

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



Mémoire du Projet de fin d'étude

2^{ème} Année Master



Département: Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

Présenté par :

AOUISSI Nassima

BERREKAI Hala

***Elaboration et comportement thermique de
composites à base de polyuréthane
commercial***

Sous la Direction de :

Dr CHERAITIA. A

Juin 2017

Remerciement



Je remercie Allah en premier lieu, qu'il soit loué pour m'avoir donné la force et la patience nécessaires pour accomplir ce travail.

Je voudrais remercier mon directeur de mémoire le docteur CHERAITIA ABDALLAH pour m'avoir donné un projet intéressant. Son amitié et son support ont rallumé ma motivation et m'ont encouragé à faire mon mieux.

Je remercie et reste reconnaissante à toutes les personnes qui m'ont facilité la tâche pour la réalisation et l'accomplissement de ce mémoire.

Qu'il me soit permis d'adresser mes reconnaissances à tout le corps enseignant du département Génie des Procédés de l'Université 8 mai 1945.

Pour terminer je voudrais exprimer toute ma reconnaissance à mes parents qui tout au long de ces années d'études n'ont cessé de m'encourager.

Je n'oublie pas d'adresser mes remerciements, à tous mes camarades de promotion en reconnaissance de leur soutien moral lors de ma formation.

Dédicace

*A mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, que dieu te protège, à toi **mon père.***

*A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur **Maman** qui j'adore.*

*A l'homme de ma vie, mon cœur, mon marie : **RIDA***

A la personne qui m'a toujours aidé et encouragé, qui était toujours à mes côtés, et qui l'accompagnait durant mon chemin d'étude supérieure mon aimable ami.

*Collègue d'étude et sœur de cœur mon binôme **hala.***

Je dédie ce travail à tous mes amies et mes proches.

Aouissi Nassima

Dédicace

17/3495

A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, que dieu te protège, à toi mon père.

A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur maman qui j'adore.

A mon frère : KHALED

Aux personnes dont j'ai bien aimé la présence dans ce jours, mes cousines, mes cousins de prés et de loin.

A tous mes amies de prés et de loin notamment mon amie intime SARA.

Je dédie ce travail dont le grand plaisir à toute la famille de père et de mère.

A la personne qui m'a toujours aidé et encouragé, qui était toujours à mes côtés, et qui l'accompagnait durant mon chemin d'étude supérieure mon aimable ami,

Collègue d'étude et sœur de cœur mon binôme NASSIMA.

Berrekai Hala



sonmaire

SOMMAIRE

Liste des figure.....	i
Liste des tableaux.....	iv
Liste des abréviations.....	v
Introduction générale.....	1

Première partie étude bibliographique

Chapitre I : Généralité sur les composites

I.1.Introduction.....	03
I.2. Définition d'un matériau composite.....	04
I.3.Constituants des matériaux composites.....	05
I.3.1.la Matrice.....	05
I.3.1.1. Matrices organiques.....	05
I.3.1.2.Les matrices métalliques et céramiques.....	07
I.3.2.Les renforts.....	07
I.3.2.1.Les fibres de verre.....	07
I.3.2.2.Les fibres de carbone.....	09
I.3.2.3.Les Fibres d'aramide.....	09
I.3.3. Les Charge.....	10
I.3.3.1. Les charges organiques.....	10
I.3.3.2.les charges minérales.....	10
I.3.4.Les additifs.....	11
I.3.4.1.Plastifiants.....	11
I.3.4.2.Autres additifs.....	11
I.4. Structure du composite.....	12
I.4.1. Les monocouches.....	12
I.4.2. Les stratifiées.....	12
I.4.3.Les sandwichs.....	13

I.5. Les composites à base de polyuréthane.....	14
I.5.1. La résine de polyuréthane.....	14
I.5.1.1.Les résines polyuréthane non chargées.....	14
I.5.1.2.Les résines polyuréthane chargées.....	14
I.6. Procédé de fabrication des composites.....	15
I.7. Les caractéristiques des matériaux composites.....	15
I.8. Domaines d'application des composites.....	16

Chapitre II : La synthèse de polyuréthane

II.1.Introduction.....	17
II.2. Généralités sur le polyuréthane.....	17
II.2.1. L'uréthane.....	17
II.2.2.Mécanismes réactionnels.....	18
II.2.3. Les polyuréthanes.....	20
II.3.Synthèse du polyuréthane.....	21
II.3.1.La synthèse en une étape.....	21
II.3.2.La mise en œuvre un prépolymère.....	21
II.3.2.1.La synthèse du prépolymère.....	21
II.3.2.1.La réaction du prépolymère avec un polyol polyfonctionnel.....	21
II.4.La mousse polyuréthane.....	23
II.4.1.La production de mousse polyuréthane.....	24
II.5. Classification des polyuréthanes.....	25
II.5.1.Les polyuréthanes linéaires.....	25
II.5.2.Les polyuréthanes thermodurcissables.....	25
II.5.3.Les polyuréthanes élastomères.....	26
II.6.les propriétés de polyuréthane.....	27
II.6.1.Propriétés chimique.....	27
II.6.2.Les propriétés thermique.....	27
II.6.3.Les propriétés mécaniques.....	27
II.7.Les applications des polyuréthanes.....	28
II.8.Conclusion.....	29

Deuxième partie
Parti expérimentale et méthodes

Chapitre III : Méthodes et appareillage

III.1. Problématique.....	30
III.2. La spectroscopie infrarouge (IR).....	30
III.2.1. Principe.....	31
III.2.1.2. Spectroscopie infrarouge en mode transmission.....	31
III.2.2. Protocole d'essai.....	32
III.2.2.1. préparation de l'échantillon en pastille de KBr.....	32
III.3. Analyse calorimétrique différentiel (DSC).....	33
III.3.1. principe.....	34
III.3.2. Protocole d'essai.....	34
III.4. Analyse par Le banc d'essai d'isolation thermique.....	35
III.4.1. Le principe.....	35
III.4.2. Protocole d'essai.....	35
III.5. Analyse par Conduction Thermique dans une barre de laiton.....	36
III.5.1. principe.....	36
III.5.2. Protocole d'essai.....	36
III.6. Analyse par banc de Kofler.....	37
III.6.1. principe.....	37
III.7. Les propriétés des polyuréthanes.....	38
III.7.1. Les propriétés physiques.....	38
III.4.2. Les propriétés chimique.....	39

Chapitre IV : Résultat et Discussion

IV.1. Modes opératoires de synthèse.....	40
IV.1.1. Synthèse du polyuréthane (PU).....	40
IV.1. 2. Synthèse du composite polyuréthane.....	40
IV.1.2.1. Synthèse du composite polyuréthane-fibre de verre (PU-fibre).....	40
IV.1.2. 2. Synthèse du composite polyuréthane renforcé par la charge talc (PU-talc).....	41
IV.1.2. 3. Synthèse du composite polyuréthane renforcé par la charge sable (PU-sable)...	41
IV.1.2. 4. Synthèse du composite polyuréthane renforcé par CaCO ₃ (PU- CaCO ₃).....	42
IV.1.2. 5. Test de synthèse de la mousse polyuréthane.....	42
IV.2.Caractérisation des réactifs et Produits.....	43
IV.2.1. Structure des réactifs et Produits.....	43
IV.3.Propriétés des échantillons élaborés.....	47
IV.3.1.Aspects.....	47
IV.3.2. La densité des composites élaborés.....	49
IV.3.3.Propriétés chimiques.....	50
IV.4.Etude du comportement thermique des échantillons élaborés.....	51
IV.4.1.Température de fusion (banc Kofler).....	51
IV.4.2.Analyse calorimétriques différentielle (DSC).....	51
IV.4.3.Le banc d'essai d'isolation thermique.....	53

Conclusion générale

Références bibliographiques

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Structure d'un matériau composite.....	04
Figure I.2 : Structure d'un matériau composite	05
Figure I.3 : <i>Types des matrices des matériaux composites</i>	06
Figure I.4 : Les fils sillionnés.....	08
Figure I.5 : Les fils rowings.....	08
Figure I.6 : Fibres de carbone.....	09
Figure I.7: Fibres d'aramide.....	09
Figure I.8 : Exemple de composite monocouche ondulé.....	12
Figure I.9 : Structure des composite stratifié.....	12
Figure I.10 : Structure des composites sandwichs.....	13
Figure I.11 : La structure des matériaux utilise comme noyau.....	13
Figure I.12 : Les étapes de fabrication d'un matériau composite.....	15
Figure. II.1: Structure du carbamate d'éthyle (uréthane) (a) et la famille des carbamates.....	17
Figure. II.2: Réaction de formation d'uréthane.....	18
Figure. II.3 : Isomérisation du groupement isocyanate.....	18
Figure. II.4 : Synthèse d'un isocyanate.....	18
Figure.II.5 : Réaction de l'isocyanate avec un composé contenant un hydrogène labile.....	19
Figure. II.6: Synthèse d'un uréthane.....	19
Figure.II.7 : Réaction entre l'eau et l' isocyanate.....	20
Figure. II.8 : Formule générale d'un polyuréthane linéaire.....	20
Figure. II.9: Polyaddition du butanediol avec l'hexaméthylène diisocyanate	21
Figure. II.10 : Exemples de diisocyanate aromatiques et aliphatique.....	22
Figure II.11 : Schéma de réseau d'un polyuréthane.	22
Figure. II.12 : <i>Schéma de Synthèse du polyuréthane</i>	23

Figure II.13 : Les applications de la mousse polyuréthane.....	24
Figure. II.14 : Le mélange d'un polyol avec la résine.....	24
Figure .II.15: Schéma d'un polyuréthane linéaire thermoplastique.....	25
Figure. II.16: Schéma d'un polyuréthane thermodurcissable.....	26
Figure. II.17 : Schéma d'un polyuréthane élastomère.....	26
Figure II.18 : La consommation mondiale de polyuréthane en 2016.....	28
Figure.III.1 : Spectromètre FTIR de type (PERKIN ELMER).....	31
Figure.III.2 : Les étapes de préparation de l'échantillon	32
Figure.III.3 : Dépôt des échantillons sur le porte échantillon.....	33
Figure.III.4 : Appareil DSC de type LABSYS evo.....	33
Figure.III.5 : Schéma du principe de l'appareil DSC	34
Figure.III.6 : Le banc d'essai d'isolation thermique.....	35
Figure.III.7 : Appareil de conduction thermique.....	36
Figure .III.8 : Le banc Kofler.....	37
Figure.III.9 : Le principe de conductivité thermique.....	38
Figure IV.1 : Les étapes de synthèse du polyuréthane.....	40
Figure IV.2 : Les étapes de synthèse de composite (PU-Fibre).....	41
Figure IV.3 : Les étapes de synthèse de composite (PU-talc).....	41
Figure IV.4 : Les étapes de synthèse de la mousse polyuréthane	42
Figure IV.5 : Spectre FTIR de la résine et des polyuréthanes sans additifs	44
Figure IV.6 : Spectre infrarouge (IR) du durcisseur.....	45
Figure IV.7 : Mécanisme de réactionnelle proposé	46
Figure IV.8 : Aspect des échantillons Polyuréthane PU (rigide, semi rigide et souple).....	47
Figure IV.9 : Photos des composites PU-fibre et PU-talc	48
Figure IV.10 : <i>Photos des composites PU-sable et PU-CaCO₃</i>	48

Figure IV.11 : Histogramme de la densité des échantillons élaborés	49
Figure IV.12 : Aspect des échantillons mis dans le diluant cellulosique	50
Figure IV.13 : Spectres DSC des échantillons PU, PU-Fibre et PU-Talc	51
Figure IV.14 : Spectres DSC des échantillons PU, PU-Fibre et PU-Talc	52
Figure IV.15 : Flux de chaleur qui traverse les échantillons	53
Figure IV.16 : Flux de chaleur qui traverse un matériau conducteur.....	54
Figure IV.17 : La variation de la température en fonction de la distance.....	55

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II.1. - Principales utilisations du polyuréthane au niveau mondial.....	29
Tableau IV.1 : Les paramètres de synthèse des composites à base de polyuréthane.....	43
Tableau IV 2 : Attribution des pics d'absorption caractéristiques de la résine utilisée et des Polyuréthanes sans additifs obtenus.....	44
Tableau IV.3 : valeurs de la densité des échantillons élaborés.....	49
Tableau IV.4 : Les valeurs de conductivité de quelques matériaux de références.....	54

LISTE DES ABREVIATIONS

CMC : Matrice céramique.

CMM : Matrice métallique.

CMO : Matrice polymère ou organique.

CMR : Cancérogène Mutagène Reprotoxique.

DCS : Analyse Calorimétrique Différentielle.

FTIR : Spectroscopie Infrarouge a Transformé de Fourier.

IR : Infrarouge.

PA : Polyamide.

PE : Polyéthylène.

PEEK : Poly ether ethercetone.

PES : Poly éther sulfone.

PP : Polypropylène.

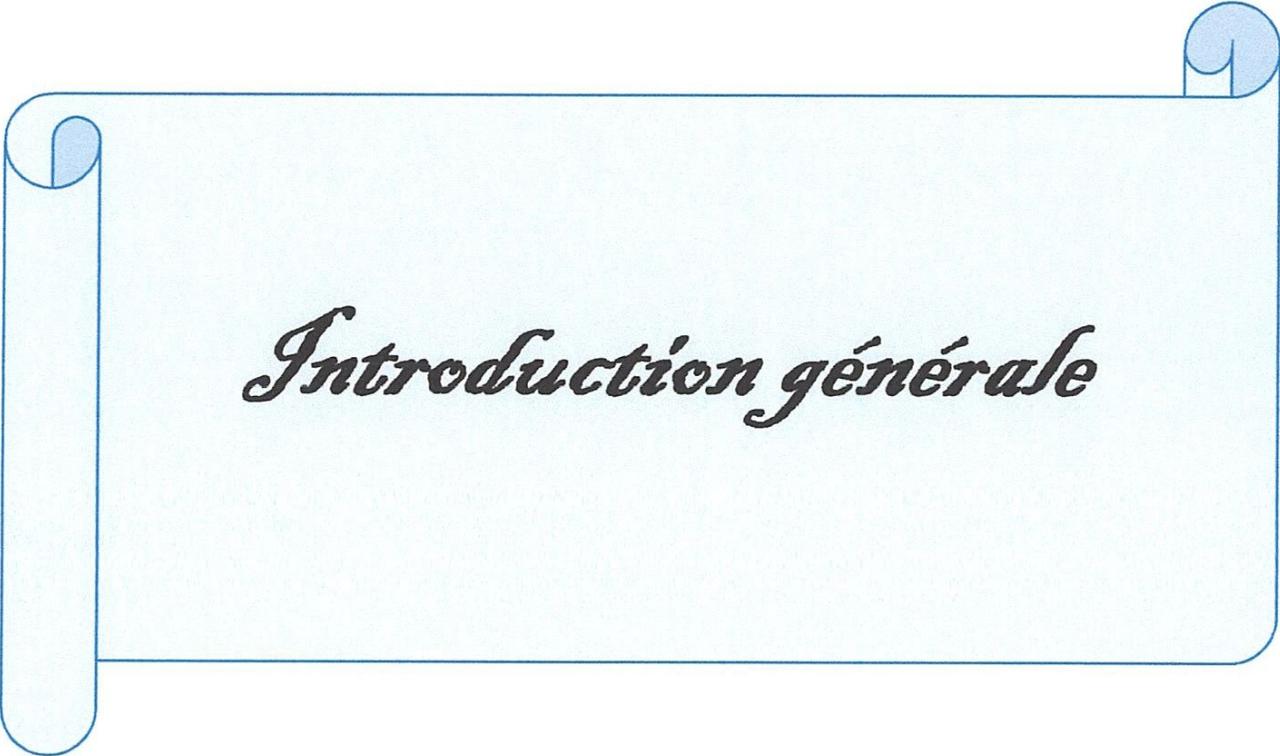
Pu : polyuréthane.

PVC : Polychlorure de vinyle.

TD : Thermodurcissables.

TP : Thermoplastiques.

.



Introduction générale

Introduction générale

Les matériaux composites sont constitués d'au moins deux matériaux de propriétés différentes mais complémentaires. Ils disposent de plusieurs avantages par rapport aux matériaux traditionnels.

- Ils possèdent de nombreux avantages fonctionnels : légèreté, résistance mécanique et chimique, maintenance réduite, libertés de formes.
- Ils permettent d'augmenter la durée de vie de certains équipements grâce à leurs propriétés mécaniques et chimiques.
- Ils offrent une meilleure isolation thermique, pour certains d'entre eux, une bonne isolation électrique.

Les matériaux composites représentent un axe de recherche hautement stratégique pour différentes industries, ces matériaux trouvent de multiples applications (infrastructures, automobile, aéronautique, dans le secteur médical, l'électronique, le sport...etc.).

Les composites sont classés en trois familles selon le type de la matrice : les composites à matrice polymère ou organique (CMO), à matrice métallique (CMM) et à matrice céramique (CMC). Les composites matrices polymères à base de polyuréthanes font l'objet de ce travail et seront donc plus détaillés dans la suite.

Les polyuréthanes, meilleurs produits d'isolation thermique du bâtiment, dans les secteurs de l'industrie de l'automobile, des systèmes frigorifiques en plus des propriétés mécaniques ainsi que le faible coût, contribuent à réduire les consommations et dépenses énergétiques. La production mondiale des polyuréthanes est proche de 19 millions de tonnes en 2016 (elle est estimée à 26,4millions de tonnes en 2021), elle représente plus de 16% des matériaux plastiques avec un taux de croissance annuel supérieur à environ 2,2 % et une valeur commerciale qui se chiffre en milliards de dollars. D'autre part l'Algérie importe presque la totalité des matières plastiques malgré qu'on soit producteur de pétrole.

Dans ce travail, on tente de découvrir un des produits qui a un champ d'application expansive : le polyuréthane commercial. Sachant que les produits commerciaux qui se trouvent sur le marché national, généralement ne contiennent pas d'indication ou information importante concernant la nature et la composition de ces produits saufs les indications liées au mode opératoire lors de l'utilisation. En conséquence, on a utilisé les produits existant sur le marché sachant que c'est très probablement des produits techniques et même la qualité reste à confirmer.

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

Le premier chapitre comporte des notions générales sur les composites, leurs structure, les différents constituants, les procédés de fabrication, propriétés et applications des composites.

Dans le deuxième chapitre nous nous intéressons au matériau étudié à savoir les composites à base de polyuréthane, classification, constituants, synthèse, propriétés et applications des composites polyuréthanes.

Dans le troisième chapitre on donne une description des différentes techniques et appareillages utilisés pour la caractérisation des échantillons élaborés à partir des produits commerciaux.

Le quatrième chapitre est réservé aux discussions et interprétations des résultats de synthèses et de caractérisations des composites polyuréthanes.

Enfin des conclusions viendront dresser le bilan des travaux réalisés.



Partie

Théorique



*Chapitre I: Généralité
sur Les composites*

I.1.Introduction :

Un des objectifs de ce premier chapitre est d'apporter une connaissance des matériaux composites par une description de leurs constitutions, et de leurs structures.

Les matériaux composites sont constitués d'au moins deux matériaux de propriétés différentes mais complémentaires. Leur combinaison permet d'obtenir de nouvelles propriétés qu'il serait impossible d'obtenir avec un seul matériau. Le renfort généralement de nature fibreuse permet de supporter la charge de la structure, réduit les contraintes thermiques et assure la rigidité et la résistance macroscopique. La matrice permet de lier le renfort, assurer une protection face aux agents extérieurs et transférer les charges au renfort via la liaison entre la fibre et la matrice.

Les matériaux composites ont été utilisés depuis des décennies. Leurs avantages par rapport aux matériaux classiques résident dans leurs performances et leur légèreté nécessaires dans de nombreuses industries comme l'aérospatial, l'automobile, les infrastructures, le sport... etc.

Les composites sont classés en trois familles selon le type de la matrice : les composites à matrice polymère ou organique (CMO), à matrice métallique (CMM) et à matrice céramique (CMC). Les composites matrices polymères font l'objet de ce travail et seront donc plus détaillés dans la suite.

La matrice joue un rôle important dans les performances des composites à matrice polymère. Les deux grands types de polymères, les thermoplastiques (TP) et les thermodurcissables (TD) présentent chacune des avantages et des inconvénients et peuvent être adoptées selon le type d'application. Les thermoplastiques sont constitués de chaînes linéaires flexibles et peuvent être ramollis à plusieurs reprises leur permettant ainsi d'être recyclés. Parmi les TP on trouve : le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le chlorure de polyvinyle (PVC), le polyamide (PA)... etc. Les thermodurcissables sont mis en œuvre par réaction chimique par réticulation et formation de réseau tridimensionnel. Une fois polymérisé, un TD ne peut pas être refondu. Parmi les TD on trouve ; les résines polyester, les phénoliques, les mélamines, les silicones, les polyuréthanes, les époxy... etc.

Les fibres utilisées pour le renforcement de matrice polymère sont généralement classées en deux groupes ; les fibres continues et les fibres discontinues. Les composites à renfort continu sont réservés aux applications de hautes performances avec des prix de revient élevés et des méthodes de mise en œuvre adaptées à l'aéronautique et à l'aérospatiale. Les fibres

de carbone (haut module ou haute résistance) et les fibres verre sont des plus utilisées dans ce type de composites.

Les composites à fibres discontinues ont des propriétés entre ceux des composites à fibres longues (continues), pour hautes performances, et les polymères non renforcés utilisés dans les applications de faibles sollicitations. Si les fibres sont suffisamment longues, la rigidité des composites peut approcher celle d'un système des fibres continues. D'un autre côté, la mise en œuvre similaire aux polymères non renforcés reste toujours possible, par injection, extrusion ou par compression, ce qui permet de grandes capacités de production.

Les matériaux composites disposent de plusieurs avantages par rapport aux matériaux traditionnels.

- Ils possèdent de nombreux avantages fonctionnels : légèreté, résistance mécanique et chimique, maintenance réduite, libertés de formes.
- Ils permettent d'augmenter la durée de vie de certains équipements grâce à leurs propriétés mécaniques et chimiques.
- Il offre une meilleure isolation thermique, pour certains d'entre eux, une bonne isolation électrique [1].

I.2. Définition d'un matériau composite :

Un matériau composite peut être défini d'une manière générale comme l'assemblage de deux ou plusieurs matériaux. On appelle de façon courante « matériaux composites » des arrangements de fibres qui sont noyées dans une matrice. La matrice assure la cohésion et l'orientation des fibres, elle permet également de transmettre les sollicitations auxquelles sont soumises les pièces.

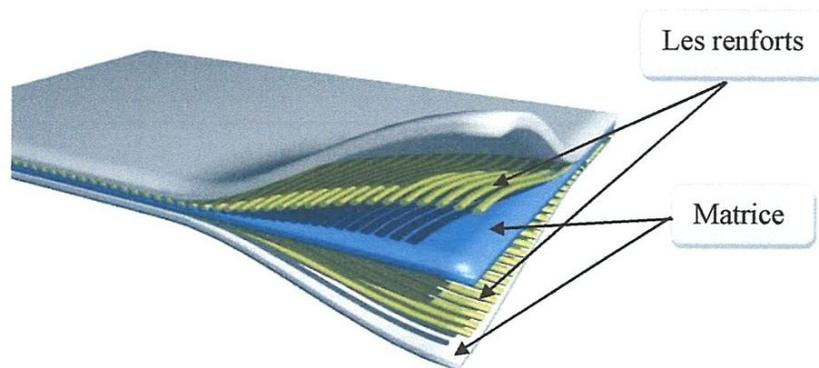


Figure I.1 : Structure d'un matériau composite.

I.3. Constituants des matériaux composites :

La composition d'un matériau composite est à la base d'au moins deux composants: Le renfort et la matrice, qui doivent être compatibles entre eux, ce qui nécessite l'introduction d'un agent de liaison (charges additifs) à l'interface[2].

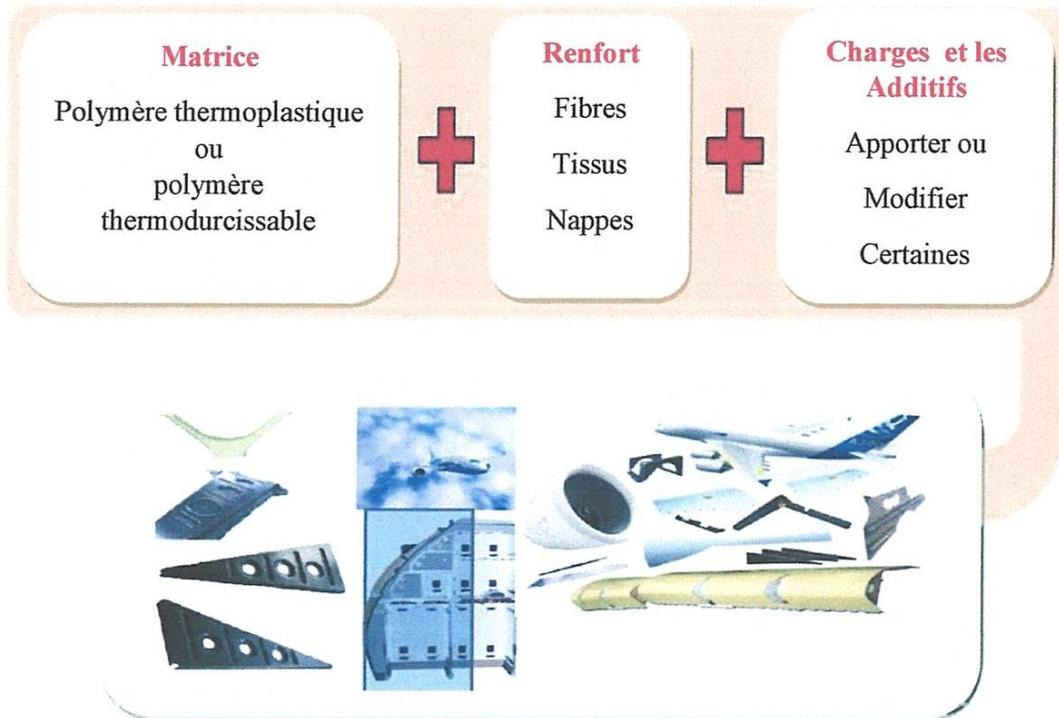


Figure I.2 : Les constituants des matériaux composites.

I.3.1.1a Matrice :

La matrice est un matériau soit organique, minérale ou métallique mais le plus souvent organique. Permet de lier les fibres du renfort fibreux entre elles, ainsi que de répartir les efforts (résistance à la compression ou à la flexion). La matrice seule est facilement déformable et assure la protection chimique des fibres.

I.3.1.1. Matrices organiques :

Elles sont obtenues à partir de polymères thermoplastiques ou thermodurcissables :

a- les résines thermodurcissables : la mise en forme est effectuée impérativement avant l'étape de polymérisation au cours de laquelle le matériau devient, de façon irréversible, rigide; les produits couramment utilisés sont à base de résines polyester insaturé, époxyde ou polyuréthane.

b- Les résines thermoplastiques : la plasticité nécessaire à la mise en forme est obtenue par simple chauffage de la matrice, le matériau reprend sa rigidité lors du refroidissement. Cette particularité permet leur emploi pour des applications en très grande série, le recyclage de ces pièces peut aussi être envisagé. Les principales résines thermoplastiques sont à base de polyamides, de polypropylène ou de polyester saturé. D'autres résines aux propriétés particulières ont été développées plus récemment, en particulier les résines polyétheréthercétone (PEEK) et polyéthersulfone (PES).

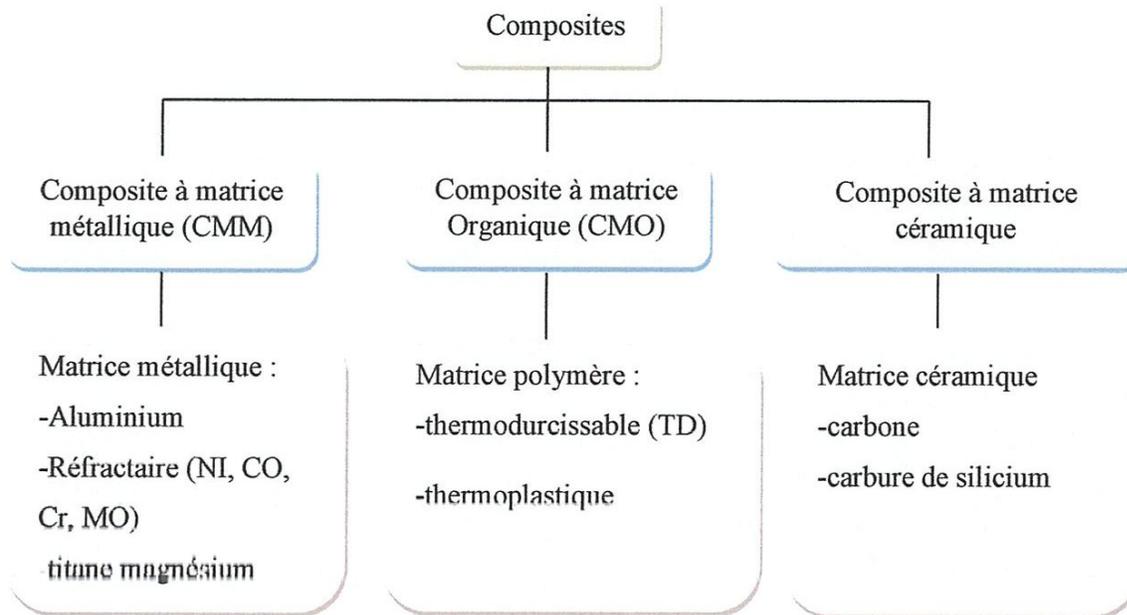


Figure I.3 : Types des matrices des matériaux composites.

Les résines organiques peuvent s'employer à l'état liquide (thermodurcissables) ou solide (granulés thermoplastiques). Les renforts adjoints peuvent être utilisés sous forme de préimprégnés: la résine prépolymérisée est déposée de manière homogène sur le renfort, la réaction de polymérisation étant stoppée par des additifs particuliers et par conservation à basse température des produits. Les préimprégnés permettent de réaliser des matériaux ayant des proportions précises en fibre et en résine avec diverses caractéristiques.

Les propriétés des composites à matrice organique dépendent de la nature de la résine, de la nature du renfort choisi et de sa forme d'utilisation ainsi que du choix de la méthode de mise en œuvre.

I.3.1.2. Les matrices métalliques et céramiques :

Les matériaux composites à matrice métallique (CMO) ont pour but de combiner les qualités d'un métal (ductilité, tenue face au feu, etc.), la légèreté et les caractéristiques mécaniques des structures composites. Une telle combinaison fait que ces matériaux composites sont performants.

Un matériau composite à matrice céramiques (CMC) est utilisé principalement pour des applications demandant une résistance thermique extrême ou encore demandant une grande rigidité ou dureté. Les céramiques sont des matériaux fragiles. L'ajout de renfort dans une matrice céramique peut produire un composite plus ductile pouvant absorber plus d'énergie mécanique. [3]

I.3.2. Les renforts:

Les renforts sont en générale composé de matériau plus dur que la résine tels que des fibres, qui contribuent à améliorer la résistance mécanique et la rigidité des matériaux composites. Elles constituent 30 à 70 % du volume total du composite.

Les fibres utilisées se présentent soit sous forme continues (fibres longues), soit sous forme discontinues (fibres courtes).

Les qualités recherchées sont les suivantes :

- Bonnes caractéristiques mécaniques
- Légèreté
- Résistance thermique
- Compatibilité avec les résines
- Adaptabilité aux procédés de mise en œuvre
- Faible prix

I.3.2.1. Les fibres de verre :

Le terme fibres de verre désigne à la fois les fibres utilisées comme isolant thermique et celles utilisées comme renforts associées à des matrices organiques pour donner des composites. La principale application des fibres de verre textile est le renforcement des plastiques.

Propriétés:

- Bon rapport performances/prix
- Disponible sous toutes les formes
- Bonne adhérence à toutes les résines

- Résistance à la température
- Dilatation thermique faible
- Bonne résistance à l'humidité
- Renfort le plus utilisé industriellement

Souvent, on rencontre deux types de fil de verre :

- **Les fils sillionnes** : sont des fibres assez fines qui servent à construire les tissus techniques pour l'aéronautique, le modélisme, les planches de surf à voile etc.... ces fils sont tissés avec des grammages allant de 25 gr/m² à 300 gr/m².



Figure I.4 : Les fils sillionnes.

- **Les fils rowings** : pour les tissus pour la construction nautique / industrielle / ferroviaire. Ils peuvent être tissés avec des grammages 300, 500, 800 gr/m² et aussi assemblés avec des mats de verre que l'on appelle complexe. Ils servent aussi à la construction des multiaxiaux.



Figure I.5 : Les fils rowings.

I.3.2.2. Les fibres de carbone :

La fibre de carbone est obtenue à partir de la pyrolyse d'une fibre organique appelée précurseur. Les fibres de carbone se différencient par le taux de carbone plus ou moins élevé. Ces fibres sont utilisées en tant que carbone pour les propriétés de cet élément et en tant que fibre flexible et qui convient à toutes les formes de produits finis.

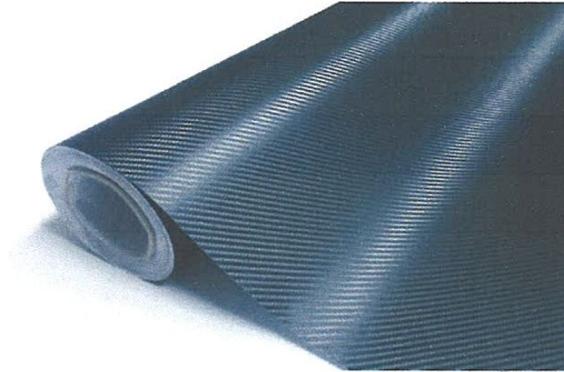


Figure I.6 : Fibres de carbone.

I.3.2.1. Les Fibres d'aramide :

Les fibres d'aramide avec une masse volumique faible disposent de bonnes propriétés mécaniques en traction, bonne résistance aux chocs et à l'abrasion, avec une dilatation thermique nulle, présentent une bonne résistance au feu et à la chaleur, en plus elles sont résistantes aux solvants organiques (tels que les carburants).

Les aramides sont utilisés dans de nombreuses applications : dans l'aéronautique, l'aérospatiale, la construction navale, pour fabriquer par exemple des gilets pare-balles ou des casques [2].



Figure I.7 : Fibres d'aramide.

I.3.3. Les Charges :

La phase inorganique est constituée par les charges qui renforcent le matériau. Ces charges sont liées à la matrice par l'intermédiaire d'un silane et permettent notamment d'augmenter les propriétés mécaniques (résistance la traction, flexion, compression) des composites. Elles diminuent également les contraintes dues au retrait de polymérisation, compensent le coefficient de dilatation thermique trop élevé de la phase matricielle.

I.3.3.1. Les charges organiques :

Charges cellulósiques, utilisées en tant que charges des résines thermodurcissables (phénoplastes et aminoplastes).

a. Les charges d'oxydes et hydrates métalliques :

L'alumine, les oxydes de zinc, de magnésium, de titane et d'antimoine sont utilisés sous forme de poudres fines comme charges du polypropylène, des compositions polyvinyliques, des résines époxydes, des polyesters insaturés.

b. Les Charges de verre :

La poudre de verre confère aux thermodurcissables de meilleures résistances à l'abrasion et à la compression ; elle permet par ailleurs d'obtenir un retrait plus faible et plus homogène des pièces moulées.

c. Les charges de carbone :

Le noir de carbone est utilisé depuis dans l'industrie des plastiques comme colorant, améliore la résistance à la chaleur du polyéthylène réticulé par irradiation. La conductivité thermique augmente avec le taux de charges, indépendamment de la taille des particules.

I.3.3.2.les charges minérales :

a. Craies et carbonates :

La craie ou blanc de Champagne peut contenir jusqu'à 99 % de calcite, de la silice et d'autres corps minéraux. La taille moyenne de ses particules varie de 1 à 3 μm . Le calcaire et le marbre contiennent 80 à 90 % de calcite et des quantités variables d'oxyde de magnésium et de silice. La taille des particules est comprise entre 0,5 et 30 μm .

Le carbonate de calcium-magnésium ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$) est préparé à partir des minerais de dolomite. On l'utilise comme charge et aussi comme retardateur de flamme, ajouté à du trioxyde d'antimoine.

b. Les talcs :

Le talc est une espèce minérale composée de silicate de magnésium doublement hydroxylé de formule $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$. Il est utilisé pour améliorer l'isolation thermique et la résistance à l'eau, et faciliter l'opération de moulage.

Le talc est la charge la plus utilisée dans les thermoplastiques. Il leur confère une plus grande rigidité et facilite l'usinage des produits finis. [4]

I.3.4. Les additifs:

Des produits peuvent être incorporés à la résine pour renforcer les propriétés mécaniques (charges renforçantes, ex : charges sphériques creuses 5 à 150 μm). Des charges non renforçantes peuvent être également utilisées pour diminuer le coût des matrices en résine. Des additifs, de type colorant ou agent de démoulage sont largement utilisés lors de la conception des structures constituées des matériaux composites.

I.3.4.1. Plastifiants

Ils augmentent la souplesse en diminuant la température de transition vitreuse. On utilise principalement des phtalates, des huiles paraffiniques ou du tricrésyl phosphate ($C_{21}H_{21}O_4P$).

En augmentant le volume libre entre les molécules, la température de transition vitreuse diminue. Pour qu'il y ait une bonne concordance entre polymère et plastifiant, il faut que leurs paramètres de solubilité respective soient assez proches et on utilise un minimum de 10% de plastifiant en masse dans la composition, sinon le matériau durcit.

I.3.4.2. Autres additifs:

- **Antioxydant:** Ils évitent la dégradation du polymère par l'oxygène diterbutylparacrésol
- **Stabilisants thermique :** métaux lourds (Pb, Pa, sels de Cd, ...) ou d'huiles époxydes
- **Agents auto-extinguibles** (ou flame-retardants): des phosphagènes
- **Antistatiques:** agents hygroscopiques, acides gras, lubrifiants, pellicule métallique, ils permettent d'augmenter l'écoulement des charges en augmentant la conductivité superficielle
- **Pigments:** inorganiques (denses et opaques, volumineux (oxydes de fer, ...) ou organiques (plus brillants et plus petits)
- **Agents réticulant:** pour faire des polymères 3D *Agents démoulant, lubrifiants:* silicones ou esters d'acide gras.
- **Fongicides:** pour tuer les microorganismes qui croissent dans le polymère [4].

I.4. Structure du composite :

Les structures des matériaux composites peuvent être classées en trois types :

I.4.1. Les monocouches :

Les monocouches représentent l'élément de base de la structure composite. Les différents types de monocouches sont caractérisés par la forme du renfort : à fibres longues (unidirectionnelles 1D, réparties aléatoirement), à fibres tissées, à fibres courtes.



Figure I.8 : Exemple de composite monocouche ondulé.

I.4.2. Les stratifiées :

Un stratifié est constitué d'un empilement de monocouches ayant chacun une orientation propre par rapport à un référentiel commun aux couches et désigné comme le référentiel du stratifié. Le choix de l'empilement et plus particulièrement des orientations permettra d'avoir des propriétés mécaniques spécifiques.

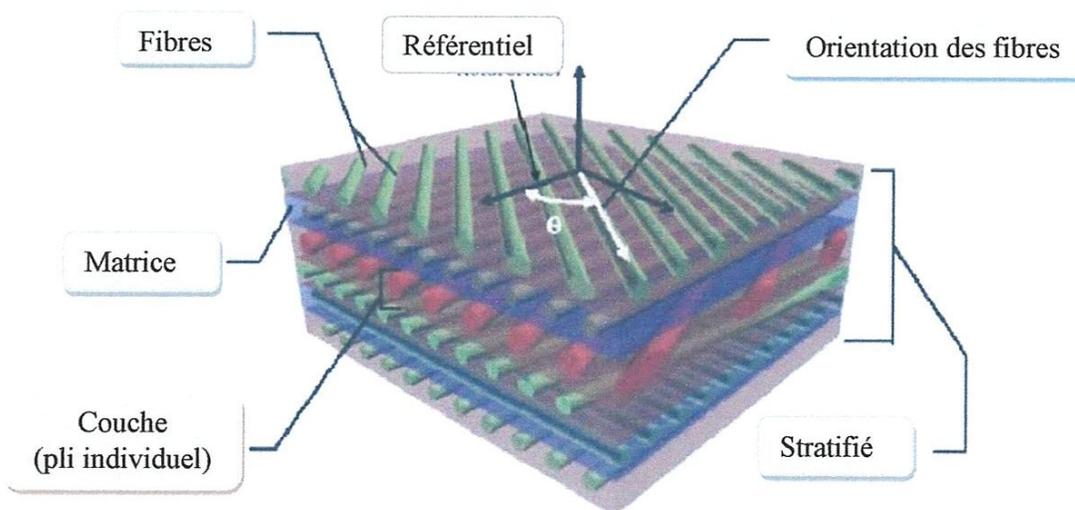


Figure I.9 : Structure des composite stratifié.

I.4.3. Les sandwichs :

Les matériaux composites de types sandwichs sont principalement constitués de deux composants nommés : peau et noyau (Fig.11)

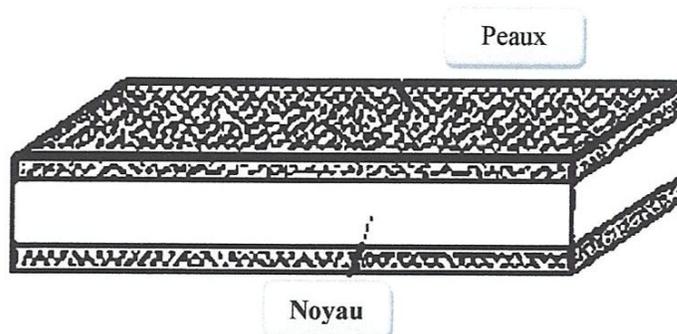


Figure I.10 : Structure des composites sandwichs.

Les propriétés de ce type de matériaux dépendent de celles du noyau et des peaux, de leurs épaisseurs et des caractéristiques de liaison entre elles.

- **Le noyau**

Il existe un grand nombre de matériaux qui peuvent être utilisés comme noyau. Ces matériaux sont divisés en trois classes :

- Matériaux solide à faible densité : balsa et d'autres types de bois.
- Matériaux à haute densité augmentés en forme cellulaire : nid d'abeilles.
- Matériaux à haute densité augmentés sous la forme ondulée : feuilles ondulées

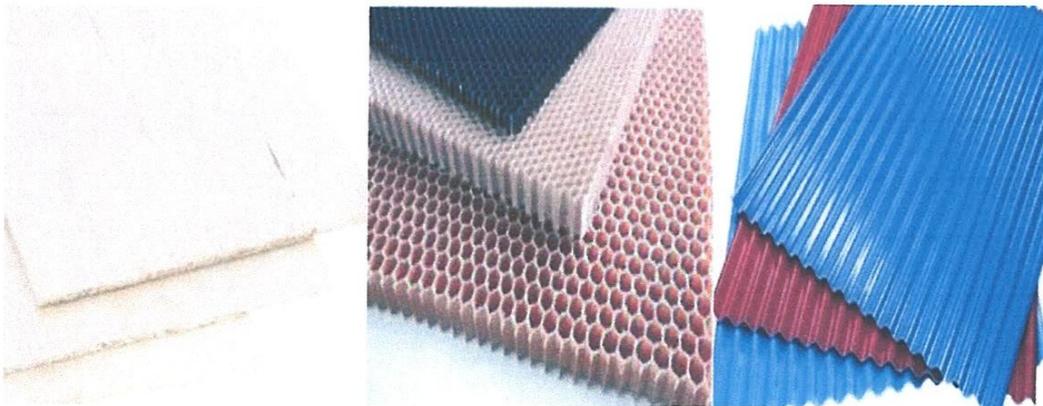


Figure I.11 : La structure des matériaux utilisés comme noyau.

- **La peau**

Le choix des matériaux utilisés comme peau est important du point de vue de l'environnement de travail, car la présente partie entre en contact direct avec ce dernier, divers matériaux sont utilisés comme peau pour la fabrication des composites tels que : les feuilles de métaux comme l'aluminium, le titane, ... etc. [5]

I.5. Les composites à base de polyuréthane :

Les polyuréthanes sont des produits de la réaction entre un isocyanate et un polyol. Elles sont constituées de molécules liées ensemble par des ponts (chaîne moléculaire) ; les chaînes courtes donnent des produits rigides, les chaînes longues donnent des produits plus souples (élastomères) selon le poids moléculaire du polyol qui sert à la réaction.

I.5.1. La résine de polyuréthane :

La résine PU : est une résine que durcie très rapidement, le produit se compose à base de polyol et de diisocyanate (prépolymère) est d'un durcisseur les deux composants se mélangent très facilement et très rapidement et se versent en un laps de temps très court dans des moules complexes.

Il existe deux types de résine polyuréthane :

I.5.1.1. Les résines polyuréthane non chargées :

Généralement elles se présentent en deux parties, Une partie A et une partie B. la partie A ce compose d'un prépolymère (un polyol +isocyanate), la partie B contient le durcisseur qui soit des diols, des triols ou des diamines de bas poids moléculaire, ces deux parties se mélangent, soit à partie égale, soit à différent pourcentage.

I.5.1.2. Les résines polyuréthane chargées :

Elles se présentent sous une forme différente des polyuréthanes non chargé, bien qu'elles soient aussi conditionné en deux partie A et B. la partie A contient du prépolymère, une ou plusieurs charge ou des renforts et quelque fois des colorant. La partie B se présente le durcisseur. Le mélange des deux parties ce fait à différent pourcentage. Mais jamais à partie égale. Les charges utilisées pour la résine PU, ne doivent contenir aucune humidité et être d'un PH neutre. [6]

I.6. Procédé de fabrication des composites :

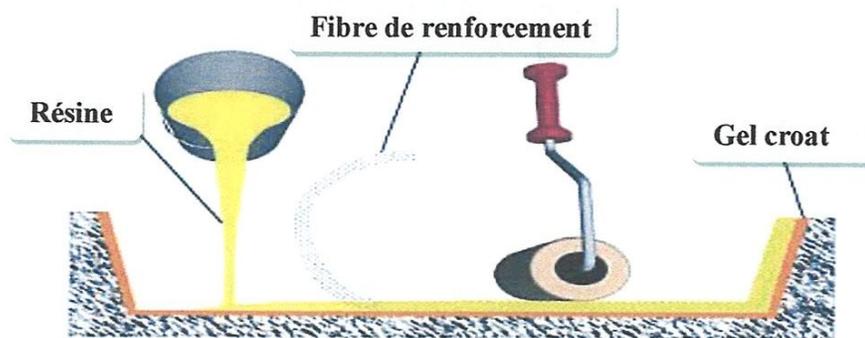


Figure I.12 : Les étapes de fabrication d'un matériau composite.

Trois opérations sont indispensables :

1. Imprégnation (mélange) du renfort par le système résineux.
2. Mise en forme à la géométrie de la pièce.
3. Durcissement du système.
 - soit par polycondensation et réticulation pour les matrices thermodurcissables,
 - soit par simple refroidissement pour les matières thermoplastiques.

Le moulage reste le procédé le plus utilisé dans l'élaboration de matériaux composites [5].

I.7. Les caractéristiques des matériaux composites :

Les propriétés des matériaux composites dépendent de beaucoup de facteurs et sont différentes selon les divers types de matériaux composites. Ces propriétés résultent :

- Des propriétés, de la nature et de la quantité des matériaux constitutifs.
- Des constituants, de la géométrie et de la distribution du renfort.
- De leurs interactions, de la nature de l'interface matrice-renfort.

Et Les principales caractéristiques des pièces fabriquées en matériaux composites sont :

- La bonne tenue en fatigue (durée de vie augmentée).
- La bonne isolation thermique.
- L'absence de corrosion.
- L'absence de plasticité (leur limite élastique correspond à la limite de rupture).
- Le vieillissement sous l'action de l'humidité et de la chaleur.
- L'insensibilité à certains produits chimiques courants (solvants, acides, peinture, huiles, pétroles,...).
- Tenue aux impacts et aux chocs très moyenne.
- Très forte anisotropie [4].

I.8. Domaines d'application des composites:

Les matériaux composites sont utilisés dans de nombreuses applications et inondent de plus en plus notre quotidien. Outre dans les utilisations aéronautiques et aérospatiales, ils sont également présents dans les secteurs du génie civil, de l'automobile, de la construction navale, de l'éolien, du sport, etc.

Les différentes utilisations des matériaux composites sont :

- Les structures portantes en aéronautique.
- Les renforcements de béton structurel.
- L'isolation des câbleries en compartiment moteur.
- Les structures portantes des constructions en milieu salins (éoliennes ou constructions navales).
- Le blindage.
- Le vêtement anti-feu.
- L'armement balistique.
- Les écrans ignifuges dans les transports.
- Les réservoirs à carburants.
- Les oléoducs et conduites en températures extrêmes.
- Les filtres chimiques à hautes températures.
- Les textiles médicaux.
- Le renforcement structurel des pneus et des convoyeurs.
- Et encore bien d'autre [3]



*Chapitre II : la synthèse
de polyuréthane*

II.1. Introduction :

Le polyuréthane est un polymère d'uréthane « carbamate », il se retrouve sous de multiples formes : élastomères, thermoplastiques, mousses souples et rigides, peintures, adhésifs... Il est par conséquent utilisé dans des domaines très variés, allant du bâtiment à l'automobile en passant par les textiles, les revêtements de sols ou encore l'électronique.

L'intérêt principal de ce polymère vient des combinaisons multiples de réactifs qui peuvent être utilisées, offrant aux utilisateurs des matériaux possédant des propriétés tout aussi variées, et permettant de jouer un rôle dans de nombreuses applications.

La synthèse de ce type de composés met en jeu des isocyanates avec des alcools pour former des polyuréthanes, parfois également combinés à des amines ou de l'eau ce qui conduit à des poly (uréthane urée). Or les diisocyanates utilisés possèdent tous une toxicité élevée, et leur principale voie de synthèse implique l'utilisation de phosgène (dichlorure de méthanol) mortel par inhalation et pouvant provoquer de graves brûlures de la peau ainsi que des lésions oculaires.

D'autre part, malgré la bonne réactivité des isocyanates, il est parfois nécessaire de catalyser la réaction isocyanate – alcool. Or les catalyseurs les plus répandus dans le monde des PU (composés organomercuriels) et même dans d'autres domaines (composés organostanniques également utilisés pour la catalyse de la polycondensation de silicones) sont classés Toxique et / ou Cancérogène Mutagène Reprotoxique (CMR) [7].

II.2. Généralités sur le polyuréthane :

II.2.1. L'uréthane :

Le terme uréthane désigne le composé nommé carbamate d'éthyle ($C_2H_5O-CO-NH_2$), représentant de la famille des carbamates, une famille de composés possédant une fonction $R'O-(CO)-NHR$ en chimie organique.

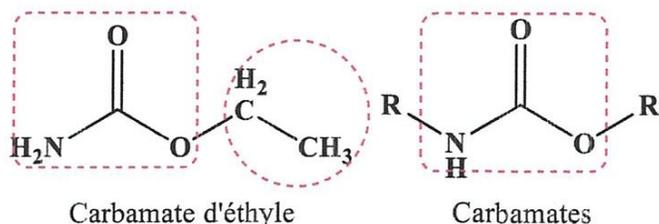


Figure. II.1: Structure du carbamate d'éthyle (uréthane) (a) et la famille des carbamates.

L'uréthane ou « carbamate », peut être obtenue à partir de la réaction d'un isocyanate avec un alcool :

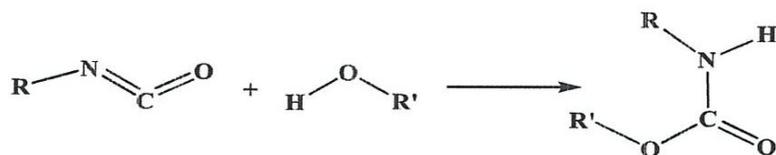


Figure II.2 : Réaction de formation d'uréthane.

II.2.2.Mécanismes réactionnels:

La fonction isocyanate -NCO possède une réactivité élevée en raison du caractère électropositif très marqué du carbone lié aux deux atomes électronégatifs adjacents : l'oxygène et l'azote qui rend de nombreuses réactions possibles. Elles seront plus ou moins favorisées en fonction des réactifs et des catalyseurs utilisés ainsi que des conditions opératoires.

La synthèse des uréthanes est basée sur la chimie du groupement isocyanate qui présente deux formes mésomères (FigureII.3).



Figure II.3 : Isomérisation du groupement isocyanate.

Les isocyanates sont obtenus par l'action d'un phosgène avec une amine selon la réaction suivante:

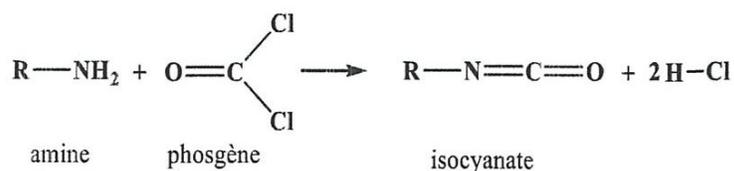


Figure II.4 : Synthèse d'un isocyanate.

Les doubles liaisons N = C des isocyanates leur permettent de réagir avec tous les composés à hydrogène labile (les alcools, 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 (Figure.II.5).

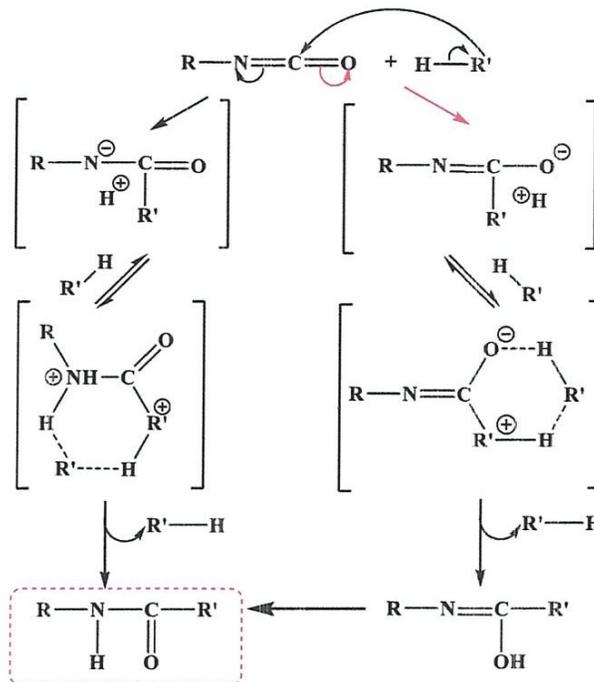


Figure II.5 : Réaction de l'isocyanate avec un composé contenant un hydrogène labile.

La fonction uréthane est obtenue par addition de l'hydrogène labile du groupement hydroxyle sur un groupement isocyanate. Cette réaction est exothermique elle libère 100 kJ par mole d'uréthane formée.

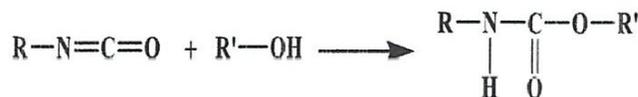


Figure II.6 : Synthèse d'un uréthane.

La décomposition des uréthanes se fait en présence de catalyseurs ou à une température supérieure à 150°C, elle conduit à plusieurs produits selon les conditions et la structure (composition) de l'uréthane:

Formation d'isocyanate:



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



Formation d'une amine secondaire :



Transuréthanisation avec HZ → HOR, H₂NR' :



La réaction de l'eau avec l'isocyanate conduit au dégagement de dioxyde de carbone et à la formation d'une amine. Ce mécanisme implique la formation d'un acide carbamique comme intermédiaire.



Figure.II.7 : Réaction entre l'eau et l'isocyanate.

Cette réaction est exothermique (197 kJ par mole d'eau). 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. la formation d'amine suite à la réaction d'un isocyanate avec de l'eau entraîne une modification de la stœchiométrie initiale qui doit être réajustée en introduisant un excès d'isocyanate. En effet, il faut une fonction alcool et une fonction isocyanate pour former une liaison uréthane alors que la présence d'une molécule d'eau va consommer deux fonctions isocyanate : pour former l'amine puis la liaison urée.

II.2.3. Les polyuréthanes :

Le polyuréthane (PU) est un polymère contenant des motifs uréthane, la chaîne principale est composée de sections aliphatiques ou aromatiques, R et R', reliées par des groupements uréthanes (Fig. II.8).

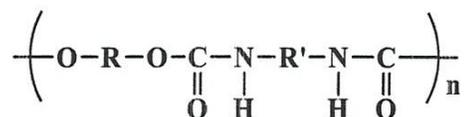


Figure II.8 : Formule générale d'un polyuréthane linéaire.

La première synthèse du polyuréthane a été effectuée par réaction du butanediol avec l'hexaméthylène diisocyanate en absence de solvant (Otto Bayer 1937) :

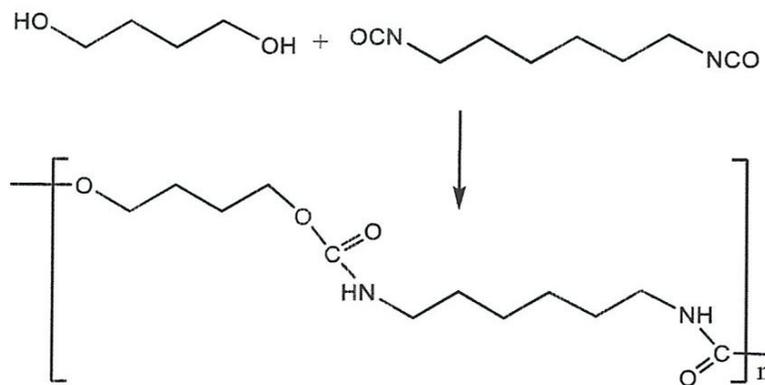


Figure II.9 : Polyaddition du butanediol avec l'hexaméthylène diisocyanate et la formation de polyuréthane.

II.3.Synthèse du polyuréthane :

La fabrication industrielle des polyuréthanes est basée sur la polyaddition mettant en jeu des diisocyanates et des alcools primaires polyfonctionnels ou directement à partir des uréthanes. Deux techniques de synthèse des polyuréthanes sont utilisées : la synthèse en une étape et celle mettant en œuvre un prépolymère.

II.3.1.La synthèse en une étape:

Qui représente une réaction exothermique et conduit à des polymères de grandes masses moléculaires, consiste à mélanger en une seule étape tous les composants d'une formulation en absence de solvant. Une forte élévation de température (170-210°C) peut engendrer la dégradation des produits. Elle est utilisée beaucoup plus dans la fabrication des mousses dont l'agent d'expansion est l'eau.

II.3.2.La mise en œuvre un prépolymère : Cette technique se déroule en deux étapes :

II.3.2.1.La synthèse du prépolymère :

Le prépolymère isocyanate est synthétisé par la réaction entre un diisocyanate mis en léger excès et un polyol lors de la première étape.

II.3.2.1. La réaction du prépolymère avec un polyol polyfonctionnel :

Le prépolymère isocyanate est mis en présence d'un polyol polyfonctionnel conduisant à la formation du polymère final. La température de cette étape est comprise entre 80 °C et 110 °C.

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 qui sont soit aromatiques ou aliphatiques :

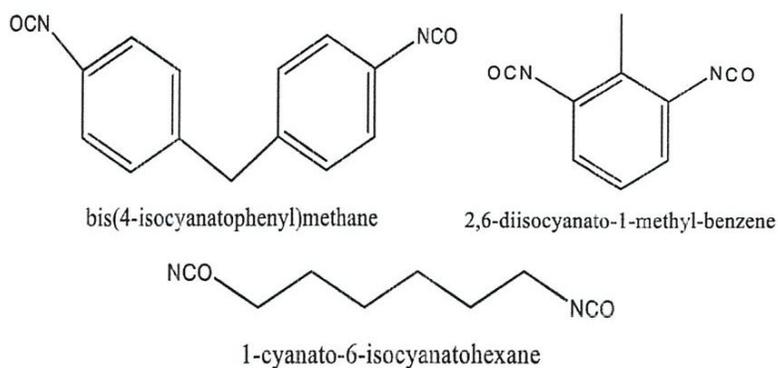


Figure II.10 : Exemples de diisocyanate aromatiques et aliphatique

A cause de la délocalisation électronique due au groupement aromatique, les Isocyanates aromatiques sont plus réactifs que les aliphatiques.

Allongeur de chaînes : 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.

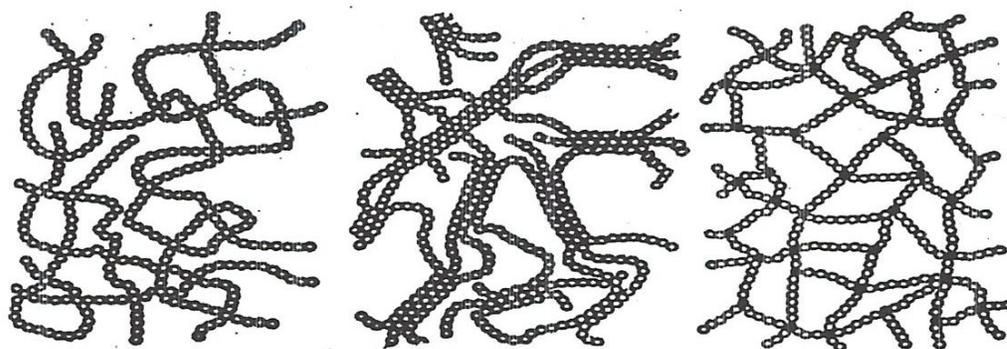


Figure II.11 : Schéma de réseau d'un polyuréthane.

En partant de deux prépolymères alcool et isocyanate difonctionnel, 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 [8].

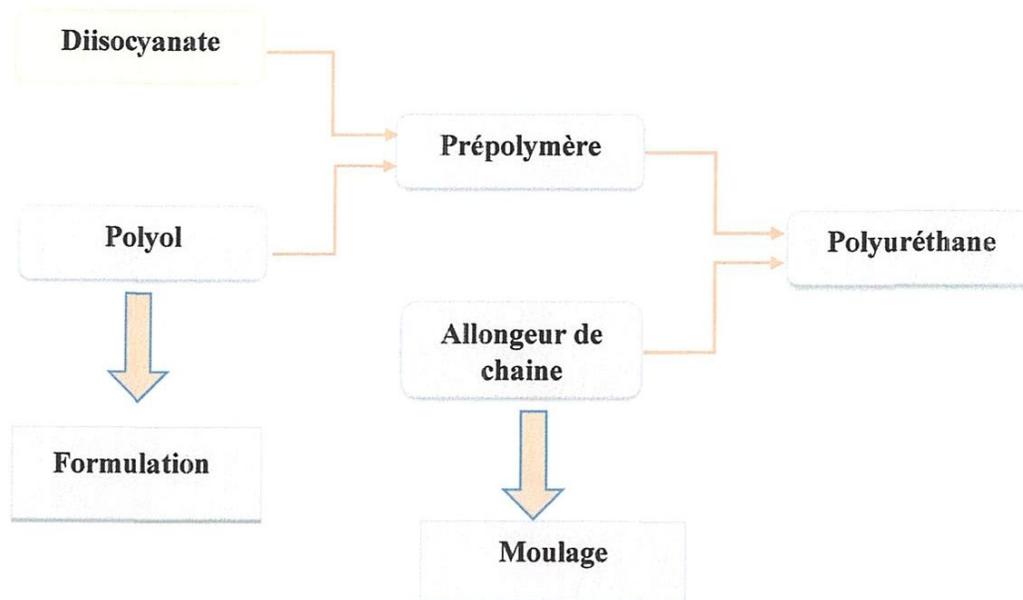


Figure II.12 : Schéma de Synthèse du polyuréthane.

Les polyuréthanes peuvent être préparés par réaction d'une diamine avec des carbonates cycliques ou avec des bis-chloroformâtes. Ou par ouverture de cycles aliphatiques [9].

II.4.La mousse polyuréthane :

La différence entre les mousses polyuréthanes souples et rigides dépend de la structure des cellules qui les composent, celles-ci pouvant être « ouvertes » ou « fermées ». Dans les mousses polyuréthanes rigides, seul un faible pourcentage des cellules est ouvert et les densités sont généralement de 30-35 kg/m³. Il faut signaler que la conductivité thermique de la mousse de polyuréthane se situe entre 0,021 et 0,028 W/m.K.

L'agent gonflant contenu dans les cellules ne peut pas circuler d'une cellule à l'autre et possède une très faible conductivité thermique. Ce sont donc des matériaux très isolants thermiquement et leurs principales applications sont les panneaux isolants pour le bâtiment, les réfrigérateurs et les congélateurs. Par contre Les mousses polyuréthane souples ont une structure cellulaire ouverte presque en totalité avec des densités de 20-45 kg/m³. Elles ne sont pas de bons isolants thermiques mais elles ont des propriétés d'isolation acoustique. Ces matériaux se trouvent principalement dans les matelas, les fauteuils, les canapés et les sièges de voitures.



Figure II.13 : Les applications de la mousse polyuréthane.

II.4.1. La production de mousse polyuréthane :

Il existe deux réactions principales importantes dans la production de mousses de polyuréthane:

- **La réaction de soufflage** : c'est une réaction de l'eau avec l'isocyanate conduit au dégagement de dioxyde de carbone et à la formation d'une amine (figure II.7).
- **La réaction de gélification ou réticulation** : c'est une réaction d'un alcool avec un isocyanate, cette réaction est plus exothermique avec une chaleur d'environ 24 kcal / mol de uréthane (figure II.6) [10].

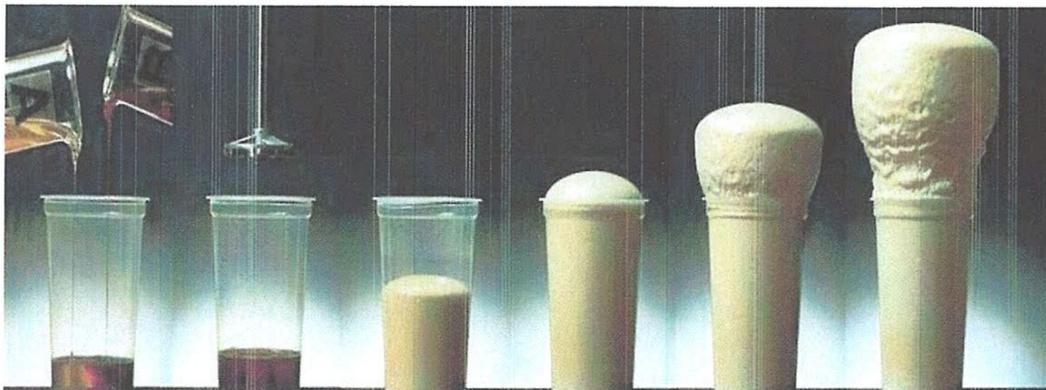


Figure II.14. Etape de formation d'une mousse polyuréthane à partir d'un polyol avec la résine.

II.5. Classification des polyuréthanes :

Les polyuréthanes sont des matériaux dont les performances sont très variées et se divisent en 3 familles; les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères.

II.5.1. Les polyuréthanes linéaires :

Les polyuréthanes thermoplastiques sont des polymères linéaires avec des groupes uréthanes alternés avec des polyols. Les groupes uréthanes peuvent s'associer à d'autres groupes uréthanes de chaînes voisines, formant ainsi des liaisons stables à basse température. Ils sont obtenus à partir de dialcool et de diisocyanate en réaction exothermique, le précipité est un polyuréthane avec un poids moléculaire de 8000 à 9000.

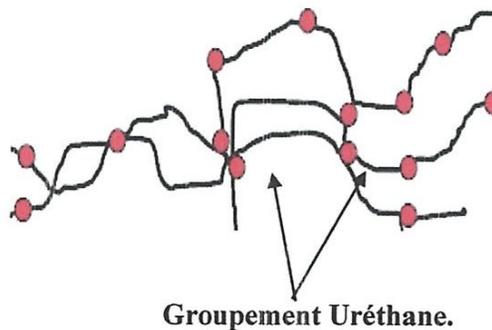
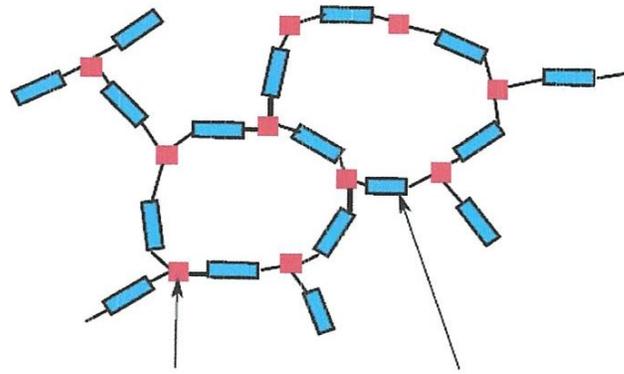


Figure .II.15: Schéma d'un polyuréthane linéaire thermoplastique.

II.5.2. Les polyuréthanes thermodurcissables :

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

- Action du diisocyanate avec un polyol (trialcool), le degré libre de fonctionnalité permettant la réticulation de chaînes latérales.
- Action de l'eau sur les polymères linéaires, avec formation de CO_2 (réaction rapide) : Ces compositions conduisent à des vernis ou des revêtements séchant à l'air ou au four.

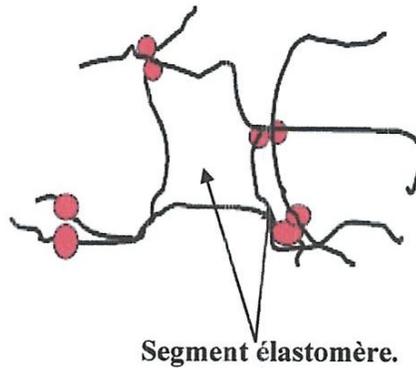


Uréthane Polyol ou Amines de faible longueur.

Figure II.16: Schéma d'un polyuréthane thermodurcissable.

II.5.3. Les polyuréthanes élastomères :

La fabrication des élastomères de polyuréthane se différencie par le type de procédé et aussi par les composants de départ. Ils présentent, à l'état final, des propriétés élastiques caractéristiques des caoutchoucs naturels ou synthétiques [11].



Segment élastomère.

Figure II.17 : Schéma d'un polyuréthane élastomère.

II.6.les propriétés de polyuréthane :

II.6.1.Propriétés chimique :

- Le polyuréthane gonfle énormément en présence (jusqu'à 50%) de benzène, de toluène et de xylène.
- Les alcools, comme l'éthanol et l'isopropanol, provoquent un gonflement du PU de 15 à 30% environ
- Les polyuréthanes fabriqués à partir de polyester ne sont pas sensibles aux dégradations par hydrolyse et sont, de ce fait, une bien meilleure solution pour les applications du PU avec de l'eau chaude (ils sont toutefois un peu plus chers).
- Le PU possède une excellente résistance aux huiles minérales pures et aux graisses.
- Les polyuréthanes montrent une bonne résistance aux acides et aux bases dilués. Toutefois, ils sont peu résistants aux solutions concentrées et aux acides fortement oxydants.

II.6.2.Les propriétés thermiques :

Le polyuréthane est l'un des meilleurs isolants thermiques disponibles sur le marché. Par contre, en matière d'isolation phonique, il est assez médiocre.

Les PU ordinaires présentent une stabilité thermique pouvant atteindre **230°C**, température à laquelle les fonctions uréthanes sont dégradées.

Les isolants en polyuréthane ont une conductivité thermique qui varie de **0,021 W/m.K** à **0,028 W/m.K** suivant la technique de production et les types de parements utilisés.

II.6.3.Les propriétés mécaniques

- Les polyuréthanes sont connus pour leur résistance mécanique très importante généralement due à la liaison uréthane.
- Tenue aux impacts et aux chocs très moyenne.
- Bonne résistance à la traction [10].

II.7. Les applications des polyuréthanes :

Les polyuréthanes sont utilisés dans les secteurs d'application suivants :

La construction : le polyuréthane est présent sous la forme de mousse et de non-mousse, il est utilisé dans l'isolation, les peintures, les liants et mastics.

L'ameublement et la literie : il est présent sous forme de mousse souple que l'on retrouve dans les matelas et rembourrages des sièges.

Les transports : la mousse rigide est utilisée pour l'isolation phonique et thermique, des thermoplastiques pour les tableaux de bord et des mousses souples pour les sièges.

La chaussure : le polyuréthane est utilisé dans la fabrication de chaussures, principalement dans les semelles sous forme de mousses et de colles.

L'électroménager : le secteur de l'électroménager utilise du polyuréthane pour l'isolation thermique des réfrigérateurs et congélateurs [12].

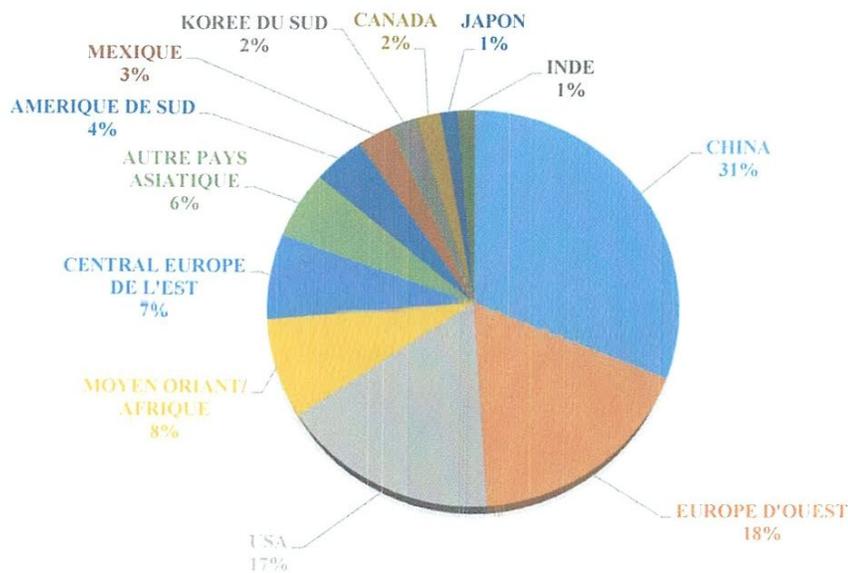


Figure II.18 : La consommation mondiale de polyuréthane en 2016.

Tableau II.1. - Principales utilisations du polyuréthane au niveau mondial [12].

Secteurs	Types de produits	Consommation mondiale (milliers de tonnes)	
		1990	2002 estimée
Automobile et transport	Siège, tableaux de bord, volant, pare-choc, peinture, éléments de carrosserie.....	1512	2875
Mobilier	Fauteuils, canapé, coussins, mobilier de jardin et du bureau, matras, cuisine....	1118	2250
Bâtiments	Isolation thermique, panneaux sandwich, portes et fenêtres, revêtements de sols, peinture.....	972	1521
Divers	Industries navales, aéronautiques, article de sports, moulages techniques, boîtiers....	853	1216
Appareillage	Domestiques et industrie, chauffe-eau, congélateurs.....	295	594
Chausseurs	Chausseurs de sport, semelles	280	355
Installation	Industrielles et tuyauteries (isolation)	215	289
Emballages	Emballages de protection (mousse)	174	272

II.8. Conclusion :

Dans ce chapitre on a étudié les mécanismes réactionnels pour la synthèse de polyuréthane et l'importance de ce polymère dans les domaines industriels.

Le but essentiel de la synthèse du prépolymère est la réduction de la réactivité de l'isocyanate mais surtout de la volatilité. Pour cela, il est nécessaire de formuler un prépolymère à taux d'isocyanate le plus bas possible.



Partie

expérimentale



*Chapitre III: Les
techniques d'analyse*

III.1. Problématique :

Les polyuréthanes présentent un intérêt économique majeur, du fait de la diversité et de l'intensité de son utilisation, sachant que la valeur commerciale de ce domaine se chiffre en milliard de dollars. D'autre part l'Algérie importe presque la totalité des matières plastiques malgré qu'on soit pays producteur de pétrole.

Dans ce travail on tente de découvrir un des produits qui est très utilisé qui est le polyuréthane commerciale, sachant que les produits commerciaux qui sont sur marché ne contiennent aucune indication ou information importante concernant la nature et la composition de ces produits saufs les indications liées au mode opératoire lors de l'utilisation.

C'est pour cela qu'on a utilisé les produits existant sur le marché sachant que c'est très probablement des produits techniques et même la qualité reste à confirmer; en outre le manque de moyens et la défaillance des appareillage existant au niveau des laboratoires de l'université de Guelma ne nous aide pas à faire un travail au normes désirés.

Avec les moyens de bord, on a élaboré différents composites à base de polyuréthane, on a utilisé les techniques spectrométriques pour de se rapprocher de la structure de nos échantillons, et puisque les polyuréthanes sont très utilisés dans l'isolation thermique notre étude s'est penchée essentiellement sur la détermination de leurs propriétés thermiques en plus d'autres caractéristiques.

III.2. La spectroscopie infrarouge (IR) :

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

Lorsqu'une radiation infrarouge traverse une molécule, on constate pour certaines longueurs d'onde une absorption sélective la lumière correspondant aux fréquences de vibrations caractéristiques des différentes liaisons chimiques. Le spectre d'absorption infrarouge d'un composé est donc constitué d'un certain nombre de bandes dont l'identification fournit des renseignements précis sur la structure de ce produit. La spectroscopie infrarouge peut être utilisée pour caractériser les polymères à longue chaîne car l'infrarouge actif les groupements, présents le long de la chaîne, chacun absorbe comme si c'était un groupement localisé dans une molécule simple.

III.2.1. Principe :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique non destructive basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau. Elle permet via la détection des vibrations de valence ou vibrations de déformation (élongation, rotation ou torsion) caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse structurale du matériau.

III.2.1.2. Spectroscopie infrarouge en mode transmission:



Figure.III.1 : Spectromètre FTIR de type (PERKIN ELMER).

Un spectre infrarouge (IR) représente les variations de la transmittance (T) ou de l'absorbance (A) en fonction du nombre d'onde (en cm^{-1}). Le logiciel de pilotage de ce spectromètre (PERKIN ELMER) permet d'obtenir le spectre du matériau. Un traitement de ligne de base peut être effectué en plus d'autres analyses et traitement des résultats [10].

La caractérisation en mode transmission. Le faisceau de la source infrarouge traverse un film constitué de KBr et contenant les particules à étudier.

La loi de Lambert- Beer s'applique ici :

$$A = \log \left[\frac{I_0}{I} \right] = \varepsilon \times c \times l$$

A : l'absorbance à une fréquence donnée

C (en mol/L) : la concentration du produit étudié,

l (en cm) : l'épaisseur de l'échantillon

ε : le coefficient d'extinction moléculaire de la substance étudiée.

I_0 : est l'intensité du faisceau incident

I : l'intensité du faisceau transmis.

III.2.2. Protocol d'essai:

III.2.2.1. préparation de l'échantillon en pastille de KBr :

- Broyage de 100 mg de KBr pur et sec avec 1 mg de l'échantillon étudié ;
- Une quantité du mélange sous forme de poudre, est disposés dans un moule à pastille ;
- On Applique une pression avec une presse hydraulique environ 15 tonnes pour former la pastille ;



Figure.III.2 : Les étapes de préparation de l'échantillon.

- La pastille obtenue est fixée sur un support placée sur le trajet du faisceau infra -rouge;
- On fait un balayage entre 400 et 4000 cm^{-1} .

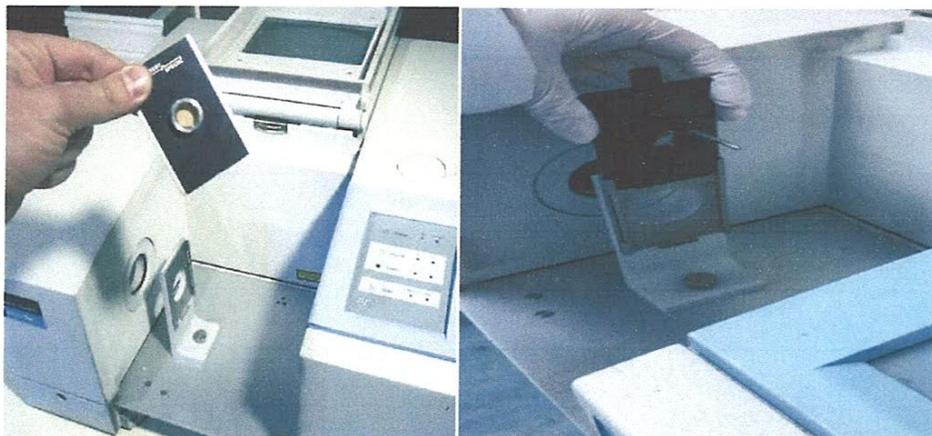


Figure.III.3 : Dépôt des échantillons sur le porte échantillon.

III.3. Analyse calorimétrique différentiel (DSC) :

La technique la plus courante pour la caractérisation des polymères est l'analyse enthalpie différentielle (DCS), elle permet une analyse quantitative des transitions en terme énergétique. On mesure alors, les gradients de puissance électrique nécessaire pour maintenir l'échantillon et le témoin à une température identique, soit dans les conditions isothermes, soit en imposant une rampe de température [13].



Figure.III.4 : Appareil DSC de type LABSYS evo.

III.3.1.principe :

Le principe de la DSC consiste à chauffer l'échantillon dans un four doté d'un dispositif régulateur permettant une élévation de température à vitesse constante (Généralement à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Le four contient deux récipients :

- Le récipient témoin pour l'échantillon.
- Le récipient de référence : il contient une capsule en aluminium qui compense la masse de l'échantillon.

Chaque récipient contient un thermocouple en platine relié à un ordinateur qui calcule la différence entre la température de l'échantillon et celle de la référence, et les convertit en flux d'énergie (HEAT FLOW).

III.3.2.Protocole d'essai:

L'appareil contient deux creusés, l'un sert comme porte-échantillon, l'autre, sert comme référence. Les deux creusés se trouvent dans le four de l'appareil qui chauffe avec une rampe de $10^{\circ}\text{C}/\text{minute}$. Chaque récipient est en contact avec un thermocouple relié à un ordinateur qui détermine la différence entre la température de l'échantillon et celle de référence, et les convertit en flux de chaleur [14].

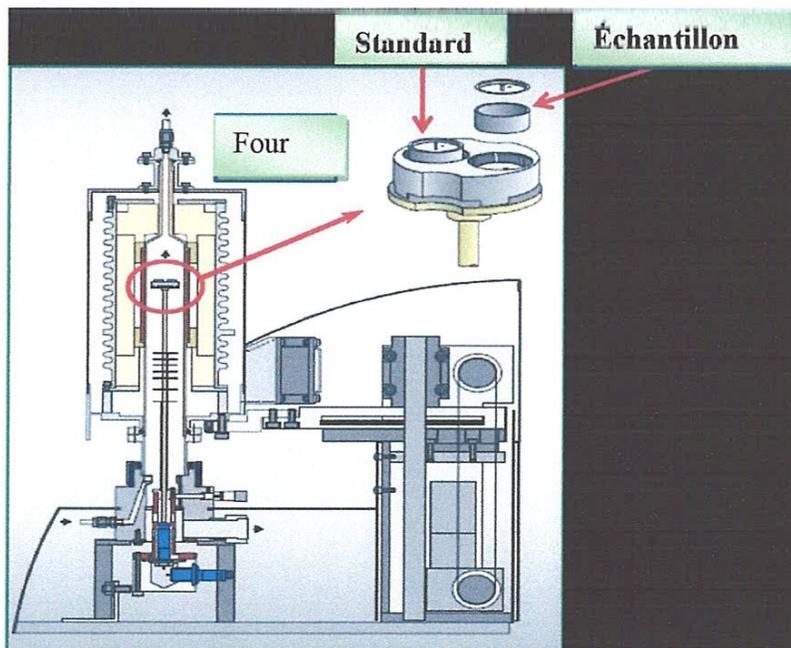


Figure.III.5 : Schéma du principe de l'appareil DSC.

III.4. Analyse par Le banc d'essai d'isolation thermique :

III.4.1. Le principe :

Le banc d'essai contient une source de chaleur à l'intérieur qui va chauffer la surface inférieure d'un échantillon de $15 \times 15 \text{ cm}^2$ dont on veut déterminer le pouvoir d'isolation, avec le temps cette partie va chauffer et selon sa conductivité la température de la face supérieure va augmenter. L'appareil est équipé de deux thermocouples le premier en contact avec la surface inférieure et l'autre avec la surface extérieure, le compartiment de chauffage est bien isolé pour qu'il n'y est pas de perte de chaleur. Le chauffage intérieur est assuré par un système de résistances, le compartiment permet de visualiser l'action de chauffage et de mesurer l'inertie thermique. Le système à glissières permet de remplacer les échantillons facilement et de placer des isolants à l'intérieur comme à l'extérieur. Avec ce système il est possible ainsi de tester et de comparer différents matériaux de construction et d'isolation.

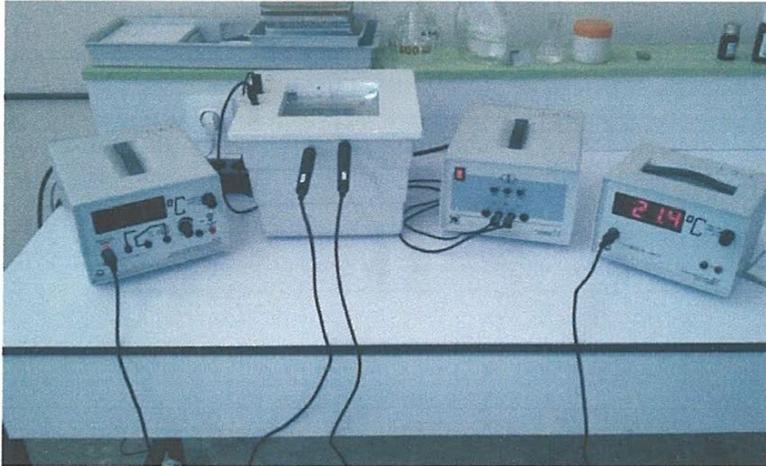


Figure III.6 : Le banc d'essai d'isolation thermique.

III.4.2. Protocole d'essai:

- Brancher les différentes parties du banc d'essai thermique et vérifier les températures $T_{\text{interieur}}$ et $T_{\text{exterieur}}$;
- Mettre l'échantillon étudié dans le banc d'essai;
- Placer la plaque isolante supérieure sur l'échantillon;
- Placer les thermocouples inférieur et supérieur;
- Lire la température intérieure et la température extérieure en fonction du temps.

Tester les autres matériaux de références (bois, amiante, carrelage, aluminium) et nos échantillons élaborés composite (polyuréthane PU ; PU-Talc; PU-fibre) [15].

III.5. Analyse par Conduction Thermique dans une barre de laiton :

III.5.1. principe :

Cette technique permet une mesure précise des températures à l'aide de sondes à thermistances, à réponse rapide, avec une résolution de 0,1 °C (affichage numérique). L'appareil se compose d'une console électrique et de deux modules distincts, chauffés électriquement et montés sur un support. Un des modules contient un ensemble de barreaux cylindriques métalliques servant à une série d'expériences sur la conduction linéaire axiale (problème du mur) ; l'autre module comprend un disque cylindrique utilisé pour l'étude de la conduction radiale. Ces deux modules sont équipés respectivement de 9 et 6 sondes de température.

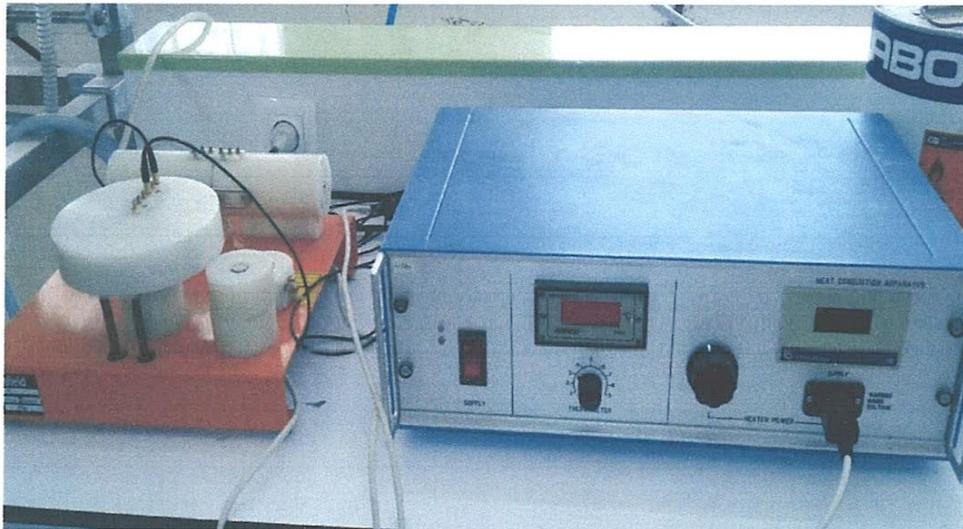


Figure.III.7 : Appareil de conduction thermique.

III.5.2. Protocole d'essai :

- Insérer une section intermédiaire dans le module linéaire (une barre en composites à base de polyuréthane).
- Procéder à l'alimentation électrique.
- Vérifier l'eau de refroidissements.
- Connecter les 6 fils permettant la lecture de la température aux 6 tampons dans l'ordre de droite à gauche.
- Ajuster le contrôleur de la puissance de chauffage à 15 watts sur le wattmètre.

- Laisser suffisamment de temps avant d'enregistrer la température sélectionner T1.
- Continue de sélectionner et de lire les températures jusqu'au dernier point de mesure T6.
- Refaire la même procédure pour une puissance de 20 watt en mettant une quantité de composé dissipateur sur les interfaces.
- Tester et refaire l'expérience avec des autres matériaux : les composites (polyuréthane PU, PU-talc, PU-fibre, PU-sable, PU-CaCO₃) [16].

III.6. Analyse par banc de Kofler :

III.6.1. principe :

Le banc Kofler permet de mesurer des températures de fusion comprises entre 50 et 260 °C. Il permet une mesure rapide du point de fusion, mais présente une incertitude de lecture de l'ordre de 2 °C. Il est une plaque constituée d'un alliage métallique recouvert d'un acier anticorrosion. L'alimentation électrique permet le chauffage d'une des extrémités à environ 260°C. L'autre extrémité n'est pas chauffée, il s'établit donc un gradient de température le long de la plaque [17].



Figure III.8 : Le banc Kofler.

III.7. Les propriétés des polyuréthanes :

III.7.1. Les propriétés physiques :

a- La conductivité thermique :

La conductivité thermique (λ) est une caractéristique propre à chaque matériau.

Elle indique la quantité de chaleur qui se propage par conduction thermique :

- en 1 seconde,
- à travers 1 m^2 d'un matériau,
- épais d'un 1 m,
- lorsque la différence de température entre les deux faces est de 1 K ($1 \text{ K} = 1 \text{ }^\circ\text{C}$).

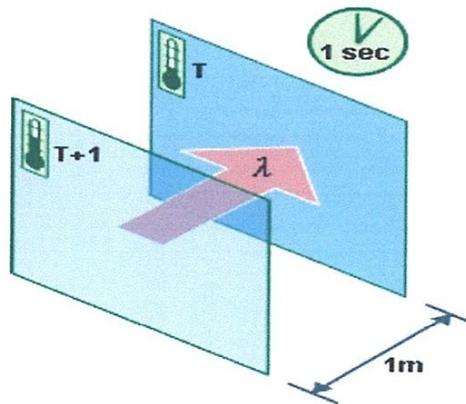


Figure.III.9 : Le principe de conductivité thermique.

Plus la conductivité thermique est élevée, plus le matériau est conducteur de chaleur. Plus elle est faible, plus le produit est isolant.

Ce coefficient n'est valable que pour les matériaux homogènes. Il n'a pas de sens pour les matériaux hétérogènes au travers desquels la chaleur se propage en même temps par conduction, convection et rayonnement.

Le coefficient de conductivité thermique λ d'un matériau varie en fonction de la température et de l'humidité de celui-ci.

Les documentations technico commerciales des matériaux devront donc préciser avec la valeur du λ les conditions dans lesquelles cette valeur est obtenue (et utilisable!).

La conductivité thermique est alors donnée par [18]:

$$\lambda = Q.L/A. dT$$

b- La densité :

La densité d'une substance est égale à la masse volumique de la substance divisée par la masse volumique du corps de référence à la même température. Pour les liquides et les solides, l'eau est utilisée comme référence et donnée par la formule :

$$d = \rho_{\text{substance}} / \rho_{\text{eau}}$$

En calculé la densité des échantillons et en comparée les résultats avec d'autre valeurs de polyuréthane à partir de l'internet [19].

III.4.2. Les propriétés chimique :**a- Attaque par les acides H_2SO_4 :**

- Dans un récipient de 100ml, préparer 10ml d'acide H_2SO_4 et 90ml d'eau.
- Verser les échantillons des polyuréthanes dans la solution préparer et fermer le récipient.
- après une semaine, enlever les échantillons et juger leurs décompositions.

b- Gonflement a l'eau :

Nous avons Mesuré les poids de notre échantillons (polyuréthanes PU, PU fibré, PU +talc, PU+ craie et PU+ sable) avant et après les plongées dans l'eau à 20°C pendant une semaine. Pour caractériser leurs absorptions d'eau et le pourcentage de gonflement.

c- La solubilité :

Plonger les échantillons des polyuréthanes dans un diluant cellulosique pendant une semaine puis vérifier leurs solubilités (dégradation).

Conclusion :

L'analyse thermique regroupe l'ensemble des techniques permettant la mesure d'une propriété physique d'une substance en fonction de la température, lorsque cette substance est soumise à une variation contrôlée de température.

Cette méthode essentiellement quantitative fournit des informations sur tous les transferts de matière entre un échantillon et le milieu environnement, qu'ils soient d'origine chimique ou physique.

L'utilisation des petits échantillons minimise les gradients de température et permet d'avoir des propriétés thermiques des matériaux [20].



*Chapitre IV: Résultat
et Discussion*

IV.1. Modes opératoires de synthèse :

IV.1.1. Synthèse du polyuréthane (PU) :

Dans cette expérience, on fait la synthèse du polyuréthane (PU) sans additifs à partir de la résine de polyuréthane et du durcisseur, on mélange 6ml de résine un volume V ml du durcisseur (voir tableau IV.1), on agite le mélange pendant une minute et on verse le mélange dans des moules avec les dimensions (80mm ; 30mm ; 2.7mm). On laisse le produit dans le moule jusqu'à séchage et on démoule.

On prépare trois type de polyuréthane (souple, semi rigidité et rigide) selon la quantité du durcisseur ajouté.



Figure IV.1: Les étapes de synthèse du polyuréthane.

IV.1. 2. Synthèse du composite polyuréthane :

IV.1.2. 1. Synthèse du composite polyuréthane-fibre de verre (PU-fibre) :

Le composite polyuréthane-fibre de verre (PU-fibre) est préparé à partir de la résine de polyuréthane et du durcisseur, on mélange 6ml de résine un volume V ml du durcisseur (voir tableau IV.1), on agite le mélange pendant une minute et on verse le mélange sur les fibres déjà déposés dans les moules avec les dimensions (80mm ; 30mm ; 2.7mm). On laisse le produit dans le moule jusqu'à séchage et on démoule.

On prépare trois type de polyuréthane (souple, semi rigidité et rigide) selon la quantité du durcisseur ajouté.

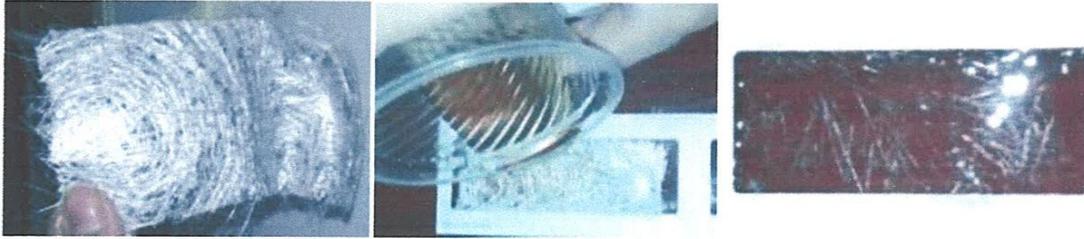


Figure IV.2 : Les étapes de synthèse de composite à base de polyuréthane renforcé par la fibre de verre (PU-Fibre).

IV.1.2. 2. Synthèse du composite polyuréthane renforcé par la charge talc (PU-talc) :

Le composite polyuréthane renforcé par la charge talc (PU- talc) est préparé à partir de la résine de polyuréthane, du durcisseur et de la poudre de talc sèche, on mélange 6ml de résine, un volume V ml du durcisseur et la masse m du talc(voir tableau IV.1), on agite le mélange pendant une minute et on verse le mélange dans les moules avec les dimensions (80mm ; 30mm ; 2.7mm). On laisse le produit dans le moule jusqu'à séchage et on démoule.

On prépare trois type de polyuréthane (souple, semi rigidité et rigide) selon la quantité du durcisseur ajouté.



Figure IV.3 : Les étapes de synthèse de composite à base de polyuréthane et du talc (PU-talc).

IV.1.2.3. Synthèse du composite polyuréthane renforcé par la charge sable (PU-sable) :

Le composite polyuréthane renforcé par la charge sable (PU-sable) est préparé à partir de la résine de polyuréthane, du durcisseur et de la poudre de talc sèche, on mélange 6ml de résine, un volume V ml du durcisseur et la masse m du sable (voir tableau IV.1), on agite le mélange pendant une minute et on verse le mélange dans les moules avec les dimensions (80mm ; 30mm ; 2.7mm). On laisse le produit dans le moule jusqu'à séchage et on démoule.

On prépare trois type de polyuréthane (souple, semi rigidité et rigide) selon la quantité du durcisseur ajouté.

IV.1.2. 4. Synthèse du composite polyuréthane renforcé par CaCO_3 (PU- CaCO_3) :

Le composite polyuréthane renforcé par la charge CaCO_3 (PU- CaCO_3) est préparé à partir de la résine de polyuréthane, du durcisseur et de la poudre de talc sèche, on mélange 6ml de résine, un volume V ml du durcisseur et la masse m du CaCO_3 (voir tableau IV.1), on agite le mélange pendant une minute et on verse le mélange dans les moules avec les dimensions (80mm ; 30mm ; 2.7mm). On laisse le produit dans le moule jusqu'à séchage et on démoule.

On prépare trois type de polyuréthane (souple, semi rigidité et rigide) selon la quantité du durcisseur ajouté.

IV.1.2. 5. Test de synthèse de la mousse polyuréthane :

La mousse de polyuréthane est préparée à partir de la résine de polyuréthane et du durcisseur, on mélange 48 ml de résine avec 18 ml du durcisseur, on agite le mélange pendant une minute et on ferme le récipient, on remarque une augmentation de la température avec augmentation du niveau du contenu et la formation d'un bloc de mousse de polyuréthane poreux (Figure IV.4).

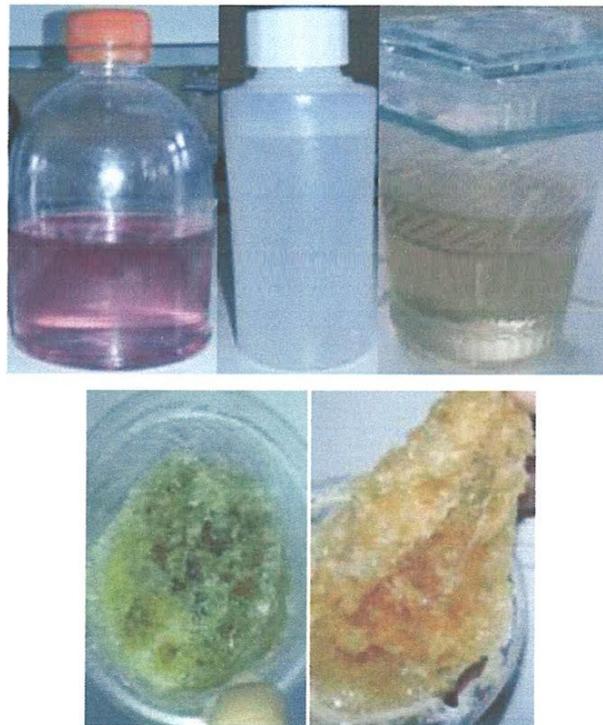


Figure IV.4 : Les étapes de synthèse de la mousse polyuréthane.

Tableau IV.1 : Les paramètres de synthèse des composites à base de polyuréthane.

Les composites		La résine	Durcisseur (ml)	Le temps de séchage (min)	La quantité des charges	La quantité des renforts	
Polyuréthane	Rigide	6 cm ³	0,6	10	/		
	Semi rigide		1,0	15			
	souple		2,0	20			
Polyuréthane avec les charges	Talc		Rigide	0,6	10		3g
			Semi rigide	1,0	15		
			souple	2,0	20		
	CaCO ₃		Rigide	0,6	10		
			Semi rigide	1,0	15		
			Souple	2,0	20		
	Sable		Rigide	0,6	10		
			Semi rigide	1,0	15		
			Souple	2,0	20		
Polyuréthane avec les renforts	Fibre	Rigide	0,6	10	/	En ajouté La fibre	
		Semi rigide	1,0	15			
		Souple	2,6	20			

IV.2. Caractérisation des réactifs et Produits:

IV.2.1. Structure des réactifs et Produits :

La structure des réactifs et des produits a été faite essentiellement par spectroscopie infrarouge et d'essayer de se rapprocher du mécanisme de réaction de formation du polyuréthane.

IV.2.1.1. Spectroscopie infrarouge (IR) :

Les spectres IR sont enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre de type «FTIR-8201PC SHIMADZU» en utilisant comme supports des pastilles de KBr ou directement des films d'échantillons. L'absorption des radiations infrarouge a pour effet de faire vibrer les atomes en modifiant les distances interatomiques ou les angles normaux de liaisons, ce qui permet d'avoir des renseignements sur les groupements fonctionnels existant dans les composés étudiés.

A- Spectre infrarouge (IR) de la résine et des polymères (PU)

Les spectres de la résine et des polymères synthétisés : Polyuréthane (souple, semi rigide et rigide) sont représentés dans la figure IV.5.

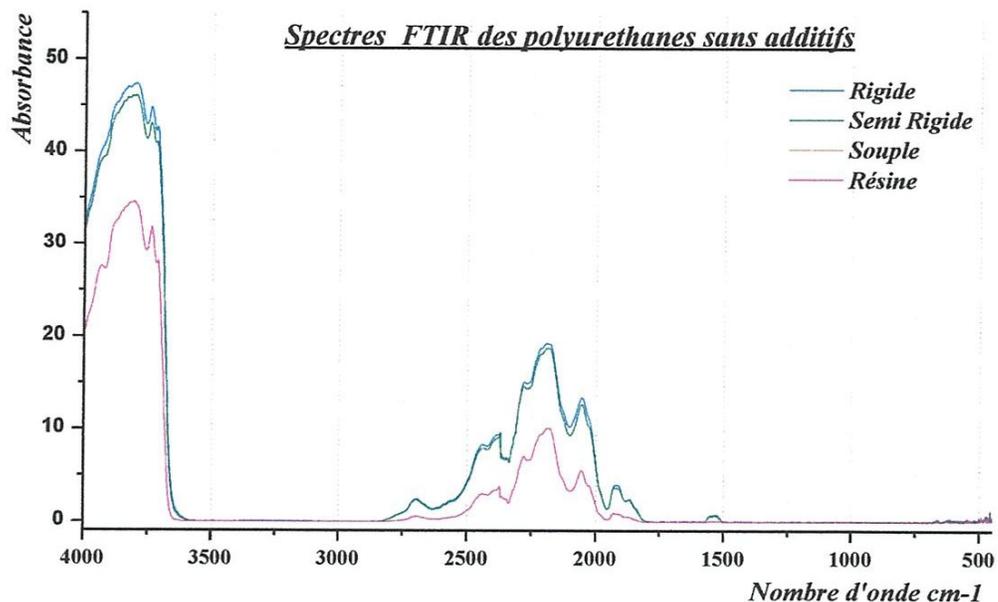


Figure IV.5: Spectre FTIR de la résine utilisée et des polyuréthanes sans additifs obtenus.

On remarque une superposition des différents échantillons élaborés et de la résine qui présentent les mêmes pics avec différentes intensités qui peuvent être résumés dans le tableau suivant:

Tableau IV 2 : Attribution des pics d'absorption caractéristiques de la résine utilisée et des polyuréthanes sans additifs obtenus.

Nombre d'onde cm ⁻¹	Pic caractéristique
3750 cm ⁻¹	OH libre
2740 cm ⁻¹	CH ₂ (vibration d'élongation)
2400 ; 2200 cm ⁻¹	NCO (vibration d'élongation)
2100 cm ⁻¹	C ^o C (vibration d'élongation)
1625 ; 1728 cm ⁻¹	C=O ester (vibration d'élongation)
1535 cm ⁻¹	N-H (vibration de déformation)

B- Spectre infrarouge (IR) du durcisseur

Le spectre infrarouge du durcisseur utilisé est représenté ci-dessous :

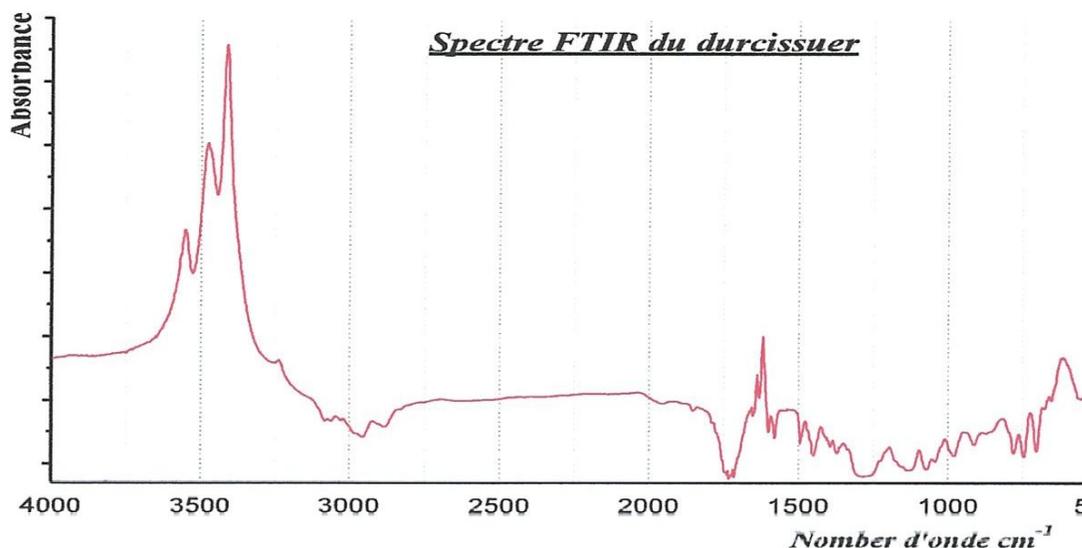


Figure IV.6: Spectre infrarouge (IR) du durcisseur

Les principales bandes de transmittance caractéristiques observées sont .

- La bande entre 3500 et 3370 cm^{-1} attribuée à l'élongation de la liaison N-H d'une amine secondaire.
- La bande entre 2950 et 2785 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de la liaison CH_2 .
- La bande entre 1625 et 1728 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C=O d'ester
- Les bandes entre 1580 et 1640 cm^{-1} indiquent également les vibrations de déformation de la liaison N-H d'amine
- La bande 1438 cm^{-1} attribuée à la vibration de déformation de la liaison CH_2 .
- Les bandes entre 1170 et 1300 cm^{-1} correspondent à la vibration d'élongation de la liaison C-O-C d'ester.

C- Discussions :

Le durcisseur joue un rôle d'agent d'extension (qui a pour objectif l'élongation de la chaîne polymérique), d'après le spectre du produit commercial (figure IV.6), on remarque la présence du groupement NH vers 1535cm^{-1} , ce qui nous dévoile la nature de ce produit qui doit être diamines ou polyamine. L'absence de pics correspondant du groupement OH (qui devrait apparaître dans la bande 3750cm^{-1}) élimine la possibilité de l'utilisation d'un polyol.

Les courbes de la résine et des PU ont la même allure ce qui nous indique que la résine utilisée est un prépolymère de même nature.

On remarque pour les trois échantillons presque une superposition des spectres avec une petite différence des intensités des pics ceci est dû au nombre de liaisons existantes à cause de la différence de quantité du durcisseur.

En remarque aussi des pics caractéristiques vers 4000cm^{-1} (au voisinage du Proche infrarouge $4000\text{-}9000\text{ cm}^{-1}$), sachant que les polyuréthanes présentent des bandes d'absorption caractéristiques dans cet intervalle.

D- Mécanisme proposé :

Selon ces résultats, on peut proposer un mécanisme pour la réaction de polymérisation du polyuréthane à partir d'un prépolymère et d'un durcisseur (un agent d'extension de chaîne) qui ne peut pas être un polyol et devrait être probablement une diamine ou polyamine.

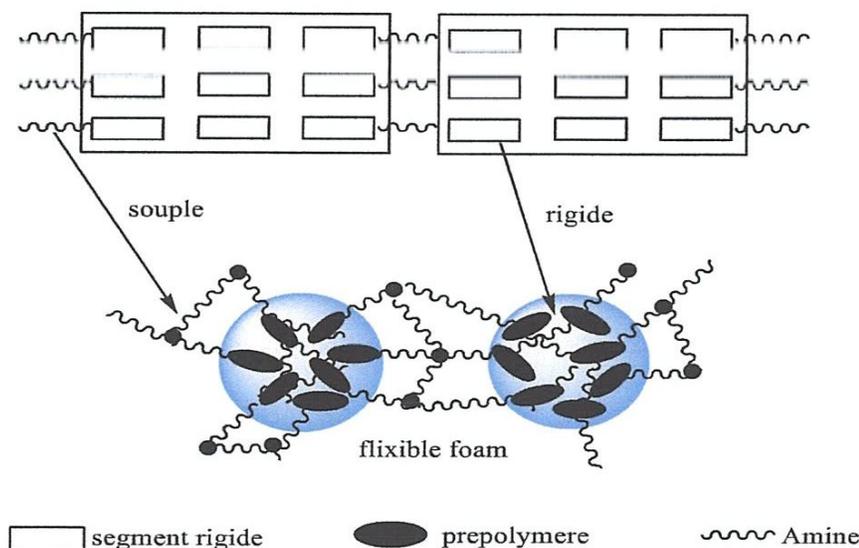


Figure IV.7 : Mécanisme de réactionnelle proposé de prépolymère avec les amines pour synthétiser le polyuréthane.

Lors de la polymérisation le prépolymère est constitué de deux types de segments: des segments rigides qui sont constitués généralement du prépolymère (isocyanates liés aux polyols) et des segments flexibles qui sont probablement des diamines ou polyamines à longues chaînes.

La rigidité des échantillons élaborés est fonction de la quantité du durcisseur utilisé, on voit selon le tableau de synthèse que des quantités ajoutées plus grandes conduisent à des échantillons plus souples (la section flexible est plus importante) tandis qu'une quantité plus faible engendre des produits plus rigide(la section rigide est plus importante); une quantité moyenne donne des produits semi-rigide (la section rigide et flexible sont en équilibre) ce ci est en concordance parfaite avec le mécanisme proposé.

IV.3.Propriétés des échantillons élaborés :

IV.3.1.Aspects :

Les échantillons de polyuréthane obtenu sont des plastiques transparents et présentent différentes duretés (rigide, semi rigide et souple) figure IV.8.



Figure IV.8 : Aspect des échantillons Polyurethane PU (rigide, semi rigide et souple).

Les composites a base de polyurethane renforcé par les fibres de verre ont des couleurs blanc et plus dure que les échantillons de PU.



Figure IV.9 : Photos des composites PU-fibre et PU-talc
(Rigide, Semi-Rigide et souple).

Les composites polyurethane-talc sont des couleurs grise et présentent diverses duretés (plus rigide, semi rigide et souple) figure IV.10



Figure IV.10 : Photos des composites PU-sable et PU-CaCO₃
(Rigide, Semi-Rigide et souple).

IV.3.2. La densité des composites élaborés:

Les densités des différents composites élaborés sont représentées dans le tableau suivant:

Tableau IV.3 : valeurs de la densité des échantillons élaborés.

Composite	Densité	Composite	Densité
PU- CaCO ₃ Rigide	1,211	PU- Talc Souple	1,053
PU- CaCO ₃ Semi rigide	1,169	PU- Fibre Rigide	1,129
PU- CaCO ₃ Souple	1,408	PU- Fibre Semi rigide	1,185
PU- Sable Rigide	1,218	PU- Fibre Souple	1,2
PU- Sable Semi rigide	1,292	PU Rigide	1,148
PU- Sable Souple	1,379	PU Semi rigide	1,13
PU- Talc Rigide	1,163	PU Souple	1,281
PU- Talc Semi rigide	1,071		

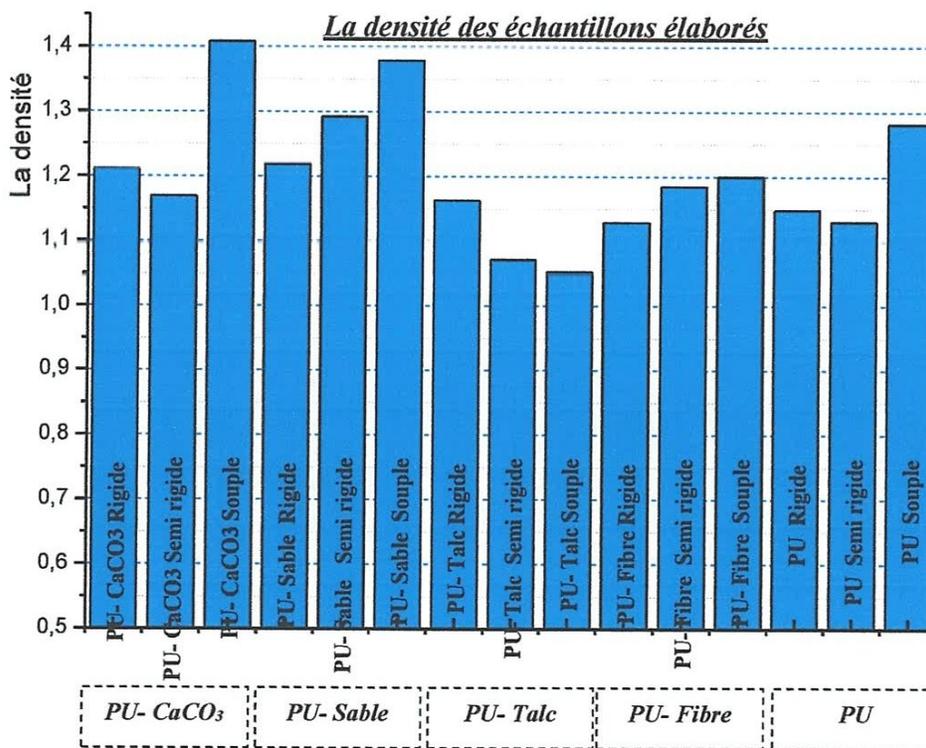


Figure IV.11 : Histogramme de la densité des échantillons élaborés.

Selon les normes ASTM D792 (Standard Test Methods for Density and Specific Gravity of Plastics) la densité des polyuréthanes thermoplastiques se trouve dans l'intervalle (0,980 à 1,43) ce qui est en accord avec nos résultats [21].

On remarque dans l'histogramme que les échantillons souples présentent généralement des valeurs plus grandes sauf pour le PU-Talc, ce qui peut être expliqué par le fait que les segments rigides peuvent contenir un vide plus grand, tandis que les segments flexibles peuvent se rapprocher ce qui conduit à des produits plus denses.

Pour le talc la densité du composé rigide est plus grande que celle du composé souple, ceci peut être dû à l'insertion du talc sous forme de poudre fine à l'intérieur des espèces ce qui contribue à l'augmentation de la densité du matériau rigide.

IV.3.3. Propriétés chimiques :

Solubilité : les échantillons élaborés (PU et PU composites) présentent une certaine solubilité dans le diluant cellulosique commercial (qui est composé essentiellement de toluène, acétone et d'acétate de butyle) en même temps que la résine, ce qui nous confirme la conclusion précédente du fait que la résine est un prépolymère.



Polyurethane PU

PU-fibre

PU-talc

Figure IV.12 : Aspect des échantillons mis dans le diluant cellulosique.

Attaque par les acides: Les composites à base de polyuréthane possèdent une excellente résistance à l'acide sulfurique et ne provoquent aucune perte de masse. Les échantillons après la mise en solution d'acide sulfurique (1 mol.l^{-1}) pour une durée supérieure à un mois, présentent une résistance bien claire et qu'il n'y a pas de dégradation des échantillons.

Gonflement à l'eau : Après une semaine de la mise dans l'eau des échantillons élaborés, on remarque que l'eau provoque un faible gonflement (de 1 à 3%) de polyuréthane. D'autre part, on n'observe aucune dégradation (n'est pas sensibles aux dégradations par hydrolyse).

IV.4. Etude du comportement thermique des échantillons élaborés :

IV.4.1. Température de fusion (banc Kofler):

En vue de déterminer le point de fusion des composites élaborés, on a utilisé le banc qui nous donne une idée sur la température du fusion des composés fusible (avec des températures de fusion inférieure à 260°C), on remarque un ramollissement des échantillons avec un changement de couleur (vers la couleur marron) mais il n'y a pas de fusion, ce qui nous indique que nos échantillons sont des thermodurcissables qui se dégradent à haute température (comme toute composés organiques).

IV.4.2. Analyse calorimétriques différentielle (DSC) :

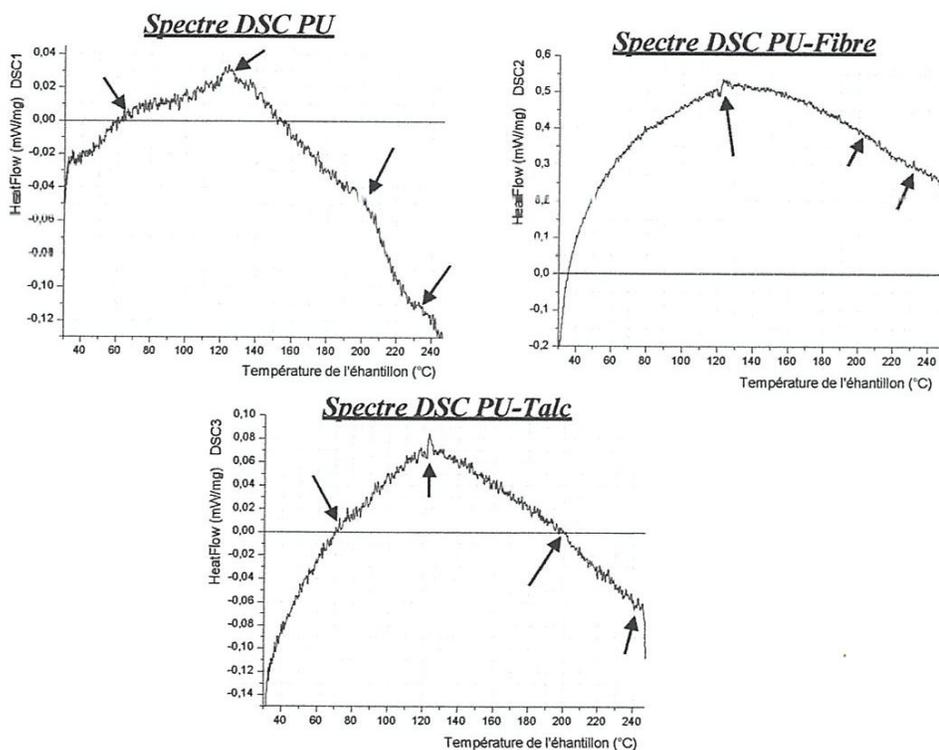


Figure IV.13 : Spectres DSC des échantillons PU, PU-Fibre et PU-Talc.

L'analyse thermique différentielle (DSC) des trois échantillons (PU, PU-fibre et PU-talc) est effectuée à l'aide d'un appareil de type LABSYS evo. Les expériences ont été réalisées entre 30 et 250 °C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min sous atmosphère inerte d'azote. Pour la préparation de l'échantillon et pour la référence, des capsules en aluminium non hermétiques ont été utilisées. Les graphes obtenus sont représentés ci-dessus (figure IV.13).

Commentaire :

Sachant que la température de fusion des constituants des composites élaborés est supérieure à 800°C, donc la variation de la structure de ces composites lors de l'élévation de la température jusqu'à 250°C ne peut pas être attribuée à la fusion de ces constituants, elle peut être attribuée à la variation due à la structure du polyuréthane.

Un pic commun aux trois spectres qui se trouve vers 122°C peut être attribué à la température de transition vitreuse du polyuréthane [22], qui correspond à l'intervalle de température pendant lequel la matière passe de l'état caoutchouteux à l'état vitreux. .

Le polyuréthane PU présenter un pic qui peut être attribué à la température de transition vitreuse (T_g) de la partie isocyanate (40°C - 80°C) [23].

L'épaulement des trois spectres qui se trouve vers 230°C peut être attribué au début de dégradation du polyuréthane, puisque les PU ordinaires présentent une stabilité thermique pouvant atteindre 230°C, température à laquelle les fonctions uréthanes sont dégradées [24].

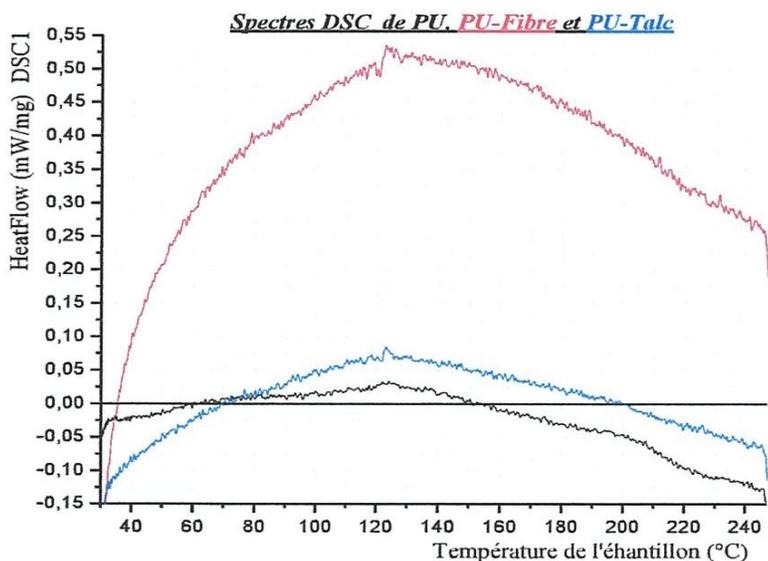


Figure IV.14 : Spectres DSC des échantillons PU, PU-Fibre et PU-Talc avec même échelle.

On remarque que le PU-Fibre présente un flux d'énergie absorbé plus important que celui du PU-talc et enfin le PU seule présente le flux d'énergie absorbé le plus faible, ce qui nous indique que le composite PU-Fibre est plus résistant à la température et donc un pouvoir d'isolation plus important.

Les trois échantillons présentent un pic en commun à 122°C qui présente la température de transition vitreuse du polyuréthane.

IV.4.3. Le banc d'essai d'isolation thermique :

L'amiante qui est un très bon isolant thermique était utilisé durant plus d'un siècle jusqu'à ce qu'on trouve les effets cancérigènes de cette matière, c'est pour cela qu'on l'interdit. Puis on trouve en deuxième lieu le bois qui est toujours utilisé pour ces différentes caractéristiques.

Le polyuréthane présente un pouvoir isolant très proche de ces deux produits, ce qui est en accord avec les valeurs de la conductivité des matériaux isolants.

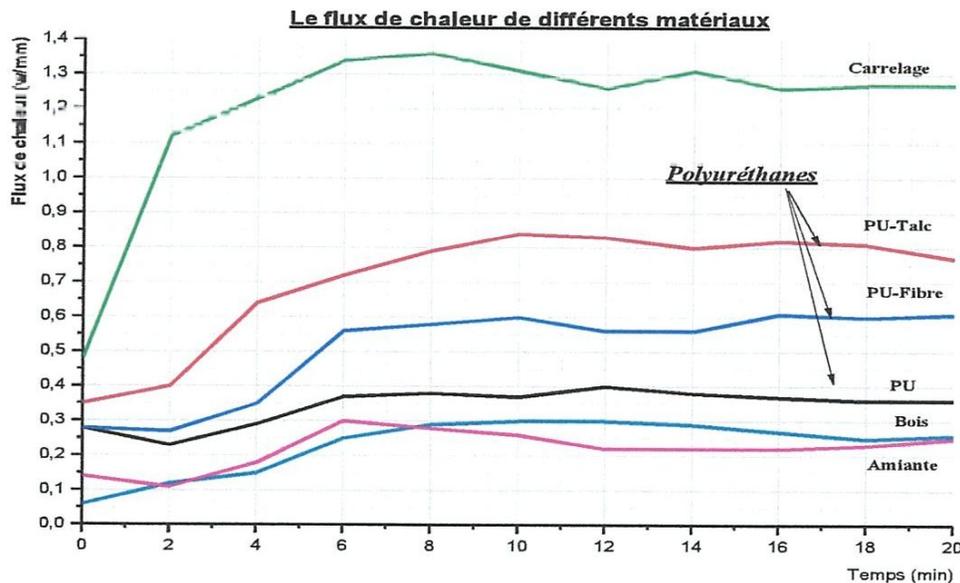


Figure IV.15 : Flux de chaleur qui traverse les échantillons élaborés (PU, PU-Fibre et PU-Talc) et quelques matériaux d'isolation de références (amiante, bois et carrelage).

Le polyuréthane présente une meilleure isolation que le carrelage.

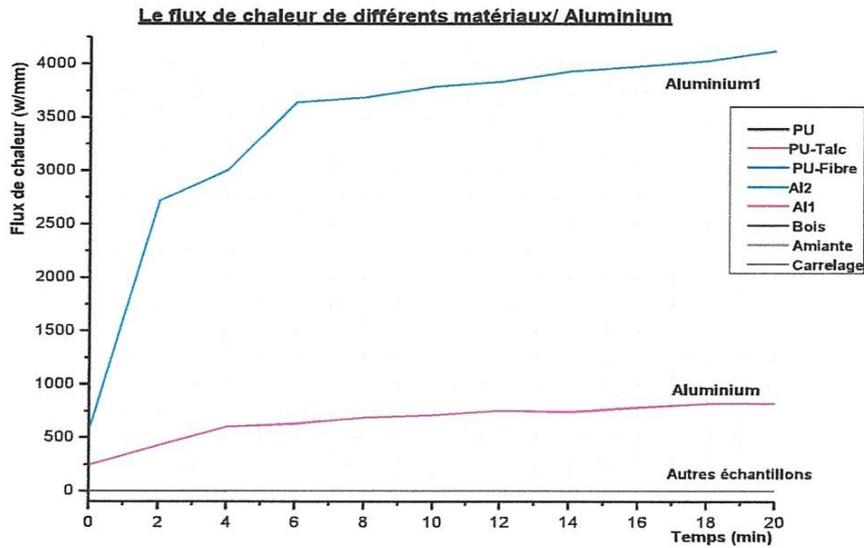


Figure IV.16 : Flux de chaleur qui traverse un matériau conducteur par rapport au les échantillons élaborés et au matériaux d'isolation de références.

On peut dire que l'aluminium est un très bon conducteur de chaleur par rapport aux échantillons étudiés.

Tableau IV.4 : Les valeurs de conductivité de quelques matériaux de références.

matériau	Conductivité thermique W/mK
polyuréthanes	0.021-0.028
Fibre de verre	0.045
Laine de verre	0.04
Liège	0.05
Bois	0.14
Amiante	0.17
carrelage	2.6
Acier	50
Aluminium	230
cuiivre	380

IV.4.4. Conduction Thermique dans une barre de laiton :

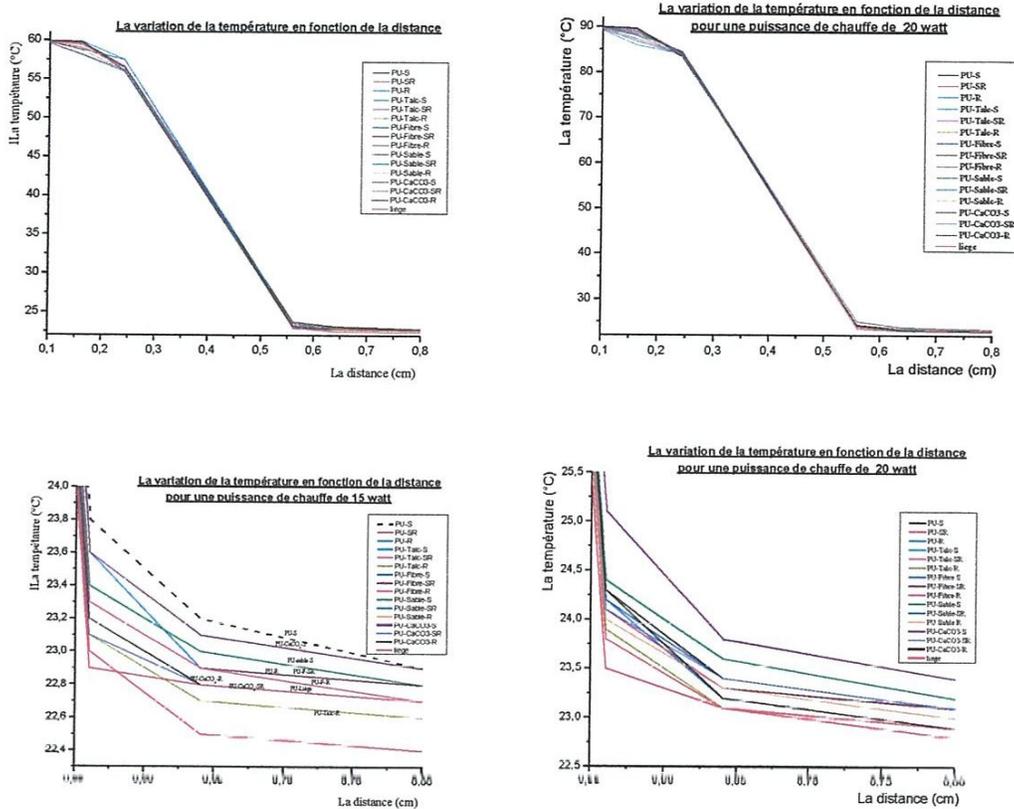


Figure IV.17 : La variation de la température en fonction de la distance pour une puissance de chauffe de 15 watt et de 20 Watt.

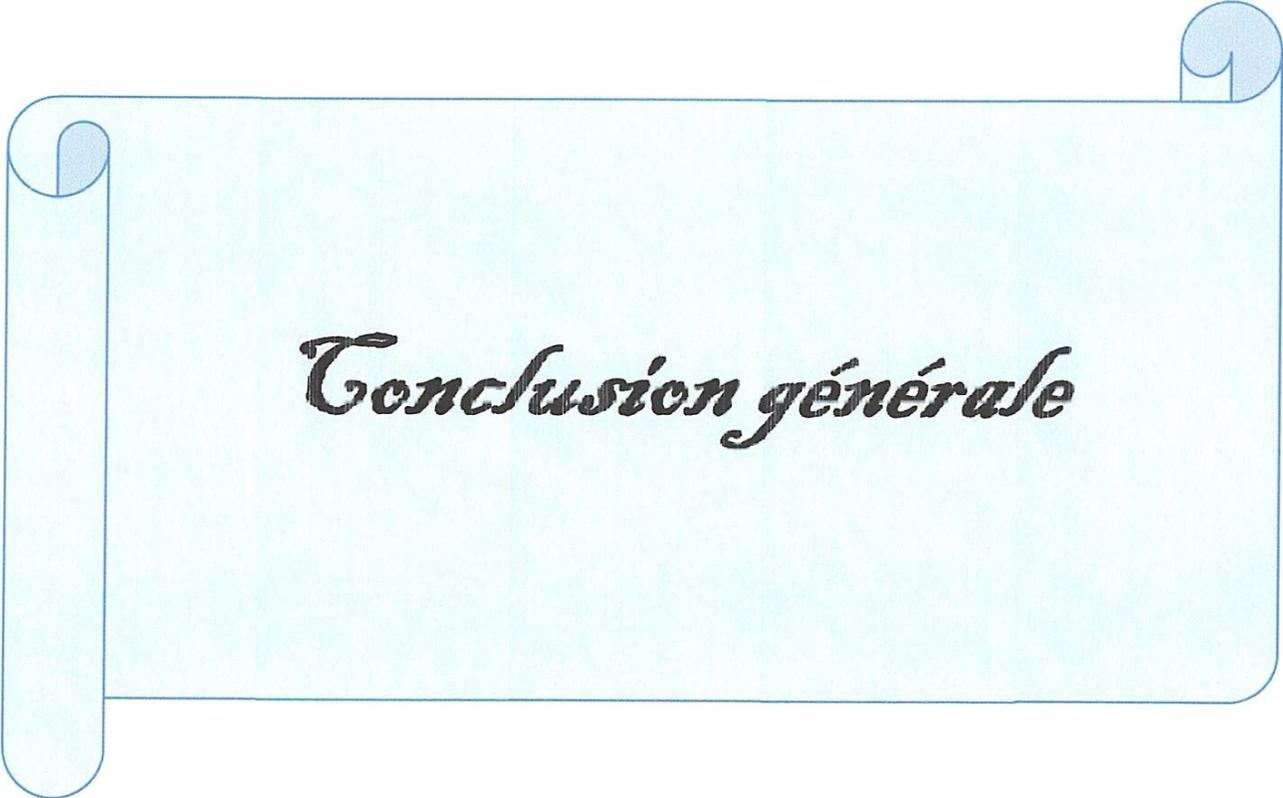
Commentaires :

La propriété d'isolation thermique d'un matériau composite est mesurée par le calcul de sa conductivité thermique. Plus le lambda est faible, plus le matériau est isolant. L'isolant polyuréthane présente l'avantage d'avoir le lambda le plus faible de tous les matériaux de construction employés en isolation thermique. La résistance thermique est exprimée par la valeur R (en m².K/W) qui dépend du lambda du matériau et de son épaisseur.

On remarque que l'écart de température entre les différents échantillons est très faible, il faut faire d'autres manips pour pouvoir faire la différence et de recourir à d'autres techniques d'analyses.

La remarque essentielle qu'on peut faire c'est que c'est que tous les échantillons présentent des pouvoirs d'isolation très proches.

Les échantillons souples présentent une conductivité supérieure aux autres échantillons, ce qui montre qu'ils sont moins isolants. Le liège qui est un isolant de référence, présente la température la plus faible



Conclusion générale

Conclusions générales

Ce travail est effectué dans le cadre de la formation du Master II « Génie des procédés », au niveau des laboratoires pédagogiques du département de Génie des procédés et au laboratoire de recherche LAIGM, de l'Université 8 Mai 1945 Guelma, il avait pour objectifs de synthétiser des composites à base de polyuréthane commercial et d'un durcisseur commercial, avec incorporation de renforts (fibres de verre) et de différentes charges (talc, sable et CaCO_3). Sachant que les données techniques et structurales concernant les matériaux commerciaux (et spécialement dans les pays de tiers monde) ne sont pas à la portée de main à cause des règlements qui ne sont pas sévères en vers les sociétés étrangères. En conséquence, les produits utilisés sont très probablement des produits techniques et de qualité qui n'est pas garantie.

Avec le manque de moyens et la défaillance des appareillages existant au niveau des laboratoires de l'université de Guelma ce qui ne nous aide pas à faire un travail aux normes désirées, on a élaboré différents composites à base de polyuréthane et on a utilisé les techniques spectrométriques disponibles pour se rapprocher de la structure de nos échantillons. Puisque les polyuréthanes sont très utilisés dans l'isolation thermique notre étude s'est penchée essentiellement sur la détermination de leurs propriétés thermiques en plus d'autres caractéristiques telles que : la densité, le gonflement, la solubilité dans les solvants organiques et l'attaque par les acides.

Au début, on a synthétisé le polyuréthane sans additifs et en jouant sur la quantité du durcisseur, on a préparé trois types de polyuréthanes (rigide, semi-rigide et souple) qui étaient transparents. Ensuite, on a élaboré différents composites en utilisant comme renfort les fibres de verre (*PU-fibre*) et comme charge : le talc (*PU-Talc*), le sable (*PU-Sable*) et CaCO_3 (*PU- CaCO_3*) (rigide, semi-rigide et souple), avec des couleurs respectives : transparent fibreux, gris, sableux et blanc. On a effectué aussi un test de préparation de mousse de polyuréthane spongieuse.

- Le spectre FTIR du durcisseur montre la présence du groupement NH vers 3500cm^{-1} et l'absence de pics du groupement OH ce qui nous dévoile la nature de ce produit qui doit être diamines ou polyamine et élimine la possibilité de l'utilisation d'un polyol.
- Les courbes de la résine et des PU ont la même allure ce qui nous indique que la résine utilisée est un prépolymère de même nature. De ce fait, on a proposé un mécanisme général de la réaction de polymérisation du polyuréthane à partir d'un prépolymère et d'un

durcisseur (un agent d'extension de chaîne) qui ne peut pas être un polyol et devrait être probablement une diamine ou polyamine.

- Des quantités ajoutées du durcisseur plus grandes conduisent à des échantillons plus souples (la section flexible est plus importante) tandis qu'une quantité plus faible engendre des produits plus rigide (la section rigide est plus importante) ce ci est en concordance parfaite avec le mécanisme proposé.
- Les échantillons souples présentent des valeurs plus grandes de densités, ce qui peut être expliqué par le fait que les segments rigides peuvent contenir un vide plus grand, tandis que les segments flexibles peuvent se rapprochés ce qui conduit à des produits plus dense.
- Pour le talc, l'insertion de sa poudre fine à l'intérieur des espaces inter-segments contribue à l'augmentation de la densité du matériau rigide.
- Les échantillons élaborés présentent une grande résistance à l'acide sulfurique 1M, ils présentent une certaine solubilité dans le mélange de solvant "cellulosique", et un taux de gonflement dans l'eau (de 1 à 3%).
- Les testes de fusibilités jusqu'à 260°C montrent que ces échantillons n'ont pas de point de fusion, ils sont thermodurcissables.
- Selon les spectres DSC, et sachant que la température de fusion des constituants des composites élaborés > 800°C, la variation de la structure de ces composites lors de l'élévation de la température jusqu'à 250°C ne peut être attribuée qu'à la variation due à la structure du polyuréthane.
- Un pic commun aux trois spectres qui se trouve vers 122°C peut être attribuée à la température de transition vitreuse du polyuréthane.
- L'épaulement des trois spectres qui se trouve vers 230°C peut être attribué au début de dégradation des fonctions uréthanes.
- On remarque que le PU-Fibre présente un flux d'énergie absorbé plus important que celui du PU-talc puis le PU, ce qui nous indique que le composite PU-Fibre est plus résistant à la température et donc un pouvoir d'isolation plus important.
- Le polyuréthane présente un pouvoir isolant très proche du bois et de l'amiante et une meilleure isolation que le carrelage.
- Les échantillons souples présentent une conductivité supérieure aux autres échantillons, ce qui montre qu'ils sont moins isolants. Le liège qui est un isolant de référence, présente la température la plus faible.

Références bibliographiques :

- [1] S. Bouzouita, "Optimisation des interfaces fibre/matrice de composites à renfort naturel ", Thèse en cotutelle Ecole Nationale d'Ingénieurs de Monastir - Ecole Centrale de Lyon, 19 décembre 2011.
- [2] Revue, GlossaireMateriauxComposites_CARMA,actualisation octobre 2006
- [3] M. Laarej, étude par spectroscopie Raman et modélisation d'une résine composite RTM" Thèse de doctorat, l'Université Abou Bakr BELKAID de Tlemcen, 31 Janvier 2010.
- [4] <http://thesis.univ-biskra.dz/2282/3/ChapI.PDF>.
- [5] ROUAM.K, "Elaboration, caractérisation mécanique et hygrothermique", Mémoire de Magister Faculté des sciences de l'ingénieur 2014
- [6]http://moulage-et-prehistoire.over-blog.fr/pages/Les_resines_polyurethane-6726036.html.
- [7] Julien Lhomme " Nouveaux catalyseurs et systèmes catalytiques appliqués à la synthèse du polyuréthane via la réaction isocyanate – alcool ", HAL Id: tel-01077954, 27 Oct. 2014.
- [8] A.BOUKRIM, "Mousses de polyuréthane à l'eau ", thèse de doctorat de l'université de Pau et des pays de l'Adour, 18 novembre 2011.
- [9] document d'entreprise EXTO:http://www.exsto.com/IMG/pdf/GENERALITES_-_FR.pdf
- [10]Dris Khalid, " Contribution à l'Amélioration des Propriétés de la Mousse Flexible de Polyuréthane (Effet d'Addition d'un Retardateur de Flamme et de Charges Minérales) ", mémoire de magister, université Ferhat Abbas – Sétif 1ufas (Algérie), 28 décembre2014.
- [11]Guemaz Nora, " préparation et étude de la stabilité thermique des polyuréthanes ", Mémoire de magister, l'université Ferhat Abbas Sétif, 24 / 05 / 2012.
- [12] panorama du marché du polyuréthane et état de l'art de ses techniques de recyclage étude réalisée pour le compte de l'ademe en février 2014.
- [13]<https://pca.ujf-grenoble.fr/techniques-d-analyses/dsc>.
- [14] M.Meyar, "étude du système chimique batio3- srf2-lif : synthèse et caractérisations" mémoire de magister, université des sciences et de la technologie « houari Boumediene », 28 / 11 / 2005.

- [15] Document pédagogique de travaux pratiques "<http://www.a4telechargement.fr/BE-THERM/D2-THERM-A-Dossier-Lycee-fev2014.pdf>"
- [16]http://tp-virtuellemans.fr/TP/Conduction/Conduction_barre_laiton/conduction_laiton.html
- [17]<http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/utilisation-du-banc-kofler-pour-mesurer-une-temperature-fusion-918>.
- [18]<https://www.energieplus-lesite.be/index.php?id=10254>.
- [19] <http://amrita.olabs.edu.in/?sub=1&brch=1&sim=2&cnt=9&lan=fr-FR>.
- [20] H.Laamari, "Étude thermodynamique des matériaux de référence et leurs applications dans les techniques d'analyse thermique et de calorimétrie", mémoire de magister, Université de Batna, 2007/2008.
- [21] <https://plastics.ulprospector.com/fr/generics/54/c/t/polyurethane-thermoplastique-tpu-properties-processing/sp/2>
- [22] Benoit Gentilleau « Modélisation et validation expérimentale du comportement thermo mécanique de multicouches polymère-composite bobine. Application au Stockage d'hydrogène hyperbare » thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique, 2 Juillet 2012
- ([23] Edith A. Turi. Thermal characterization of polymeric materials. Academic Press, New York ; London, 2001. edited by Edith A. Turi. First edition 1981)
- [24] S. Ramesh and G. Radhakrishnan, Polyurethane ionomers - an overview, Journal of Polymer Materials, 16 (1999) 135-153