

# Polyols pour polyuréthanes à base de saccharose et de sorbitol

Joëlle Fis

## Summary

### Polyols for polyurethanes based on saccharose and sorbitol

Some commercial sugars are employed as precursors for the synthesis of polyols to be used in the manufacture of polyurethane foams for thermal insulation. This article describes the essential facts related to this strategy in terms of the oxypropylation process, the structure/properties relationships and the exploitation of renewable resources.

## Mots-clés

**Saccharose, sorbitol, oxypropylation, polyols, polyuréthanes.**

## Key-words

**Saccharose, sorbitol, oxypropylation, polyols, polyurethanes.**

Tableau I - Souches de polymérisation pour la synthèse de polyol-polyéthers destinés à la préparation de mousses de polyuréthanes rigides.

Souches hydroxylées	Point de fusion (°C)	Souches aminées	Fonctionnalité
Eau*			2
Éthylène glycol*			2
Diéthylène glycol*			2
Glycérol	18	Triéthanolamine*	3
Triméthylolpropane	58		3
Pentaérythritol	256	Toluènediamine*	4
		Éthylènediamine*	4
		4,4'-diaminodiphénylméthane*	4
		Diéthylènetriamine*	5
Sorbitol	111		6
Saccharose	185		8

\*liquide

Environ 90 % des polyols utilisés dans la fabrication de mousses de polyuréthanes sont des polyéthers hydroxylés, le reste étant principalement des polyesters hydroxylés. La réaction de polycondensation est effectuée avec des diisocyanates pour aboutir à un polyuréthane réticulé. Les polyéthers hydroxylés sont préparés par l'addition d'oxiranes, en général de l'oxyde de propylène, sur des souches moléculaires contenant deux ou plusieurs groupements OH ou NH<sub>2</sub> (voir *tableau I*). Si le réactif de départ est bifonctionnel, le polyol correspondant sera linéaire, tandis qu'avec des molécules de fonctionnalité supérieure, les polyols seront des oligomères ramifiés (1), avec autant d'OH terminaux que le nombre de fonctions initiales (*figure 1*).

Comme le montre le *tableau I*, outre les diverses souches issues de la chimie industrielle, deux sucres, le saccharose (2) et le sorbitol (3) constituent deux réactifs d'origine végétale, disponibles en grandes quantités et à des prix concurrentiels, caractérisés par une grande fonctionnalité

en OH (*figure 1*). Ces deux solides cristallins doivent être convertis en liquides visqueux pour pouvoir jouer convenablement le rôle de polyol industriel dans l'élaboration de mousses de polyuréthane.

La polymérisation par addition d'oxyde de propylène à partir des fonctions OH ou NH<sub>2</sub> des souches est réalisée soit par voie anionique (basique), soit par voie cationique (acide). Commercialement, les polyols pour polyuréthanes sont fabriqués par catalyse basique avec l'hydroxyde de potassium comme amorceur. Le cycle époxy de l'oxyde de propylène peut théo-

riquement s'ouvrir au niveau des deux liaisons carbone-oxygène ; mais en pratique, en présence d'une base, la scission nucléophile se fait de préférence en position β, moins encombrée. Les polyéthers à base d'oxyde de propylène contiennent ainsi une majorité de groupements hydroxyles terminaux secondaires. Ceux-ci sont environ trois fois moins réactifs vis-à-vis des isocyanates que les groupements hydroxyles primaires. Pour certaines applications, ces polyéthers à base d'oxyde de propylène présentent donc une réactivité trop faible.

La proportion de groupements hydroxyles primaires peut être augmentée par réaction des polyols oxypropylés avec de l'oxyde d'éthylène pour former un copolymère en bloc terminé par de l'oxyde d'éthylène. De cette façon, la proportion d'oxyde d'éthylène peut être variée de 5 % à plus de 80 % du nombre total d'OH terminaux. Il est également possible de fabriquer des copolymères polyols à partir d'oxyde de propylène et d'éthylène, ceux-ci étant mélangés avant la polymérisation. Dans ce cas, du fait de la plus

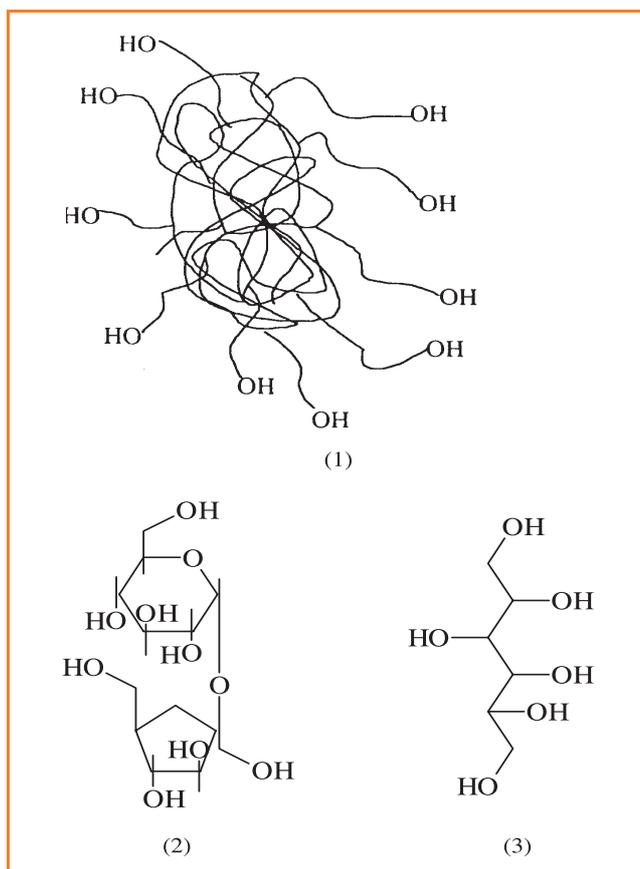


Figure 1.

grande réactivité de l'oxyde d'éthylène, il ne sera pas possible d'obtenir une distribution statistique des deux unités éthers et les chaînes seront terminées par des groupes hydroxyles secondaires. La présence de fonctions oxyde d'éthylène permet d'ajuster la viscosité, l'hydrophilicité ainsi que la réactivité des polyols.

Il est important de souligner que l'oxypropylation est toujours accompagnée de réactions de transfert qui produisent des oligomères dihydroxylés d'oxyde de propylène. Le polyol final sera donc un mélange de souche oxypropylée avec sa fonctionnalité propre et de ces oligomères.

Les mousses de polyuréthanes sont généralement divisées en i) flexibles, ii) rigides et iii) semi-flexibles. Des polyols linéaires ou peu ramifiés possédant une masse moléculaire relativement élevée (2 000 à 8 000) produiront des mousses flexibles. La combinaison de ces polyols avec des glycols ou amines de bas poids moléculaire utilisés comme agents réticulants résultera en des mousses semi-flexibles. Les polyols très ramifiés, c'est-à-dire les polyols avec des souches comme le saccharose ou le sorbitol, de poids moléculaire inférieur à 1 000, sont à la base des mousses rigides. Dans la plupart des cas, les isocyanates utilisés pour

ces formulations ont une structure aromatique car le groupement NCO lié à un anneau benzénique est beaucoup plus réactif que son homologue aliphatique. Il s'ensuit que le motif uréthane  $-\text{PhNH-CO-O}-$  possède une rigidité considérable qui sera contrebalancée par la flexibilité plus ou moins importante de la chaîne oligoéther et cet effet assouplissant sera d'autant plus marqué que la chaîne est longue et peu ramifiée.

Les polyols polyéthers utilisés pour la fabrication de mousses rigides présentent des masses moléculaires entre 150 et 1 600. Leur fonctionnalité varie entre 3 et 8 et leur nombre d'hydroxyles (ou indice d'OH,  $I_{\text{OH}}$ ) se situe entre 250 et 1 000 mg KOH/g. Les propriétés de ces polyols changent en fonction du type de souche ainsi qu'avec la composition et la longueur de la chaîne oxyalkylée. Une proportion élevée d'oxyde d'alkylène résultera en une mousse polyuréthane plus flexible alors que l'inverse produira une mousse plus cassante.

Les polyols à base de saccharose et de sorbitol sont en principe fabriqués en présence de solvants réactifs (amine, glycérol, diols), surtout dans le cas du saccharose car celui-ci est solide à la température d'alkoxylation (normalement 100-120 °C). L'utilisation de ces solvants réactifs résultera en la diminution de la fonctionnalité moyenne du polyol final, mais également en une viscosité acceptable pour le procédé. Une réaction d'alkoxylation réalisée à une température supérieure à 130 °C favorise les réactions secondaires ainsi que la décomposition thermique des souches.

La masse de la souche peut représenter plus d'un tiers du poids total du polyol. De ce fait, son choix est un facteur très important en ce qui concerne le coût ainsi que la performance du polyol. Pour ces raisons, une des souches les plus communes est le saccharose pur disponible à bas prix et produisant des polyols performants. Des mélanges de polyols sont souvent considérés pour obtenir le meilleur compromis entre processabilité, coût et propriétés de la mousse. En général, un mélange ayant une fonctionnalité moyenne de 4 à 5 est souvent considéré.

Les polyols à base de saccharose et de sorbitol sont par exemple utilisés dans l'élaboration de matériaux pour l'isolation thermique pour la réfrigération, pour la construction (panneaux) et pour des applications industrielles (tanks, tuyaux).



#### Joëlle Fis

est scientifique de projets chez Osi Specialities\*.

\* Crompton SA, 7, rue du Pré-Bouvier, 1217 Meyrin, Genève, Suisse.

E-mail : fisjo@cromptoncorp.com