

N° d'ordre :

N° de série :

République Algérienne Démocratique et Populaire

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

CENTRE UNIVERSITAIRE D'EL-OUED

INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Mémoire de fin d'étude

Présenté pour l'obtention du diplôme de

LICENCE ACADEMIQUE

Domaine : Sciences et technique

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie des Procédés

Présenté par :

- Laib Aoun

- Hariz Bbakkar Yousef

Thème

**Fabrication des mousses de polyuréthane
(Rapport de stage)**

Soutenu le 29 Juin 2010

Devant le jury composé de :

M.	Oussif Khaled Mohamed Taieb	Mr.	Président
M.	Bougazal Abdesalam	Mr.	Examineur
M.	Tamma noureddine	Mr.	Rapporteur

2009-2010

Remerciement

Avant tous nous voudrions remercier Dieu pour la puissance qu'il nous a donnée pour pouvoir réaliser ce modeste travail.

**Nous tenons à remercier tout les gens qui nous ont aidés à faire ce travail
Notre encadreur : Mr. TAMMA NOUREDDINE pour leur siuvance et leur soutien.**

**A tout les employés du groupe RYMM, et plus spécialement ceux qui se trouvent à l'unité de fabrication LA MOUSSE DU SUD :
((MOULATI TAREG)) chef de service et chimiste, TLIBA MOUHAMED
FAOZI.**

**Nous remercions toutes les personnes, enseignants et étudiantes de l'institut
De Génie Des Procédés.**

A toute la promotion De Génie Des Procédés

hariz bakkar yousef
hariz bakkar yousef

Laib aoun
Laib aoun

Sommaire

Chapitre I : les polymères

1- Introduction générale	1
2- Définitions	2
2-1- Macromolécule, chaîne macromoléculaire	2
2-2 - Polymère atactique	2
2-3- Thermodurcissable.....	2
2-4- Thermoplastique.....	2
2-5- Fractionnement	3
2-6- Masses molaires moyennes.....	3
2-7-Température de fusion.....	4
3- Polymérisations en chaîne	4
3-1 Généralités	4
4- Polymérisations radicalaires.....	6
4-1- Mécanismes	6
- Polymères industriels	7
- Caractéristiques cinétiques.....	11
5- Cinétique de polymérisation.....	15
5-1- La vitesse de propagation.....	15
Constantes de transfert de solvants chlorés.....	16
Constantes de transfert de thiols	17
5-2- Distribution des masses molaires.....	18
6- Procédés de polymérisation	19
6-1- Polymérisations anioniques	21
6-1-1- Principe	21
7- Applications industrielles.....	24
8- Polymérisations cationiques.....	24
8-1- Principe.....	24
9- Applications industrielles.....	26
Chapitre II : Les polyuréthannes	
Introduction	27
1-Généralité.....	28
1.1 - Classes de polyuréthannes – Diversité	28

2-Réactions chimiques	29
2-1-Réaction avec les alcools et les phénols	29
2-2- Réaction avec les uréthanes	30
2-3- Réaction avec les amines primaires et secondaires.....	30
2-4- Réaction avec les uréines.....	31
2-5- Réaction avec l'eau	31
2-6- Réaction avec les acides organiques	31
2-7- Dimérisation	32
2-8- Trimérisation.....	32
2-9- Formation de macromolécules	32

Chapitre III : Matières premières

1- Polyols	33
1-2- Polyols polyéthers	33
1-3- Polyols aminés	34
1-4- Autres polyols	34
2- Isocyanates.....	34
2-1- Toluènediisocyanate.....	34
2-2- MDI.....	35
2-3- Autres isocyanates.....	37
2-31- Naphtylènediisocyanate	37
. 2-3-2 Isocyanates aliphatiques	37
3- les Catalyseurs.....	37
3-1- Catalyseurs aminés	37
3-2- Catalyseurs métalliques.....	38

Chapitre IV : Partie expérimentale

1- Le but	39
2- Protocole de production de la mousse.....	39
3- mode opératoire	40
-Les conditions opératoires.....	42

Chapitre V : Toxicité de produits de consommation

1- Toxicité des matières premières.....	44
2- produit finis.....	45

1- Introduction générale

Les polymères représentent une classe de matériaux de plus en plus importante. Ils concurrencent les matériaux traditionnels, métaux et matériaux minéraux, grâce à :

- leur faible densité alliée à des propriétés thermomécaniques de plus en plus élaborées.
- leurs propriétés très spécifiques (cas des polymères fonctionnels).
- leur possibilité du recyclage, au moins en ce qui concerne les matières thermoplastiques.

Certains, dits polymères de commodité, sont produits à l'échelle de millions de tonnes annuellement. À quelques exceptions près, la production française est en croissance continue et, pour certains, a plus que doublé en l'espace d'une décennie. Par ailleurs, du fait de l'apparition de nouvelles méthodes de synthèse, des matériaux aux propriétés totalement nouvelles apparaissent à partir des mêmes monomères, comme de nouvelles variétés de polyoléfines, par exemple. Cet article est destiné à donner au lecteur quelques notions précises, mais non détaillées, sur les méthodes employées pour élaborer ces matériaux.

Il commence par un rappel de définitions concernant les polymères, qui présentent une portée générale et précisent essentiellement la signification des termes employés.

L'essentiel de l'article est consacré aux polymérisations en chaîne radicalaires ou ioniques.

Les polymérisations en chaîne catalytiques sont traitées par ailleurs.

Dans chaque type de polymérisation, on distingue deux parties essentielles :

Les mécanismes de base et leur mise en œuvre dans les procédés, en faisant attention aux réticulaires que peuvent comporter ces procédés par rapport aux mécanismes de base (par exemple, émulsion). [1]

2- Définitions :

Bien que l'objet précis de cet article soit la synthèse macromoléculaire, nous l'avons fait précéder d'un rappel des termes de chimie et de physico-chimie macromoléculaires, nécessaires à sa lecture.

2-1- Macromolécule, chaîne macromoléculaire :

Ces termes désignent les molécules, généralement de grande taille, constitutives des polymères.

Monomère

Composé qui, par polymérisation, génère une chaîne macromoléculaire.

Motif monomère, motif constitutif, unité constitutive

Ces termes désignent l'élément constitutif d'une chaîne, le plus souvent répété d'une manière périodique. Ainsi, dans le polychlorure de vinyle $(-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-)_n$, l'unité Constitutive est. $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$, le nombre x des unités constitutives contenues dans une macromolécule est son degré de polymérisation.

2-2 - Polymère atactique :

Les motifs, de configuration différente, sont distribués au hasard, sans règle définie.

Polymère syndiotactique Tous les atomes de carbone asymétriques, porteurs d'un radical R et d'un atome d'hydrogène, ont des configurations alternativement opposées, c'est-à-dire que, la chaîne étant supposée déployée dans un plan, les radicaux R sont alternativement de part et d'autre de ce plan.

Polymère isotactique

Tous les atomes de carbone asymétriques d'une même chaîne ont la même configuration, c'est-à-dire que, la chaîne étant supposée déployée dans un plan, les radicaux R sont tous du même côté de ce plan.

2-3- Thermodurcissable

Matériau organique qui, par chauffage, donne une structure tridimensionnelle insoluble et infusible.

2-4- Thermoplastique

Matériau organique à structure linéaire ou ramifiée, dont les macromolécules sont suffisamment indépendantes pour que, par chauffage, le matériau fonde ou se ramollisse.

2-5- Fractionnement :

Opération au cours de laquelle les macromolécules d'un polymère sont séparées en fractions ne contenant que des chaînes ayant sensiblement la même masse.

2-6- Masses molaires moyennes

Pour un polymère pouvant être séparé en n fractions telles que la fraction i contienne une masse m_i de matière formée de n_i molécules de masse m_i , on définit un certain nombre de masses molaires moyennes (implicitement exprimées en g/mol) dont nous donnons les deux les plus essentielles :

— masse molaire moyenne en **nombre** :

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_1^n n_i M_i}{\sum_1^n n_i}$$

— masse molaire moyenne en **poids** :

$$\overline{M}_n \text{ ou } \overline{M}_w = \frac{\sum_1^n m_i M_i}{\sum_1^n m_i} = \frac{\sum_1^n n_i M_i^2}{\sum_1^n n_i M_i}$$

Ces relations s'appliquent à la définition des degrés de polymérisation moyens en nombre (\bar{X}_n) et en poids (\bar{X}_w).

Un polymère dans lequel toutes les chaînes ont sensiblement la même masse molaire est dit unimoléculaire ou homomoléculaire.

Dans le cas contraire – ce qui est le cas général – il est dit polymoléculaire.

L'indice de polymolécularité ($I = \bar{X}_w / \bar{X}_n$) constitue une estimation de la polymolécularité du polymère. Si toutes les chaînes ont la même longueur, on a $I = 1$.

Température de transition vitreuse T_v Cette température marque, pour les polymères morphes ou semi-cristallins, la limite entre l'état vitreux rigide ($T < T_v$) et un état où le polymère possède une souplesse plus ou moins grande ($T > T_v$) dit état caoutchoutique ou viscoélastique. La transition vitreuse est une transition du second ordre.

2-7-Température de fusion T_f :

Lorsqu'un polymère est semi-cristallin, il possède une phase cristalline (en général dispersée) et une phase amorphe (en général continue). La température de fusion est celle où la phase cristalline se transforme en phase amorphe par fusion des cristallites, le plus souvent de très petite taille. Il s'agit d'une transition du premier ordre, qui peut avoir lieu dans un certain intervalle de température du fait de la diversité de l'organisation cristalline.

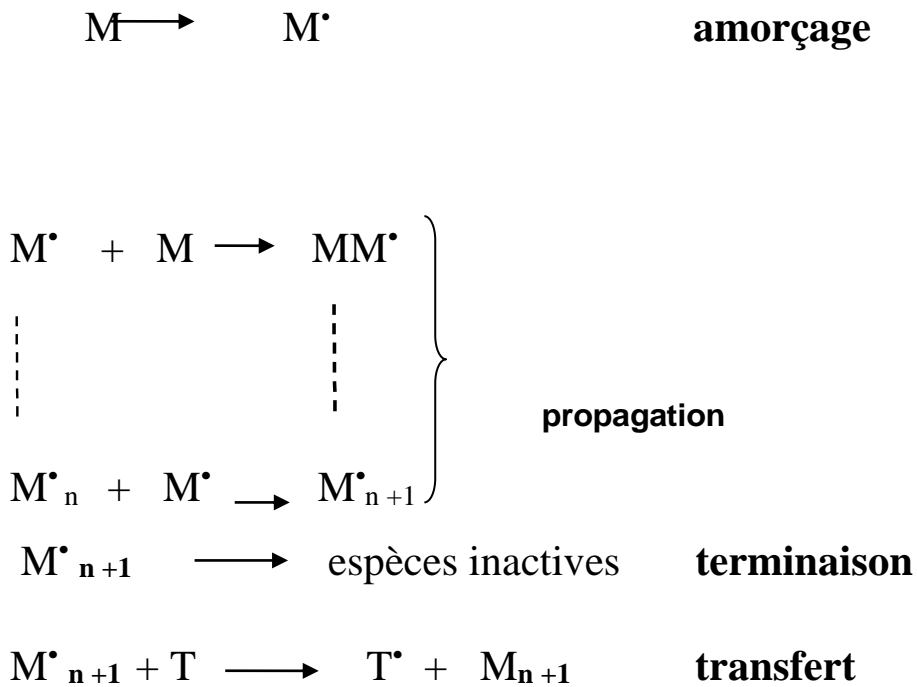
3- Polymérisations en chaîne :

3-1 Généralités :

Dans une polymérisation en chaîne, une chaîne macromoléculaire est formée par additions successives de molécules de monomère M à une espèce active (centre actif noté \bullet) qui est porté par l'extrémité de la chaîne.[2]

La « chaîne cinétique » commence par l'élaboration du centre actif qui constitue le site d'amorçage, capable d'attaquer une première molécule de monomère. L'ensemble de ces deux événements constitue la réaction d'amorçage proprement dite. La molécule formée reste porteuse d'un centre actif de même nature et est donc capable d'attaquer une nouvelle molécule de monomère, et ainsi de suite. La chaîne cinétique se poursuit donc par un grand nombre de réactions de cette nature, dites réactions de propagation. Elle se termine par la destruction du centre actif, dite réaction d'arrêt ou de terminaison. La chaîne cinétique peut aussi être coupée par quelques réactions de transfert, où l'extrémité active se transfère de la chaîne macromoléculaire en croissance à une autre molécule, dite agent de transfert, qui devient à son tour active.

Ces différentes étapes sont schématisées ci-dessous :



Le centre actif peut ˆetre un radical libre (polym´erisation radicalaire), un carbocation (polym´erisation cationique) ou un carbanion (polym´erisation anionique).

Dans le cas d'une polym´erisation catalytique, la propagation a lieu par insertion du monom`ere dans une liaison m´etal-carbone dont la formation initiale peut ˆetre consid´er´ee comme une sorte de r´eaction d'amorçage. [2]

4- Polymérisations radicalaires :

4-1- Mécanismes :

Les principaux monomères sont :

— l'éthylène (mais pas les autres oléfines) ;

— les composés possédant une double liaison de type vinylique

ou acrylique ($\text{CH}_2=\text{CHX}$) tels que styrène, chlorure de vinyle, acrylonitrile, acétate de vinyle, acide acrylique, esters acryliques, acrylamide... ;

— les composés disubstitués de formule (CH_2) tels que méthacrylate de méthyle, chlorure de vinylidène ou fluorure de vinylidène... ;

— les diènes conjugués comme le butadiène ou le chloroprène.

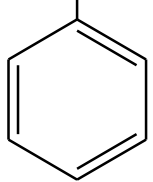
Il existe un grand nombre d'autres monomères fonctionnels, relevant de la polymérisation radicalaire, que l'on peut rencontrer dans des polymères de spécialités, souvent à l'état de copolymères avec des monomères plus courants.

-Amorçage :

Cette étape apporte l'énergie nécessaire à l'activation d'un certain nombre de chaînes radicalaires. Elle est le plus souvent chimique, grâce à la décomposition thermique d'un amorceur. Elle peut aussi être photochimique et, dans ce cas, l'activation est provoquée par

un rayonnement (UV, gamma, X). [3]

Tableau 1 – Polymères industriels produits par polymérisation en chaîne [4]

Monomère	Formule chimique du polymère	Symbole du polymère	Caractéristiques du polymère	Type de mécanisme
polyéthylène	$\left(\begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right)_n$	PE-HD	Haute densité linéaire	Radicalaire (HP) Catalytique
		PE-BD	Basse densité ramifié	
		PE-BDL	Basse densité linéaire	
Propène (propylène)	$\left(\begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array} \right)_n$	PP	Isotactique Atactique	Catalytique
isobutène (isobutylène)	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2 \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array} \right)_n$	PIB	Copolymère avec l'isoprène (caoutchoucutil)	Cationique
Styrène	$\left(\begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right)_n$ 	PS	Cristal ou choc Nombreux copolymères (ABS ; SBR ; NBR ; élastomères)	Radicalaire
			PS-PBut bloc	Anionique
Chlorure de vinyle	$\left(\begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{Cl} \end{array} \right)_n$	PVC	Suspension, masse Nombreux copolymères	Radicalaire
Tétrafluoroéthylène	$\left(\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} \right)_n$	PTFE	Copolymères Élastomère Viton	Radicalaire

Trifluorochloroéthylène	$\left(\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{Cl} \end{array} \right)_n$	PCTFE	Kel F	Radicalaire
Fluorure de vinyle	$\left(\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} \right)_n$	PVF		
Fluorure de vinylidène Perfluoro éthène	$\left(\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{H} \end{array} \right)_n$	PVDF		
Acétate de vinyle	$\left(\begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \\ \text{O---C---CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array} \right)_n$	PVAC	PVAL par hydrolyse Copolymères avec l'éthylène, les esters acryliques...	Radicalaire
Acrylonitrile	$\left(\begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \\ \text{C}\equiv\text{N} \end{array} \right)_n$	PAN	Copolymères (ABS, SAN, fibres acryliques)	Radicalaire
Acide acrylique	$\left(\begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \\ \text{COOH} \end{array} \right)_n$		Copolymères Superabsorbants	Radicalaire
Esters acryliques	$\left(\begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \\ \text{C} \\ // \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{OR} \end{array} \right)_n$		Copolymères	Radicalaire
Méthacrylate de méthyle	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2 \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \\ \text{C} \\ // \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{OCH}_3 \end{array} \right)_n$	PMMA	Verre organique	Radicalaire

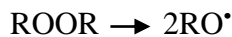
Tableau 1 – Polymères industriels produits par polymérisation en chaîne (suite) [5]

Monomère	Formule chimique du polymère	Symbole du polymère	Caractéristiques du polymère	Type de mécanisme
Isoprène	$\left(\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{C} = \text{C} - \begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{C} \end{array} \right)_n$ ou $\left(\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} \right)_n$ ou $\left(\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} \right)_n$		Caoutchouc naturel	
Butadiène	$\left(\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{H} \end{array} - \text{C} = \text{C} - \begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{C} \end{array} \right)_n$ ou $\left(\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} \right)_n$	1-4 cis polybutadiène	Élastomères	Catalytique
		ou 1-2 polybutadiènes	Copolymères (SBR, NBR)	Radicalaire
Chloroprène	$\left(\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{Cl} \end{array} - \text{C} = \text{C} - \begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{C} \end{array} \right)_n$		Élastomères	Radicalaire
Éther vinylique	$\left(\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{OR} \end{array} - \text{C} - \text{H} \right)_n$		Parachimie	Cationique Radicalaire
Oxiranes	$\left(\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{H}_2 \\ \\ \text{O} \end{array} \right)_n$	POE (polyoxyéthylène)	Polyuréthanes Tensioactifs	anionique

L'amorçage chimique est le plus souvent utilisé au niveau industriel. Les amorceurs les plus courants sont les peroxydes ou les composés azoïques. Sous l'action de la chaleur, ces composés se dissocient en radicaux libres. Dans une seconde étape, les radicaux libres attaquent le (ou les) monomère(s) :

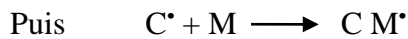
Exemple :

— dans le cas des peroxydes ROOR :



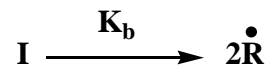
Puis $\text{RO}^\bullet + \text{M} \rightarrow \text{RO M}^\bullet$

— composés azoïques : $-\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C}- \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{C}^\bullet$



Les amorceurs thermiques sont en général utilisés sphériquement dans un certain intervalle de température, en fonction de leur cinétique de décomposition.

En désignant par I l'amorceur (initiator), la réaction de décomposition suit la loi d'Arrhenius :

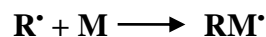


Avec $k_d = A \exp(-E_a/RT)$

E_a (énergie d'activation) est de l'ordre de 120 kJ/mol et la production de radicaux n'est optimale, eu égard au processus de polymérisation, que dans un certain intervalle de température, par exemple entre 40 et 80 °C pour l'azobisisobutyronitrile.

Tous les radicaux ne participent pas à la polymérisation ; en effet, une partie d'entre eux peut être gaspillée par des réactions secondaires, par exemple une recombinaison dans le cas des azoïques. [5]

Une autre possibilité est l'existence de réactions de transfert avec l'environnement immédiat du lieu de décomposition, avant que les deux radicaux n'aient eu le temps de diffuser et de s'individualiser (effet cage). Une partie seulement des radicaux attaque effectivement le monomère :



La proportion de radicaux actifs est appelée **efficience f**, et cette proportion est généralement comprise entre 0,5 et 0,7. La vitesse d'amorçage est donnée par :

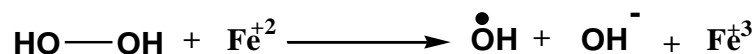
$$\mathbf{V_a} = \mathbf{d[RM^\bullet] / dt} = \mathbf{2f k_d [I]}$$

Le tableau (2) donne quelques exemples d'amorceurs couramment utilisés, avec leur température moyenne d'utilisation ainsi que les constantes de vitesse correspondantes et les énergies d'activation.[6]

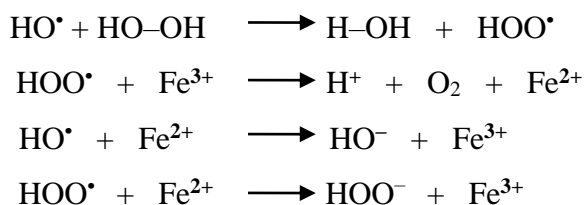
Tableau 2 - Caractéristiques cinétiques de quelques amorceurs radicalaires			
Amorceur	T (°C)	k_d (10^{-5} s^{-1})	E_a ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
Azobis(isobutyronitrile)	60	0.85	120
Peroxyde de benzoyle	85	4.7	120
Peroxyde de tert-butyle	115	0.57	150
Peroxyde de cumyle	130	10.5	165
Perbenzoate de tert-butyle	130	35	150
Hydroperoxyde de tert-butyle	169	2.0	165
k_a et E_a constante de vitesse et énergie d'activation de la réaction de décomposition à température t indiquée			

Il est difficile de trouver des amorceurs qui se décomposent suffisamment vite à des températures relativement basses (0 à 40 °C).

Dans de tels cas, on utilise des systèmes rédox comme, par exemple :



Cette réaction (dite de Fenton) est accompagnée d'un certain nombre de réactions secondaires telles que :



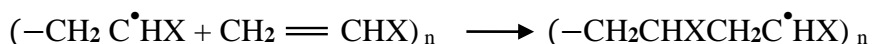
Ainsi, dans les résines polyesters, on provoque la polymérisation du styrène à température ambiante grâce à un système rédox hydroperoxydes – sel de cobalt (coloration rose). Certains systèmes rédox sont purement organiques, par exemple H_2O_2 , acide ascorbique.

La différence la plus notable entre les amorceurs simples et les systèmes rédox vient de l'énergie d'activation de ces derniers qui est seulement de l'ordre de 30 à 50 kJ/mol au lieu de 120 à 165. [6]

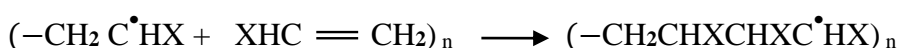
Un nombre limité de monomères, dont en particulier le styrène, est susceptible d'amorçage thermique, sans avoir besoin d'autres additifs pour polymériser. On admet généralement que cet amorçage thermique implique la formation préalable d'un adduit dimère biradicalaire, dont la description, assez compliquée, est en dehors du champ de cet article.

Propagation :

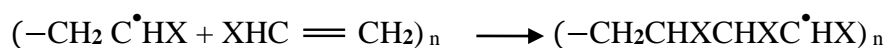
La propagation se fait par additions successives de molécules de monomères sur la partie active de la chaîne croissante, par exemple :



L'addition peut être tête à tête (T à T):



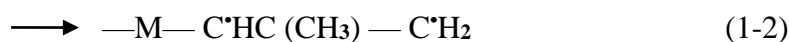
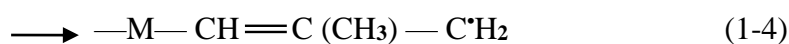
Ou bien tête à queue (T à Q) :



Le mode **T à Q** est de très loin majoritaire. L'enchaînement **T à T** ne peut se faire qu'avec des radicaux extrêmement réactifs, et donc très peu sélectifs. D'une manière générale, il s'agit de radicaux dérivés de monomères non conjugués (éthylène, chlorure de vinyle, acétate de vinyle). L'enchaînement **T à T** ne représente alors qu'un faible pourcentage de l'ensemble (1 à 2 %).

Dans le cas du chlorure de vinyle, il conduit à une dégénérescence du radical et à un transfert sur le monomère par l'intermédiaire d'un radical chlore. Dans le cas des diènes, la régiosélectivité (attaque sélective du radical sur l'une des doubles liaisons) se manifeste par un autre type d'enchaînement. On distingue alors l'enchaînement(1-4)et l'enchaînement(1-2) (ou 3-4).

Exemple : dans le cas de l'isoprène on pourra avoir :



Dans la réaction de propagation, on admet que la connaissance d'une constante de vitesse k_p suffit à la détermination de la vitesse la réaction, quelle que soit la longueur de la chaîne en croissance. À l'exception des très courtes chaînes (moins de 3 motifs monomères), cela est tout à fait correct. Quelques valeurs sont reportées dans **le tableau 3**.

Monomère	A (mol ⁻¹ · s ⁻¹)	Ea (kJ · mol ⁻¹)
Styrène	9.7 x10 ⁶	29
Méthacrylate de méthyle	2.4x10 ⁶	22.3
Acétate de vinyle	2.8x10 ⁸	27.8
Butadiène	8x10 ⁷	35.7
Méthacrylate de butyle	3.4x10 ⁶	23.3

Sans être aussi élevée que l'énergie d'activation de la décomposition des amorceurs, l'énergie de propagation est relativement importante. La réaction de propagation est aussi très exothermique (ΔH_p varie de 50 à 90 kJ/mol), de sorte qu'il est extrêmement important de contrôler la température d'un réacteur de polymérisation, sous peine de risquer une réaction explosive.

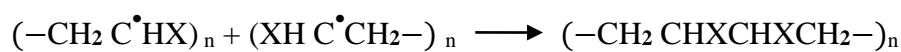
Néanmoins, la réaction de propagation peut être réversible à haute température. Il existe donc une température plafond où la vitesse de la réaction de « dépropagation » devient égale à celle de propagation. Au-dessus de cette température, la polymérisation devient impossible. Cette température plafond peut être assez basse dans le cas de monomères à fort encombrement stérique (par exemple 30 °C pour l' α -méthylstyrène ; 205 °C pour le méthacrylate de méthyle ; 428 °C pour le styrène ; 415 °C pour l'acrylonitrile). L'équilibre propagation-dé propagation peut être responsable de la difficulté de convertir des petites quantités de monomère résiduel en fin de polymérisation. Il peut en être de même si la réaction est menée à une température inférieure à la température de transition vitreuse $T_{g \text{ lace}}$ du système [polymère plastifié par le monomère résiduel (point de vitrification)]. Par exemple, il est impossible de dépasser un taux de conversion de 95 % dans la polymérisation du chlorure de vinyle à 50 °C. [7]

Terminaison :

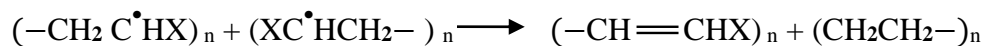
La réaction de terminaison consiste en la destruction du centre actif qui est localisé à l'extrémité de la chaîne en croissance et peut, en principe, se faire de différentes façons (choc sur une paroi, réaction avec des impuretés, etc.). Cependant, la réaction de terminaison d'une polymérisation conduite de façon normale se fait

Essentiellement :

— par combinaison ou couplage :



— par dismutation:



La terminaison par couplage est largement dominante, et quasi exclusive pour les monomères ne possédant qu'un seul substituant, $\text{CH}_2=\text{CHX}$ tandis que, si le monomère comporte deux substituants, comme c'est le cas pour le méthacrylate de méthyle, la contribution du mécanisme de dismutation est significative.

La réaction de terminaison, qui est une réaction biradicalaire entre deux espèces extrêmement réactives, est extrêmement rapide. Les constantes de vitesse k_t correspondantes sont de l'ordre de 10^6 à 10^8 s^{-1} et dépendent peu de la température. Les énergies d'activation sont seulement de quelques kJ/mol (< 10).

En revanche, elles dépendent fortement de la longueur des chaînes en croissance et de leur concentration, et sont largement contrôlées par la diffusion dans le milieu qui devient très vite visqueux. Au-delà d'une certaine viscosité (qui correspond à la limite où les chaînes deviennent enchevêtrées dans des macromolécules linéaires), on observe une accélération de la polymérisation (dite effet Tromsdorf ou encore effet de gel) due à une diminution de la vitesse de terminaison et, par conséquent, à une augmentation de la concentration des radicaux.[7]

5- Cinétique de polymérisation :

La vitesse de polymérisation est essentiellement la vitesse de conversion du monomère, et donc, en fait, la vitesse de la réaction de propagation, puisque la consommation du monomère par d'autres réactions (amorçage ou réamorçage après transfert) est négligeable, étant donné le très grand nombre d'étapes de propagation[7]

5-1- La vitesse de propagation s'écrit :

$$V_p = - d [M] / dt = k_p [M][M^*]$$

Avec $[M]$ concentration en monomère,

$[M^*]$ concentration en radicaux

$[M^*]$ est toujours très faible (de l'ordre de 10^{-8} molaire) et, sauf cas particuliers, ne peut être déterminée directement. Pour pouvoir l'estimer, on fait appel à l'hypothèse dite de l'état stationnaire. Celle-ci implique que la concentration en radicaux reste stationnaire tout au long de la croissance d'une chaîne et que la vitesse de production des radicaux actifs (vitesse d'amorçage) soit égale à la vitesse de destruction de ces radicaux actifs (vitesse de terminaison). S'il en était autrement, on assisterait, soit à l'arrêt de la polymérisation (si $V_a < V_t$) ou, au contraire, à une accélération continue de la polymérisation qui pourrait devenir explosive à cause de la forte exothermicité (si $V_t < V_a$). On écrit donc :

$$V_a = 2f k_d [I] = V_t = k_t [M^*]^2$$

Il vient donc pour la vitesse de polymérisation :

$$V_p = - d [M] / dt = k_p [M] (2f k_d [I] / k_t)^{1/2}$$

Il convient de remarquer que la durée de la croissance d'une chaîne macromoléculaire, entre l'amorçage et la terminaison, est extrêmement petite, l'ordre de grandeur étant la milliseconde (et rarement la seconde). C'est pourquoi, si l'on considère cette durée très brève, l'hypothèse de l'état stationnaire est tout à fait justifiée.

Bien entendu, la vitesse d'amorçage instantanée dépend de l'évolution de la concentration en amorceur qui, tout comme le monomère, se consomme au fur et à mesure de la progression du processus de polymérisation. Si l'on prend en compte ces deux effets, on peut écrire :

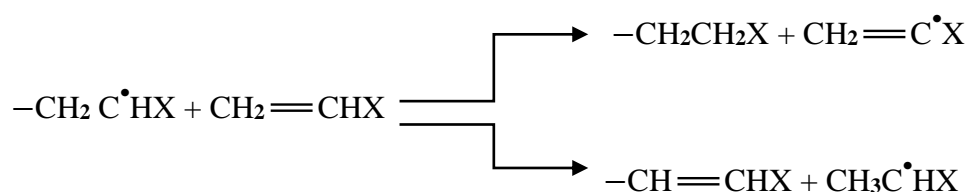
$$\log [M_0] / [M] = k_p (2f k_d [I_0] / k_t)^{-1/2} [1 - \exp(-k_d t/2)]$$

Avec $[I_0]$ et $[M_0]$ concentrations en amorceur et en monomère respectivement. [7]

Une réaction de transfert implique que le centre actif de l'extrémité d'une chaîne est transféré sur un autre composé, qui est dit alors agent de transfert. Le plus souvent, cette réaction provoque l'activation de l'agent de transfert, qui peut alors amorcer la croissance d'une autre chaîne ; si cette suite de réactions est assez rapide, la réaction de transfert n'aura pas de conséquence sur la vitesse de polymérisation. En revanche, elle arrête la croissance de la chaîne initiale, ce qui aura des conséquences sur la masse molaire moyenne du polymère ; plus il y aura de transferts, plus la masse molaire sera limitée. [8]

Les agents de transfert peuvent être tous les composés du milieu réactionnel, et donc :

— le monomère lui-même :



— l'amorceur, en particulier les hydroperoxydes (par le H du groupe OOH), mais pas les composés azoïques ;

— le polymère et, dans ce cas, le réamorçage provoque la formation de ramifications ;

— un solvant, ou un produit introduit intentionnellement dans le but précisément de limiter les masses molaires moyennes.

Le contrôle des masses molaires est souvent un problème important dans l'industrie. À cet effet, les agents de transfert employés le plus souvent sont les solvants chlorés (tableau 4) ou encore les mercaptans RSH (tableau 5). Les réactions s'écrivent, dans le cas des mercaptans : [8]

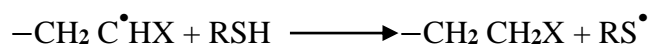


Tableau 4 – Constantes de transfert de solvants chlorés à 80 °C (d'après [1])			
Solvant	Méthacrylate de méthyle	Styrène	Acétate de vinyle
CBr ₄	0.27	2.2	40
CCl ₄	2.4	130	0.96
CHCl ₃	1.4	0.5	0.015

Radical R	Méthacrylate de méthyle	Styrène	Acétate de vinyle
H	-	5	-
nC ₄ H ₉	0.67	22	48
nC ₁₂ H ₂₅	-	19	-
HOCOOCH ₂	0.38	11	-
C ₆ H ₅	2.7	-	-

Le contrôle des masses molaires est régi par l'équation de Mayo :

$$1/X_n = 1/X_{n0} + C_m + C_{Si} + [Si]/[M]$$

Avec X_n degré de polymérisation,

X_{n0} degré de polymérisation en l'absence de réactions de transfert,

C_m constante de transfert sur le monomère,

C_{Si} constante de transfert sur l'agent i dont la concentration est $[Si]$.

La constante de transfert est le rapport entre la constante de vitesse de la réaction de transfert k_{tr} et la constante de vitesse de la réaction de propagation k_p .

Dans le cas où l'agent de transfert est le polymère, la réaction de transfert conduit à des branchements qui peuvent devenir, selon le mécanisme de terminaison, des réticulations (terminaison par couplage). C'est le cas, par exemple, de l'acrylate de butyle.

Les réactions de transfert dépendent aussi beaucoup de la température, avec des énergies d'activation assez élevées, de l'ordre de 50 kJ/mol.

Ainsi, dans le cas de la polymérisation de l'éthylène, qui se déroule à très haute pression, mais surtout à très haute température (entre 200 et 300 °C), il se produit deux types de réactions de transfert sur le polymère : le transfert intermoléculaire où le radical de la chaîne en croissance attaque une autre molécule de polymère (ce qui conduit à des ramifications longues qui ont une influence très importante sur la rhéologie du polymère fondu) et le transfert intramoléculaire où le radical réagit avec la chaîne qui le porte (par l'intermédiaire d'un petit cycle), ce qui conduit à des ramifications courtes qui, elles, modifient la cristallinité du polymère, et par là sa densité (réaction dite de back-biting). [8]

Il est commode d'analyser le phénomène en termes de probabilités et, de fait, des méthodes telles que la méthode de Monte-Carlo conduisent à des résultats précis. La probabilité de croissance d'une chaîne individuelle peut être représentée par le rapport entre la vitesse de propagation instantanée divisée par la somme des vitesses d'arrêt de croissance (terminaison et transfert, plus la vitesse de propagation). Aucune de ces vitesses n'est constante dans le temps, et, de ce fait, on ne sait pas intégrer analytiquement les équations différentielles correspondantes. [9]

Il existe cependant des expressions analytiques approchées pour représenter la distribution des masses molaires. La distribution la plus utilisée est la distribution dite exponentielle généralisée qui, malgré tout, dépend de trois paramètres ajustables.

6- Procédés de polymérisation :

Nous considérerons essentiellement le cas des copolymérisations car, à l'exception du PVC et du polychloroprène, la plupart des polymères industriels sont des copolymères. Il n'y a pas de différence entre la polymérisation en émulsion et les autres polymérisations radicalaires, en ce qui concerne la réactivité des monomères. Cependant, la polymérisation ayant lieu quasi exclusivement dans les particules, il convient de prendre en compte la répartition des monomères entre la phase aqueuse et la phase organique (gouttelettes et particules). Certains monomères (acrylonitrile, acétate de vinyle) ont une solubilité assez importante en phase aqueuse. [10]

En ce qui concerne les procédés, on distingue le procédé en **réacteur fermé** (batch), où la totalité de la charge est introduite dans le réacteur, le procédé **semi-continu** (semi-batch) où, après introduction d'une partie de la charge pour former un pied de cuve, l'essentiel des monomères est introduit de manière continue, soit sous forme de solution organique, soit sous forme d'émulsion et, enfin, **les procédés continus**.

- ✚ Le procédé en réacteur fermé est rarement employé dans l'industrie, à cause du problème de l'exothermicité.
- ✚ On utilise le plus souvent les procédés semi-continus. Dans ce cas, la charge initiale est destinée surtout à maîtriser le processus de nucléation, et donc à fixer le nombre de particules. Après ce stade initial, il convient de limiter la vitesse de polymérisation, pour rester en deçà de la capacité d'échange thermique du système. Cela conduit, le plus souvent, à travailler dans des conditions dites « affamées » où les particules ne sont pas gonflées de monomères à saturation. Dans de telles conditions, la conversion instantanée est presque complète, et la composition des copolymères est pratiquement

constante et égale à celle du mélange de monomères coulé en continu. Les particules grossissent, ce qui demande plus de tensioactifs pour leur stabilisation. C'est pourquoi on introduit souvent le mélange sous forme d'émulsion. Il convient cependant d'éviter que le tensioactif ne s'accumule pour ne pas provoquer une nouvelle nucléation. Mais on peut aussi souhaiter obtenir un latex polypopulé, et ajouter intentionnellement une nouvelle charge de tensioactif (procédé dit shot). On peut aussi introduire une charge supplémentaire d'amorceur pour compléter la conversion en fin de réaction. On peut également souhaiter produire un copolymère dont la composition varie de manière continue ou bien contrôlée. Il suffit alors de faire varier de manière adéquate le mélange de monomères tout en maintenant des conditions « affamées ». Le procédé semi-continu offre donc une très grande flexibilité. On termine souvent la polymérisation par une phase de cuisson destinée à convertir totalement les monomères. Si besoin est, on élimine les monomères résiduels par un post-traitement de stripage (entraînement à la vapeur d'eau). Il peut être alors nécessaire d'introduire une nouvelle charge de stabilisant.

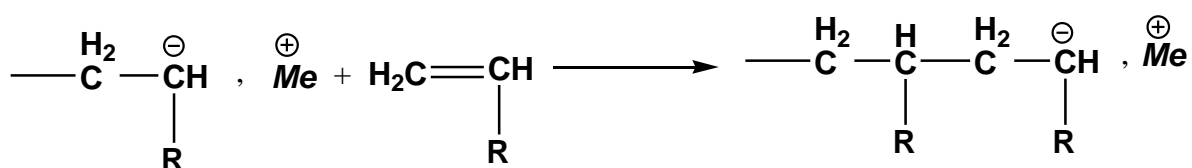
✚ On demande évidemment à effectuer en **continu** les polymérisations qui se font à grande échelle (par exemple SBR). Pour cela, on utilise une série de réacteurs en cascade se déversant l'un dans l'autre par débordement. Le premier réacteur est le pied de cuve, où les conditions d'agitation doivent être bien contrôlées pour éviter les phénomènes d'oscillation (créations successives de particules par vagues). Des charges de monomères sont effectuées progressivement dans les autres réacteurs de la cascade et, à la fin, on introduit un agent d'arrêt pour stopper la réaction avant de recycler les monomères résiduels. On évite ainsi de pousser trop loin la polymérisation du butadiène, qui provoquerait la réticulation. Pour les productions continues de moindre importance, on peut utiliser un réacteur tubulaire, qui a l'avantage de permettre des introductions « shot » le long du tube. [10]

6-1- Polymérisations anioniques :

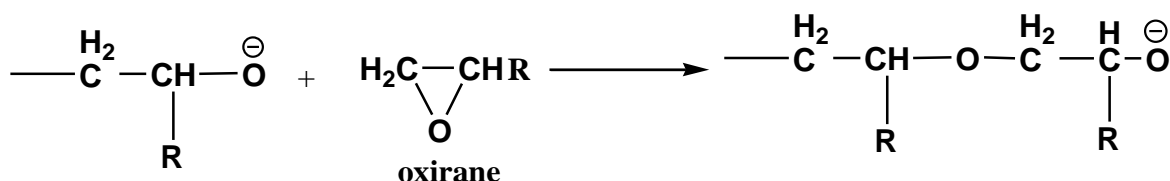
6-1-1- Principe

La partie active est un carbanion (l'un des atomes de carbone porte une charge négative) ou un oxanion (la charge négative est portée par un atome d'oxygène) associé à un contre ion Me^+ , chargé positivement et souvent métallique. La polymérisation peut se faire par ouverture d'une double liaison (styrène, diènes, acrylonitrile, vinylpyridine) ou d'un cycle (oxirane, lactone, lactame...). [11]

✚ Ouverture d'une double liaison :



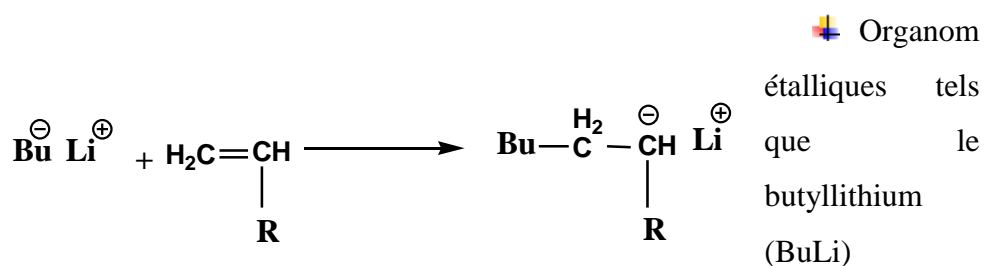
✚ Ouverture d'un cycle :



Elle se fait en solution dans des solvants aprotiques (qui ne peuvent pas libérer de protons) : alcanes, cyclohexane, benzène, tétrahydrofurane, dioxanne... [12]

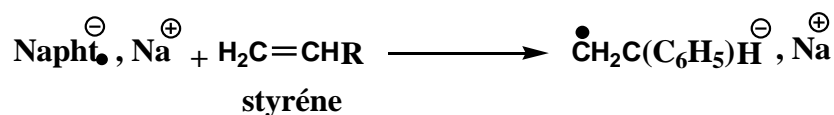
Amorçage :

Les amorceurs appartiennent aux familles suivantes.

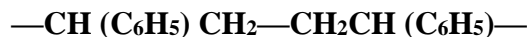


Systèmes générateurs d'ions radicaux (naphthalènesodium, cumylpotassium...)

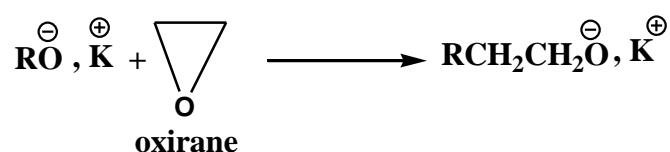
Ces systèmes agissent par transfert



Les radicaux se couplent immédiatement et conduisent à un carbanion double, susceptible d'amorcer une chaîne polymère de chaque côté :

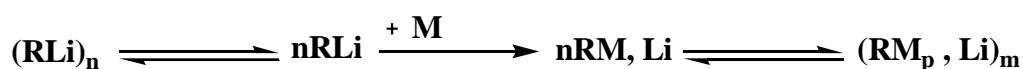


Ces systèmes sont utilisés pour produire des polymères téléchéliques. Dans le cas des polymérisations par ouverture de cycle, les mécanismes d'amorçage sont analogues, bien que les amorceurs puissent être un peu différents. La polymérisation des oxiranes, par exemple, est amorcée par un alcoolate de potassium ROK, dissocié en oxanion RO^\ominus et K^\oplus .



Propagation :

La particularité des polymérisations ioniques, bien établie à propos de la polymérisation anionique, provient de ce que la réactivité des carbanions peut être modulée par des additifs et, surtout, par des phénomènes de solvation. En milieu hydrocarboné, les organométalliques, même quand ils sont solubles, peuvent être associés en structures plus ou moins polymères. Il existe un équilibre d'association, qui peut exister même pour une chaîne polymère :



avec M monomère,

n degré d'association de l'amorceur RLi,

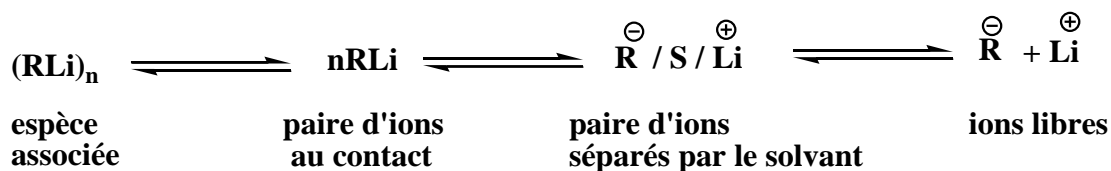
m degré d'association de l'espèce polymère,

p degré de polymérisation.

Dans le cas du butyllithium, n varie de 4 à 6, tandis que, pour un produit polymère, m = 2. Seule l'espèce dissociée est active vis-à-vis de la propagation. Certains solvants sont simplement dissociants, par exemple le dioxane. Ils déplacent l'équilibre vers la dissociation et donc accélèrent l'amorçage et la propagation. [12]

Des solvants plus polaires sont non seulement dissociants, mais aussi solvatants. Ils sont susceptibles de s'insérer entre les deux parties de la paire d'ions. La réactivité du carbanion vis-à-vis des monomères est fortement accrue. Les valeurs de k_p passent de 10^2 à 10^5 s^{-1} . À la limite, le carbanion est totalement libre, et la valeur de k_p atteint 10^6 .

On distingue donc les espèces suivantes :



Dans les hydrocarbures, les espèces sont associées surtout dans les aliphatiques et moins dans les aromatiques. Elles sont dissociées dans les éthers simples ainsi que dans le dioxanne. Mais les deux partenaires de la paire restent au contact. En revanche, dans le tétrahydrofurane, une certaine proportion de ces paires est sous la forme séparée, avec insertion du solvant entre ces deux partenaires, mais on ne trouve que très peu d'ions libres. La solvation est plus poussée avec des solvants plus polaires tels que les glymes mais, pour obtenir une séparation complète, il faut utiliser des produits plus puissants comme les éthers couronnes ou, mieux, les cryptands, qui sont capables d'encager les contre-ions. [12]

Terminaison :

Elle peut être due à un composé susceptible de réagir avec un carbanion (générateur de protons), présent sous forme d'impureté ou introduit volontairement.

En l'absence d'un tel composé, la polymérisation anionique peut être vivante : aucune réaction de terminaison ne se produit et les chaînes gardent leurs extrémités actives après la consommation totale du monomère. Si, à une solution d'un polymère vivant, on ajoute une nouvelle charge de monomère, les chaînes recommencent à croître. Si, par ailleurs, l'amorçage est rapide et s'il ne se produit ni transfert ni terminaison, la distribution des masses molaires peut être très étroite, et le rapport $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ est voisin de 1. Cette propriété est utilisée pour préparer des copolymères à blocs ou des oligomères fonctionnalisées par une réaction d'arrêt volontaire. [12]

La polymérisation du styrène, des diènes ou de la vinylpyridine amorcée par des organométalliques ou des ions radicaux, présente un caractère vivant. Il n'en est pas de même avec les esters acryliques, à cause d'une réaction parasite sur les groupes esters. La polymérisation de l'oxyde éthylène présente aussi un caractère vivant ; ce caractère est moins net dans le cas de l'oxyde de propylène où se produit une réaction parasite de transfert interne qui conduit à une extrémité insaturée. [12]

7- Applications industrielles :

En dehors des polymérisations par ouverture de cycle, on trouve peu d'applications industrielles de la polymérisation anionique, à l'exception des copolymères à blocs styrène-butadiène. Il existe cependant un certain intérêt pour la polymérisation du styrène qui peut être plus rapide que la polymérisation radicalaire et conduire à des distributions plus étroites. Il existe aussi des productions de copolymères styrène-butadiène avec des distributions de séquences différentes de celle obtenue en polymérisation radicalaire, grâce à la modification de la réactivité des centres actifs. Ces produits sont utilisés dans l'industrie du caoutchouc. [12]

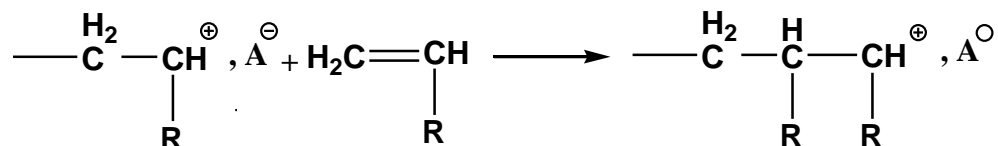
8- Polymérisations cationiques :

8-1- Principe

La partie active est un carbocation, où un des atomes de carbone porte une charge positive, associé à un contre-ion chargé négativement. Les monomères peuvent être :

- des oléfines (isobutylène) ;
- des éthers vinyliques $\text{CH}_2=\text{CHOR}$;
- des carbures insaturés (styrène, indène, benzofurane) ;
- des terpènes ;
- des composés hétérocycliques (oxirane, tétrahydrofurane, cyclosiloxane).

Le schéma de principe peut s'écrire :

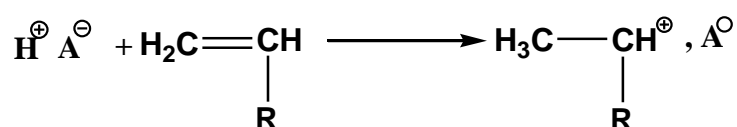


Le groupe **R** doit être donneur d'électrons (isobutylène, éther vinylique) ou stabiliser le cation par résonance (styrène, indène). Les solvants ne doivent pas réagir avec l'extrémité active ; les plus utilisés sont des composés chlorés tels que le dichlorométhane ou le chlorure de méthyle.[13]

Amorçage :

Les amorceurs appartiennent aux familles suivantes.

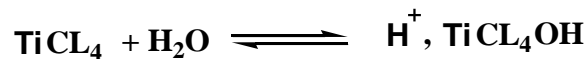
⊕ Acides protoniques AH



Parmi les plus utilisés, on peut citer les acides sulfurique, perchlorique, trifluorométhanesulfonique (triflique), trifluoroacétique. [13]

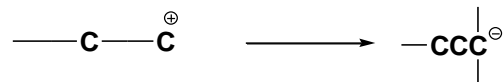
⚡ Acides de Lewis (TiCl₄, SnCl₄, AlCl₃, BF₃)

Il s'agit de composés dont le caractère acide est dû à une lacune électronique de l'atome central. Ils peuvent éventuellement agir seuls (amorçage direct) mais, le plus souvent et, en fait, dans toutes les polymérisations industrielles, ils le font par association avec un tiers composant, dit coamorceur, dont l'exemple le plus classique est l'eau :



Propagation :

Elle correspond à un schéma analogue à celui des autres polymérisations en chaîne. Dans certains cas, il peut y avoir un réarrangement du carbocation terminal, du fait d'une plus grande stabilité du carbocation correspondant :

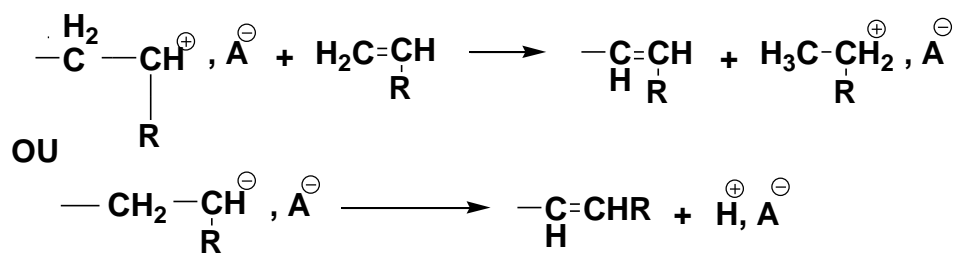


La vitesse de polymérisation est très rapide, du fait de la solvatation ou de la séparation des ions.

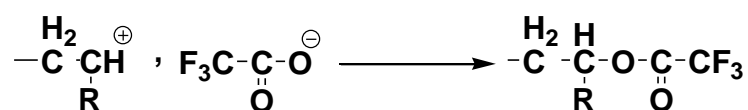
À -100 °C, les constantes de vitesse sont estimées entre 10³ et 10⁶ respectivement pour les paires d'ions et les ions libres. [13]

Transfert et terminaison :

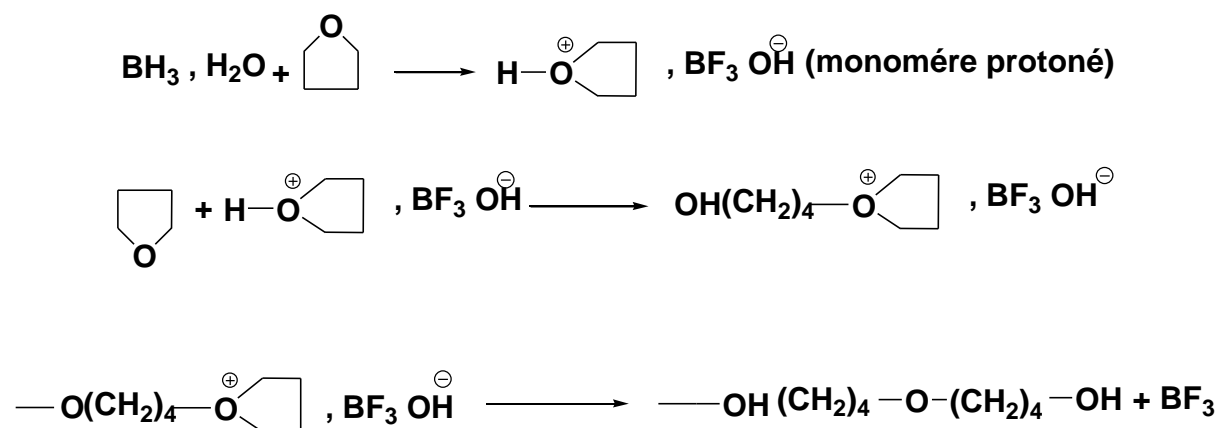
Par suite de la grande réactivité des carbocations, il peut se produire de nombreuses réactions de transfert, par exemple sur le monomère :



Les terminaisons peuvent être de nature très diverses ; citons, par exemple, la terminaison spontanée, par recombinaison, suivante : [14]



Les réactions de transfert ayant des enthalpies d'activation supérieures à celles des réactions de propagation, on peut limiter leur importance en abaissant fortement la température de polymérisation. Il est également impératif d'éliminer au maximum les impuretés susceptibles de réagir avec les carbocations. Les schémas réactionnels donnés précédemment correspondent à des monomères insaturés ; dans le cas de polymérisations par ouverture de cycle [tétrahydrofurane (THF)] par exemple, les schémas sont légèrement différents :



9- Applications industrielles :

Dans le cas des monomères vinyliques, les applications les plus importantes concernent la polymérisation de l'isobutylène, conduisant, en particulier, au Caoutchouc Butyl.

Les autres polymérisations cationiques de l'isobutylène ainsi que celles d'autres oléfines permettent d'obtenir aussi des oligomères qui, après fonctionnalisation par ène-synthèse ou par l'anhydride maléique, sont utilisés comme additifs d'huile de moteur ou résines pour adhésifs. On fabrique aussi des résines d'indène et de coumarone.

Dans le cas de monomères cycliques, la polymérisation cationique est importante. La polymérisation du THF fournit des polymères téléchéliques utilisés dans la fabrication des polyuréthanes. On prépare aussi des polyacétals pour le verre Sécuret. Enfin la polymérisation cationique est largement utilisée dans l'industrie des silicones.[15]

Introduction :

Les polyuréthanes occupent une place privilégiée dans le domaine des polymères, en raison à la fois de leur nature et de leurs applications.

Ils résultent de la réaction chimique d'un polyisocyanate avec des groupements ayant un hydrogène mobile, principalement des groupements hydroxyle.

Cette réaction exothermique peut s'accompagner d'un dégagement gazeux, qui permet une expansion plus ou moins marquée.

D'autres réactions permettent d'obtenir des réseaux plus ou moins structurés. Ces réactions facilitées par des catalyseurs s'effectuent rapidement et à température ambiante, ce qui permet des cycles rapides de production, en grandes quantités.

Cette facilité à réagir des polyisocyanate pour donner des polyuréthanes, et également des polyurées, permet une très large gamme d'applications s'accompagnant d'une grande variété de duretés et de masses volumiques.

Cela va de produits très souples et légers (dossiers d'ameublement) à des produits de hautes caractéristiques mécaniques (élément de cœur artificiel, pièce structurale d'automobile), sans oublier les peintures et adhésifs. Les mousses souples (légèreté et souplesse) et les mousses rigides (rigidité et bonne isolation thermique) constituent les tonnages les plus élevés de ce polymère. D'autres applications couvrent tous les secteurs de la vie industrielle et domestique. Les polyuréthanes, grâce à leurs caractéristiques et à la relative facilité de mise en œuvre, sont des produits dont l'évolution n'est pas encore terminée.

1. Généralités :

1.1- Classes de polyuréthannes – Diversité :

Les polyuréthannes sont les plastiques thermodurcissables les plus utilisés.

La première classification possible est fonction de la densité du produit :

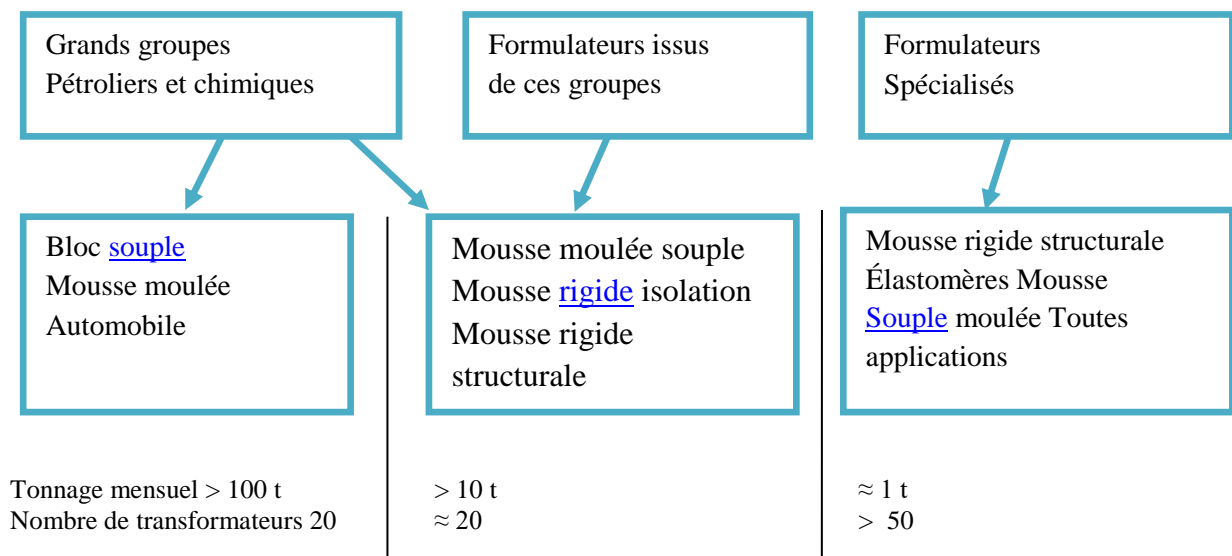
- produits expansés.
- produits compacts.

Les produits expansés se distinguent par la nature de leurs cellules :

- mousse à cellules ouvertes (mousses souples).
- mousses à cellules fermées (mousses rigides).

Le domaine des produits compacts est très large à la fois par les applications couvertes et par les caractéristiques mécaniques des produits (peintures, vernis, adhésifs, élastomères, fibres).

La diversité des produits et des modes de production complique leur évaluation précise (figure 1).

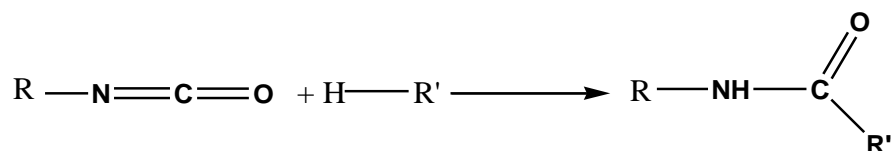


Dans le domaine des mousses souples, le transformateur formule lui-même (diversité des formules).

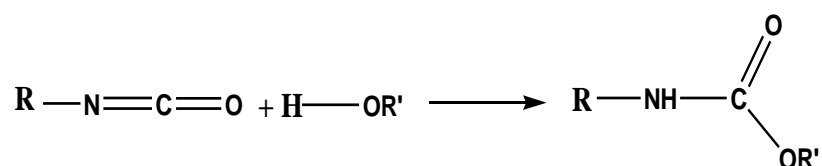
Dans le cas des mousses rigides, ce sont des Formulateurs qui assurent la majorité de la production. [16]

2. Réactions chimiques :

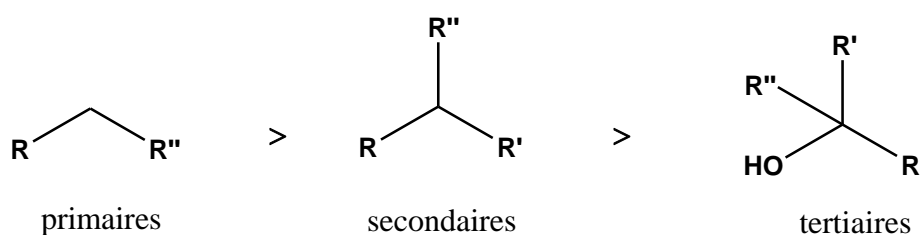
Les isocyanates, présentant une double liaison N = C fortement polarisée, réagissent avec tous les composés à hydrogène mobile selon le schéma le plus fréquent ci-après :



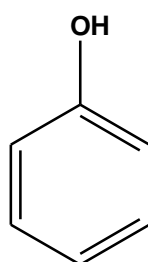
2.1 Réaction avec les alcools et les phénols :



La vitesse de réaction varie avec la classe de l'alcool dans l'ordre suivant :



et



phenol

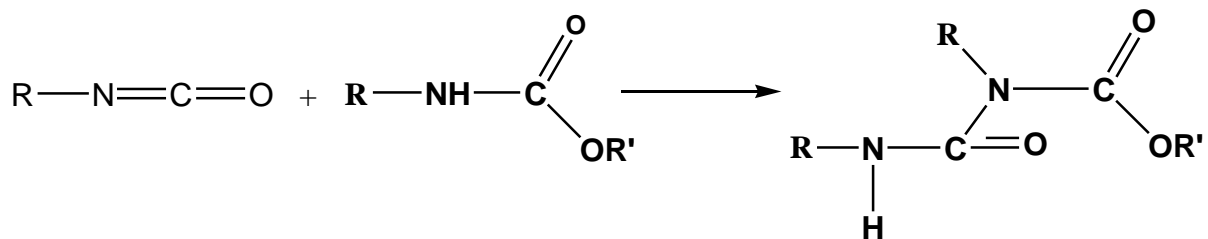
Cette propriété est mise à profit pour régler la vitesse de polymérisation des mousses, notamment en jouant sur le rapport : **alcool primaire/alcool secondaire**.

Les phénols conduisent à des réactions d'équilibre totalement réversibles à température modérée (< 200 °C), d'où leur emploi pour fabriquer des isocyanates dits bloqués, c'est-à-dire non réactifs à température ordinaire, mais libérales par chauffage. [17]

Les alcools tertiaires sont décomposés selon des réactions complexes avec, le plus souvent, formation d'oléfines (alcènes).

2.2 Réaction avec les uréthannes :

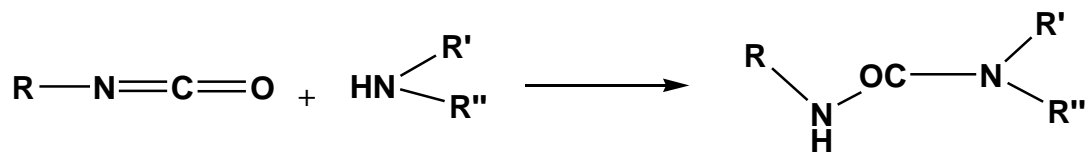
Un excès d'isocyanates réagit à chaud avec les uréthannes pour donner les allophanates :



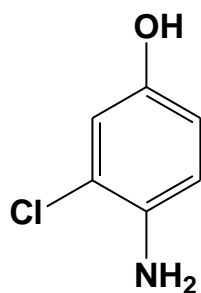
Ceux-ci peuvent se former lors de la fabrication de prépolymères à terminaisons isocyanates. Ils entraînent une réticulation, c'est-à-dire un pontage entre les chaînes macromoléculaires. Ils sont recherchés dans certains cas pour faciliter la mise en œuvre ou améliorer certaines propriétés, mais ils sont sensibles à l'humidité en cours de vieillissement.

2.3 Réaction avec les amines primaires et secondaires

Les amines donnent des urées substituées ou uréines :



La réaction est très vive chez les amines aliphatiques, moins vive avec les amines aromatiques. Chez ces dernières, la présence d'un halogène en ortho :

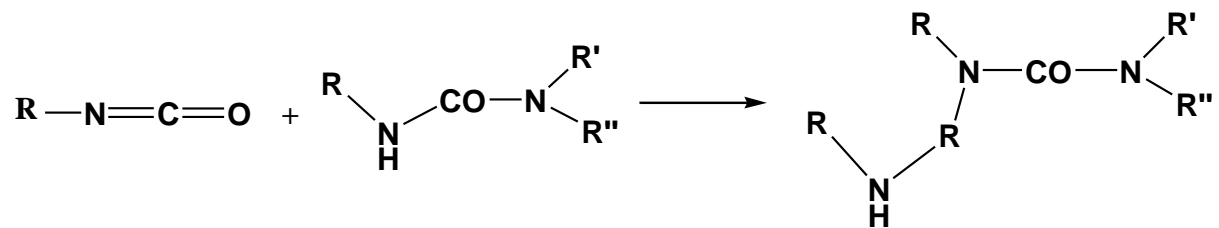


4-amino-3-chlorophénol

Ralentit encore la réaction et permet une polymérisation plus progressive, intéressante dans le cas de la fabrication de grosses pièces. [17]

2.4 - Réaction avec les uréines:

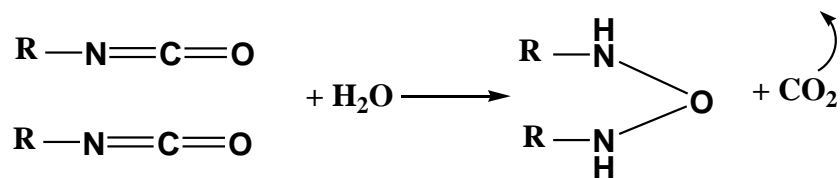
Elle conduit à des biurets substitués :



C'est une réaction parasite qui crée des ponts fragiles lors d'un vieillissement humide.

2.5 - Réaction avec l'eau :

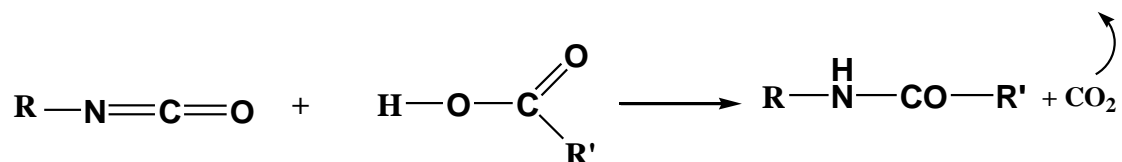
Cette réaction complexe, lente en l'absence de catalyseur et d'agitation, donne globalement une uréine et un dégagement de dioxyde de carbone :



L'uréine peut, bien entendu, réagir avec un excès d'isocyanate.

2.6 - Réaction avec les acides organiques :

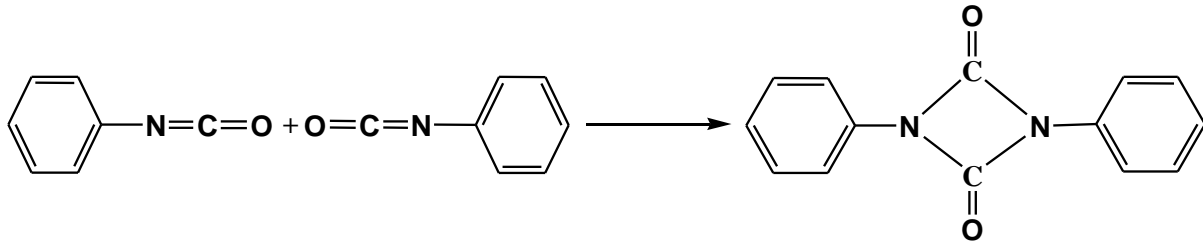
Il se forme un amide et du dioxyde de carbone :



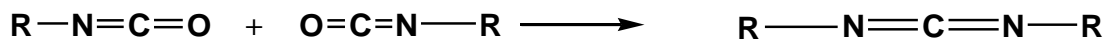
Cette réaction a été mise à profit pour fabriquer des mousses de PUR. A contrario, on voit que la présence d'acide organique empêche d'obtenir des polyuréthannes compacts, exempts de bulles. [17]

2.7- Dimérisation :

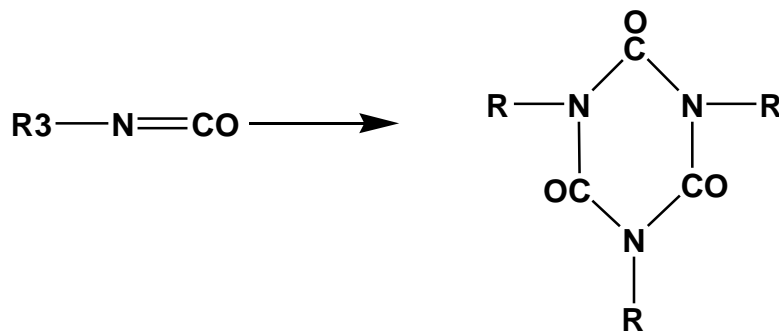
Les isocyanates aromatiques dimérisent, surtout en présence de phosphines ou d'amines tertiaires, en donnant des uretdiones :



À haute température ou avec un catalyseur, deux isocyanates se condensent avec dégagement de dioxyde de carbone pour donner une carbodiimide très stable :

**2.8- Trimérisation**

Les isocyanates aliphatiques ou aromatiques peuvent former des trimères, notamment en présence de sels alcalins (acétate de potassium ou de calcium) :



Le trimère est particulièrement stable à chaud (150 à 200 °C). Cette réaction est mise à profit dans la fabrication de mousses rigides à réaction au feu très améliorée

2.9 Formation de macromolécules :

La fabrication de macromolécules linéaires implique la mise en œuvre de diisocyanates et de composés réactifs difonctionnels :



En évitant toute réaction parasite qui entraînerait des réticulations.

Les autres polyuréthannes sont obtenus avec des composés plurifonctionnels dont la nature, la masse molaire et la fonctionnalité varient selon les produits désirés. [18]

Matières premières :

1- Polyols :

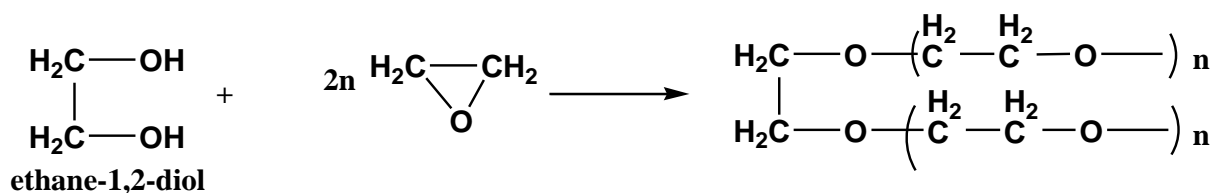
L'affinité du groupement isocyanate $N=C=O$ avec les atomes d'hydrogène et la possibilité industrielle d'obtenir des produits hydroxylés conduisent à l'utilisation d'une grande variété de polyols pour la formation du réseau uréthane.

Ces polyols se différencient par leur fonctionnalité, leur masse molaire, leur réactivité, leur viscosité, etc.

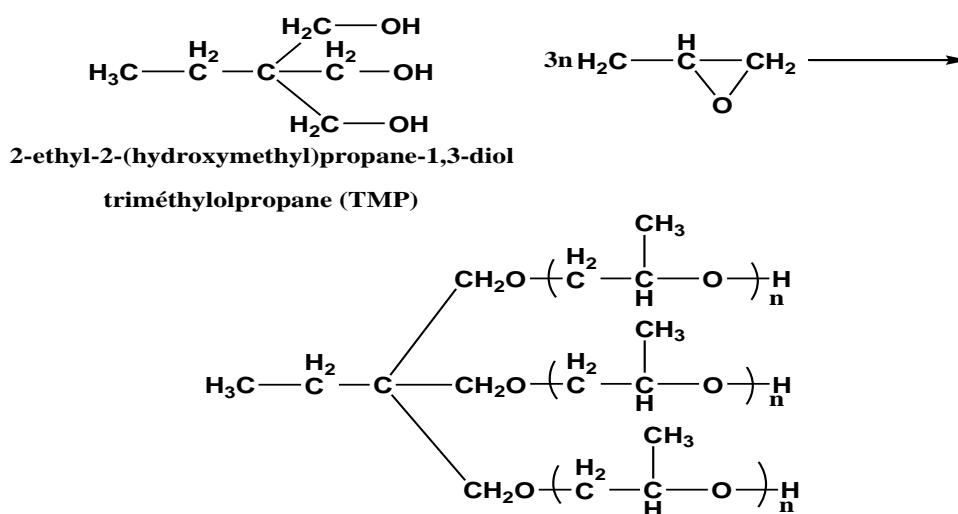
1-2- Polyols polyéthers :

Ce sont les polyols les plus utilisés. Il s'agit de produits de polyaddition. Sur une base de fonctionnalité allant de 2 à 8 (éthylène glycol, glycérine, triméthylolpropane, pentaérythritol, sucrose, sorbitol, etc.), seront fixées des molécules d'oxyde de propylène et /ou d'oxyde d'éthylène. [19]

Exemple 1 : diol + oxyde d'éthylène



Exemple 2 : triol + oxyde de propylène



L'oxyde d'éthylène réagissant plus rapidement que l'oxyde de propylène, il est nécessaire d'opérer en deux phases si on souhaite obtenir un produit avec des OH primaires :

- fixation de l'oxyde de propylène ;
- fixation de l'oxyde d'éthylène, après élimination de l'excès d'oxyde de propylène.

Si l'on opère avec un mélange d'oxydes, le pourcentage de fonctions OH primaires sera réduit. Suivant le nombre de molécules d'oxyde, on peut obtenir des produits de masse molaire de 100 à 7 000 g · mol⁻¹ environ.

- diols : éthylèneglycol, propylèneglycol ;
- triols : triméthylolpropane, glycérine ;
- autres : sorbitol, pentaérythritol.

1-3- Polyols aminés :

Le développement des produits très réactifs (exemple : mousse dite RIM) nécessite l'emploi de polyols autocatalytiques.

Lorsque l'on utilise un composé aminé, les doublets de l'azote jouent ce rôle d'autocatalyseur. Ces produits sont obtenus par addition d'oxyde de propylène ou d'éthylène sur une base éthylène diamine. Ils ont une masse molaire allant de 500 à 5 000 g · mol⁻¹.

1- 4- Autres polyols :

Il existe d'autres produits polyhydroxylés employés dans la fabrication des polyuréthanes.

2- Isocyanates :

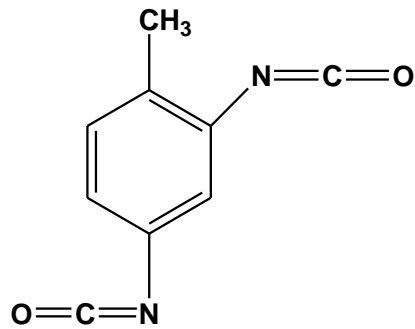
L'isocyanate constitue l'élément réactif avec le groupement -N=C=O. Il existe plusieurs familles d'isocyanates, spécifiques à des applications finales.

2.1 Toluènediisocyanate (TDI) :

Le composé de base est le toluène. Il subit une opération de nitration puis l'action du phosgène COCl₂ permet l'obtention du groupement -N=C=O.

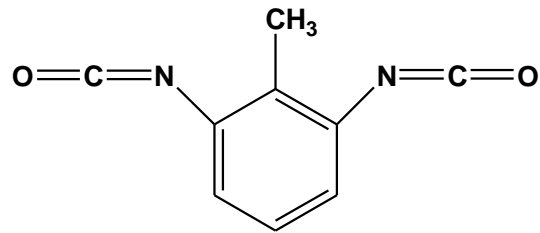
Le processus de fabrication permet l'obtention d'un mélange d'isomères dans le rapport 80/20.

- 80 % molaire de TDI-2,4, c'est-à-dire avec une position para réactive et une ortho peu réactive.
- 20 % molaire de TDI-2,6, c'est-à-dire avec deux positions ortho peu réactives. [19]



2,4-diisocyanato-1-methylbenzene

toluène-2,4-diisocyanate



1,3-diisocyanato-2-methylbenzene

toluène-2,6-diisocyanate

Sa dénomination commerciale est T80. C'est un produit très fluide ($\eta = 3 \text{ mPa} \cdot \text{s}$) et avec une odeur très forte.

Il est également possible d'obtenir d'autres rapports d'isomères :

- le TDI T65 contient 35 % de TDI-2,6. Il est surtout destiné à la réalisation de blocs polyesters ;
- le TDI T100 contient 100 % de TDI-2,4. Il est destiné à l'industrie des peintures et à la réalisation de prépolymères pour élastomères.

2-2- MDI :

Le MDI pur (figure 2 a) est le diphénylméthanediisocyanate-4,4'.

Il est peu stable à température ordinaire et fond à 38°C . Il dimérise à faible température et précipite, ce qui rend son stockage difficile et nécessite la réalisation de produits modifiés. Par extension, MDI désigne aussi des produits modifiés (figure 2). Il existe donc de nombreuses formes.

Le composé de base est l'aniline, qui se condense avec le formaldéhyde, puis subit l'opération de phosgénation. Le processus de fabrication conduit à un produit polymérique (figure 2).[19]

Le produit le plus courant est le MDI brut avec n voisin de 2,7. Il s'agit d'un produit brun visqueux ($\eta = 3 \text{ mPa} \cdot \text{s}$). Il nécessite des opérations de réglage de fonctionnalité, réactivité et viscosité. Chaque variété de MDI est spécifique à une application bien définie.

2-3- Autres isocyanates :

2-3-1- Naphtylènediisocyanate-1,5 et autres isocyanates aromatiques :

Le Naphtylènediisocyanate-1,5 (NDI) est utilisé dans la fabrication d'élastomères. D'autres produits (tétraméthylxylène d'isocyanate TMXDI, xylène d'isocyanate XDI) sont en cours de développement. [19]

2-3-2- Isocyanates aliphatiques :

La présence de liaisons doubles dans les isocyanates aromatiques provoque une tendance au jaunissement de ces produits. Pour certaines applications, il est donc nécessaire d'utiliser des isocyanates aliphatiques (peintures, vernis, élastomères).

Ce sont principalement :

- HDI (hexaméthylènediisocyanate)
- IPDI (isophoronediiisocyanate)
- MDI hydrogéné ;
- CHDI (trans-1,4-cyclohexane d'isocyanate).

3- les Catalyseurs :

La formation de polyuréthanes et le dégagement de gaz carbonique ont lieu naturellement avec une vitesse de réaction assez lente.

Il est nécessaire d'activer ces réactions, tout en évitant des réactions secondaires néfastes à la qualité du réseau. Il existe deux types de systèmes catalytiques.

3-1- Catalyseurs aminés :

La présence d'un doublet électronique sur l'azote permet aux amines, principalement les amines tertiaires, de jouer un rôle primordial dans la formation du gel et de l'expansion.

La formule devra être établie en cherchant l'obtention d'une réaction très fluide (répartition homogène dans le moule) et d'une polymérisation la plus rapide possible.

Les amines diffèrent selon :

- le pK_a ;
- l'encombrement stérique ;
- la volatilité et l'odeur ;
- la longueur de la chaîne et la structure ;
- la solubilité dans le milieu.

L'amine la plus utilisée est la triéthylène diamine, ou diazobicyclo[2.2.2]octane, connue sous le nom commercial de DABCO.

Dans le domaine des mousses souples, on trouve aussi le bis-2-diméthylaminoéthyléther, connu sous le nom de AI.

Suivant les applications, de nombreuses amines sont utilisées.

Elles sont souvent connues par leur nom commercial, car il s'agit en réalité d'un mélange de produits.

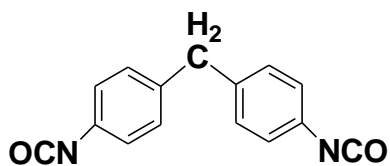
Dans le cas des mousses rigides, l'amine la plus utilisée est la DMCHA (diméthylcyclohexyl amine). [19]

3-2- Catalyseurs métalliques :

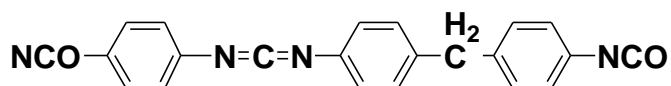
Dans le cas des mousses dites classiques, il est nécessaire d'activer fortement la réaction uréthane. En effet, les polyols utilisés sont à faible teneur en OH primaires. On utilise pour cela des sels métalliques d'étain (Sn^{++}).

Il s'agit de l'octoate stanneux, en réalité le 2-éthylhexanoate stanneux. Ce produit est utilisé à très faible concentration ; sa valeur conditionne la qualité de la mousse.

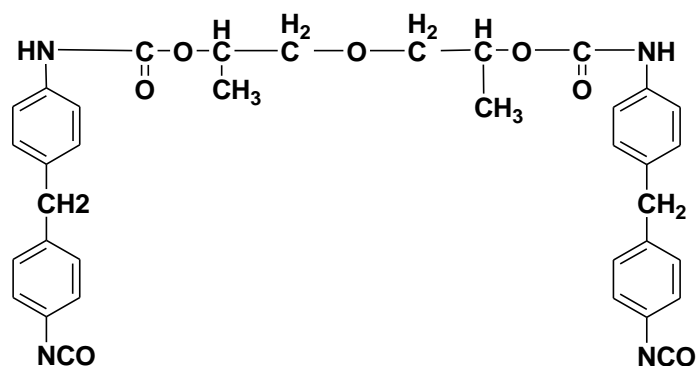
L'inconvénient de ce produit est un manque de stabilité et une forte tendance à l'hydrolyse. Dans le cas des mousses rigides, le sel d'étain utilisé est le dibutyldilaurate d'étain (DBTDL). D'autres sels métalliques sont parfois employés (acétate de potassium, sels de calcium, etc.).



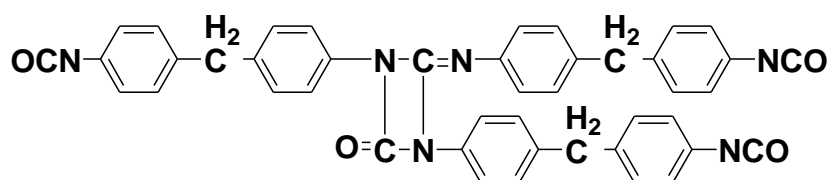
@ MDI monomère (pur)



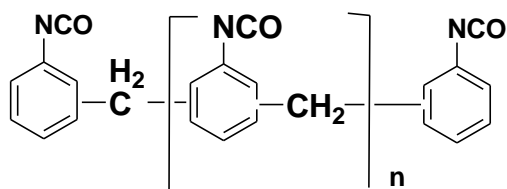
b MDI pur modifié carbodiimide



© MDI pur modifié uréthane



d MDI pur modifié urétonéimine



e MDI polymérique ($2 < n < 3$)

Figure 2 – Quelques MDI

Toxicité

Toxicité des produits de consommation :

La sécurité des produit de consommation (SPC) en collaboration étroite avec des partenaires et des intervenant, vise à protéger les consommateurs des risques liés à certains produit et promouvoir l'usage sécuritaire des produits.

- **Risques chimique :**

Des produits de consommation chimique comme détergent, les peintures, les solvant est les colles. Ces produits sont évalués en fonction dangers qu'ils présentent pendant les usages prévisibles et comprennent les produits toxiques, corrosifs inflammables, les produits adhésifs qui collent rapidement la peau.

Risques d'inflammabilité :

Produits textiles comme les vêtements de nuit pour enfants, les vêtements, laiterie ainsi que d'autre produits tels que les briquettes, les allumettes est les isolant cellulosique.

1- Toxicité des matières premières :

Les polyols sont des alcools longs et ne sont pas toxiques. Leur utilisation ne nécessite pas de précaution particulière.

Les amines, utilisées en petites quantités, nécessitent les précautions élémentaires des produits chimiques irritants.

Les isocyanates exigent des précautions très strictes. Si ces produits ne sont pas très toxiques, ils réagissent facilement sur l'eau, donc sur tous les tissus vivants et, en particulier, les yeux et les muqueuses (nez, gorge). Certaines personnes présentent une allergie aux isocyanates.

Dans le cas du TDI, le problème est lié à la tension de vapeur de ce produit (3,3 Pa, soit 0,033 mbar, à 25 °C) : ce produit est très volatile ;

alors que le MDI brut a une tension de vapeur inférieure à 10^{-2} Pa (10^{-4} mbar) à la même température.

Le critère à respecter est le seuil de concentration limite (VLE : valeur limite d'exposition, ou TLV : threshold limit value). Il définit la concentration maximale du produit dans l'atmosphère, pendant 7 à 8 h par jour, ou 40 h par semaine.

Le VLE ou TLV pour le TDI et le MDI est de 0,02 ppm molaire,

Ce qui équivaut à $0,16 \text{ mg m}^{-3}$ pour le TDI et $0,20 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ pour le MDI. Les produits sont classés en fonction de leur teneur en isocyanate libre, qui conditionne leur classement (étiquetage).

Par exemple le TDI est « toxique » pour une valeur supérieure à 2 % masse de TDI libre et « nocif » pour une valeur comprise entre 0,5 et 2 % masse.

Le MDI est classé « nocif » pour une valeur supérieure à 0,5 % masse.

L'ISOPA (Association européenne des producteurs d'isocyanates) tient à jour tous les documents concernant les isocyanates (toxicité, manipulation, équipement, formation, transport).

2- Produits finis :

Les polyuréthanes sont en majorité des produits alvéolaires et de faible masse volumique.

Il est nécessaire, surtout dans les cas des mousses en blocs, de stocker le produit dans un endroit aéré et bien protégé de l'incendie pendant 24 à 48 h. Dans le cas des autres polyuréthanes, il n'existe pas de règle particulière.

En cas d'incendie, les gaz dégagés sont en majorité le monoxyde et le dioxyde de carbone, avec formation de fumées noires épaisses.

Indiquons qu'en Europe (1995), les plastiques représentent en masse 7 % des déchets ménagers, dont 6 % sont des polyuréthanes, soit 0,42 % de la totalité des déchets ménagers.

Partie expérimentale**1- Le but :**

Le but du travail est l'industrie des mousses de polyuréthane, le mode opératoire est basé sur un mélange entre le polyol et l'isocyanates c'est-à-dire formation une relation entre l'hydroxyle (OH) et le groupe d'isocyanate ($-N=C=O$) pour obtenir le polyuréthane.

On ajout autre produits pour donner le polyuréthane des caractères spéciaux comme le chlore, silicone, l'amine cosmos et l'eau pour régler la forme des cellules (les murs et les parois ...)

2- Protocole de production de la mousse :

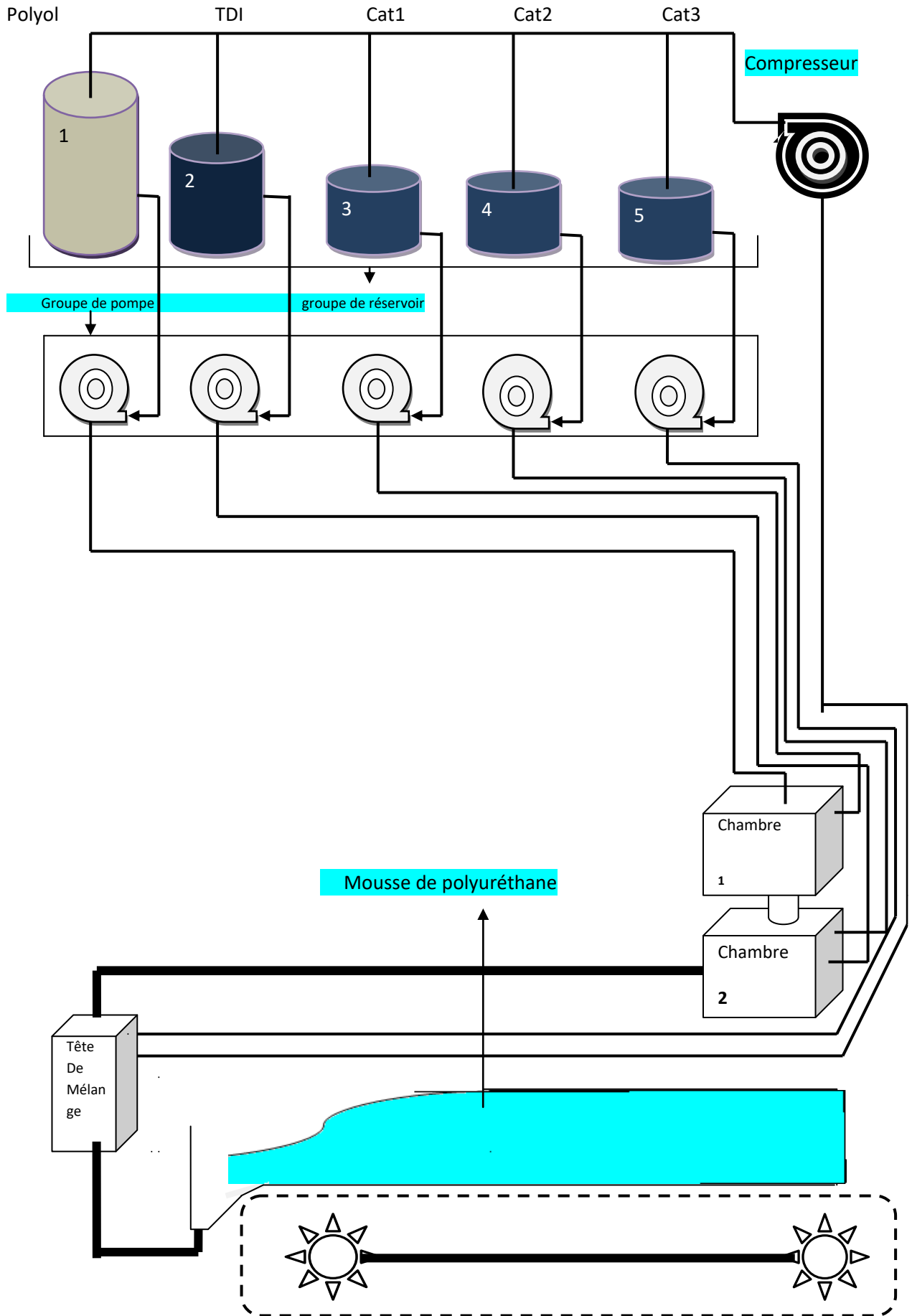
Ce protocole se divise en trois groupes :

1^{ère} groupe constitue par cinq (5) réservoirs, chaque recevoir contient sur quantité d'une matière utilisé dans l'industrie ;

2^{ème} groupe constitue par pompes pour aspirer les produits des réservoirs.

3^{ème} groupe par la tête de production et le tapie tourne et aspirateur des gaz toxiques et coupant les groupes sont reliés par des tubes.

- l'schéma suivant montre que le plan général de production et l'installation des machines.



3- mode opératoire :*** Réservoir (1) :**

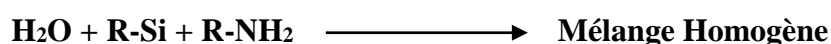
On met dans ce réservoir 6300kg (28-30 fus de polyol sous pression de 3 bar et une température de (25-27°C), le polyol peut empêcher la corrosion du CH₂CL₂, il est participé en l'industrie par pourcentage de 60%.

*** Réservoir (2) :**

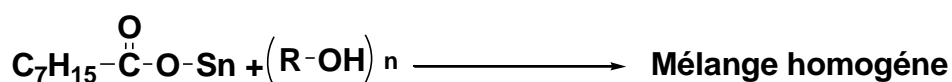
On met dans ce réservoir 3000kg (11-12 fus) de TDI sous pression de 2bar et une température de 21°C, le TDI est participé en en l'industrie par pourcentage de 30%. On infect ces produit Avec une pompe de vide fus pour éviter la toxicité du TDI pour la protection humaine.

*** Réservoir (3) :**

On met dans ce réservoir ; 60% d'eau, 30% de siliconâtes et 10% d'amine, ce mélange est appelle activateur I il est participé en l'industrie par pourcentage 6% ce mélange est trouvé sous pression 3.5 bar et une température de 20°C selon la réaction suivante :

*** Réservoir (4) :**

On met dans ce réservoir ; 90% de polyol et 10% d'octoate d'étain sous pression de 3,5 bars et une température de 20°C, ce mélange est appelé activateur II, il est participé en l'industrie par pourcentage de 1% selon la réaction suivante :

*** Réservoir (5) :**

On met dans ce réservoir ; 100% de CH₂CL₂ (agent ganglant) sous pression 3 bars et une température de 20°C, ce réservoir est participé en l'industrie par pourcentage de 3%.

Avant la mise en œuvre, il y a un groupe des filtres qui servent à la filtration de chaque produit pour éliminer les résidus s'il y en a, c'est une méthode de protection.

Les pompes sont utilisées pour aspirer les produits lors de la production, chaque réservoir à une pompe spécifique.

Avant la production il faut contrôle les vannes de chaque réservoir (les vannes d'entrée et sortie).

Chaque pompe a un débit, pour cela, il faut purger les pompes pour enlevé l'air, cette méthode est réglage de débit.

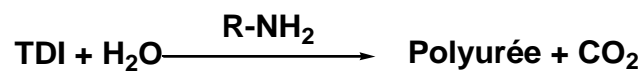
Alors que tous les produits sont prêts, tous les appareils sont contrôlés. Nous ouvrons les vannes et chargeons le compresseur avec l'air pour aide les pompes et pousser le mélange de produit dans la chambre de réaction pour passer sur la tapis a des éléments complémentaires dont les principaux suivantes :

- ❖ L'unité de dosage des agents gonflants.
- ❖ Un dosage de colorant s'il y en a.
- ❖ Un apport d'air de nucléation.
- ❖ Un remplissage automatique des réservoirs.
- ❖ Des potences manipulation, robots.
- ❖ Des portes-moulent.

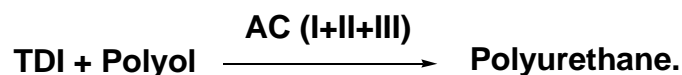
Après sortir les produits par les réservoirs, ils arrivent à deux chambres ; la 1^{ère} chambre est attachée avec le tube de polyol, le tube d' (ACI) et de (CH₂CL₂), ce mélange passe à la 2^{ème} chambre, elle est attachée avec le tube d'(ACII), ce mélange passe à la tête de production elle est attachée avec le tube de TDI. Ce mélange final se verse sur le tapis roulant pour faire la réaction qui donne la mousse.

Sur le commencement de tapis, il fait deux réactions.

Une réaction est rapide, elle se fait pour forme la couche extérieure (la crotte) selon la réaction suivante :



L'autre réaction se fait pour former la couche intérieure (l'éponge) selon la réaction suivante :



Il faut que : la vitesse de tapis roulant = la vitesse du réaction

Le bloc de mousse passé dans un tunnel, en haut du tunnel se trouve un aspirateur qui aspire les gaz toxiques.

Le dichlorométhane joue un rôle de gonfleur de mousse ainsi on obtient un bloc d'éponge avec cellules ouvertes de grand volume.

Les blocs seront coupés horizontalement et verticalement selon les dimensions demandés. Ces blocs d'éponge sont stockés 24 h pour faire sortir toutes les gazes toxiques.

N.B : si on change les pourcentages des produit, on obtient sur une autre densité d'éponge (les pourcentages de l'exemple correspondent une densité = 24g / Dm³)

Les conditions opératoires :

Le tableau suivant regroupe toutes les conditions opératoires :

Les produits	Pression (bar)	Température (c°)
polyol	3	25-27
TDI (Toluènediisocyanate)	2	21
ACI (mono chlore amine)	2,7	21
ACII (di chlore amine)	3,5	20
CH ₂ CL ₂ (déchlorureméthylène)	3	20

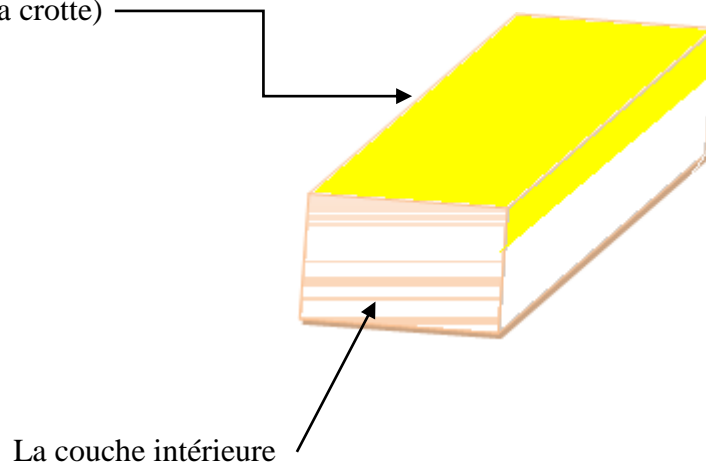
RESULTATS :

Après l'aspiration, le produit (dichlorométhane) gonfle la mousse pour obtenir un bloc d'éponge.

Ce bloc passe sous un couteau pour obtenir les dimensions demandées, les blocs sont stockés, les blocs sont diminués 0.03m.

- la figure -4- montre la forme générale d'un bloc d'éponge.

La couche extérieure (la crotte)



La couche intérieure

La couleur de l'éponge devient jaunâtre, quand on pose un morceau d'éponge au soleil (l'éponge absorbe les rayons du soleil)

Calcul de la densité :

$$\text{La densité } (d) = \frac{\text{la masse}}{\text{le volume}}$$

La mase du bloc = 3561.80g

Le volume de bloc = $12 \times 9.7 \times 1.7 = 197.88 \text{Dm}^3$

$$d = \frac{3561.80}{197.88} = 17.99 = 18 \text{ g/Dm}^3$$

La densité du bloc est 18 (g / Dm³) ou (Kg / m³)

Rôle de certains produits :

- L'octoate d'étain a un rôle de résidu les murs des cellules rigides.
- Le TDI et l'eau sont responsables de la formation de la couche extérieure (la crotte)
- L'amine est un facteur de solidité.
- Le siliconât est un facteur stabilisé.

Conclusion

Au cours de notre stage effectué à l'unité ((MOUSSE DU SUD)) nous avons appris la connaissance de la technique industrielle de fabrication des polyuréthanes, leurs propriétés et leurs diverses applications.

Sur le plan théorique nous avons étudié les polymères, leurs caractéristiques physico-chimique, leurs structures...etc.

Avec ses 23 années d'expériences la mousse du sud qui est membre fondateur du groupe RYMM n'a cessé de satisfaire ses clients les plus exigeants en leur offrant des produits de qualité supérieure avec des motifs divers, des couleurs variées à des prix compétitifs et mérités.

Ce succès est dû en grande partie à ses cadres de très haut niveau, ses équipements technologiques de pointe, son système de contrôle de gestion et large réseau de distribution à travers le territoire national.

Références bibliographiques

- [1] MARECHAL (E.) (2000)– Polycondensation et polyaddition. J 5 831
- [2] SENNINGER (T.) (1998). – Catalyse de polymérisation. J 1 260.
- [3] Polymer Handbook.
- [4] LUDWICO (W.A.) et ROSEN (S.L.) (1976). – J. Polym.Sci. – Polym. Chem. Éd. 14 p. 2121
- [5] ECHTE (A.), HAAF (F.) et HAMBRECHT (J.) (1981). –Angew. Chem. (Int. Ed. Engl.)
20 p. 344
- [6] FISCHER (N.) et GOIRAN (L.) (mai 1981). – Hydrocarbon Process. 143.
- [7] ALLSOPP (M.W.) (1981). – Pure Applied Chem. 53p. 449 .
- [8] ODIAN (G.) Wiley (1981). – Principles of polymerization.
- [9] DURANT (Y.) Lyon (1994). – **Thèse**.
- [10] SOLOMON (D.H.), RIZZARDO (E.) et CACCIOLI (P.) 135280 (1985). – Eur. Patent, Appl.
- [11] GEORGES (M.K.), VEREGIN (R.P.), KAZMAIER(P.M.) et HAMER (G.K.) (1993).
– Macromolécules,26 p. 2987 et p. 5316 .
- [12] MOAD (C.) et SOLOMON (D.H.) (1995). – The chemistry of free radical polymerization. Pergamon-Elsevier, p. 283
- [13] SENNINGER (T.) (1998). – Catalyse de polymérisation. J 1 260.
- [14] LEVRESSE (B.) (1993). – Polyéthylène basse densité. J 6 539.
- [15] QUET (J.P.) (1992). – Polyéthylènes linéaires. J 6 540.
- [16] PVC suspension. À paraître en 2001. J 6 582.
- [17] BARRAN (B.) (1993). – Polystyrène. Procédé de polymérisation en continu. J 6 550.
- [18] Vanessa DURRIEU 2002.- SYNTHÈSE ET CARACTERISATION DE DISPERSIONS AQUEUSES DE POLYURETHANE._ **Thèse**.
- [19] KENNEDY (J.P.) Patent 4029866 (1978). – U.S.