

COLLECTION
LE COURS
DE CHIMIE

MAHMOUD EL-GHAFARI
DOCTEUR D'ÉTAT ès SCIENCES

CINÉTIQUE
ET
THERMODYNAMIQUE
DE
POLYCONDENSATION
POLYURETHANNES

RELATIONS - MICROSTRUCTURE - PROPRIÉTÉS

Étude par R.M.N. - HR, ^1H et ^{13}C



OFFICE DES PUBLICATIONS UNIVERSITAIRES
1, Place Centrale de Ben Aknoun (Alger)

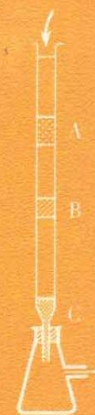


TABLE DES MATIÈRES

	Page
INTRODUCTION	
CHAPITRE I - RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE	5
<u>I - 1 - Cinétique de condensation</u>	
I - 1 - 1 - Mécanismes réactionnels.....	5
I - 1 - 2 - Equations cinétiques.....	6
I - 1 - 3 - Effet de la nature du solvant.....	8
I - 1 - 4 - Influence des catalyseurs externes.....	99
I - 1 - 5 - Influence de la nature des isocyanates.....	10
<u>I - 2 - Polycondensation - Synthèse des polyuréthannes</u>	10
I - 2 - 1 - Cinétique de polycondensation.....	12
I - 2 - 2 - Relations structure - propriétés des polyuréthannes.....	13
CHAPITRE II - MODÉLISATION - CINÉTIQUE ET THERMODYNAMIQUE DE CONDENSATION DES MONOALCOOLS ET MONOISOCYANATES EN MILIEU HOMOGÈNE ET EN L'ABSENCE DE CATALYSEUR.	17
<u>II - 1 - Partie expérimentale</u>	18
II - 1 - 1 - Réactifs.....	18
II - 1 - 2 - Condensations.....	18
II - 1 - 3 - Détermination des taux de conversion.....	19
. Chromatographie en phase gazeuse	19
. RMN ¹ H	19
. Calcul des constantes de vitesse et simulation	22
<u>II - 2 - Caractéristiques du PBHT - G 1000</u>	22
II - 2 - 1 - Microstructure du squelette.....	23
II - 2 - 2 - Nature des fonctions alcool et fonctionnalité moyenne en nombre d'hydroxyles.....	27

	Page
<u>II - 3 - Modélisation de la condensation - Cinétique et thermodynamique de condensation (monoalcools + monoisocyanates) en milieu homogène et en absence de catalyseur.</u>	33
II - 3 - 1 - Influence de la nature de l'alcool.....	39
II - 3 - 2 - Influence de la concentration en alcool.....	45
II - 3 - 3 - Influence de la nature de l'isocyanate.....	48
<u>II - 4 - Modélisation de la polycondensation - Cinétique et thermodynamique de condensation (G 1000 + monoisocyanates) en milieu homogène et en absence de catalyseur.</u>	53
II - 4 - 1 - Comparaison entre monoalcool et G 1000.....	55
II - 4 - 2 - Influence de la nature de l'isocyanate.....	56
II - 4 - 3 - Comportement physique du G 1000 - Auto-association.....	61
CHAPITRE III - CINÉTIQUE ET THERMODYNAMIQUE DE POLYCONDENSATION EN L'ABSENCE DE CATALYSEUR.	65
<u>III - 1 - Partie expérimentale</u>	65
III - 1 - 1 - Réactifs.....	65
III - 1 - 2 - Polycondensation.....	66
. Réaction en milieu homogène	66
. Réaction en masse	66
III - 1 - 3 - Détermination des conversion par RMN ¹ H et ¹³ C.....	66
<u>III - 2 - Cinétique et thermodynamique de polycondensation en absence de catalyseur et d'allongeur de chaîne.</u>	67
III - 2 - 1 - Polycondensation en milieu homogène.....	71
III - 2 - 1 - 1 - Ordre cinétique de la polycondensation.....	73
III - 2 - 1 - 2 - Différence entre monoisocyanate (IPh) et diisocyanate (MDI) - Influence de la concentration en MDI.....	81
III - 2 - 1 - 3 - Enthalpie d'activation des condensations et polycondensations.....	84

	Page
III - 2 - 2 - Polycondensation en masse	88
III - 2 - 2 - 1 - Mise au point des déterminations par RMN ¹³ C - Réactivités comparées des fonctions alcool G 1000.	88
III - 2 - 2 - 2 - Aspects de la polycondensation en masse..	94
III - 2 - 2 - 3 - Ordre cinétique de la polycondensation en masse et paramètres thermodynamiques.....	99
 CHAPITRE IV - RELATIONS MICROSTRUCTURE - PROPRIÉTÉS PHYSICO-MÉCANIQUES DES POLYURÉTHANNES.	105
 <u>IV - 1 - Etude des PU-ség.PB sans allongeur de chaîne.</u>	106
IV - 1 - 1 - Evolution de la viscosité des PU au cours d'une synthèse effectuée en milieu toluène.....	106
IV - 1 - 2 - Variation de la température de transition vitreuse en fonction des pourcentages en MDI des polycondensats obtenus en masse..	108
IV - 1 - 3 - Etude par GPC des extraits de PU obtenus avec différents rapport NCO/OH.....	113
IV - 1 - 4 - Propriétés mécaniques statiques et dynamiques.....	116
 <u>IV - 2 - Etude des PU-ség.PB obtenus avec allongeur de chaîne butane-diol 1,4 (BD) (PU-ség.PB-BD).</u>	118
IV - 2 - 1 - Protocoles expérimentaux.....	122
IV - 2 - 1 - 1 - Polycondensation dans un moule.....	122
IV - 2 - 1 - 2 - Polycondensation dans un plastographe.....	123
IV - 2 - 2 - Détermination quantitative par RMN ¹³ C.....	123
IV - 2 - 3 - Propriétés mécaniques statiques et dynamiques des PU-ség.PB-BD.....	132
 CONCLUSION. GENERALE	140