

ETUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE D'UNE MOUSSE ISOLANTE UREE-FORMOL

C. Arfi, E. Renacco, A. M. Pauli et J. Pastor

LABORATOIRE DE CHIMIE ANALYTIQUE
FACULTÉ DE PHARMACIE
27, BD J. MOULIN, 13385 MARSEILLE
CÉDEX 5, FRANCE

The thermogravimetric curves of an urea-formaldehyde insulating foam were obtained at selected times after their formation (from six hours to thirty five days). They showed three intervals of weight loss depending on the temperature, and were different according to the foam ageing.

The kinetics of weight loss has been studied. Formaldehyde was mainly produced during the first interval independent of the stage of foam ageing. At ambient temperature, formaldehyde formation was only achieved after four days following the foam formation. After this period of time, the formaldehyde evolution was only observed when the temperature reached 60 °C.

L'utilisation des mousses Urée-Formol comme isolant thermique et phonique dans les bâtiments a été contestée et a conduit à différentes expertises relatives à leurs conditions d'utilisation [1-3]. En ce qui concerne leur comportement thermique, il convient de citer les travaux de Bauhmann [4] destinés à préciser leurs caractéristiques techniques à des fins industrielles. Chaigneau et Coll. [5], dans le cadre de leurs travaux sur la pyrolyse des matériaux en matières plastiques ont étudié, à des températures allant de 500° à 800°, la composition de la phase gazeuse obtenue par pyrolyse d'une résine Urée-Formol utilisée à des fins diverses. Plus récemment, Camino et Coll. [6] ont décrit le mécanisme de dégradation thermique étudié par ATD, DSC et ATG, des polymères Urée-Formol. Nous nous sommes penchés sur le problème de la mousse isolante Urée-Formol « Plastoneige », utilisée en France dans la construction et l'aménagement des habitations. Cette mousse étant obtenue sur le chantier, par injection d'une résine Urée-Formol et d'adjuvants spécifiques, en présence d'eau, il nous a paru intéressant d'étudier le phénomène de sa maturation, en y associant son comportement thermique, visualisé par le thermogramme et caractérisé par des dégagements gazeux, dont nous avons entrepris l'analyse dans des intervalles de température repérés sur le tracé d'ATG.

Protocole expérimental

L'étude est entreprise dès le jour d'obtention de la mousse (J_0) et les jours suivants, la mousse étant stockée dans une pièce normalement aérée. La prise d'essai de l'ordre de 300 mg, placée dans un creuset de platine, est soumise à une augmentation régulière de température de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, à l'intérieur du four d'une thermobalance ADAMEL TH 59 modèle 2. Un appel d'air, purifié sur chaux sodée et sur anhydron, réalise l'entraînement des gaz dégagés, permettant la caractérisation et le dosage du formaldéhyde, du dioxyde de carbone et de l'eau.

Résultats

Sur chacun des thermogrammes, ont pu être distinguées trois zones de recueil V_1 , V_2 , V_3 , délimitées par des températures singulières et associées à des pertes de poids et à des dégagements gazeux (figure 1).

— la zone V_1 (fig. 2) est délimitée par les températures de 25° (température ambiante) et 130° sur les thermogrammes allant de 0 à 4 jours. Elle est alors caractérisée par une perte de poids importante et un dégagement gazeux constitué essentiellement par de l'eau (environ 30%) et du formol (environ 37%). A partir du 4ème jour la perte de poids débute à 50° et à partir du 7ème jour elle ne débute qu'à 60° ; la zone V_1 est alors délimitée par des températures qui ne varient plus : 60° à 110° . Le dioxyde de carbone n'a jamais été mis en évidence dans la zone V_1 .

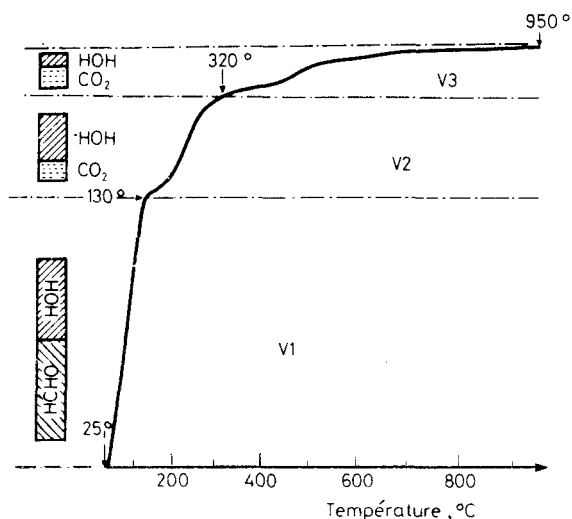


Fig. 1 Thermogramme du jour 0

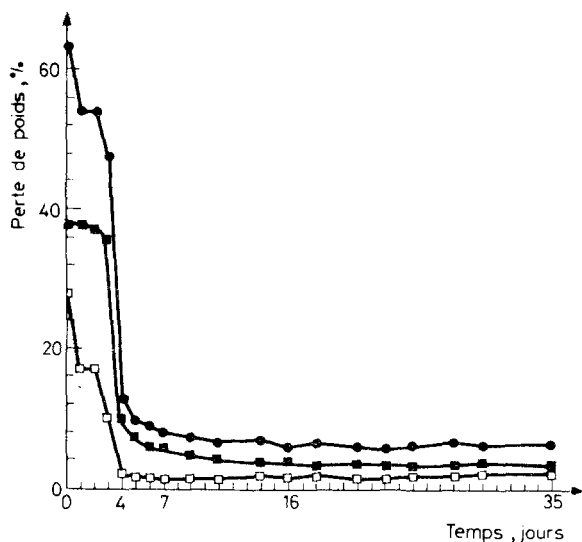


Fig. 2 Zone de recueil VI. ● — ● Cinétique de perte de poids, ■ — ■ Cinétique de dégagement d'eau, □ — □ Cinétique de dégagement de formol

— la zone V_2 (Fig. 3) est délimitée par les températures de 130° à 320° les quatre premiers jours, puis par les températures de 110° à 330° les jours suivants. Elle est caractérisée par une perte de poids de plus en plus importante jusqu'au 7^{ème} jour, qui se stabilise ensuite.

Le dégagement gazeux est constitué essentiellement par de l'eau et du dioxyde de carbone. Il n'y a pas d'aldéhyde formique.

— la zone V_3 (fig. 4) est délimitée par les températures de 320° à 950° (température de fin d'expérience) les quatre premiers jours, puis par les températures de 330° à 950° , les jours suivants. La perte de poids est de plus en plus importante et se stabilise le huitième jour. Cette dernière, de même que le dégagement de dioxyde de carbone, de plus en plus important les premiers jours, se stabilisent à partir du huitième jour. Par contre, le dégagement d'eau diminue dès le deuxième jour et se stabilise à partir du cinquième jour.

Discussion

Quatre phases ont pu être distinguées dans la maturation de la résine.

Du premier au quatrième jour, l'instabilité est complète, le dégagement de formol important, et ce, dès la température ambiante. Du 5^{ème} au 7^{ème} jour, il s'agit d'une période intermédiaire, le dégagement de formol, déjà moins important, ne se produit pas avant 50° .

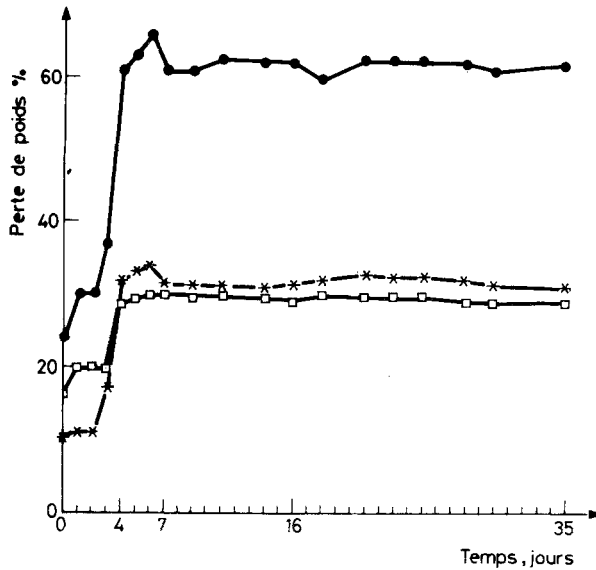


Fig. 3 Zone de recueil V2. ● —●—● Cinétique de perte de poids, □ —□—□ Cinétique de dégagement d' H_2O , * —*—* Cinétique de dégagement de CO_2

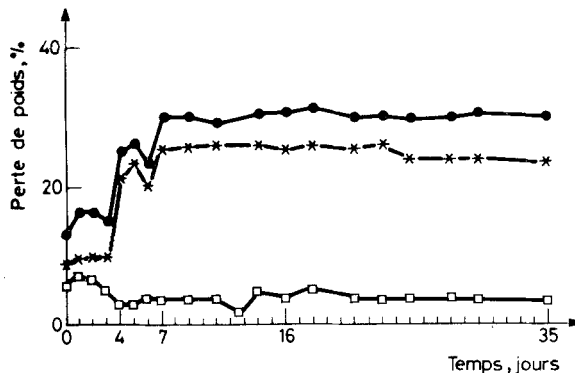


Fig. 4 Zone de recueil V3. ● —●—● Cinétique de perte de poids, □ —□—□ Cinétique de dégagement d' H_2O , * —*—* Cinétique de dégagement de CO_2

Du 8ème au 16ème jour, c'est la période de stabilisation, le dégagement de formol ne se produit qu'à partir de 60°.

Enfin, après 17 jours, la mousse se décompose suivant le même tracé, en dégageant des taux de formol, dioxyde de carbone et eau stables et minimales en ce qui concerne le formol (3,8%).

Tableau 1 Correspondances entre les pertes de poids enregistrées et les gaz dosés

Echantillon	Zone de recueil	Pertes de poids, %	H ₂ O dosée		HCHO dosé		CO ₂ dosé	
			%	mmol/g	%	mmol/g	%	mmol/g
1er jour au	V ₁	54,7	18,4	10,2	37,1	12,4	0	0
4ème jour	V ₂	29,7	19,1	10,6	0	0	12,2	2,8
(jours 0 à 3)	V ₃	14,9	6,1	3,4	0	0	9,6	2,2
5ème jour au	V ₁	10,3	2	1,1	7,75	2,6	0	0
7ème jour	V ₂	63,3	29,5	16,4	0	0	33,1	7,5
(jours 4 à 6)	V ₃	25,0	3,4	1,9	0	0	21,2	4,8
8ème jour au	V ₁	7	1,8	1,0	4,7	1,55	0	0
17ème jour	V ₂	61,9	29,6	16,4	0	0	31,2	7,1
(jours 7 à 16)	V ₃	30,1	4,2	2,3	0	0	25,8	5,9
18ème jour au	V ₁	6,3	1,9	1,0	3,85	1,3	0	0
31ème jour	V ₂	61,7	30,25	16,7	0	0	32,2	7,3
(jours 17 à 30)	V ₃	30,7	4,9	2,7	0	0	25,9	5,9

Nos résultats sont résumés dans le tableau 1 rapportant des valeurs moyennes établies à partir des différents essais d'une même période.

Dans la première période, le départ d'eau est aussi important en V₁ et V₂, plus faible en V₃. Dans les autres périodes, le départ d'eau n'est important qu'en V₂, il est minime en V₁ et faible en V₃. Il semblerait qu'il s'agisse en V₁ d'eau libre, alors qu'en V₂, il s'agirait d'un produit d'une dégradation [6] qui ne se terminerait qu'en V₃.

Le dégagement de formol, quelle que soit la période ne se produit qu'en V₁. Il s'agit de formol libre qui se dégage en très forte proportion dès la température ambiante pendant les quatre premiers jours, mais qui ensuite n'apparaît qu'après chauffage entre 60° et 110°, dans des proportions beaucoup plus faibles et décroissantes selon le vieillissement de la mousse.

Quant au dégagement de dioxyde de carbone il ne se produit jamais en V₁ mais seulement en V₂ et V₃ à des taux beaucoup plus faibles pendant la première période que pendant les trois autres.

Les relations moléculaires entre le formol, l'eau et le dioxyde de carbone, dans les trois zones de recueil, diffèrent aussi selon les quatre périodes de maturation : en V₁, nous obtenons du formol et de l'eau en quantité quasi équimoléculaires pendant la première période, trois fois plus de formol que d'eau dans la deuxième période, une fois et demi plus de formol que d'eau dans la troisième période et, dans la quatrième période, de nouveau des quantités équimoléculaires.

En V₂, nous obtenons trois fois plus d'eau que de dioxyde de carbone dans la première période et deux fois plus d'eau que de dioxyde de carbone dans les trois

autres périodes. En V_3 , nous obtenons une fois et demi plus d'eau que de dioxyde de carbone dans la première période, puis le rapport s'inverse et nous retrouvons deux fois et demi plus de dioxyde de carbone que d'eau dans les trois autres périodes.

Conclusion

L'étude thermogravimétrique entreprise nous a montré clairement le comportement thermique de la mousse « Plastoneige » dès le jour de son obtention et les jours suivants. On observe que la stabilisation n'est complète qu'au bout de huit jours. Nous retiendrons que le formol ne se dégage à température ambiante et en forte proportion que dans les quatre jours qui suivent l'obtention de la mousse. Par la suite, pour que le formol se dégage il faut atteindre la température de 60° , ce qui n'est pas une température régnant normalement dans un local, même chauffé ou exposé à l'ensoleillement. En cas d'augmentation anormale de la température (dans un incendie par exemple) le formol se dégagera rapidement entre 60° et 110° , à des taux décroissants en fonction du vieillissement de la mousse, et qui atteindront un pourcentage faible, de l'ordre de 5% dès le huitième jour, et leur taux minimal de 3,8% dès le dix huitième jour. Au dessus de 110° se dégageront de l'eau et du dioxyde de carbone, mais aussi très probablement, de l'ammoniac et des composés azotés.

Bibliographie

- 1 Anonyme, Exposition au Formaldéhyde lors de l'application de mousse « Urée-Formol », Compte rendu Institut National Recherche et Santé, 1983.
- 2 Anonyme, Mousses Urée-Formol injectées pour l'isolation des bâtiments, Avis d'expertise Commission d'écotoxicité Fév., 1983.
- 3 G. Fleury, Procédé d'isolation thermique par injection de mousse Urée-Formol dans des murs à double paroi, Avis technique, N° 7 (1983) 82-161.
- 4 M. H. Bauhmann, Propriétés de résines d'Urée formaldéhyde moussées séchant à froid, Kunststoffe 48 (1958) 362-4.
- 5 M. Chaigneau, G. Le Moan et C. Agneray, Ann. Phar. Fran., 36 (1978).
- 6 G. Camino, L. Operti, L. Costa et L. Trossarelli, 7th Int. Conf. Thermal Anal, Vol. 2 (1982) 1144/1149.

Zusammenfassung — Thermogravimetrische Kurven eines Harnstoff-Formaldehyd-Isolierschaums wurden zu verschiedenen Zeiten nach dessen Bildung (von 6 Stunden bis 35 Tagen) aufgenommen. Drei Gewichtsverlustintervalle wurden mit steigender Temperatur beobachtet, die abhängig von der Schaumalterung sind. Die Kinetik des Gewichtsverlustes wird angegeben. Formaldehyd wird bei allen Schaumalterungszeiten hauptsächlich während des ersten Intervalls gebildet. Bei Raumtemperatur wird Formaldehydbildung nur während der ersten 4 Tage nach der Bildung des Schaumes beobachtet. Nach längeren Alterungszeiten setzt die Abgabe von Formaldehyd erst bei einer Temperatur von 60°C ein.

Резюме — Термогравиметрические кривые мочевино-формальдегидного изоляционного пенопласта были измерены в интервалах времени от 6 часов до 35 дней после его получения. Они показали три интервала потери веса в зависимости от температуры и старения пенопласта. Представлена кинетическая потеря веса. На первом этапе, независимо от старения пенопласта, основным продуктом разложения был формальдегид. При обычной температуре это достигалось только после четырехдневного старения пенопласта. После этого периода старения, выделение формальдегида было возможным только при температуре 60°.