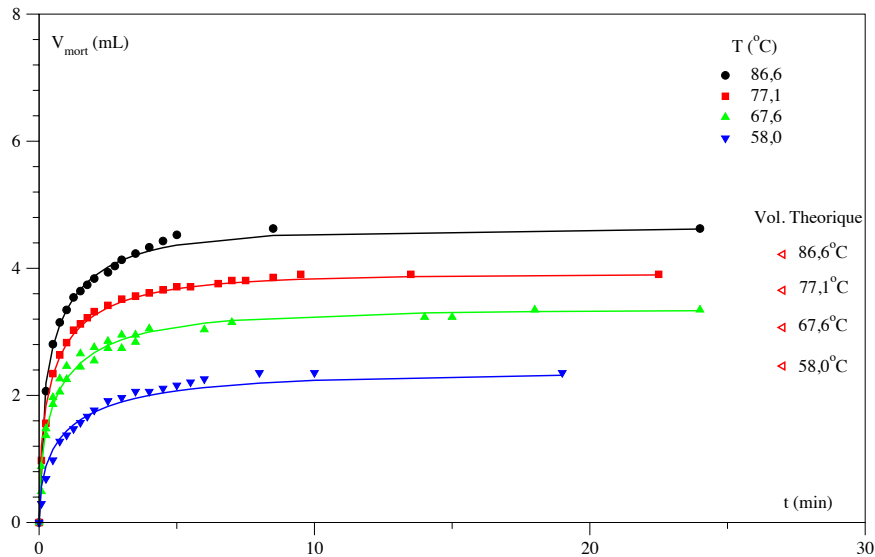


Fig. VIII.2 – Cinétique de libération de CO_2 . Variation du volume *mort* en fonction du temps pour différentes températures.

T °C	V_∞ mL	κ $\text{min}^{-1/2}$	r	$V_\infty^{the.}$ mL
58	2,36	0,946	0,994	2,46
67,6	3,35	1,133	0,990	3,07
77,1	3,85	1,272	0,998	3,65
86,6	4,63	1,286	0,998	4,22

Tab. VIII.1 – Cinétique de libération de CO_2 . Variation du volume *mort* en fonction du temps pour différentes températures.

Nous constatons que l'expression analytique retenue permet un bon ajustement des résultats expérimentaux. Le tableau VIII.1 donne les valeurs obtenues. De plus, les valeurs de volume à l'infini V_∞ sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par calcul, ce qui conforte nos résultats.

Le traitement des mesures est effectué de la manière suivante, avec l'expression analytique du volume *mort*, nous calculons le volume dû à la dilatation de l'air

pour les mêmes temps que les données brutes à traiter que nous soustrayons à ces dernières.

Dans le cas du PPG-TDI 1 000, le volume du milieu réactionnel est de 1,01 mL ce qui fait une variation de 1% du volume d'air contenu dans le tube. En raison de cette faible différence, nous prendrons les mêmes données en termes de volume *mort* pour toutes les expériences.

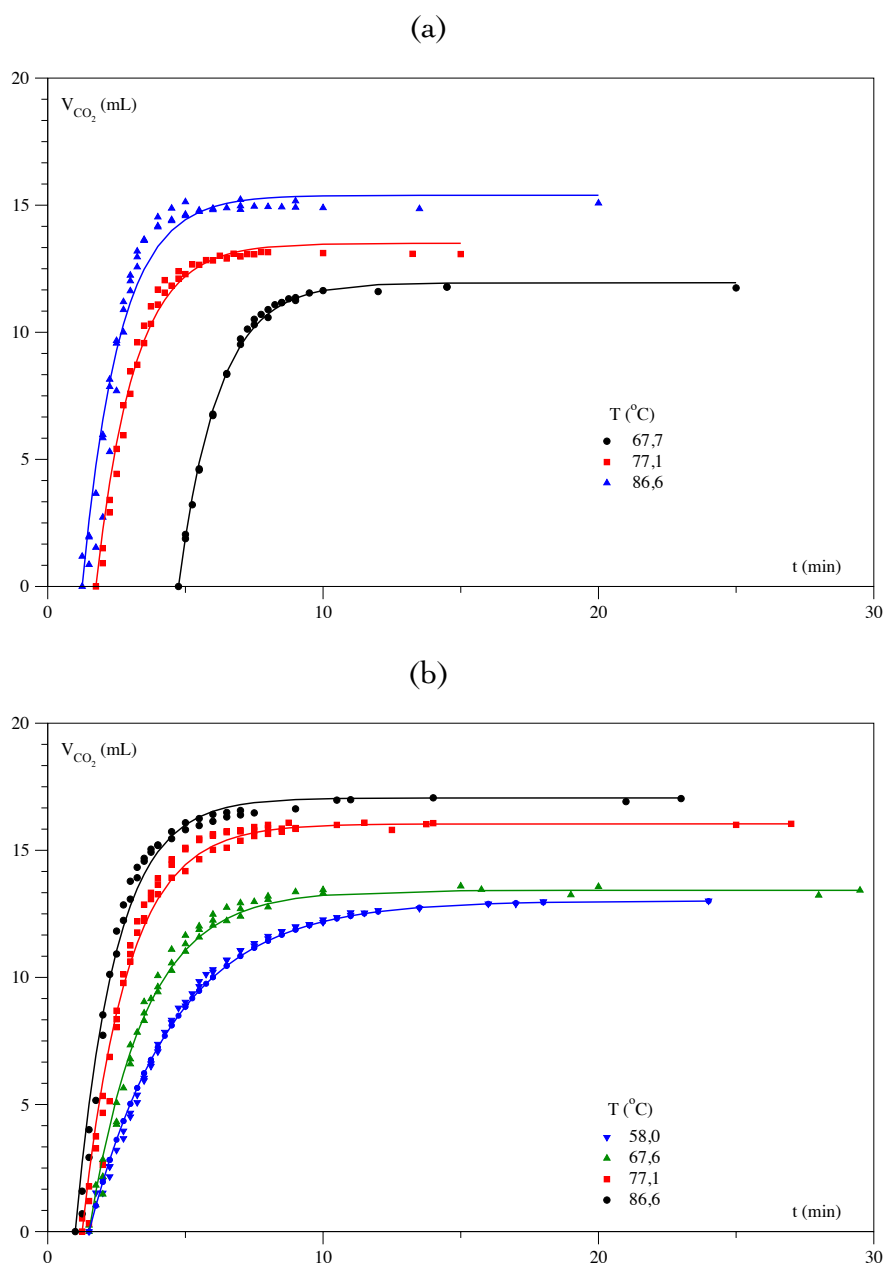


Fig. VIII.3 – Cinétique de libération de CO₂. Variation de CO₂ dégagé en fonction du temps à différentes température pour les poly(propylènes glycol) diisocyanate (a) 1 000 g.mol⁻¹ & (b) 2 300 g.mol⁻¹.

Les figures VIII.3 présentent le volume dégagé de dioxyde de carbone au cours

du temps pour les poly(propylènes glycol) diisocyanate 1 000 g.mol⁻¹ et 2 300 g.mol⁻¹. Les résultats expérimentaux sont analysés à l'aide de l'équation cinétique suivante :

$$V(t) = V_{\infty}^g (1 - e^{-\alpha(t-t_0)})$$

où V_{∞}^g et α sont respectivement le volume final de CO₂ et sa vitesse de libération. t_0 est le temps de latence de la réaction.

Pour les deux diisocyanates, le modèle cinétique choisi décrit convenablement le dégagement du dioxyde de carbone. Les paramètres de cette relation obtenus à partir des données expérimentales sont donnés dans le tableau VIII.2.

Nous constatons que pour une même température le volume de CO₂ formé est plus important pour le PPG-TDI 2 300 que pour le PPG-TDI 1 000. Nous voyons également que le volume obtenu est inférieur d'environ 10 mL au volume dégagé théorique (25 mL). Plusieurs causes peuvent expliquer cet écart. Nous pouvons supposer que la quantité de fonctions isocyanates présentes dans le milieu réactionnel est plus faible que celle théorique. Il suffit en théorie de très peu de molécules d'eau pour consommer des fonctions isocyanates. Dans les faits, nous avons constaté qu'à température ambiante les fonctions isocyanates sont très peu sensibles à l'humidité de l'air. De plus, la faible concentration dans le prépolymère de ces fonctions associée à la mauvaise solubilité de l'eau dans ce dernier les préservent.

T °C	PPG-TDI 1000				PPG-TDI 2300			
	V_{∞}^g mL	α min ⁻¹	t_0 min	r	V_{∞}^g mL	α min ⁻¹	t_0 min	r
58,0					13,01	0,326	1,50	0,998
67,6	11,95	0,699	4,75	0,999	13,43	0,498	1,50	0,996
77,1	13,50	0,721	1,75	0,993	16,04	0,614	1,25	0,992
88,6	15,39	0,740	1,25	0,978	17,06	0,695	1,00	0,992

Tab. VIII.2 – Cinétique de libération de CO₂. Paramètres de l'équation cinétique pour les poly(propylènes glycol) diisocyanate 1 000 g.mol⁻¹ & 2 300 g.mol⁻¹

Il nous faut donc trouver d'autres explications plus convaincantes. Shkapenko et al. dans leur étude de la cinétique de formation de dioxyde de carbone par la réaction eau-*o*-tolyl isocyanate en présence de diglyme comme solvant, constatent également un écart entre le volume de gaz mesuré et le volume théorique [3]. Pour expliquer cet écart, ils proposent un mécanisme réactionnel mettant en avant la formation d'intermédiaires réactionnels qui ne se décomposent pas forcément en

dioxyde de carbone (Fig.I.7). Nous pouvons reprendre à notre compte cette explication.

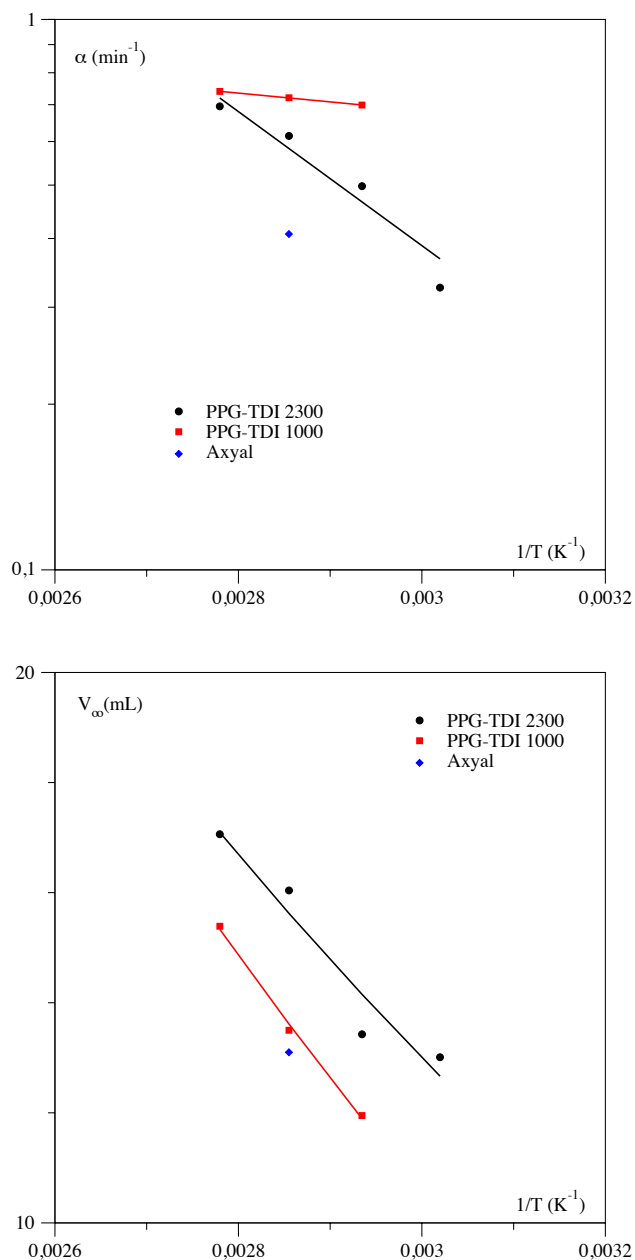


Fig. VIII.4 – Cinétique de libération de CO_2 . Variation de CO_2 dégagé en fonction du temps pour le poly(propylène glycol) diisocyanate 2 300 $g \cdot mol^{-1}$ et le diisocyanate Axyal à 77,1 °C.

De plus, très peu d'études ont été menées sur la cinétique de la réaction isocyanate-eau et dans aucun cas, les auteurs n'ont considéré les isocyanates prépolymères. Il nous est donc difficile de comparer les résultats expérimentaux en terme de volume total dégagé ou de vitesse de libération.

Nous avons analysé la thermodépendance des paramètres α et V_{∞}^g (Fig. VIII.4).

L'effet de la température est nettement plus marqué sur le volume final libéré que sur la constante de vitesse. Nous supposons que cette dernière a un comportement arrhénién : $\alpha = \alpha_0 \exp(-E_a/RT)$.

Pour le PPG-TDI 2300, l'énergie d'activation trouvée est de l'ordre de $23 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ni et al. ont trouvé une valeur d'énergie d'activation de $75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour la réaction dans le diglyme entre un isocyanate aliphatique et l'eau en présence de diluante de dibutylétain [21]. Dans leurs travaux, la réaction a été suivie par titration des fonctions isocyanates au cours du temps associée à la chromatographie gazeuse. Pour Ni et al., la réaction isocyanate-eau est plus sensible à la température que la réaction isocyanate-alcool, i.e. $75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ par rapport à $50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Nos expériences donnent un résultat opposé. Nous pouvons discuter de la validité des paramètres trouvés avec si peu de températures. Néanmoins, Ni et al. n'en ont guère plus que nous.

Sur les courbes donnant la thermodépendance des paramètres α et V_{∞}^g , nous avons indiqué les valeurs de la formulation industrielle Axyal. La figure VIII.5 montre la comparaison entre la cinétique de libération du dioxyde de carbone pour cette formulation et le poly(propylène glycol) diisocyanate 2 300. L'application de l'équation cinétique conduit aux valeurs suivantes : $\alpha = 0,407 \text{ min}^{-1}$ et $V_{\infty}^g = 13,10 \text{ mL}$ pour un coefficient de régression de 0,996 et l'absence de temps de latence. Il est à noter que nous ne connaissons pas exactement la concentration en fonction isocyanate de ce milieu réactionnel. Néanmoins, la vitesse de libération du CO_2 est plus faible pour l'isocyanate industriel que pour notre formulation, $\alpha = 0,614 \text{ min}^{-1}$. En raison à la fois de la complexité et la méconnaissance de la formulation industrielle, nous ne pouvons en tirer aucune conclusion.

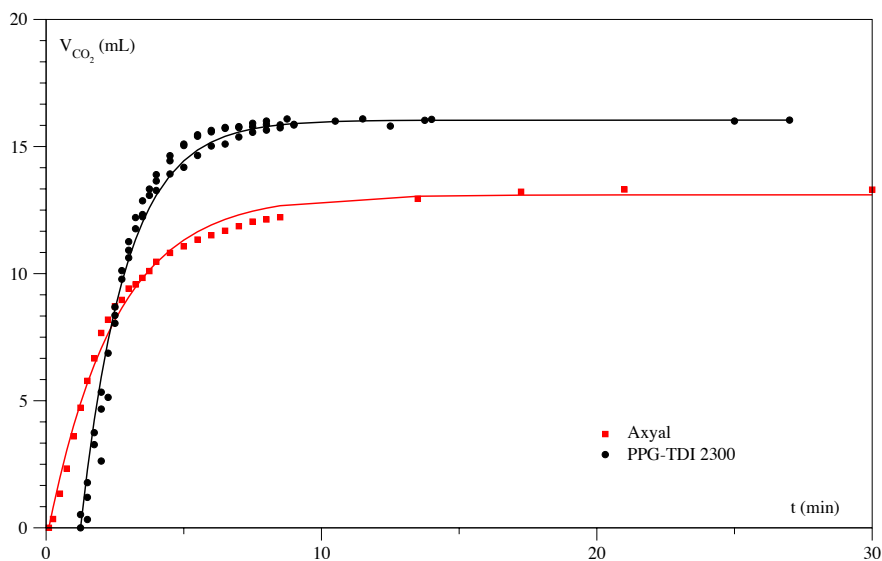


Fig. VIII.5 – Cinétique de libération de CO_2 . Variation de CO_2 dégagé en fonction du temps pour le poly(propylène glycol) diisocyanate $2\ 300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et le diisocyanate Axyal à $77,1 \text{ }^\circ\text{C}$.

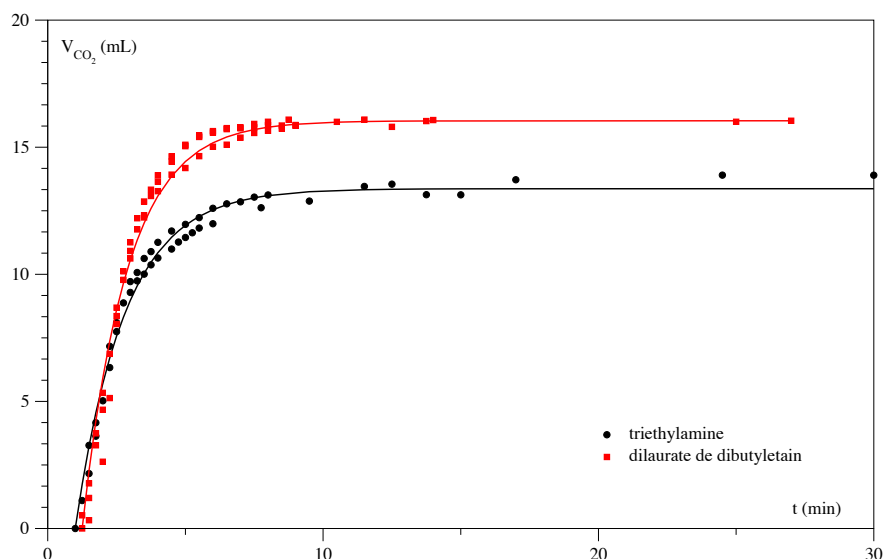


Fig. VIII.6 – Cinétique de libération de CO_2 . Variation de CO_2 dégagé en fonction du temps pour le poly(propylène glycol) diisocyanate $2\ 300\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ à $77,1\ ^\circ\text{C}$ avec de la triéthylamine ou du dilaurate de dibutylétain comme catalyseur.

Il nous a paru intéressant de comparer l'effet catalytique du dilaurate de dibutylétain avec celui d'une amine tertiaire, la triéthylamine. Nous rappelons qu'une amine tertiaire n'est pas un catalyseur efficace de la réaction isocyanate-alcool. La figure VIII.6 montre les cinétiques de dégagement du CO_2 pour les deux catalyseurs.

L'équation cinétique conduit aux valeurs suivantes : $\alpha = 0,556\ \text{min}^{-1}$, $V_\infty^g = 13,67\ \text{mL}$, $t_0 = 1\ \text{min}$ pour $r = 0,991$. Ces valeurs montrent que contrairement à la réaction isocyanate-alcool, la triéthylamine s'avère être un catalyseur efficace de la réaction isocyanate-eau.

Par contre, le volume total de gaz libéré est plus faible dans le cas de l'amine tertiaire. Si nous reprenons le raisonnement que nous avons développé précédemment, c'est-à-dire que la formation de CO_2 se fait via des intermédiaires réactionnels, nous pouvons expliquer l'écart observé entre les deux catalyseurs seulement si d'autres mécanismes réactionnels sont mis en œuvre.

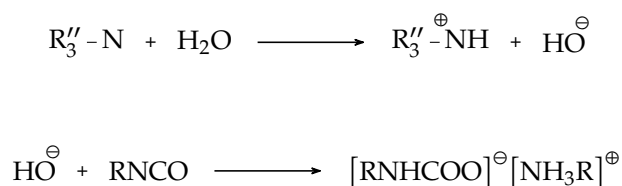


Fig. VIII.7 – Mécanisme réactionnel isocyanate-eau en présence d'amine tertiaire.

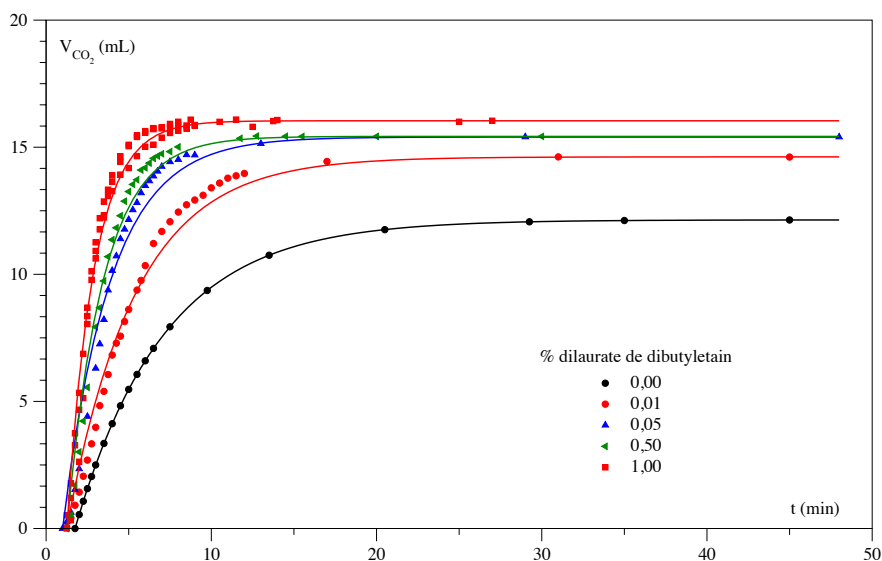


Fig. VIII.8 – Cinétique de libération de CO_2 . Variation de CO_2 dégagé en fonction du temps pour le poly(propylène glycol) diisocyanate $2\ 300\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ à $77,1\ ^\circ\text{C}$ pour différents taux de dilaurate de dibutylétain.

% OSn	V_∞ mL	α min^{-1}	t_0 min	r
0	12,14	0,184	1,75	0,999
0,01	14,62	0,241	1,25	0,997
0,05	15,40	0,346	1,0	0,992
0,5	15,43	0,456	1,25	0,996
1,0	16,04	0,614	1,25	0,992

Tab. VIII.5 – Cinétique de libération de CO_2 . Paramètres de l'équation cinétique pour le poly(propylènes glycol) diisocyanate $2\ 300\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ à $77,1\ ^\circ\text{C}$ en fonction du taux de dilaurate de dibutylétain.

Selon Ni et al. [21], l'amine tertiaire est protonée par l'eau et l'ion hydroxyle attaque l'isocyanate pour former un complexe (Fig. VIII.7). Cet intermédiaire réactionnel se décompose ensuite suivant le mécanisme proposé par Shkapenko et al. [3] (Fig.I.7). Cette voie ne conduit pas à la libération de dioxyde de carbone tout en consommant des fonctions isocyanates. Il en découle logiquement une diminution du volume de gaz libéré.

Rien ne permet d'expliquer clairement le rôle catalytique des amines tertiaires même si certains auteurs considèrent l'eau comme un alcool particulier et re-

prennent le mécanisme envisagé pour la réaction isocyanate-alcool catalysée par une amine tertiaire [25] (Fig. II.6).

Nous nous sommes également intéressés à l'effet de la concentration en dilaurate de dibutylétain sur la vitesse de dégagement de dioxyde de carbone (Fig. VIII.8). Les valeurs des paramètres associés à la loi cinétique sont données dans le tableau VIII.3. L'adéquation entre la loi cinétique proposée et les résultats expérimentaux est très satisfaisante.

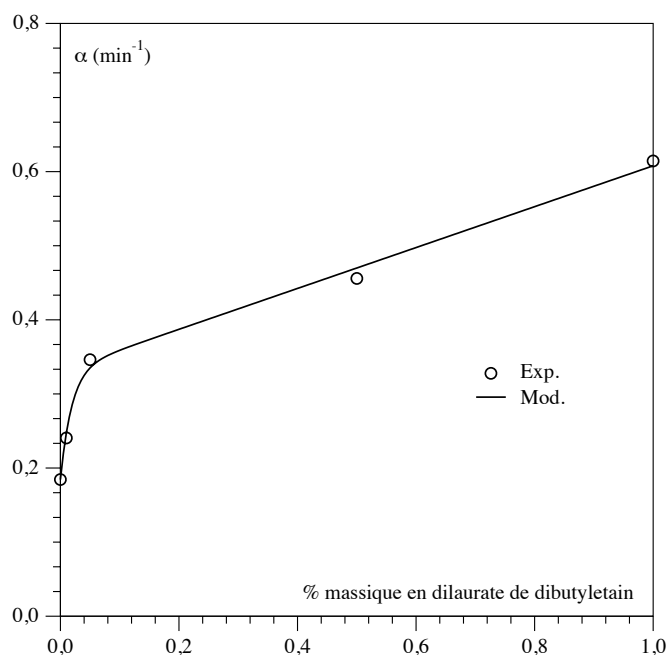


Fig. VIII.9 – Cinétique de libération de CO₂. Variation de la constante α en fonction du taux de dilaurate de dibutylétain pour le poly(propylène glycol) diisocyanate 2 300 g.mol⁻¹ à 77,1 °C.

En absence de catalyseur et à cette température, nous constatons la libération de dioxyde de carbone. Si nous définissons le temps de demi-réaction par $V_{\infty}^g/2$, il s'écrit : $\ln 2/\alpha + t_0$. Il faut donc 5,5 min pour consommer la moitié des isocyanates du milieu réactionnel en absence de catalyseur alors qu'avec 1 % en catalyseur ce temps se réduit à 2,4 min.

À la figure VIII.9, nous avons représenté la variation de la constante cinétique α en fonction du taux de catalyseur. Dans le domaine de pourcentage en catalyseur étudié, la variation est linéaire à partir de 0,05 %.

Le volume total libéré augmente avec la concentration en catalyseur et semble atteindre une valeur limite. En absence de catalyseur, le mécanisme proposé par Shkopenko explique l'écart entre la volume de gaz théorique et le volume mesuré. Comment expliquer l'augmentation de volume dégagé avec celle du taux de catalyseur ?

Ni et al. [21] reprennent le mécanisme d'insertion proposé par Houghton et Mulvaney [32] pour une réaction isocyanate-alcool catalysée par un organo-étain (Fig. II.9).

Ils font l'analogie entre l'eau et un alcool primaire. En prenant cette approche, la présence d'un sel d'étain favorise la formation de l'acide carbamique et par voie de conséquence, conduit à une augmentation de gaz libéré.

Nous avons mesuré le volume de dioxyde de carbone libéré en considérant le 2,4-TDI comme diisocyanate (Fig. VIII.10). L'équation cinétique conduit aux valeurs suivantes : $\alpha = 0,425 \text{ min}^{-1}$, $V_{\infty}^g = 17,07 \text{ mL}$, $t_0 = 0 \text{ min}$ pour $r = 0,993$.

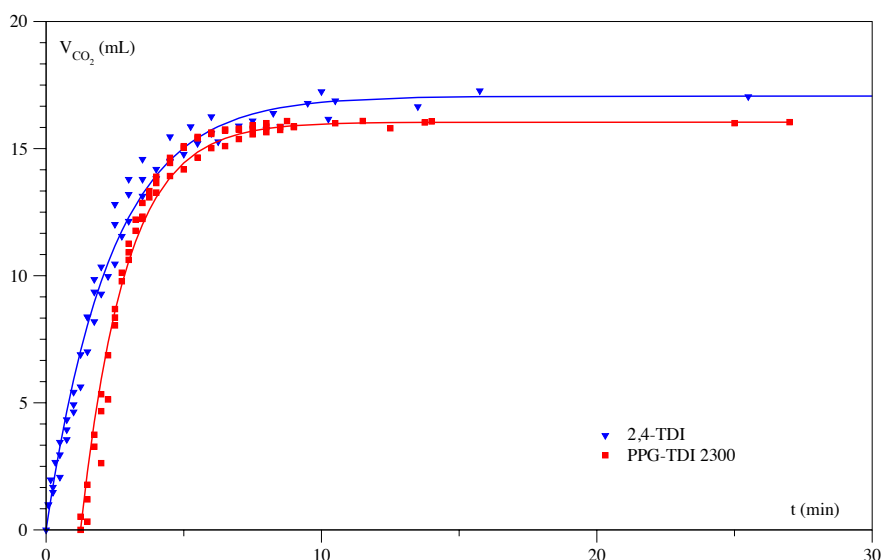


Fig. VIII.10 – Cinétique de libération de CO₂. Variation de CO₂ dégagé en fonction du temps pour le poly(propylène glycol) diisocyanate 2 300 g.mol⁻¹ et le 2,4-TDI à 77,1 °C.

Les valeurs obtenues en termes de volume total et de constante de vitesse sont très proche de celles trouvées pour les prépolymères. Nous constatons néanmoins l'absence de temps de latence.

Introduisons le temps *chimique* associé au dégagement de dioxyde de carbone équivalent au temps de demi-réaction défini préalablement. Ces temps pour les deux masses molaires des polypropylènes glycols diisocyanate employés à 77,1 °C sont de 2,4 min pour le PPG-TDI 2300 et 2,7 min pour le PPG-TDI 1000. La masse molaire semble donc avoir peu d'effet sur la vitesse de dégagement de dioxyde de carbone.

Au niveau de la température, une augmentation de 30 °C (58 → 88,6 °C) fait passer le temps de demi-réaction de 3,63 min à 2 min. Comme pour la formation du réseau polyuréthane, l'effet de la température est plus important que celui de la masse.

VIII.5 Corrélation réseau/expansion

Nous allons comparer le temps associé à la formation du réseau de polyuréthane et celui associé à la libération du dioxyde de carbone. À partir de là, nous tirerons des conclusions sur l'obtention d'une mousse de polyuréthane.

Si nous prenons comme polyuréthane de référence celui issu de la formulation suivante :

- poly(propylène glycol) diisocyanate de masse molaire 2 300 g.mol⁻¹,
- poly(propylène glycol) de masse molaire 2 000 g.mol⁻¹,
- 1 % de dilaurate de dibutylétain,
- 5 % de glycérol.

Pour une température de l'ordre de 75 °C, le temps *chimique* de formation du réseau est de 6,8 min alors que celui associé à la formation de dioxyde de carbone est de 2,4 min. Ces valeurs nous indiquent que le réseau de polymère ne se formera pas assez rapidement pour piéger le dioxyde de carbone libéré.

Nous avons tenté de réaliser des mousses à partir de cette formulation et pour différentes températures. Lors de la synthèse de ce matériau, nous avons constaté la formation d'une mousse sans aucune tenue mécanique qui retombait avant la fin de la réaction de polymérisation. Le matériau obtenu est donc totalement inutilisable et ceci montre tout l'intérêt du concept des temps *chimiques*.

Nous n'avons pas eu la possibilité d'approfondir cette idée avec des prépolymères diisocyanates de plus faible masse en raison de leur indisponibilité commerciale. Nous nous sommes donc rabattus sur une formulation industrielle avec comme principal inconvénient une totale méconnaissance de sa composition.

Chapitre IX

Étude d'une formulation industrielle



Nous avons choisi d'étudier des mousses de polyuréthanes réalisées à partir d'une formulation industrielle en utilisant soit différents agents d'expansion physiques soit l'eau qui est un agent d'expansion chimique.

Nous avons étudié l'influence de la nature et du volume d'agent d'expansion employés sur la masse volumique de la mousse.

Les HFC sont les agents d'expansion physiques habituellement employés dans l'industrie. Notre objectif est de remplacer ces agents normalement prohibés par du dioxyde de carbone généré par la réaction entre l'isocyanate et l'eau.

Nous avons souhaité comparer l'HFC employé par notre partenaire industriel avec d'autres agents d'expansion physiques le pentane et le n-hexane.

Pour ces agents, le principal critère est leur point d'ébullition :

- HFC ou forane, 30 °C
- pentane, 36 °C
- n-hexane, 68 °C

Les propriétés d'isolation et d'amortissement d'une mousse dépendent de sa masse volumique. Cette dernière dépend de la masse volumique du polymère qui la constitue, ainsi que de la distribution en gaz en son sein.

Nous avons mesuré la masse volumique des mousses de polyuréthane obtenus pour différents volumes d'agent d'expansion physiques et d'eau.

Pour déterminer la masse volumique de la mousse, nous devons connaître sa masse et son volume. S'il est possible de la peser directement, il est en revanche nécessaire d'effectuer une mesure indirecte pour déterminer son volume.

Le protocole suivant a été employé :

- un flacon fermé complètement rempli d'eau est pesé, m_f sa masse.
- La mousse est placée dans le flacon et il est complété avec de l'eau, m_t sa masse. La masse d'eau remplacée par la mousse est obtenue en soustrayant m_t à m_f . Connaissant la masse volumique de l'eau, nous avons alors le volume d'eau déplacé et donc le volume qu'occupe la mousse.

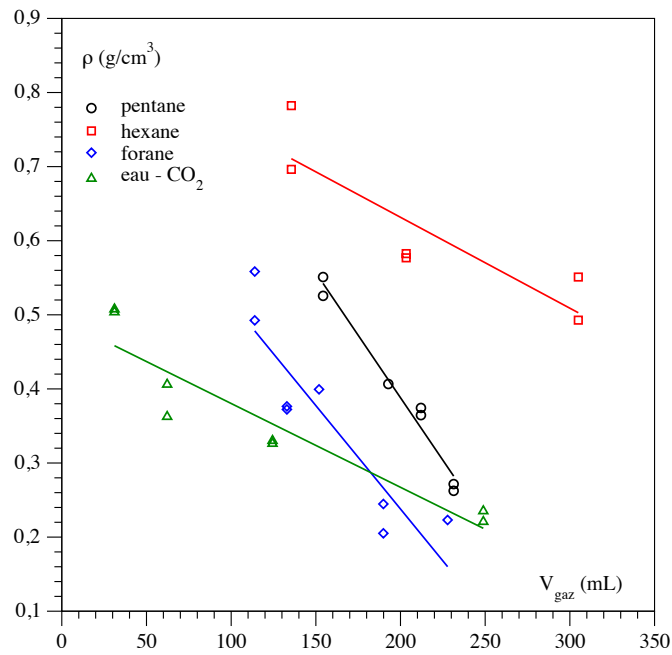


Fig. IX.1 – Variation de la masse volumique des mousses en fonction de la teneur en agent d'expansion.

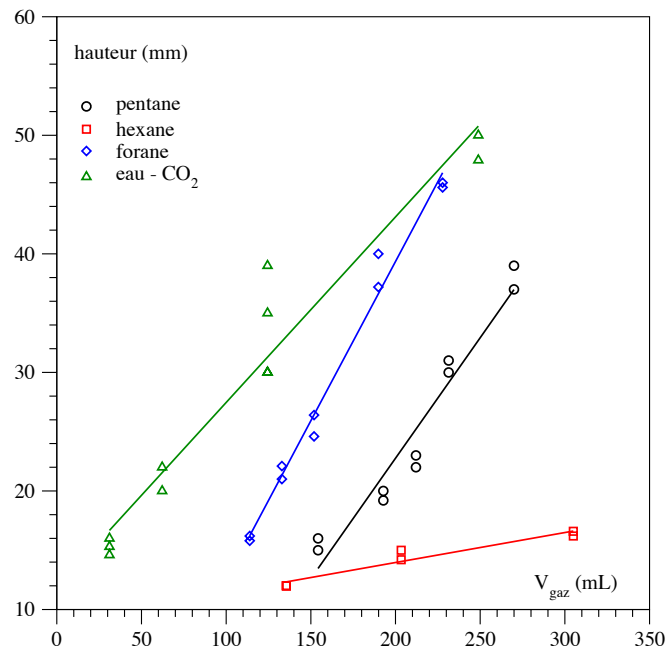


Fig. IX.2 – Variation de la hauteur d'expansion des mousses en fonction de la teneur en agent d'expansion.

Afin d'avoir des résultats comparables, nous avons décidé de représenter les

masses volumiques des mousses en fonction des volumes de gaz libérés par les différents agents d'expansion (Fig. IX.1). Une autre façon de représenter le pouvoir d'expansion d'un composé est de donner la hauteur d'expansion en fonction de sa concentration (Fig. IX.2).

Classons les composés en fonction de leur pouvoir d'expansion, i.e. la masse volumique la plus faible : n-hexane, pentane, forane puis eau. Nous constatons que l'eau est plus efficace que la forane pour des volumes de gaz inférieurs à environ 190 mL. Nous retrouvons les mêmes tendances avec les hauteurs d'expansion.

En terme de variation, l'eau, le forane et le pentane ont un comportement similaire. Par contre, le n-hexane est un piètre agent d'expansion. Cela montre l'importance de la température d'ébullition du composé employé sur la structure de la mousse.

À titre de comparaison une mousse de polyuréthane de même formulation fabriquée selon le procédé RIM a une masse volumique de $0,54 \text{ g.cm}^{-3}$ (mesuré selon notre protocole).

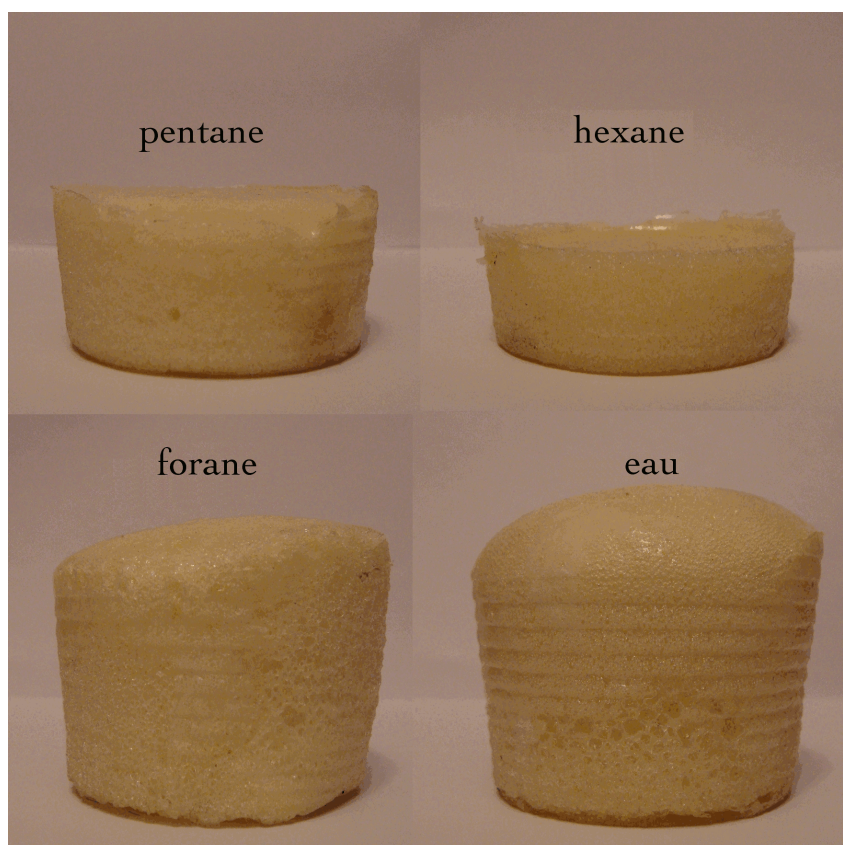


Fig. IX.3 – Photographies de mousses réalisées avec différents agents d'expansion.

Les photographies en IX.3 représentent les mousses formées par les différents agents d'expansion physiques et l'eau pour des volumes de gaz libérés comparables. Nous observons que la hauteur de la mousse augmente avec le pouvoir d'expansion de l'agent utilisé.

La figure IX.4 donne la variation de température au sein d'une mousse en cours d'expansion. Celle-ci a été mesurée en plaçant une sonde de température de type K au sein du mélange réactionnel. La température montre très rapidement à 90 °C pour descendre très lentement vers la température ambiante (en relation avec le caractère d'isolant thermique de la mousse). Il est à noter également qu'il existe de forts gradients de température au sein de la mousse en formation. La température d'ébullition des agents d'expansion physiques est atteinte au bout de quelques secondes.

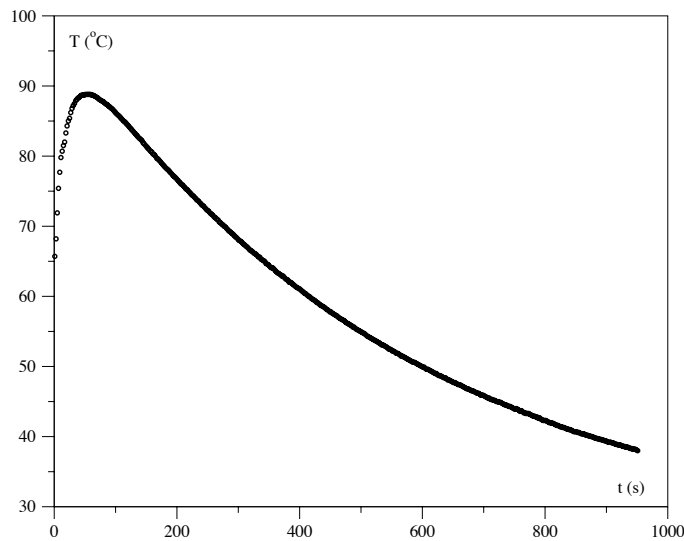


Fig. IX.4 – Variation de la température au sein d'un mousse en cours d'expansion.

Nous avons tenté de mesurer la cinétique de formation du réseau polymère sur la formulation industrielle par spectrométrie infrarouge. Cela a été impossible en raison de la grande réactivité des produits même à température ambiante. La prise en masse se fait en quelques secondes à 20 °C. L'exothermicité de la réaction est telle qu'il y a un emballement de la réaction.

Pour cette formulation, le temps *chimique* est du même ordre de grandeur que le temps *physique*. La vaporisation des agents d'expansion physiques est de type *flash*. Cela revient à dire que toute la quantité d'agent d'expansion est employée dans un laps de temps très court.

Par opposition, la réaction entre l'eau et l'isocyanate étant plus progressive et surtout beaucoup moins sensible à la température, la mousse en croissance est alimentée en dioxyde de carbone de manière continue.

De plus, la quasi totalité du CO₂ formé participe à l'expansion ce qui n'est absolument pas le cas pour les agents d'expansion physiques.

De l'ensemble de ces résultats, nous pouvons dire que les mousses dites à l'eau constituent une très bonne alternative aux mousses de type *physique*.



」

Conclusion générale



L'étude bibliographique nous a permis de prendre conscience de la complexité des réactions se déroulant lors de la formation des mousses de polyuréthane. Nous avons ainsi mis en évidence la méconnaissance des mécanismes de polyaddition et d'expansion ayant lieu au cours de la formation d'une mousse, et ce en dépit de la multitude de travaux réalisés.

Nous avons aussi expliqué l'importance du couplage entre la cinétique de formation du polyuréthane et celle de la libération du gaz d'expansion.

Dans la partie sur l'étude de la cinétique de polymérisation, nous avons présenté les résultats expérimentaux obtenus par deux techniques complémentaires : la spectroscopie infrarouge et la rhéométrie dynamique. La première technique nous informe sur les temps *courts* tandis que la seconde nous donne accès aux temps *longs* de la polymérisation.

Nous avons mis au point les instruments et les protocoles permettant ces expériences.

Nous avons décrit la cinétique de polymérisation d'une formulation originale composée de deux prépolymères dont le squelette est le poly(propylène glycol). Nous avons étudié des polyuréthanes linéaires et réticulés.

Nous avons d'abord mis en évidence le rôle primordial d'un diol de faible masse molaire sur le contrôle de la réaction.

Par ailleurs, nous avons pu écrire un modèle pour la cinétique de polymérisation. Nous avons aussi montré l'influence de la température, de la nature ainsi que de la concentration en catalyseur.

De plus, les résultats expérimentaux montrent qu'avec la formulation étudiée la réaction de polymérisation est relativement lente par rapport à celle de libération du dioxyde de carbone. En effet, cette dernière est en moyenne deux fois plus rapide que celle de polymérisation. La réaction de libération du dioxyde de carbone est par ailleurs moins sensible à la masse du diisocyanate ainsi qu'à la nature et la concentration en catalyseur, que la réaction de polyaddition.

Enfin, l'étude de mousses de polyuréthanes réalisées à partir d'une formulation

industrielle a montré qu'il était possible d'obtenir une mousse utilisable en remplaçant les agents d'expansion physiques par de l'eau.

Soulignons en outre que ce travail a nécessité le développement de nombreux systèmes expérimentaux ainsi que la mise au point de plusieurs protocoles de mesures afin de valider ou non les différentes voies que nous avons suivies.

L'incompatibilité des temps de polymérisation et d'expansion liée à notre formulation a fait que nous n'avons pas pu obtenir une mousse. Ainsi, il serait intéressant d'étudier une formulation en modifiant le prépolymère diisocyanate ou en y ajoutant d'autres molécules dans le but d'obtenir une mousse.

Le travail le plus intéressant serait de pouvoir combiner d'autres techniques expérimentales pour arriver à élucider les mécanismes encore méconnus de la polyaddition.



L

」

Bibliographie



- [1] R. Herrington and K. Hock. *Flexible Polyurethanes Foams*. The Dow Chem Co., 2 edition, 1998.
- [2] J. Saunders and K. C. Frisch. *Polyurethane chemistry and technology. Part I : chemistry*. Wiley Interscience : New York, 1962.
- [3] G. Shkapenko, G. T. Gmitter, and E. E. Gruber. Mechanism of the water-isocyanate reaction. *Industrial and Engineering Chemistry*, 52(7) :605–608, 1960.
- [4] Jean-Claude Berthier. *Polyuréthanes PUR*, volume AM 3 425v2. Techniques de l'ingénieur, 2009.
- [5] K. Dusek, M. Spirkova, and I. Havlicek. Network formation of polyurethanes due to side reactions. *Macromolecules*, 23 :1774–1781, 1990.
- [6] A. Lapprand, F. Boisson, F. Delolme, F. Méchin, and J. P. Pascault. Reactivity of isocyanates with urethanes : conditions for allophanate. *Polymer Degradation and Stability*, 90 :363–373, 2005.
- [7] P. Krol. Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers. *Progress in Materials Science*, 52 :915–1015, 2007.
- [8] P. Deepa. Solvent-free and nonisocyanate melt transurethane reaction for aliphatic polyurethanes and mechanistic aspects. *Journal of Polymer Science : Polymer Chemistry Edition*, 46 :2445–2458, 2008.
- [9] Pascal Pichon. *Fatigue thermomécanique des élastomères polyuréthanes : caractérisation expérimentales de l'évolution des microstructures et modélisation des échanges thermiques*. PhD thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2010.
- [10] A. Lapprand. *Modification chimique des polyuréthanes thermoplastique : étude des réactions chimiques menant à l'auto-réticulation et de la microorganisation physique pour le contrôle des propriétés*. PhD thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2005.
- [11] F. Dimier. *Injection de systèmes réactifs : détermination de lois cinétiques et rhéologiques et modélisation*. PhD thesis, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2003.

- [12] M. E. Rogers and T. E. Long. *Synthetic methods in step-growth polymers*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2003.
- [13] Mirta I. Aranguren and Roberto J. J. Williams. Kinetic and statistical aspects of the formation of polyurethanes from toluene diisocyanate. *Polymer*, 27 :425, 1986.
- [14] M. Ionescu. *Chemistry and technology of polyols for polyurethanes*. Rapra Technology, 2005.
- [15] D. Randall and S. Lee. *The polyurethanes book*. Wiley Interscience : New York, 2003.
- [16] H. Okada and Y. Iwakura. The kinetics of the polyurethane-forming reaction between organic diisocyanates and glycols. ii. *Makromolekulare Chemie*, 66 :91–101, 1963.
- [17] S. W. Wong and K. C. Frisch. Catalysis in competing isocyanate reactions. 1. effect of organotin-tertiary amine catalysts on phenyl isocyanate and n-butanol reaction. *Journal of Polymer Science : Polymer Chemistry Edition*, 24 :2867–2890, 1986.
- [18] M. Gambiroza-Jukic, Z. Gomzi, and H. J. Mencer. Kinetic analysis of bulk polymerization of diisocyanate and polyol. *Journal of Applied Polymer Science*, 47 :513–519, 1993.
- [19] V. De Lima and N. Da Silva Pelissoli. Kinetic study of polyurethane synthesis using different catalytic systems of Fe, Cu, Sn and Cr. *Journal of Applied Polymer Science*, 115 :1797–1802, 2010.
- [20] D. Ihms and J. O. Stoffer. Effect of catalysts on the kinetics of the water-toluene diisocyanate reaction. *Journal of Coatings Technology*, 57(722) :61–65, 1985.
- [21] H. Ni, Heather A. Nash, James G. Worden, and Mark D. Soucek. Effect of catalysts on the reaction of an aliphatic isocyanate and water. *Journal of Polymer Science. Part A : Polymer Chemistry*, 40 :1677, 2002.
- [22] A. L. Silva, J. Bordado, and C. Recent developments in polyurethane catalysis : catalytic mechanisms review. *Catalysis Reviews*, 46(1) :31–51, 2004.
- [23] É. Dégoué. *Contrôle de la toxicité dans la synthèse des polyuréthanes : optimisation des réactions et nouvelles stratégies de masquage par des composés à réactivité orthogonale*. PhD thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2010.
- [24] J. W. Baker and J. B. Holdsworth. The mechanism of aromatic side-chain reactions with special reference to the polar effects of substituents. Part XIII. Kinetic examination of the reaction of aryl isocyanates with methyl alcohol. *Journal of Chemical Society*, 19 :713–726, 1947.
- [25] A. Farkas and P. F. Strohm. Mechanism of amine-catalyzed reaction of isocyanates with hydroxyl compounds. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 4(1) :32–38, 1965.
- [26] L. Thiele and R. Becker. Catalytic mechanisms of polyurethane formation. *Advances Urethane : Science and Technology*, 12 :59–85, 1993.

- [27] K. Schwetlick, R. Noack, and F. Stebner. Three fundamental mechanisms of base-catalysed reactions of isocyanates with hydrogen-acidic compounds. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, (3) :599–608, 1994.
- [28] J. M. Borsus, P. Merckaert, R. Jérôme, and Ph. Teyssié. Catalysis of the reaction between isocyanates and protonic substrates -2-Kinetic study of the polyurea foaming process catalyzed by a series of amino compounds. *Journal of Applied Polymer Science*, 27(4029-4042), 1982.
- [29] G. Wegener and al. Trends in industrial catalysis in the polyurethane industry. *Applied Catalysis A : General*, 221 :303–335, 2001.
- [30] J. K. Fink. *Reactive polymers fundamentals and applications. A concise guide to industrial polymers*. William Andrew Publishing, 2005.
- [31] K. C. Frisch, S. L. Reegen, and W. V. Floutz. Complex formation between catalysts, alcohols and isocyanates in the preparation of urethanes. *Journal of Polymer Science : Polymer Chemistry Edition*, 5 :35–42, 1967.
- [32] R. P. Houghton and A. W. Mulvaney. Mechanism of tin(iv)-catalyzed urethane formation. *Journal of Organometallic Chemistry*, 518 :21–27, 1996.
- [33] W. J. Blank, Z. A. He, and E. T. Hessell. Catalysis of the isocyanate-hydroxyl reaction by non-tin catalysts. *Progress in Organic Coatings*, 35(35) :19–29, 1999.
- [34] G. Huynh-Ba and R. Jérôme. Catalysis of isocyanate reactions with protonic substrates : A new concept for the catalysis of polyurethane formation via tertiary amines and organometallic compounds. *American Chemical Society*, pages 205–217, 1981.
- [35] I. S. Bechara. The mechanism of tin-amine synergism in the catalysis of isocyanate reaction with alcohols. In Nevada. Second Chemical Congress of the North American Continent (180th ACS National Meeting), Las Vegas, editor, *Urethane Chemistry and Applications*, volume 172, pages 393–402, 1981.
- [36] R. Van Maris, Y. Tamano, H. Yoshimura, and K. M. Gay. Polyurethane catalysis by tertiary amines. *Journal of Cellular Plastics*, 41 :305–322, 2005.
- [37] D. Klempner and K. C. Frisch. *A Handbook of Polymer Foam*. Hanser Publishers, New York, 1991.
- [38] M. Laroussi. *Modélisation du comportement des mousses solides à porosité ouverte : une approche micromécanique*. PhD thesis, École Nationale des Ponts et Chaussées, 2002.
- [39] R. H. Harding. Relationships between cell structure and rigid properties. *Journal of Cellular Plastics*, 1 :385, 1965.
- [40] Ozone Secretariat United Nations Environment Programme. *The Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer as either adjusted and/or amended in London 1990, Copenhagen 1992, Vienna 1995, Montreal 1997 & Beijing 1999; Nairobi Kenya*. 2000.
- [41] United Nations. *Kyoto protocol to the United Nations framework convention on climate change*. 1998.

- [42] S. K. Goel and E. J. Beckman. Generation of microcellular polymeric foams using supercritical carbon dioxide. I : Effect of pressure and temperature on nucleation. *Polymer Engineering and Science*, 34 :1137, 1994.
- [43] S. K. Goel and E. J. Beckman. Generations of microcellular polymeric foam using supercritical carbon dioxide. II : Cell growth and skin formation. *Polymer Engineering and Science*, 34 :1148, 1994.
- [44] E. Di Maio, G. Mensitieri, S. Iannace, L. Nicolais, W. LI, and R. W. Flumerfelt. Structure optimization of polycaprolactone foams by using mixtures of CO₂ and N₂ as blowing agents. *Polymer Engineering and Science*, 45 :432, 2005.
- [45] E. Reverchon and S. Cardea. Production of controlled polymeric foams by supercritical CO₂. *Journal of Supercritical Fluids*, 40 :144, 2007.
- [46] Y. Iwakura, H. Okada, and S. Yamashiro. The kinetics of the polyurethane-forming reaction between organic diisocyanates and glycols. *Makromolekulare Chemie*, 58 :237, 1962.
- [47] I. Yilgor, E. H. Orhan, and B. M. Baysal. Kinetics of the reaction of a glycol with a diisocyanate. *Makromolekulare Chemie*, 179 :109–112, 1978.
- [48] G. Anzuino, A. Pirro, O. Rossi, and L. Polo Friz. Reaction of diisocyanates with alcohols. I : Uncatalyzed reactions. *Journal of Polymer Science : Polymer Chemistry Edition*, 13 :1657–1666, 1975.
- [49] M. A. Semsarzadeh and A. H. Navarchian. Kinetic study of the bulk reaction between TDI and PPG in presence of DBTDL and FeAA catalysts using quantitative FTIR spectroscopy. *Journal of Polymer Engineering*, 23(4) :225–240, 2003.
- [50] S. Ephraim, A. E. Woodward, and R. B. Mesrobian. Kinetic studies of reaction of phenyl isocyanate with various alcohols in various solvents. *Journal of American Chemical Society*, 80 :1326–1328, 1958.
- [51] B. Grepinet, F. Pla, Ph. Hobbes, Ph. Swaels, and Th. Monge. Modeling and simulation of urethane acrylates synthesis. I. Kinetics of uncatalyzed reaction of toluene diisocyanate with a monoalcohol. *Journal of Applied Polymer Science*, 75 :705–712, 2000.
- [52] Shan-Guo Luo, Hui-Min Tan, Jian-Guo Zhang, Yi-Jie Wu, Feng-Kui Pei, and Xiang-Hong Meng. Catalytic mechanisms of triphenyl bismuth, dibutyltin dilaurate, and their combination in polyurethane-forming reaction. *Journal of Applied Polymer Science*, 65 :1217–1225, 1997.
- [53] J. L. Han, C. H. Yu, Y. H. Lin, and K. H. Hsieh. Kinetic study of the urethane and urea reactions of isophorone diisocyanate. *Journal of Applied Polymer Science*, 107 :3891–3902, 2008.
- [54] M. Sato. The rates of reaction of 1-alkenyl isocyanates with methanol. *Journal of American Chemical Society*, 82(15) :3893–3897, 1960.
- [55] M. Sato. The rate of the reaction of isocyanates with alcohols. II. *Journal of Organic Chemistry*, 27(3) :819–825, 1962.

- [56] Pengfei Yang, Tianduo Li, Junying Lin, Xuwei Zhu, and Yongmei Xia. Kinetics and mechanism of carbamate reaction of 4-hydroxybenzyl alcohol with phenyl isocyanate. *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism*, 35 :93–104, 2010.
- [57] A. Gourdenne. *Synthèse des polyuréthanes : initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaire, quelques grands polymères industriels*, volume 4. Groupe français d'études et d'applications des polymères. Strasbourg., 1982.
- [58] A. A. Caraculacu and S. Coseri. Isocyanates in polyaddition processes. Structure and reaction mechanisms. *Progress in Polymer Science*, 26 :799–851, 2001.
- [59] V. W. A. Verhoeven, Ajay Padsalgikar, K. J. Ganzeveld, and L. P. B. M. Janssen. A kinetic investigation of polyurethane polymerization for reactive extrusion purposes. *Journal of Applied Polymer Science*, 101 :370–382, 2006.
- [60] R. Arshady and M. H. George. The allophanate link in polyurethane synthesis. *Polymer Communications*, 31(12) :448–450, 1990.
- [61] P. Krol and A. Gawdzik. Basic kinetic model for the reaction yielding linear polyurethanes. II. *Journal of Applied Polymer Science*, 58(4) :729–743, 1995.
- [62] P. Krol. Generalization of kinetics in the reaction of isocyanates and polyols for modeling a process-yielding linear polyurethane, 1. *Journal of Applied Polymer Science*, 57(6) :739–749, 1995.
- [63] P. Krol. Experimental verification of the kinetic model for the reaction yielding linear polyurethanes, claiming dependence of oligomer reactivities on molecular weight.iii. *Journal of Applied Polymer Science*, 58(4) :729–743, 1995.
- [64] Eduardo Vivaldo-Lima, Gabriel Luna-Bárcenas, Antonio Flores-Tlacuahuac, M. Amelia Cruz, and Octavio Manero. Modeling of nonlinear polyurethane production in batch reactors using a kinetic-probabilistic approach. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 41 :5207–5219, 2002.
- [65] C. W. Macosko and D. R. Miller. A new derivation of average molecular weights of nonlinear polymers. *Macromolecules*, 9 :199–206, 1976.
- [66] D. R. Miller and C. W. Macosko. A new derivation of post gel properties of network polymers. *Macromolecules*, 9 :206–211, 1976.
- [67] E. M. Valles and C. W. Macosko. Structure and viscosity of poly(dimethylsiloxanes) with random branches. *Macromolecules*, 12 :521, 1979.
- [68] E. B. Richter and C. W. Macosko. Kinetics of fast (RIM) urethane polymerization. *Polymer Engineering and Science*, 18(13) :1012–1018, 1978.
- [69] C. W. Macosko. *Fundamentals of reaction injection molding*. Hanser Publishers, New York, 1989.
- [70] S. Parnell and K. Min. Kinetic studies of polyurethane polymerization with Raman spectroscopy. *Polymer*, 44 :5137–5144, 2003.

- [71] J. M. Borsus, R. Jerome, and Ph. Teyssie. Catalysis of the reaction between isocyanates and protonic substrates -1-Metal salt-Amine complexes as catalysis in the polyurea foaming process. *Journal of Applied Polymer Science*, 26(9) :3024–3043, 1981.
- [72] M. J. Elwell and A. J. Ryan. In-situ studies of structure development during the reactive processing of model flexible polyurethane foam systems using FT-IR spectroscopy, synchrotron SAXS and rheology. *Macromolecules*, 29 :2960–2968, 1996.
- [73] C. Dubois, S. Désilets, A. Ait-Kadi, and P. Tanguy. Bulk polymerization of hydroxyl terminated polybutadiene (HTPB) with tolylene diisocyanate (TDI) : A kinetics study using ^{13}C -NMR spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science*, 58(4) :827–834, 1995.
- [74] J. M. E. Rodrigues, M. R. Pereira, A. G. de Souza, M. L. Carvalho, A. A. Dantas Neto, T. N. C. Dantas, and J. L. C. Fonseca. DSC monitoring of the cure kinetics of a castor oil-based polyurethane. *Thermochimica Acta*, 427 :31–36, 2005.
- [75] F. W. Van Der Weij. Kinetics and mechanism of urethane formation catalyzed by organotin compounds-2. The reaction of phenyl isocyanate with methanol in DMF and cyclohexane under the action of dibutyltin diacetate. *Journal of Polymer Science : Polymer Chemistry Edition*, 19(12) :3063–3068, 1981.
- [76] F. E. JR. Bailey and F. E. Chritchfield. *Urethane Chemistry and Applications.*, chapter A reaction sequence model for flexible urethane foam, pages 127–147. American Chemical Society, 1981.
- [77] M. J. Elwell, A. J. Ryan, H. J. M. Grünbauer, and H. C. Van Lieshout. An FT i.r. study of reaction kinetics and structure development in model flexible polyurethane foam systems. *Polymer*, 37(8) :1353–1361, 1996.
- [78] Scott J. Moravek and Robson F. Storey. Reaction kinetics of dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanate with 1- and 2-butanol : A model study for polyurethane formation. *Journal of Applied Polymer Science*, 109 :3101–3107, 2008.
- [79] Iskender Yilgor, Brian D. Mahter, Serkan Unal, Emel Yilgor, and Timothy E. Long. Preparation of segmented, high molecular weight, aliphatic poly(ether-urea) copolymers in isopropanol. In situ FTIR studies and polymer synthesis. *Polymer*, 45 :5829–5836, 2004.
- [80] L. H. Fan, C. P. Hu, Z. Qi Pan, Z. Ping Zhang, and S. K. Ying. Polymerization of polyurethane and vinyl ester resin interpenetrating polymer networks during reaction injection moulding process. *Polymer*, 38 :3609, 1997.
- [81] C. M. Thompson. Gel permeation chromatographic analysis of polyurethane prepolymer synthesis kinetics. I. The effects of catalyst. *Journal of Polymer Science : Polymer Chemistry Edition*, 28 :333–344, 1990.

- [82] P. Cassagnau, F. Mélis, and A. Michel. Correlation of linear viscoelastic behavior and molecular weight evolution in the bulk urethane polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, 65 :2395 – 2406, 1997.
- [83] P. Cassagnau and A. Michel. Viscoelastic predictive laws of linear polyurethane : Rheological changes during bulk polymerization. *Polymer Engineering and Science*, 40(4) :880–891, 2000.
- [84] F. Dimier, N. Sbirrazzuoli, B. Vergnes, and M. Vincent. Curing kinetics and chemorheological analysis of polyurethane formation. *Polymer Engineering and Science*, 44(3) :518, March 2004.
- [85] E. S. Afanas'ev, M. D. Petunova, L. M. Goleneva, A. A. Askadskii, T. P. Klimova, and T. A. Babushkina. The effect of the conditions of formation of crosslinked polyurethane on the degree of crosslinking and mechanical characteristics. *Polymer Science, Ser. A*, 52 :1318–1326, 2010.
- [86] Mathieu Larochette. *Mousses de polymères : étude des procédés de synthèse et de mise en forme*. PhD thesis, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2007.



」

L

Annexes



」

Chapitre X

Traitement des données IRTF



Nous donnons les codes en Bash shell et en langage Scilab employés pour traiter les données de spectrométrie infrarouge.

```
#!/bin/sh
# lecture fichier IRTF
for i in *.asc
do
    # extrait la 5e ligne contenant le temps
    # supprime tous les : et les 3 derniers caractères
    nom=$(sed -n 5p $i | sed -e 's/://g' -e 's/...$//')
    # extrait le spectre de 1800 à 2760
    # sauve le fichier en prenant le temps comme nom de fichier
    sed -e '8858,14257d' -e '1,5016d' $i > IRFT-$nom.dat
    echo IRFT-NCO-$nom.dat
    rm $i
done
```

Tab. X.1 – Programme bash shell de traitement des spectres infrarouges.

```

File_Dat = Name_Rep + 'Data.dat'; File_out = Name_Rep + 'Res';
Fd = mopen(File_Dat,'rt');
Name_Dat = mgetl(Fd,-1);
mclose(Fd);
[n,m] = size(Name_Dat);
F = read(Name_Rep + Name_Dat(1),-1,2);
[o,p] = size(F);
R = zeros(o,2); R(:,1) = F(:,1);
Res = zeros(n,3);
Ti_0 = 0;
for i = 1 :n
    F = read(Name_Rep + Name_Dat(i),-1,2);
    R(:,2) = F(:,2)-min(F(1141 :2242,2));
    Tp = evstr(part(Name_Dat(i),6 :11));
    Ta = floor(Tp/100);
    Ti_s = Tp - 100*Ta; Ti_h = floor(Ta/100); Ti_m = Ta - 100*Ti_h;
    Ti = Ti_h*3600 + Ti_m*60 + Ti_s-Ti_0;
    if i == 1
        Ti_0 = Ti; Ti = 0;
    end
    Peak_NCO = max(R(1838 :2240,2));
    Peak_PP = max(R(1 :241,2));
    if i == 1
        Peak_0 = Peak_NCO/Peak_PP;
    end
    Res(i, :) = [i, Ti, Peak_NCO/Peak_PP/Peak_0];
end
write(File_out + '.dat',Res);

```

Tab. X.2 – Programme Scilab de traitement des spectres infrarouges.

Chapitre XI

Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier



Fig. XI.1 – Spectrum One Perkin Elmer®

Système optique :

- Système optique scellé et système de desséchage. Socle anti-vibration.
- Interféromètre de type Michelson avec auto-compensation de l'alignement.
- Séparateur de faisceau : multi-couche bromure de potassium
- Détecteurs : triglycine sulfate deutérée ou tantalate de lithium

Performances optiques :

- Gamme de longueur d'onde : $7800\text{-}350\text{ cm}^{-1}$
- Résolution : $0,5\text{ à }64\text{ cm}^{-1}$
- Précision sur la longueur d'onde : $0,1\text{ cm}^{-1}$ à $1\ 600\text{ cm}^{-1}$.
- Rapport signal/bruit pour les optiques KBr : 30 000/1 rms, 6000 p-p pour une mesure de 5 seconde et 100 000/1 rms, 20 000/1 p-p pour une mesure d'une minute.

- Vitesses OPD disponibles

Traitement des données :

- Windows® 2000 ou Windows® XP
- Communication : interface TCP/IP permettant une connexion directe au réseau local (LAN). Chaque instrument a sa propre adresse IP et peut être contrôlé *via* internet.
- Calibration : Absolute Virtual Instrument (AVI) standardise activement la réponse de l'instrument pour améliorer la répétabilité et de protéger l'intégrité des données.
- Compensation atmosphérique : minimise les effets de l'eau et du CO₂ présents dans l'atmosphère sans nécessité de spectres de calibration ou de référence.
- Reconnaissance des accessoires : détection automatique des accessoires du Spectrum™ One et des plateaux de l'ATR dès qu'ils sont positionnés dans le compartiment à échantillon. Les paramètres de l'instrument sont optimisés pour les accessoires utilisés.



Mousses de polyuréthane à l'eau

En raison de leurs propriétés : légèreté, isolation thermique et acoustique, résistance aux chocs... , les mousses de polymères sont omniprésentes dans notre société. Ce travail, portant sur les mousses de polyuréthane, a deux objectifs : remplacer les agents d'expansion physiques (CFC, HFC) par le dioxyde de carbone issu de la réaction isocyanate-eau & fixer le catalyseur au sein du réseau polyuréthane. Pour cela, les cinétiques des réactions de formation du réseau de polyuréthane et de libération du dioxyde de carbone sont étudiées séparément. La cinétique de polymérisation est étudiée par spectroscopie IRFT et par rhéométrie. Nous considérons les polyuréthanes linéaires et réticulés. L'effet de la nature du catalyseur et de sa concentration ainsi que celui de la température sur la cinétique de polymérisation a été étudié. L'intérêt du butanediol pour le contrôle de la structure du polyuréthane formé a été démontré. La triéthanolamine possédant des fonctions amines jouant le rôle de catalyseur et des fonctions hydroxyles permettant la réticulation est testée. Nous montrons que les paramètres suivants : température, masses du diisocyanate, nature et concentration en catalyseur, n'ont qu'une influence relativement limitée sur la cinétique de libération du dioxyde de carbone. Enfin, des mousses sont réalisées à partir d'une formulation industrielle et différents agents d'expansion physiques et chimique. Nous montrons qu'il est possible de remplacer ces agents par de l'eau.

Mots clés : polymère, polyuréthane, mousse à l'eau, cinétique chimique, CO₂.

Water-blown polyurethane foams

Because of their properties (low density, insulation, impact resistance...), polymer foams are widely used. This work focused on polyurethane foams aims at : replacing physical blowing agents (CFCs, HFCs) by the carbon dioxide formed by the reaction of isocyanate and water & trapping a catalyst in the polyurethane network.

The formation of water-blown polyurethane foams involves two reactions. The polymerization (or gelling) reaction which creates the polyurethane network. And the blowing reaction which generates carbon dioxide. A proper balance is required between the two reaction rates to obtain a foam with satisfactory properties. The kinetics of each reaction considered separately was studied.

Thus, on one hand IRFT and rheology were used to study the kinetic of the polyurethane formation. Both linear and crosslinked polyurethane were studied. We showed the interest of using butanediol to control the structure of the linear polyurethane. The effect of temperature and nature and concentration of catalyst on the kinetics of polymersation was showed. Moreover, triethanolamine which contains amine groups (catalyst) and hydroxyl groups (crosslinking agent) was tested.

One the other hand, an apparatus was made to study the kinetic of the blowing reaction. We show that the following parameters : temperature, weight of the diisocyanate, nature and concentration of catalyst, have a relatively limited influence on the kinetics of release of carbon dioxide.

A study of polyurethane foams based on a commercial fomulation showed that it is possible to replace the physical blowing agents by water.

Keywords : polymer, polyurethane, water-blown foam, chemical kinetic, CO₂.