the 20 aca 589

N° d'ordre : 2555



THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN CHIMIE

Spécialité Chimie Organique et Macromoléculaire

par

SEBASTIEN HACQUARD



NOUVEAUX PRECURSEURS POUR VERNIS POLYURETHANE

Soutenue le 12 Juillet 1999 devant la commission d'examen

Membres du jury :

R. Dejaeger G. Levesque M. Taha L. Sarraf M. Morcellet président rapporteur rapporteur co-directrice de thèse co-directeur de thèse

Laboratoire de Chimie Macromoléculaire - U.P.R.E.S.A. 8009 - Université de Lille 1

à Antoine ou Antoinette (on est bientôt fixé !) à ma p'tite pouse Je tiens à remercier en premier lieu Mme Léna SARRAF, maître de conférence, et M. Michel MORCELLET, professeur à l'IUT, du Laboratoire de chimie macromoléculaire, de m'avoir supporté dans leur équipe en DEA et au cours de cette thèse. Je me rends compte que ça n'a pas dû être simple tous les jours. J'ai eu un très grand plaisir à travailler à leur côté.

Je remercie également M. R. DEJEAGER d'avoir présidé le jury de cette thèse et Messieurs G. LEVESQUE et M. TAHA d'avoir accepté de juger ce document.

Je remercie encore et toujours tous les membres du Labo qu'ils soient permanents ou non, et les nombreuses personnes sur le campus qui m'ont apporté leur aide tout au long de ce travail ; en bref et en désordre :

Smain (et sa petite famille), philou, Brigitte, Magic Fred, Trang, Benjamin, Idéfix, Garance (champion du monde, enfin presque !), Aline, Rodolphe, Bernard (merci pour tes cours) (et sa toute nouvelle petite famille !!), Maryse (merci pour les analyses), Anne-Marie (merci pour les innombrables services que tu m'as rendus), Nicole (merci de t'être décarcasser pour moi), Michèle (merci d'avoir pensé à moi pour le colloque), Xavier (notre cher directeur de laboratoire), Ulrich (merci d'avoir veillé sur ma sécurité), Fredo (merci de m'avoir laissé massacrer tes TPs de macro), Catherine (et son chat) (merci pour ta mauvaise humeur), Ludo, Joëlle, Claude, Lan, Marc et Pierre (le binôme infernal de la RMN, continuez, vous allez l'avoir ..., merci pour tous ces moments de franches rigolades), Nadine et Jean-Paul (le couple diabolique du Labo, merci pour votre sympathie) et enfin à tous les autres.

Je tiens à remercier aussi l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille d'avoir fait de moi ce que je suis ... un informaticien !

J'ai, enfin, une pensée pour M. Rhône-Poulenc ...

SOMMAIRE

•

INTRODUCTION	
Synthèses des esters aminés	
Etude hibliographique	
Synthèse et caractérisations de nos esters	
Applications expérimentales	
Synthèse du méthylester chlorohydraté par SOCI	•••••
Synthèse par transestérification du méthylester	
Synthèse des esters à fonctions amines bloquées avec les dérivés aminés de la pyridine	
Synthèse des esters de la lysine bloquée diCBZ	
Méthode de purification des esters à fonctions amines bloquées par chromatographie sur colo	nne
Hydrogénolyse des fonctions diCBZ	
Caractérisations des produits	•••••
TRIMERISATION	•••••
Etude bibliographique	
Trimérisation de l'HDI et du LDIM	
Trimérisation de l'HDI	••••••
I rimerisation du LDIM	
Application experimentale	
Trimérisation du IDI	
	••••••
TUDE VISCOSIMETRIQUE	
INTRODUCTION	
INTRODUCTION À LA VISCOSIMÉTRIE	
Définition de la viscosité	
Loi de la viscosité	
Loi fondamentale	
Contrainte tangentielle	
Gradient de vitesse	
v iscosite dynamique	•••••
Courdes a ecoulement et ae viscosite	•••••
r arametres de la viscosite	••••••
Substances	•••••
Liquides newtoniens	•••••
Liquides non-newtoniens.	
	•••••
KESULIAIS	
Determination de la viscosite des produits purs	••••••
Viscosité initiale des mélanges étudiés	•••••
Evolution dans le temps de la viscosité des différents mélanges	
CONCLUSION	
NOI METEO DEO YEMMO	•••••
x GENERALITES SUR LA MISE EN ŒUVRE DES VERNIS	
Les monocomposants	
Les huiles d'uréthanes ou alkydes uréthanes	••••••
Les prépolymeres à terminaisons isocyanates	
Les preporymères bloques	
Les uréthanes acrylés	
Les hi-composants	
Les prépolymères en solvant.	
Les prépolymères « sans solvant »	
PROPRIÉTÉS DES FILMS DE VERNIS	

	6
Propriétés physico-chimiques des films	6
OBSERVATIONS DES FILMS EN AFM	6
Généralités	<i>6</i>
Principe de l'AFM	
Le mode contact	
Le mode Tapping	
Le mode Non-contact	
Ubservation de nos films	
CONCLUSION	7
ETUDE DE LA CINÉTIQUE DE FORMATION DES URÉTHANES PAR A.E.D	
➤ INTRODUCTION	8
POLYCONDENSATION DES ISOCYANATES	8
Addition de réactifs nucléophiles	
Réactions des isocvanates sur eux-mêmes	
MÉCANISME RÉACTIONNEL	
Sans catalyseur	
avec catalyseur	0
ORDRE DE LA RÉACTION	0
	ر 0
Principa da l'AFD	ر 0
Francis du modèle methémotique	و 9 0
Lucification mon l'américa de madèle	y ۲۵
Justification par l'experience au moaele	
Kesultats	
Systemes IPDI/dodecanol et IPDI/alcool benzylique	10
Dodécanol 3 houres	10 10
Suctimes I DIM/alcool benzulique et I TI/alcool benzulique	10
CONCLUSION DE LA CRIÉTIONE DAR AED	11 11
ETUDE DE LA CINETIQUE DE FORMATION DES URETHANES PAR R.M.N	
	1 1
INTRODUCTION	
INTRODUCTION	11 11
Introduction Etude théorique Cinétique par RMN	
INTRODUCTION ETUDE THÉORIQUE CINÉTIQUE PAR RMN Principe de la Résonance Magnétique Nucléaire	
INTRODUCTION ETUDE THÉORIQUE CINÉTIQUE PAR RMN Principe de la Résonance Magnétique Nucléaire Enoncé du modèle mathématique dans le cas du système IPDI/alcool benzylique	
INTRODUCTION ETUDE THÉORIQUE CINÉTIQUE PAR RMN Principe de la Résonance Magnétique Nucléaire Enoncé du modèle mathématique dans le cas du système IPDI/alcool benzylique Suivi cinétique par RMN ¹³ C.	
INTRODUCTION ETUDE THÉORIQUE CINÉTIQUE PAR RMN Principe de la Résonance Magnétique Nucléaire Enoncé du modèle mathématique dans le cas du système IPDI/alcool benzylique Suivi cinétique par RMN ¹³ C. Taux de conversion	
INTRODUCTION ETUDE THÉORIQUE CINÉTIQUE PAR RMN Principe de la Résonance Magnétique Nucléaire Enoncé du modèle mathématique dans le cas du système IPDI/alcool benzylique Suivi cinétique par RMN ¹³ C. Taux de conversion. Détermination des ordres relatifs aux différentes fonctions.	
INTRODUCTION ETUDE THÉORIQUE CINÉTIQUE PAR RMN Principe de la Résonance Magnétique Nucléaire Enoncé du modèle mathématique dans le cas du système IPDI/alcool benzylique Suivi cinétique par RMN ¹³ C Taux de conversion Détermination des ordres relatifs aux différentes fonctions Application au LDIM et au LTI	
INTRODUCTION ETUDE THÉORIQUE CINÉTIQUE PAR RMN Principe de la Résonance Magnétique Nucléaire Enoncé du modèle mathématique dans le cas du système IPDI/alcool benzylique Suivi cinétique par RMN ¹³ C Taux de conversion Détermination des ordres relatifs aux différentes fonctions Application au LDIM et au LTI Système LDIM/alcool benzylique	11 11 12 12 12 12 12 12 12 12
INTRODUCTION ETUDE THÉORIQUE CINÉTIQUE PAR RMN Principe de la Résonance Magnétique Nucléaire Enoncé du modèle mathématique dans le cas du système IPDI/alcool benzylique Suivi cinétique par RMN ¹³ C Taux de conversion Détermination des ordres relatifs aux différentes fonctions Application au LDIM et au LTI Système LDIM/alcool benzylique Système LDIM/alcool benzylique	11 11 12 12 12 12 12 12 12 12
INTRODUCTION ETUDE THÉORIQUE CINÉTIQUE PAR RMN Principe de la Résonance Magnétique Nucléaire Enoncé du modèle mathématique dans le cas du système IPDI/alcool benzylique Suivi cinétique par RMN ¹³ C Taux de conversion Détermination des ordres relatifs aux différentes fonctions Application au LDIM et au LTI Système LDIM/alcool benzylique Système LTI/alcool benzylique CONCLUSION SUR LA MÉTHODE RMN	11 11 12 12 12 12 12 12 12 13 13 14 14 14 15
INTRODUCTION ETUDE THÉORIQUE CINÉTIQUE PAR RMN Principe de la Résonance Magnétique Nucléaire Enoncé du modèle mathématique dans le cas du système IPDI/alcool benzylique Suivi cinétique par RMN ¹³ C Taux de conversion Détermination des ordres relatifs aux différentes fonctions Détermination des ordres relatifs aux différentes fonctions Application au LDIM et au LTI Système LDIM/alcool benzylique Système LTI/alcool benzylique CONCLUSION SUR LA MÉTHODE RMN CONCLUSION GÉNÉRALE	11 11 12 12 12 12 12 12 12 13 13 14 14 14 14 15 15
INTRODUCTION ETUDE THÉORIQUE CINÉTIQUE PAR RMN Principe de la Résonance Magnétique Nucléaire Enoncé du modèle mathématique dans le cas du système IPDI/alcool benzylique Suivi cinétique par RMN ¹³ C Taux de conversion Détermination des ordres relatifs aux différentes fonctions Détermination des ordres relatifs aux différentes fonctions Application au LDIM et au LTI Système LDIM/alcool benzylique Système LTI/alcool benzylique CONCLUSION SUR LA MÉTHODE RMN CONCLUSION GÉNÉRALE	11 11 12 12 12 12 12 12 12 12
INTRODUCTION ETUDE THÉORIQUE CINÉTIQUE PAR RMN Principe de la Résonance Magnétique Nucléaire Enoncé du modèle mathématique dans le cas du système IPDI/alcool benzylique Suivi cinétique par RMN ¹³ C Taux de conversion Détermination des ordres relatifs aux différentes fonctions Application au LDIM et au LTI Système LDIM/alcool benzylique Système LTI/alcool benzylique CONCLUSION SUR LA MÉTHODE RMN CONCLUSION GÉNÉRALE	11 11 12 12 12 12 12 12 13 13 13 14 14 14 15 15 15
INTRODUCTION ETUDE THÉORIQUE CINÉTIQUE PAR RMN Principe de la Résonance Magnétique Nucléaire Enoncé du modèle mathématique dans le cas du système IPDI/alcool benzylique Suivi cinétique par RMN ¹³ C. Taux de conversion Détermination des ordres relatifs aux différentes fonctions. Application au LDIM et au LTI. Système LDIM/alcool benzylique Système LDIM/alcool benzylique Système LTI/alcool benzylique CONCLUSION SUR LA MÉTHODE RMN CONCLUSION GÉNÉRALE. ANNEXES ANNEXES	11 11 12 12 12 12 12 12 12 13 13 13 13 14 14 14 15 15 15 16 16
INTRODUCTION ETUDE THÉORIQUE CINÉTIQUE PAR RMN Principe de la Résonance Magnétique Nucléaire Enoncé du modèle mathématique dans le cas du système IPDI/alcool benzylique Suivi cinétique par RMN ¹³ C Taux de conversion Détermination des ordres relatifs aux différentes fonctions Détermination des ordres relatifs aux différentes fonctions Application au LDIM et au LTI Système LDIM/alcool benzylique Système LTI/alcool benzylique CONCLUSION SUR LA MÉTHODE RMN CONCLUSION SUR LA MÉTHODE RMN ANNEXES ANNEXES	11 11 12 12 12 12 12 12 12 12
INTRODUCTION ETUDE THÉORIQUE CINÈTIQUE PAR RMN Principe de la Résonance Magnétique Nucléaire Enoncé du modèle mathématique dans le cas du système IPDI/alcool benzylique Suivi cinétique par RMN ¹³ C Taux de conversion Détermination des ordres relatifs aux différentes fonctions. Application au LDIM et au LTI Système LDIM/alcool benzylique Système LDIM/alcool benzylique Système LTI/alcool benzylique CONCLUSION SUR LA MÉTHODE RMN CONCLUSION GÉNÉRALE ANNEXES ANNEXES ANNEXES	11 11 11 12 12 12 12 12 12 13 13 13 14 14 15 15 15 15 15 160 160 160 160 160 160
INTRODUCTION ETUDE THÉORIQUE CINÉTIQUE PAR RMN Principe de la Résonance Magnétique Nucléaire Enoncé du modèle mathématique dans le cas du système IPDI/alcool benzylique Suivi cinétique par RMN ¹³ C Taux de conversion Détermination des ordres relatifs aux différentes fonctions. Application au LDIM et au LTI Système LDIM/alcool benzylique Système LTI/alcool benzylique CONCLUSION SUR LA MÉTHODE RMN. CONCLUSION GÉNÉRALE ANNEXES ANNEXES ANNEXES	11 11 11 12 12 12 12 12 13 13 14 14 14 15 150 150 150 160 160 160 17
INTRODUCTION ETUDE THÉORIQUE CINÉTIQUE PAR RMN Principe de la Résonance Magnétique Nucléaire Enoncé du modèle mathématique dans le cas du système IPDI/alcool benzylique Suivi cinétique par RMN ¹³ C Taux de conversion Détermination des ordres relatifs aux différentes fonctions Application au LDIM et au LTI Système LDIM/alcool benzylique Système LDIM/alcool benzylique Système LTI/alcool benzylique CONCLUSION SUR LA MÉTHODE RMN CONCLUSION GÉNÉRALE ANNEXES ANNEXES ANNEXE 1 : CARACTÉRISATIONS DES PRODUITS SYNTHÉTISÉS R.M.N. ¹³ C Spectrophotométrie Infrarouge Viscosité dynamique	11 11 11 12 12 12 12 12 13 13 14 14 14 14 15 150 150 150 160 160 17 17
INTRODUCTION ETUDE THÉORIQUE CINÈTIQUE PAR RMN Principe de la Résonance Magnétique Nucléaire. Enoncé du modèle mathématique dans le cas du système IPDI/alcool benzylique Suivi cinétique par RMN ¹³ C Taux de conversion Détermination des ordres relatifs aux différentes fonctions Application au LDIM et au LTI Système LDIM/alcool benzylique Système LDIM/alcool benzylique CONCLUSION SUR LA MÉTHODE RMN CONCLUSION GÉNÉRALE ANNEXES ANNEXES ANNEXES ANNEXE 1 : CARACTÉRISATIONS DES PRODUITS SYNTHÉTISÉS R.M.N. ¹⁴ R.M.N. ¹³ C Spectrophotométrie Infrarouge Viscosité dynamique ANNEXE 2 : DOSAGE DES FONCTIONS NCO	11 11 11 12 12 12 12 12 12 12 12 12 12 12 13 13 13 14 14 14 14 14 14 15 150 150 150 150 160 160 17 17 17 17

Introduction

Un vernis est une solution translucide se solidifiant à l'air, utilisée pour recouvrir des surfaces dans un but décoratif et/ou protecteur. Il est habituellement formulé à partir d'un liant polymère qui assure la cohésion et l'adhérence et d'un véhicule qui assure le transport du liant. On additionne des adjuvants et des solvants pour la mise en viscosité. Pour faire face aux contraintes imposées par la protection de l'environnement, les fournisseurs de vernis essaient de plus en plus de produire des compositions facilement applicables, tout en diminuant la quantité de composés organiques volatils (C.O.V.) souvent toxiques, qui se révèlent être essentiellement les solvants organiques. Un marché en pleine expansion pourrait répondre à ces contraintes : les vernis à base de liant polyuréthane. En effet, ces vernis peuvent s'appliquer à des extraits secs élevés. En outre, ils donnent, à froid sans chauffage, les qualités de protection des meilleures laques au four et grâce à leur durabilité exceptionnelle, les entretiens et réfections s'imposent nettement moins souvent que pour les vernis ordinaires.

Les deux solutions actuellement retenues par les fournisseurs pour la formulation des vernis polyuréthanes sont :

- ✓ les dispersions aqueuses : le polyuréthane solubilisé dans très peu de solvant est dispersé dans l'eau. Le film de vernis se forme par coalescence. Les problèmes rencontrés sont la stabilité de la dispersion dans le temps et le peu de brillance du film obtenu.
- ✓ l'utilisation de polyisocyanate (un des constituants des polyuréthanes) fluide : cela évite à l'utilisateur d'ajouter un quelconque solvant.

Le but de ce travail est d'obtenir ces polyisocyanates fluides contenant très peu ou pas de solvant organique et de diminuer ainsi l'émission de produits volatiles pouvant se révéler toxiques.

Dans la première partie de cette étude, nous nous sommes attachés à synthétiser et à caractériser des précurseurs d'isocyanates à hauts extraits secs c'est-à-dire possédant une faible viscosité avant de les mettre en réaction. Nous avons ainsi obtenu toute une gamme de produits aminés. Dans l'optique de connaître la viscosité des isocyanates correspondants, nous avons choisi, parmi nos produits, un diaminé et un triaminé représentatifs du genre d'isocyanates employés industriellement. La phosgénation de ceux-ci a mis en évidence leur faible viscosité. Pour obtenir des composés possédant des

propriétés physiques accrues, nous avons essayé de trimériser le diisocyanate ainsi transformé.

Nous avons, dans le deuxième chapitre, comparé le comportement viscosimétrique des deux isocyanates que nous avons synthétisés, avec celui d'isocyanates commerciaux. Nous avons effectué pour cela des formulations à température ambiante mettant en réaction une résine polyhydroxylée avec ces divers isocyanates. Ces résultats ont mis en évidence les bonnes propriétés viscosimétriques de nos produits.

Il nous a semblé intéressant, pour continuer cette étude, de déterminer l'influence de nos isocyanates dans des produits finis. Aussi avons-nous effectué des tests physiques sur des films de vernis polyuréthanes formulés à partir des isocyanates que nous avons synthétisés et de la résine acrylique polyhydroxylée précédemment utilisée.

Dans le dernier volet, nous nous sommes occupé de l'aspect cinétique de la formation des liaisons carbamates ou uréthanes lors de la réaction d'un isocyanate avec un alcool. Il est en effet intéressant de connaître le mécanisme de réaction, si nous voulons prévoir le comportement d'un isocyanate X face à un alcool Y. Ainsi, après avoir mis au point la technique d'approche cinétique avec un isocyanate connu dans la littérature, nous avons pu l'appliquer à nos deux isocyanates précédents. Pour modéliser ces réactions, nous avons utilisé, comme dans la plupart des publications, un alcool monofonctionnel. Nous nous sommes d'abord intéressés à la cinétique globale de la réaction puis à la réactivité comparée des différentes fonctions isocyanates portées par les molécules étudiées. Ce travail nous a permis de confirmer les résultats observés lors de l'étude viscosimétrique précédente.

Synthèse et caractérisations d'isocyanates et d'isocyanurates

Introduction

Cette étude a pour objectif la mise au point de la synthèse de précurseurs de faible viscosité de polyuréthanes. Ces précurseurs sont des esters de la lysine, acide diaminé naturel.



figure 1 : Lysine.

La lysine (figure 1) ou acide α , ε -diaminocaproïque a été isolée pour la première fois par Drechsel¹ aux environs de 1890 dans une mixture de sels de nitrate d'argent. Ceux-ci ont été obtenus après hydrolyse de la caséine dans l'acide chlorhydrique bouillant.

Cette molécule possède un centre optiquement actif. Nous avons choisi cette molécule car c'est un produit naturel et de coût faible. La fonction carboxylique nous permet aussi de fonctionnaliser à volonté cette molécule.

Après estérification, la phosgénation (figure 2) de ces molécules permet l'obtention d'un isocyanate qui, par polycondensation avec un alcool choisi, conduit au polyuréthane souhaité.



figure 2 : Phosgénation d'une amine.

En jouant sur la nature de la chaîne carboxylée de l'aminoester (sa longueur et sa fonctionnalité), nous pouvons synthétiser des isocyanates :

 \Rightarrow visqueux ou liquides

 \Rightarrow réticulables ou non

Afin d'obtenir des isocyanates moins volatils et de fonctionnalité plus élevée (un triisocyanate par exemple), nous avons utilisé deux méthodes :

- l'estérification directe de la lysine avec un aminoalcool ce qui nous a donné après phosgénation un triisocyanate liquide.
- ✓ la trimérisation du diisocyanate de l'ester méthylé de la lysine (LDIM) en présence d'un catalyseur sélectif : l'hexaméthylènedisilazane. Ce trimère cyclique ou isocyanurate possède une fonctionnalité plus élevée tout en conservant la fluidité.

Nous pouvons ainsi obtenir après formulation avec un polyol, des propriétés physiques différentes. En effet le polyuréthane contenant des nœuds de réticulation (cas du triisocyanate) n'aura pas la souplesse de celui formé de trimères (cas de l'ester méthylé de la lysine) puisque ce dernier comporte des cycles isocyanurates.

Cette dernière méthode nous a paru intéressante car il serait possible de comparer les propriétés du trimère obtenu avec celle d'un trimère commercial de formule voisine : le trimère de l'hexaméthylène diisocyanate (HDT).

Synthèses des esters aminés

Etude bibliographique

En synthèse peptidique, domaine privilégié d'utilisation des acides aminés, l'estérification est souvent synonyme de protection de la fonction acide. Les estérifications les plus courantes se font avec le méthanol, l'éthanol ou l'alcool benzylique^{2,3,4}.

Les acides aminés utilisés sont généralement soit des chlorohydrates soit des acides aminés ayant leurs fonctions amine bloquées, pour éviter toute réaction secondaire. En effet, une des principales réactions parasites est la formation d'une liaison peptidique qui est la réaction entre une fonction acide –COOH et une fonction amine –NH₂.

L'une des premières méthodes, utilisées pour l'estérification d'un acide aminé, est celle de Curtius et Goebel² en 1888. Il s'agit de mettre en suspension l'acide aminé dans le méthanol ou l'éthanol absolu. Cette suspension est saturée par du chlorure d'hydrogène sec et gazeux. Le chlorohydrate de l'ester aminé ainsi obtenu est isolé soit par simple filtration, si le produit formé est insoluble comme c'est le cas du méthylester de la lysine dichlorohydratée, soit par évaporation des liqueurs alcooliques mères, si le produit obtenu est soluble.

$$\begin{array}{r} \text{HCl gazeux} \\ \text{NH}_2\text{CHRCO}_2\text{H} + \text{R'OH} \xrightarrow{\text{HCl}} \text{HCl, NH}_2\text{CHRCO}_2\text{R'} + \text{H}_2\text{O} \end{array}$$

équation 1.

Le chlorohydrate d'ester est obtenu, en général, avec un bon rendement, mais nous ne nous sommes pas intéressés à cette méthode d'une part, à cause de notre manque d'équipement pour l'utilisation du chlorure d'hydrogène et d'autre part, à cause de notre volonté de synthétiser des esters avec des alcools plus complexes.

Une autre méthode, proposée par Brenner⁵, recommande l'utilisation du chlorure de thionyle (SOCl₂). Celui-ci permet la formation d'un chlorure d'acide qui est beaucoup plus réactif que l'acide correspondant. SOCl₂ est additionné à un mélange d'acide et de méthanol refroidi à -5°C. A la fin de l'addition, le mélange est chauffé à 40°C pour terminer la réaction. Cette méthode a l'avantage de former des produits secondaires gazeux (SO₂, HCl) qui ne restent pas dans le milieu réactionnel.

$$RCOOH + CH_{3}OH + SOCl_{2} \longrightarrow RCOOCH_{3} + SO_{2} + HCl$$

équation 2.

Le chlorure d'hydrogène dégagé réagit avec les fonctions amine pour donner le chlorohydrate. Le rendement après traitement de la réaction est d'environ 85%.

Ensuite pour passer aux esters à plus longue chaîne carbonée, Brenner va transestérifier l'aminoester de méthyle en présence du méthanoate de sodium utilisé comme catalyseur.



L'ajout de ce catalyseur va favoriser cette réaction de transestérification aux dépens de la formation de la dikétopiperazine :



équation 4.

Le rendement de la transestérification dans ces conditions est d'environ 95%. Mais la méthode est longue et un peu hasardeuse.

Nous nous sommes donc intéressés à une publication de Penney et coll.⁶ qui décrit une autre voie de synthèse d'aminoesters à longue chaîne à partir d'acides aminés chlorohydratés. Cette méthode tient compte de la polarité de ces derniers. La lysine étant polaire, ils utilisent l'acide méthanesulfonique comme catalyseur et chauffent jusqu'à 120°C environ pour synthétiser le chlorohydrate de stéaryllysine. Néanmoins le rendement de cette réaction est très faible ($\approx 40\%$). Les méthodes que nous venons de passer en revue utilisant la lysine soit libre soit chlorohydratée se révèlent longues et peu rentables (en ce qui concerne le rendement de la réaction). Elles sont intéressantes pour l'industrie car elles mettent en jeu des réactifs assez peu onéreux. Mais pour l'instant, nous ne cherchons pas le meilleur coût mais la productivité maximale. En conséquence, nous nous sommes orientés vers l'estérification de la lysine à fonctions amines bloquées.

L'emploi de carbodiimides est généralement réservé pour le couplage peptidique^{3,7}. Toutefois, depuis une vingtaine d'années, les carbodiimides, et spécialement la dicyclohexylcarbodiimide, ont attiré l'attention comme agents de condensation dans l'estérification^{8,9} des acides aminés¹⁰ à fonction amine bloquée. Des esters ont pu être obtenus par cette méthode à partir d'alcools primaires et secondaires¹¹.

$$R-COOH + R'-N=C=N-R'' + R'''-OH$$

$$DCC \qquad O$$

$$R-COOR''' + R'-NH-C-NH-R''$$

$$DCU$$

équation 5.

Ce qui fait l'attractivité de cette méthode, est la mise en œuvre de la réaction. En effet cette dernière s'effectue à la température ambiante et la dicyclohexylurée, produite par la réaction, est insoluble dans la plupart des solvants.

Malheureusement le rendement en ester décroît généralement avec la formation simultanée d'un dérivé N-acyluré comme produit secondaire.



équation 6.

Ce produit secondaire peut causer, par sa stabilité, des problèmes lors de la mise au point de la synthèse et contaminer l'ester désiré. De nombreuses expériences¹¹ ont été

menées pour augmenter le rendement en ester en cherchant les conditions optimales de réaction permettant d'éviter la N-acylurée.

Il a été prouvé que l'utilisation de pyridine comme solvant¹² favorisait la formation de l'ester, mais n'empêchait pas totalement la N-acylurée de se former.

Il s'est avéré de même que l'addition d'une quantité catalytique d'acide fort à la solution de pyridine augmentait considérablement le rendement en ester et diminuait la formation du composé N-acyluré. L'acide paratoluènesulfonique est généralement employé mais nous pouvons aussi utiliser HCl, H₂SO₄, HNO₃, etc...



figure 3 : Mécanisme d'estérification en présence de pyridine et d'un catalyseur acide.

Holmberg et coll.¹¹ ont émis les hypothèses suivantes sur le rôle du catalyseur acide (figure 3) :

Dans le cas de la réaction non catalysée, l'intermédiaire 3, formé par l'acide carboxylique 1 et la carbodiimide 2, peut soit se réarranger avec un transfert cyclique

d'électron pour donner une N-acylurée 4 stable, soit être attaqué par l'alcool 5 et donner l'ester désiré 6 et l'urée 7.

En présence d'un catalyseur acide, l'intermédiaire 3 se transforme en sa forme protonée 3'. Cette dernière, apparemment, ne favorise pas le réarrangement en N-acylurée 4. L'ester 6 est alors formé soit par attaque directe de l'alcool 5 (chemin a), soit via un ion N-acylpyridinium 8 (chemin b).

Cet intermédiaire acylpyridinium est aussi concevable dans le cas de la réaction non catalysée. Cependant, comme l'O-acylurée est moins électrophile que sa forme protonée, l'attaque de la pyridine sera moins rapide que le réarrangement.

En dehors de la pyridine, d'autres dérivés aminés de celle-ci (figure 4) ont été utilisés dans l'estérification d'aminoacides N-protégés¹³. Ceux-ci, à l'inverse de la pyridine, s'utilisent en quantité catalytique et sans acide.



figure 4 : Dérivés de la pyridine.

Le catalyseur **0** est surtout utilisé pour l'acylation des alcools en présence d'anhydrides ou de chlorures d'acide et de triéthylamine.



équation 7 : Acylation d'un alcool.

Les deux catalyseurs suivants apparaissent plus réactifs que la 4-(diméthylamino)pyridine.

Ce qui se révèle être une excellente méthode pour acyler les alcools, l'est beaucoup moins pour l'estérification des acides carboxyliques. En effet, il est nécessaire dans ce cas de former un anhydride pour qu'il y ait réaction (équation 7) et d'utiliser une quantité équivalente de base (NEt₃). De plus, il ne s'agit pas d'une méthode économique car la moitié de la quantité d'acide employé est consommée par la réaction avec la base.

Ces problèmes ont été résolus par l'utilisation de la DCC¹³. En effet comme on peut le voir équation 8, la carbodiimide permet de former l'anhydride. Celui-ci réagit avec le catalyseur pour donner un ion acylpyridinium. Il s'ensuit un échange de proton entre le carboxylate libéré et l'alcool. L'alcoolate formé va attaquer le groupe acyl du cation pour générer l'ester et le catalyseur. L'acide carboxylique est recyclé par la DCC pour redonner l'espèce 1.



équation 8 : Acylation d'un acide carboxylique en présence d'un dérivé de la pyridine.

L'utilité de la DCC et du catalyseur a été prouvée par Hassner et coll.¹³. Ils ont remarqué dans le cas de la synthèse du benzoate de phényle qu'en l'absence du catalyseur le rendement était de 10% au lieu de 94% et que s'ils n'utilisaient pas de DCC, aucune réaction ne se passait.

Synthèse et caractérisations de nos esters

Pour effectuer nos estérifications, nous avons dans un premier temps choisi de travailler avec de la lysine chlorohydratée. Sous cette forme, l'acide aminé est bon marché et facilement entreposable. L'emploi du chlorure de thionyle⁵ pour faire notre estérification nous a paru être une solution propre et économique. En effet, cette méthode n'utilise aucun solvant de réaction et à part notre ester, tous les autres produits sont sous forme gazeuse (équation 2). Nous avons ainsi pu synthétiser, avec des rendements d'environ 90%, l'aminoester de méthyle. Malheureusement cette méthode qui donne d'excellents rendements avec le méthanol, n'est pas rentable avec les alcools à chaîne plus longue. En effet la réaction avec le butanol par exemple a donné l'ester correspondant avec un rendement de l'ordre de 75%.

Nous avons donc suivi la méthode de Brenner (équation 3) en essayant de transestérifier l'ester méthylique avec des alcools plus longs. Toutefois, comme on peut le voir dans le tableau 1, les deux alcools essayés n'ont pas donné de bons résultats. En effet si nous reprenons l'exemple du butanol, nous obtenons un mélange d'esters méthylique et butylique difficiles à séparer. Finalement au vu des piètres résultats obtenus avec la lysine chlorohydratée, nous avons décidé d'utiliser la dicyclohexylcarbodiimide pour faciliter le couplage entre l'acide et l'alcool. L'emploi de cet agent de couplage nous a obligés d'opter pour la lysine aux fonctions NH₂ bloquées. Après quelques essais, notre choix s'est porté sur la lysine dibenzyloxycarbonyl (diCBZ) qui nous permet, contrairement à la lysine benzyloxycarbonyl (CBZ), tertiobutyloxycarbonyl (tBOC), de débloquer toutes les fonctions amines d'un seul coup sans toucher à la fonction ester.

Alcool	Acida	Méthode de sunthèse	Rendement	Caractérication	
СНОН	RCOOH	(1)	90%	IP PMN ¹ U Analyse élémentaire	
СН-ОН	R'COOH	(3)	90%	IP PMN ¹ U Analyse elementaire	
СЊОН	R"COOH	(4)	85%	IR RMN ¹ H et ¹³ C	
СЊ(СЊ)-ОН	RCOOH		76%	IP PMN ¹ H Analyse élémentaire	
СЊ(СЊЪОН	RCOOH	(1)	70%(mélange butyle+méthyle)	IR PANI ^I H GPC	
СЊ(СЊЪОН	R'COOH	(3)	50%	IR RMN ¹ H Analyse élémentaire	
СН,(СН,),ОН	R"COOH	(4)	96%	IR RMN ¹ H et ¹³ C. Analyse élémentaire	
	RCOOH	(1)	réaction sur la double liaison	IR, RMN ¹ H	
→ ^{OH}	RCOOH	(2)	mélange	IR, RMN ¹ H	
⇒о−_он	R'COOH	(4)	85%	IR, RMN ¹ H et ¹³ C, Analyse élémentaire	
→ OH	R"COOH	(4)	75%	IR, RMN ¹ H et ¹³ C, Analyse élémentaire	
CH ₃ (OCH ₂) ₃ OH	R'COOH	(4)	90%	IR, RMN ¹ H et ¹³ C, Analyse élémentaire	
CH ₃ (OCH ₂) ₃ OH	R"COOH	(4)	92%	IR, RMN ¹ H et ¹³ C, Analyse élémentaire	
CH ₃ (OCH ₂) ₃ OH	R"COOH	(4)	97%	IR, RMN ¹ H et ¹³ C, Analyse élémentaire	
	RCOOH	(1)		IR, RMN ¹ H	
HO Lo×	R*COOH	(4)	70%	IR, RMN ¹ H et ¹³ C, Analyse élémentaire	
HOCH ₂ CH ₂ OH	RCOOH	(1)		IR, RMN ¹ H	
HOCH ₂ CH ₂ OH	R"COOH	(4)	31%	IR, RMN ¹ H et ¹³ C, Analyse élémentaire	
HOCH ₂ CH ₂ NHCBZ	R"COOH	(4)	95%	RMN ¹ H et RMN ¹³ C	
CH ₃ (CH ₂) ₆ OH	R"COOH	(4)	70%	IR, RMN ¹ H et ¹³ C	
Avec les groupements suivants : $R = H_2N - (CH_2)_4 - CH$, HCI NH_2 $R' = tBOC - HN - (CH_2)_4 - CH$ NH - CBZ $R'' = CBZ - HN - (CH_2)_4 - CH$ NH - CBZ $R'' = CBZ - HN - (CH_2)_4 - CH$ NH - CBZ					

tableau 1.

Nous avons d'abord essayé la méthode de couplage d'Hassner et coll. (équation 9) sur notre molécule de référence, le butanol, mais le rendement étant décevant (50%) nous avons préféré faire la réaction dans la pyridine.



équation 9 : Réaction avec des dérivés de la pyridine.

Cette méthode (équation 10) se révèle être peu coûteuse et facile à mettre en œuvre. Si nous regardons le tableau 1, la réaction se fait mieux avec des étheroxydes monohydroxylés ou avec l'alcool aminé. Cependant nous pouvons remarquer que les produits sont obtenus avec des rendements satisfaisants par rapport aux autres méthodes.



équation 10 : Réaction dans la pyridine.

Cependant, les lavages successifs de ces produits n'éliminent pas entièrement la dicyclohexylurée ; il en reste des traces décelables par analyse en chromatographie sur couche mince et par RMN ¹³C. Ces faibles quantités de dicyclohexylurée ont été éliminées par chromatographie sur colonne de silice. Le suivi de la purification se fait par chromatographie sur couche mince. Nous avons pu ainsi obtenir divers esters purs de lysine diCBZ.

Nous nous sommes intéressés ensuite au déblocage des fonctions amines. Comme nous l'avons vu précédemment, notre choix de blocage s'est porté sur le groupe benzyloxycarbonyl car son hydrogénation se fait dans des conditions douces. De plus, l'aspect physique du produit obtenu ainsi que sa viscosité nous donne une idée de la fluidité de l'isocyanate que nous obtiendrons à partir de ces esters après phosgénation.

Nous avons donc utilisé la méthode d'hydrogénation catalytique en présence de Pd / charbon dans l'éthanol¹⁴ pour réaliser le déblocage. Cette hydrogénation effectuée sur l'ester diglycolique monométhyléther a donné de bons résultats. Néanmoins, l'ester diaminé évolue dans le temps (dégradation de la liaison ester). Pour résoudre ce problème, nous avons dû achever l'hydrogénation en présence d'acide chlorhydrique afin d'obtenir directement l'ester chlorohydraté stable.

La phosgénation de quelques-uns de ces produits a été effectuée par la société Rhodia car la mise en œuvre de cette méthode de fabrication des isocyanates ne peut être effectuée que dans des structures appropriées. Le principe et l'appareillage sont décrits comme dans la figure suivante :



figure 5 : Phosgénation à basse pression.

a = phosgénateur froid, b = phosgénateur chaud, c = colonne de lavage, d = distillation du solvant, e = « préflasher », f = évaporateur, g = distillation de l'isocyanate, h = colonne de régénération du phosgène, i = absorbeur d'HCl, k = décomposition du phosgène.

En plus de la phosgénation des amines, il est possible de phosgéner les chlorohydrates d'amine. Deux des produits synthétisés vont être étudiés plus amplement dans les chapitres suivants. Il s'agit du méthylester de lysine diisocyanate (LDIM), dérivé phosgéné du méthyl ester de lysine (figure 6a), et de l'isocyanatoéthyl ester de lysine diisocyanate ou lysine triisocyanate (LTI), dérivé phosgéné de l'amino-2-éthylester de lysine (figure 6b).



figure 6 : a) méthyl ester de lysine.



b) amino-2-éthyl ester de lysine.

Applications expérimentales

Synthèse du méthylester chlorohydraté par SOCl2

 $RCOOH + CH_{3}OH + SOCl_{2} \longrightarrow RCOOCH_{3} + SO_{2} + HCl$

La réaction se fait dans un tricol muni d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant à boules à circulation d'eau surmonté d'une garde à silicagel. L'agitation se fait à l'aide d'un agitateur magnétique. 0,11 moles de chlorure de thionyle (SOCl₂) sont ajoutées avec précaution et sous bonne agitation à 0,78 moles de méthanol refroidi à - 5°C par un mélange glace - NaCl. La réaction est très exothermique. Ensuite 0,10 moles de lysine chlorohydratée sont additionnées (suspension) à la solution. La température pendant ces deux opérations ne doit pas dépasser - 5°C.

Une fois l'ajout fini, on élève la température doucement jusqu'à 40°C, puis on laisse la réaction se faire pendant quelques heures à cette température. Les cristaux obtenus sont filtrés sur verre fritté de porosité 4 et lavés à l'éther éthylique. On laisse le produit pendant une nuit à l'étuve à 40°C.

Synthèse par transestérification du méthylester

RCOOCH
$$_{3} \xrightarrow{\text{R'OH}} \text{RCOOR'} + \text{CH}_{3}\text{OH}$$
 RCOOR' + CH $_{3}\text{OH}$

✓ Préparation du méthylate de sodium :

On prépare une solution à 2,5% de méthylate de sodium dans le méthanol. Tout le matériel doit être propre et sec. 50 mg de sodium en copeaux sont introduits dans un ballon monocol de 50 ml surmonté d'un réfrigérant à boules à circulation d'eau. 6 ml de méthanol sont versés avec précaution sur le sodium. La réaction est très vive et il y a un fort dégagement d'hydrogène. La réaction est arrêtée quand tout le sodium est consommé.

✓ Transestérification :

0,1 moles de méthylester et 0,11 moles d'alcool sont mélangées avec 4,08 g de la solution de méthylate de sodium dans le méthanol. Le méthanol qui apparaît est distillé sous un vide de 30 à 40 Torr. Le résidu obtenu est ensuite séché sous un vide de 0,01-0,02 Torr.

Synthèse des esters à fonctions amines bloquées avec les dérivés aminés de la pyridine

$$RCOOH + R'OH + DCC \xrightarrow{R} N \xrightarrow{N} RCOOR' + DCU$$

La réaction se fait dans un bicol muni d'un réfrigérant à boules à circulation d'eau surmonté d'une garde à silicagel. L'agitation se fait à l'aide d'un agitateur magnétique. 0,1 moles de lysine sont mises en suspension dans l'éther éthylique. L'alcool (0,11 moles), la dicyclohexylcarbodiimide (0,11 moles) et l'aminopyridine (0,01 moles) sont ensuite introduits sous une vive agitation. Assez rapidement la dicyclohexylurée précipite dans le milieu. La prise en masse du milieu est évitée par augmentation de la vitesse de l'agitation. La réaction continue à température ambiante pendant environ 24 heures.

La DCU est filtrée et lavée à l'éther éthylique. Le filtrat est lavé avec de l'eau $(3 \times 50 \text{ ml})$, puis par une solution à 5% d'acide acétique $(3 \times 50 \text{ ml})$ et enfin avec de l'eau $(3 \times 50 \text{ ml})$. La phase organique résultante est séchée sur MgSO₄. Le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif. Le résidu obtenu est maintenu sous vide poussé jusqu'à élimination totale du solvant.

Synthèse des esters de la lysine bloquée diCBZ



N,N'-diCBZ-l-lysine

R-OH = méthanol, butanol, heptanol, 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol, triéthylèneglycol monométhylether et carboxybenzylamino-2-éthanol

Dans un bicol muni d'un réfrigérant, 0,01 moles de lysine diCBZ sont dissoutes à température ambiante dans 20 ml de pyridine. Nous ajoutons 0,011 moles d'alcool et 0,06 g d'acide p-toluène sulfonique (APTS) utilisé comme catalyseur, et enfin 0,012 moles de DCC sous bonne agitation. Des cristaux blancs de DCU apparaissent au bout de quelques secondes. L'agitation est maintenue pendant 24 heures. A la fin de ce temps, nous ajoutons 0,5 ml d'acide acétique et nous refroidissons la solution à 4°C pendant 12 heures. Nous filtrons la DCU et nous lavons le précipité avec 100 ml de pyridine froide et 100 ml de chloroforme. Nous concentrons le filtrat et les eaux de lavage ainsi obtenus à l'évaporateur rotatif puis nous ajoutons 100 ml d'acétate de butyle et 100 g de glace. Le milieu est acidifié jusqu'à pH = 1 à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique 5 M, lentement et sous bonne agitation. Cette étape permet de faire passer les espèces qui peuvent s'ioniser dans la phase aqueuse. La phase organique est séparée de la phase aqueuse et est lavée avec 3 fois 50 ml d'eau, 50 ml de carbonate de sodium à 5%, puis 3 fois 50 ml d'eau. La phase aqueuse est lavée avec 3 fois 50 ml d'acétate de butyle. Si la séparation de phase est difficile à cause de l'émulsion eau - acétate de butyle, nous saturons la phase aqueuse avec du sel (relargage). Les phases organiques ainsi récupérées sont « séchées » sur MgSO4.

L'acétate de butyle est extrait de la solution avec l'évaporateur rotatif puis en aspirant à la pompe à palette.

Méthode de purification des esters à fonctions amines bloquées par chromatographie sur colonne

Une colonne chromatographique est préparée à l'aide d'un gel de silice (200 à 400 mesh) de porosité 60 Å. L'éluant est formé d'un mélange de chloroforme, d'acétone et d'hexane dans les proportions respectives 87, 13 et 26 ml. L'ester est dissous dans le minimum de chloroforme et déposé à la surface du gel. Nous faisons couler ensuite l'éluant pour entraîner l'ester et la dicyclohexylurée à des vitesses différentes. Nous séparons ainsi la DCU de l'ester. Cette séparation est suivie par chromatographie sur couche mince (gel de silice 60 F_{254} sur plaque d'aluminium) à l'aide du même éluant que la colonne. La révélation des spots se fait par la méthode de dosage des fonctions amides dont voici le mode opératoire :

Réactif 1 : 6 g d'iodure de potassium. 120 ml d'eau.

Réactif 2 : 5 g de 4,4'méthylène bis(N,Ndiméthylaniline) 98 %.
20 cm³ d'acide acétique.
Après dissolution, la solution est versée dans 100 cm³ d'eau.

Réactif 3 : 50 ml de réactif 1.

50 ml de réactif 2.

Réactif 4 : préparation d'une solution d'eau de Javel à 8°chlorométrique par dilution d'une solution commerciale à 48°chlorométrique.

Réactif 5 : solution d'acide acétique dilué à 20 % en poids dans l'eau.

Ces réactifs sont relativement stables sauf le réactif 4 dont le degré en chlore diminue dans le temps. Le réactif 3 prend une coloration bleu foncé, qui n'influe pas sur la réaction de visualisation. Après élution des produits, nous séchons la plaque de chromatographie. Le réactif 4 puis le réactif 5 sont pulvérisés sur la plaque sans la détremper. Cette plaque est placée dans une étuve à 110°C pendant une minute. Le réactif 3 est pulvérisé sur la plaque. Les spots correspondant aux produits possédant une liaison amide se révèlent en bleu. En fonction de la concentration du produit sur la plaque, la couleur du spot peut évoluer entre le vert et le jaune avec une auréole bleue.

Hydrogénolyse des fonctions diCBZ

Dans un réacteur à deux ouvertures, muni d'un robinet à trois voies, on introduit 100 mg de catalyseur, du palladium sur charbon, puis 10 ml d'éthanol et 0,6 g d'acide chlorhydrique à 36 %. 2,9.10⁻³ moles d'ester solubilisées dans 5 ml d'éthanol sont enfin introduites. L'ester doit être en léger excès par rapport à l'acide. On purge l'air dans le montage à l'aide d'une pompe et on introduit de l'azote, puis l'azote est purgé à son tour et l'atmosphère est saturée d'hydrogène. Le courant d'hydrogène est maintenu durant toute la durée de l'hydrogénolyse. L'avancement de la réaction est suivi par chromatographie sur couche mince. A la fin de la réaction, nous filtrons le milieu réactionnel sur verre fritté. Le catalyseur est lavé à l'eau pour entraîner le chlorohydrate éventuellement emprisonné. Le solvant est évaporé et l'excès de réactif est éliminé par solubilisation dans le chloroforme. En effet, l'ester bloqué de départ est soluble dans le chloroforme alors que l'ester chlorohydraté ne l'est pas.

Caractérisations des produits

Comme nous l'avons indiqué dans le tableau 1, les produits synthétisés ont été caractérisés par IR, RMN¹H, RMN¹³C et analyse élémentaire. Les mesures de spectrométrie infrarouge ont été effectuées sur un spectrophotomètre infrarouge Perkin-Elmer 882. Nous avons suivi la disparition de la bande à 1689 cm⁻¹ caractéristique de la fonction acide de la lysine et l'apparition de la bande vers 1730 cm⁻¹ due à la fonction carbonyle de l'ester formé. Les mesures en spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone ont été faites sur le spectromètre AC300 Bruker du service RMN de l'Université des Sciences et Technologie de Lille. En RMN ¹H, nous avons vu la disparition du pic vers 11 ppm dû au proton acide de la lysine. En RMN ¹³C, nous avons constaté la présence ou non de la dicyclohexylurée et suivi la transformation du carbonyle de la fonction acide en celui de la fonction ester. L'analyse élémentaire de ces produits, c'est-à-dire la détermination des proportions d'oxygène, d'azote, d'hydrogène et de carbone, nous a permis de confirmer ces résultats. Les résultats des principales caractérisations sont rassemblés en annexe 1. Les esters d'amines bloquées se présentent sous la forme de solides jaunâtres, les chlorohydrates sont des liquides très visqueux et les isocyanates sont des liquides de faible viscosité.

✓ Caractérisations par RMN ¹H et ¹³C :

Toutes les caractérisations ont été faites dans des tubes RMN de 5 mm de diamètre. La référence est le TMS.

Les dérivés de la lysine bloquée ont été solubilisés dans du chloroforme deutéré, les chlorohydrates dans du DMSO deutéré. Les isocyanates étant liquides, nous avons rajouté uniquement quelques gouttes de toluène deutéré.

✓ Caractérisations par spectroscopie infrarouge :

Les produits solides ont été mélangés avec du KBr en poudre et pressés sous 10 atm pour obtenir une pastille de mesure. Les produits liquides et visqueux ont été, quant à eux, étalés entre deux faces NaCl.

NOM	Ebullition °C / mmHg	Fusion °C	Tension de Vapeur mmHg / °C	d_4^{20}	Viscosité cps / °C
HDI	127 / 10	-67	10 ⁻² / 25	1,05	2,5 / 20
IPDI	158 / 10	-60	3.10 ⁻⁴ / 20	1,0615	15/20
LDIM	120 / 1	-30	1,6.10 ⁻³ / 20	1,157	10,5 / 25
LTI	156 / 0,02				20-30 / 25
HDT	112 / 5	-67	10 ⁻² / 20	1,05	

Propriétés physiques des isocyanates utilisés au cours de ce travail :

Trimérisation

Etude bibliographique

Dans la formulation des vernis polyuréthanes, on utilise de préférence des polyisocyanates ayant une tension de vapeur faible afin de limiter l'exposition aux vapeurs nocives. En effet des monomères tels que le toluène diisocyanate (TDI), l'hexaméthylène diisocyanate (HDI) et l'isophorone diisocyanate (IPDI), ne sont pas utilisables directement et tels quels comme durcisseurs dans les peintures et vernis sans des précautions de ventilation spéciales. Ceci est causé par leur tension de vapeur relativement élevée et par les inconvénients physiologiques inhérents à leurs vapeurs. De plus pour obtenir des films c'est-à-dire des réseaux tridimensionnels, on utilise de préférence des polyisocyanates au moins trifonctionnels contenant au moins trois groupements isocyanates par molécule. Ces polyisocyanates moins volatils que les diisocyanates et de masse plus élevée peuvent être obtenus soit comme nous l'avons vu précédemment soit par trimérisation de difonctionnels.

Les isocyanates peuvent en effet réagir entre eux pour donner des dimères, des trimères ou encore des oligomères de masse plus élevée. Le mécanisme généralement proposé est la formation d'un complexe réactif, par l'addition d'un catalyseur nucléophile X sur le carbone du groupe NCO^{15,16}.

$$R-N=C=O + X \longrightarrow R-N-C=O \xrightarrow[X\oplus]{R} R-N-C-N-C=O$$

équation 11.

Les vitesses relatives des différentes étapes déterminent si nous obtenons un dimère, un trimère ou un oligomère linéaire :

Quand la vitesse de terminaison est grande, nous obtenons un dimère. Cette réaction est un équilibre car un dimère est facilement dissocié à haute température.



équation 12.

Nous pouvons former un trimère si nous additionnons une troisième molécule suivie d'un départ de X. Nous obtenons ainsi un isocyanurate stable en température.



équation 13.

Quand la vitesse de terminaison est lente, nous obtenons la formation d'un polymère.

Dans le processus de trimérisation, les catalyseurs qui sont effectifs à température ambiante, sont le plus souvent utilisés. Les plus importants catalyseurs sont les phosphines et les dérivés de la phospholine, les amines, les sels alcalins, les composés métalliques et les bases de Mannich.

Dans la trimérisation du 2,4-diisocyanatotoluène (TDI) donnant un polyisocyanate isocyanurate, une base de Mannich ou la triéthyl- ou tri-n-butylphosphine est utilisée pour accélérer la réaction. Quand le polyisocyanate désiré est formé, la trimérisation est interrompue avec l'ester méthylique de l'acide o/p-toluènesulfonique; sinon des macromolécules avec des structures polycycliques réticulées, entraînant de mauvaises propriétés physiques, pourraient être obtenues. L'excès de diisocyanate peut être éliminé par distillation. La réaction est exothermique et non uniforme. Même dans une trimérisation contrôlée, nombre de réactions parasites peuvent se produire¹⁷. Un examen de la masse molaire par chromatographie d'exclusion stérique montre une distribution extrêmement large. Le produit est commercialisé dans un solvant, par exemple l'acétate d'éthyle ou de butyle, et est généralement formulé avec des matières premières pour l'obtention de laques.

Dans les isocyanates aromatiques, les substituants du cycle ont un effet non négligeable sur la trimérisation¹⁸. Les polyisocyanates aliphatiques et cycloaliphatiques sont trimérisés entre eux ou mélangés avec des polyisocyanates et sont utilisés pour les vernis stables à la lumière et résistant à l'eau.

Le cycle isocyanurate est la variante la plus stable thermiquement du groupe isocyanate. Les diisocyanates peuvent, dans le cas le plus simple, être convertis en produits trifonctionnels. La fonctionnalité du polyisocyanate isocyanurate peut être diminuée par l'incorporation de monoisocyanate¹⁹. Les tri- et tétraisocyanates, les prépolymères isocyanates et, dans quelques cas, des polyisocyanates bloqués sont aussi utilisés dans les réactions de trimérisation²⁰. Si, par exemple dans le TDI, le groupe isocyanate situé en para du méthyl est masqué par du phénol et que l'adduct est trimérisé à température accrue, un isocyanurate avec trois groupes phényluréthanes est alors obtenu. Les groupes isocyanates bloqués de ce dernier peuvent être libérés par simple chauffage et élimination du phénol. La facilité d'initiation et les caractéristiques excellentes des produits de réaction ont fait de la trimérisation une méthode intéressante. Mais la réactivité des isocyanates n'est pas la même en présence des catalyseurs et aucun n'est sélectif.

La société Rhodia a mis au point un nouveau catalyseur : l'hexaméthylènedisilazane (figure 7). Les essais effectués sur différents monoisocyanates confirment que ce catalyseur est parfaitement sélectif. En effet, il trimérise les isocyanates primaires et non les secondaires.



figure 7 : HMDZ.

Le mécanisme de réaction mettant en jeu ce catalyseur est représenté dans le schéma suivant :



équation 14 : Mécanisme de formation d'isocyanurates.

Trimérisation de l'HDI et du LDIM

Après avoir synthétisé différentes lysines portant des groupements esters différents, nous avons essayé de trimériser l'ester méthylique de la lysine (LDIM) représenté à la figure 8. La méthode de trimérisation a été mise au point à partir de différents diisocyanates commerciaux. L'hexaméthylénediisocyanate (HDI), reproduite à la figure 8, nous a donné les meilleurs résultats. Si nous comparons la formule développée du LDIM avec ce dernier, seule la fonction ester de la lysine apporte une différence qui pourrait éventuellement influencer la réaction. En effet, le HDI est une molécule symétrique comportant deux fonctions isocyanates primaires. Dans le cas du LDIM, la structure diaminoester de cette molécule entraîne une asymétrie et une différenciation des deux fonctions isocyanates. Nous sommes donc en présence d'une fonction primaire et une fonction secondaire. De ce fait, nous avons pensé utiliser l'HMDZ pour trimériser le LDIM. En supposant la parfaite sélectivité de l'HMDZ, nous obtenons ainsi un isocyanurate trifonctionnel synthétisé à partir de la lysine (figure 8).

La trimérisation de l'hexaméthylénediisocyanate ne pose aucun problème mais il y a formation d'oligomères au cours de la réaction ainsi qu'au cours du temps, ce qui est très gênant pour la synthèse du polyuréthane. En effet, avant de faire la polycondensation il faudra « louvater » c'est-à-dire faire une distillation moléculaire afin de séparer les produits lourds des légers. Nous voulons en fait obtenir le trimère de l'HDI (figure 8)

Nous supposons que le fait d'introduire la fonction ester permet non seulement de différencier les deux fonctions isocyanates vis-à-vis du catalyseur, mais également de ralentir la trimérisation en ce qui concerne l'isocyanate dont l'environnement est encombré et par la même occasion, de ralentir la formation d'oligomères à la fois au cours de la réaction mais également au cours du temps, ce qui entraînerait un allègement de la procédure au niveau de la polycondensation.

Après un premier essai sur la lysine, en gardant les mêmes conditions que pour la trimérisation de l'HDI, nous avons pu constater un net ralentissement de la réaction, plusieurs suppositions ont été avancées :

- La présence de la fonction ester peut infecter voir tuer le catalyseur.

- Le catalyseur sensé réagir plus rapidement du côté de la fonction isocyanate moins encombrée, peut également réagir sur l'autre fonction située en position α de la fonction ester, ce qui ralentirait voire arrêterait la trimérisation proprement dite.

Pour essayer de comprendre l'influence de la structure du diaminoester, nous avons, dans un premier temps, fait la trimérisation de l'HDI en présence d'acétate de butyle en respectant les proportions de la fonction ester au sein de la lysine. Cependant l'introduction de l'acétate de butyle a entraîné une dilution de notre solution. Il nous a donc fallu étudier l'influence de ce nouveau facteur sur la réaction ; c'est pourquoi dans un deuxième temps, nous avons effectué la réaction de trimérisation en présence de xylène.

Le taux de conversion des différentes réactions a été suivi par dosage des fonctions isocyanates²¹ et le taux apparent a été déterminé par la formule suivante :

$$\chi = \frac{\left(\left[\text{NCO} \right]_{\text{initial}} - \left[\text{NCO} \right]_{\text{final}} \right) \times 2}{\left[\text{NCO} \right]_{\text{initial}}}$$

C'est le taux de conversion obtenu en considérant que nous synthétisons exclusivement le trimère. Les produits synthétisés ont été analysés par chromatographie d'exclusion stérique (CES) sur un chromatographe Waters muni de 3 colonnes de 500Å, 100Å et 50Å, (soit simplement 100Å et 50Å) et couplé à un détecteur réfractométrique. Nous avons utilisé le THF comme éluant avec un débit de 0,1 ml/min. Les spectres d'absorption infrarouge qui ont permis de confirmer ces résultats ont été réalisés sur un spectrophotomètre Perkin Elmer 882, les produits analysés étant placés entre deux faces NaCl.



figure 8 : Structures des molécules évoquées précédemment.

Trimérisation de l'HDI

La trimérisation de l'HDI se fait selon la réaction suivante :

Les différentes conditions opératoires de cette réaction ainsi que ses taux de conversion ont été réunis dans le tableau 2.

Masse d'HDI	Masse de	Solvent	Température de	Temps de	Taux de
(g)	l'HMDZ (g)*	Solvant	réaction	réaction	conversion
100	1,2	Non	120°C	2 h 30	33 %
				3 h 00	34 %
				5 h 00	34 %
100	1,2	Acétate de butyle (41,5 g)	120°C	2 h 30	20 %
				2 h 30	18 %
				4 h 05	28 %
100	1,2	Xylène (41,5 g)	120°C	2h 30	20 %
				4 h 15	30 %

(* quantités ramenées à 100g de réactif)

tableau 2 : Trimérisation de l'HDI.

Nous pouvons constater, pour la réaction en masse de l'HDI, que le taux de conversion est de 33% après 2h30 et n'excède pas 34% après 5 heures de réaction. Dans le cas de la réaction en présence de solvant, par contre, nous n'atteignons un taux de conversion de l'ordre de 30% qu'au bout de 4 heures. Ceci montre qu'il y a un effet de dilution certain qui diminue l'efficacité du catalyseur. Pour ce qui est de l'empoisonnement du catalyseur par la fonction ester, la conclusion n'est pas évidente. En effet, les résultats nous prouvent que l'acétate de butyle a un effet de dilution mais nous ne pouvons pas en dire plus.

Trimérisation du LDIM

La trimérisation des fonctions isocyanates primaires du LDIM se fait selon la réaction suivante :

Toutes les trimérisations du LDIM ont été effectuées en masse. Nous avons fait varier, selon les cas, la quantité de catalyseur et/ou la température de réaction. Les résultats rassemblés dans le tableau 3 témoignent que, dans le cas de la trimérisation du LDIM, le taux d'HMDZ et le temps de réaction n'ont pas d'influence significative sur le taux de conversion proche de 25%.

	Masse de	Masse d'HMDZ	Température de	Temps de	Taux de
	LDIM (g)	(g)*	réaction	réaction	conversion
A	100	1,2 + rajout de 1,2 g au bout de 2 h 30	120°C température fixée à 140°C au bout de 5 h	6 h 30	25 %
B	100	2,4	120°C	2 h 30	26 %
С	100	4,8	120°C	5 h 30	30 %
D	100	4,8	140°C	12 h 00	77 % formation d'oligomères lourds

(* quantités ramenées à 100g de réactif)

tableau 3 : Trimérisation du LDIM.

Si nous regardons le suivi réactionnel de la synthèse C par CES (figure 9), nous constatons qu'après 2h30 de réaction, le milieu réactionnel n'évolue pratiquement plus.



figure 9 : Suivi de l'évolution de la synthèse C par CES.

Les chromatogrammes des différents produits de réaction indiquent que, dans tous les cas, nous obtenons un mélange du trimère et d'oligomères supérieurs (figure 10). Les résultats de la synthèse D, son degré d'avancement très élevé et l'aspect du chromatogramme dénotent de la présence, à 140°C, d'oligomères de masse élevée et de produits de dégradation du LDIM. D'après les mesures en spectroscopie infrarouge et en résonance magnétique nucléaire, le produit qui élue à 15 minutes semble être un hydrocarbure dont la formule n'a pu être déterminée.


figure 10 : Chromatogrammes des synthèses A, B, C et D.

Il n'a pas été possible d'isoler le trimère, mais néanmoins la spectroscopie infrarouge nous a permis de confirmer sa présence par les bandes caractéristiques des isocyanurates à $v_{C=0} = 1688 \text{ cm}^{-1}$ et $v_{C-N} = 1464 \text{ cm}^{-1}$ (figure 11).

32



figure 11 : Spectre infrarouge du LDIM trimérisé.

Application expérimentale

Trimérisation du HDI

✓ En masse

Dans un tricol muni d'un réfrigérant surmonté d'une garde et d'un thermomètre, nous introduisons sous balayage d'azote 200 g d'HDI. Nous chauffons, sous agitation magnétique, jusqu'à 110°C puis ajoutons 2,4 g d'HMDZ soit 1,2% en masse de HDI. La réaction est légèrement exothermique, la température est fixée à 120°C pour les trois essais : 2 h 30, 3 h 00 et 5 h 00.

Remarque : Sauf indication contraire, ce mode opératoire a été repris pour les différentes trimérisations étudiées ; nous avons, par contre, variés les mélanges réactionnels.

✓ En présence de l'acétate de butyle

<u>1^{er} essai :</u>

Le mélange réactionnel est le suivant : HDI : 200 g Acétate de butyle : 41,5 g HMDZ : 2,4 g La réaction a duré 2 h 30 à 120°C.

2^{éme} essai :

Le mélange réactionnel est le suivant :

HDI : 200 g

Acétate de butyle : 41,5 g

HMDZ : 2,4 g

La réaction a duré 4 h 05 à 120°C.

✓ En présence du xylène

<u>1^{er} essai :</u>

Le mélange réactionnel est le suivant :

HDI:200 g

Xylène : 41,5 g

HMDZ : 2,4 g

La réaction a duré 2 h 30 à 120°C.

 $2^{\acute{eme}}$ essai :

Le mélange réactionnel est le suivant : HDI : 200 g Xylène : 41,5 g HMDZ : 2,4 g

La réaction a duré 4 h 05 à 120°C.

Trimérisation du LDIM

✓ Synthèse A

Le mélange réactionnel est le suivant : LDIM : 150 g HMDZ : 1,8 g Chauffage à 120°C pendant 2 h 30. Rajout de 1,8 g d'HMDZ en maintenant la température à 120°C pendant 2 h 30 de plus. Augmentation de la température à 140°C et poursuite de la réaction pendant 1 h 30.

Ce profil nous a été dicté par le dosage des fonctions NCO au cours du temps.

✓ Synthèse B

Le mélange réactionnel est le suivant :

LDIM : 10 g

HMDZ : 0,24 g

La réaction a durée 2 h 30 à 120°C.

✓ Synthèse C

Le mélange réactionnel est le suivant :

LDIM : 10 g

HMDZ : 0,48 g

La température de la réaction est maintenue à

120°C pendant 5 h 30.

✓ Synthèse D

Le mélange réactionnel est le suivant : LDIM : 10 g HMDZ : 0,48 g L'HMDZ est introduit dès que la température atteint 130°C. La température est fixée à 140°C pendant 12 h 00.

Conclusion

L'étude que nous avons menée montre la faisabilité d'une gamme assez large d'esters de la lysine bloquée diCBZ, par une méthode simple et facile à mettre en œuvre. La purification et le déblocage de ces esters ont été effectués par des méthodes classiques de laboratoire. Après phosgénation, nous avons constaté que l'ester méthylique de la lysine diisocyanate (LDIM) et le triisocyanate de la lysine (LTI) sont bien liquides. Ces résultats mettent donc bien en évidence l'intérêt de ces esters dans l'élaboration de polyuréthanes à haut extrait sec ou réticulables.

Pour ce qui est de la trimérisation, les résultats confirment que, quelle que soit la quantité de catalyseur, le taux de conversion apparent n'excède pas les 30%. Le rendement en trimère pur, que nous pourrions isoler par distillation moléculaire, est encore plus faible. Aussi pouvons-nous dire que l'HMDZ qui se révèle être un excellent catalyseur dans le cas d'isocyanates primaires monofonctionnels, donne des résultats médiocres avec le LDIM. Il semblerait que ce catalyseur qui ne trimérise pas les fonctions secondaires s'additionne néanmoins sur celle du LDIM. Ce dernier jouerait ainsi le rôle de désactivateur du catalyseur.

Dans le chapitre suivant, nous nous sommes attachés à mettre en évidence l'influence que peuvent avoir les isocyanates que nous venons de synthétiser sur la viscosité d'un mélange isocyanate – polyol.

36

Etude viscosimétrique

Introduction

Dans l'industrie des vernis, les formulateurs cherchent à avoir des mélanges facilement utilisables. Ils doivent pour atteindre cet objectif établir des compromis entre différents paramètres. En particulier :

- ✓ une viscosité faible de l'ordre de 1200 mPa.s²² permettant l'obtention d'un film régulier au moment de l'application.
- ✓ un temps de vie dans le pot de mélange (pot life) relativement long compatible avec une journée de travail (5 à 7 heures).
- ✓ une réactivité suffisamment bonne pour permettre un séchage rapide du film appliqué (3 heures hors toucher).

Il est donc évident que la propriété physique la plus importante pour les applicateurs est la viscosité du mélange polyisocyanate/polyol et son évolution au cours du temps. Nous nous sommes, de ce fait, intéressés à toute une gamme d'isocyanates et nous avons étudié leur comportement viscosimétrique lors de leur polycondensation avec une résine acrylique hydroxylée à 50 % dans le xylène : le Sétalux C115 ayant un taux d'hydroxyle de 0,092 déterminé par dosage²³.

Ces isocyanates n'ont pas été choisis d'une façon arbitraire. Ils diffèrent par leur fonctionnalité et leur structure. Nous avons ainsi étudié trois isocyanates aliphatiques linéaires ou cycliques, difonctionnels :

- ✓ L'hexaméthylène diisocyanate (HDI)
- ✓ Le méthylester de la lysine diisocyanate (LDIM)
- ✓ L'isophorone diisocyanate (IPDI)

Deux trimères cycliques ou isocyanurates di ou trifonctionnels :

- ✓ Le trimère mixte de l'HDI et du butyle isocyanate (BJ 382)
- ✓ Le trimère de l'hexaméthylène diisocyanate (HDT)

Et enfin le triisocyanate de la lysine (LTI).

Toutes ces molécules sont représentées à la figure 12.



figure 12 : Structures des molécules citées ci-dessus.

Pour cette étude, nous avons essayé de reproduire les conditions opératoires de l'applicateur. Les réactions de condensation et les essais viscosimétriques ont été effectués à température ambiante. Les quantités de réactifs utilisées répondent au rapport suivant : $\frac{\text{Nombre de fonctions NCO}}{\text{Nombre de fonctions OH}} = \frac{110}{100}$ car il a été démontré que dans le cas des bicomposants quand l'isocyanate et l'alcool sont dans les proportions stœchiométriques, nous avons 30% des fonctions qui réagissent avec l'eau de l'atmosphère lors d'un séchage à l'air libre¹⁷.

39

Introduction à la viscosimétrie

Définition de la viscosité

La rhéologie décrit la déformation des corps sous l'influence d'une contrainte. Dans ce contexte, les corps peuvent être des solides, des liquides ou des gaz.

La déformation des solides parfaits est élastique. L'énergie de déformation est totalement retrouvée quand la contrainte est supprimée. Les fluides idéaux tels les liquides et les gaz se déforment de façon irréversible et s'écoulent. L'énergie de déformation se dissipe dans le fluide sous forme de chaleur qui ne peut être retrouvée par simple arrêt de la contrainte. La majorité des corps que nous rencontrons ne sont ni des solides parfaits ni des fluides idéaux.

Les solides parfaits peuvent également se déformer de façon irréversible sous l'influence de forces d'une grandeur suffisante, ils fluent. En effet, l'acier, solide typique, peut être contraint à s'écouler, c'est le cas d'une tôle d'acier pressée dans une forme pour obtenir par emboutissage des pièces d'automobile.

Seuls quelques liquides d'importance technique ou pratique sont, en raison de leur comportement, très proches de l'état de liquide idéal. La grande majorité des liquides ont au point de vue rhéologique une tenue les situant dans un domaine intermédiaire entre les liquides et les solides ; étant dans une très large mesure tout à la fois élastiques et visqueux, il peuvent être dénommés « visco-élastiques »²⁴. Les solides peuvent être soumis aussi bien à des contraintes de traction que de cisaillement, les liquides ne pouvant être soumis qu'à des contraintes de cisaillement.

Les solides idéaux soumis à des forces de cisaillement réagissent par tension (figure 13).



figure 13 : Déformation des solides.

La contrainte tangentielle de cette déformation peut être exprimée sous la forme suivante :

$$\tau = \mathbf{G} \times \gamma$$
 avec $\gamma = \frac{\Delta \mathbf{L}}{\mathbf{L}}$

Dans cette formule, τ représente la contrainte tangentielle qui est le rapport de la force sur la surface, G est appelé module de Young correspondant au facteur de corrélation et enfin γ désigne le rapport de la déformation ΔL sur la longueur L de la partie cisaillée.

Dans cette équation, le module de Young est un facteur de corrélation lié principalement à la nature physico-chimique du solide. Il définit la résistance du solide à la déformation.

La résistance d'un fluide à toute modification irréversible des éléments de son volume s'appelle la viscosité. Pour maintenir l'écoulement d'un fluide, une énergie doit y être appliquée en permanence.

Alors que les solides et les fluides réagissent différemment aux contraintes, il n'y a pas de différence rhéologique de base entre les liquides et les gaz ; les gaz s'écoulent simplement à une très basse viscosité. Par exemple, à 20°C, l'hydrogène gazeux a une viscosité cent fois inférieure à celle de l'eau.

La différence méritant d'être notée entre un liquide et un gaz est que leur viscosité est inversement dépendante de la température.

La viscosité traite tout particulièrement de la mesure du comportement des liquides à l'écoulement y compris ceux présentant un caractère visco-élastique. Dans ce contexte, il ne sera pas fait davantage mention des gaz.

L'écoulement de cisaillement des liquides peut se produire dans quatre cas modèles (figure 14) :



figure 14 : Différents types d'écoulement.

- Ecoulement entre deux plaques parallèles planes : si l'une des plaques se déplace, l'autre étant immobile. Ces conditions sont similaires si la plaque supérieure se rétrécit en largeur à l'épaisseur d'une raclette de rotative ou si un cylindre de calandre joue le rôle de l'autre plaque. Ce type d'écoulement est propre aux procédés de revêtement.
- Ecoulement dans une fente annulaire entre deux cylindres concentriques : l'un des cylindres est stationnaire, l'autre pouvant tourner sur lui-même. Cet écoulement peut être considéré comme le déplacement de couches concentriques superposées les unes sur les autres. Un écoulement de ce genre est réalisé par exemple dans les viscosimètres rotatifs équipés de dispositifs de mesure à cylindres coaxiaux.

- Ecoulement à travers des tuyaux, conduits ou tubes capillaires : la différence de pression entre l'entrée et la sortie contraint le liquide à s'écouler avec une distribution parabolique de vitesses à travers le diamètre. Ceci ressemble à un déplacement télescopique de couches tubulaires de liquide glissant les unes sur les autres. Une variante de l'écoulement capillaire est l'écoulement en canaux de section rectangulaire ou en fentes capillaires. La largeur du canal doit être comparativement plus importante que sa profondeur.
- Ecoulement entre deux plaques parallèles ou entre un cône et une plaque, quand l'un des deux éléments est stationnaire et que l'autre tourne sur lui-même : ce modèle d'écoulement est semblable au mouvement de torsion qui serait appliqué à un rouleau de pièces de monnaie, torsion d'un angle très faible par rapport aux pièces adjacentes. Ce type d'écoulement est réalisé par les viscosimètres équipés de systèmes de mesure plan-plan ou plan-cône.

C'est à l'aide de ce dernier système, qu'a été réalisé l'ensemble de cette étude viscosimétrique.

Loi de la viscosité

Loi fondamentale²⁵

La mesure de la viscosité de liquides repose en premier lieu sur la définition des paramètres propres à l'écoulement puis sur la détermination des conditions du test permettant la mesure objective et reproductible des propriétés de l'écoulement.

Isaac Newton a été le premier à établir la loi fondamentale de la viscosimétrie décrivant le comportement de l'écoulement d'un liquide idéal :

Le modèle des plans parallèles (figure 15) aide à définir le contrainte tangentielle et le gradient de vitesse.



figure 15 : Ecoulement entre deux plans parallèle.

Contrainte tangentielle

Comme nous l'avons vu pour un solide idéal, une force F appliquée à une surface A, interface entre la plaque supérieure et le liquide sous-jacent, provoque un écoulement dans la couche liquide. La rapidité de l'écoulement pouvant être obtenue par une force déterminée est subordonnée à la résistance interne du liquide, c'est-à-dire à sa viscosité.

$$\tau = \frac{F(\text{force})}{A(\text{surface})}$$

La force s'exprime en Newton (N), la surface en m^2 et la contrainte tangentielle en Pascal (Pa). L'unité « Pascal » a remplacé l'ancienne unité « dyne/cm² » utilisée antérieurement pour déterminer les contraintes, tout particulièrement dans la littérature scientifique. 1 Pa équivaut à 0,1 dyne/cm².

Gradient de vitesse

La contrainte tangentielle τ impose au liquide de s'écouler suivant un schéma déterminé. La vitesse maximum de l'écoulement V_{max} est situé à la limite supérieure. La vitesse décroît à travers la géométrie de l'intervalle y jusqu'à V_{min} = 0, limite inférieure correspondant au contact avec la plaque fixe. Le flux laminaire fait penser à une infinité de couches liquides superposées semblable à un jeu de cartes. Une couche laminaire se déplace sur la couche adjacente d'une fraction du déplacement total imposé au liquide s'écoulant entre les deux plaques.

Dans sa forme générale, le gradient de vitesse D est défini par une différentielle :

$$D = \frac{dv}{dy}$$

où dv est exprimé en cm/s, dy en cm et D en s^{-1} .

Dans le cas d'une chute linéaire de la vitesse à travers l'intervalle, la différentielle dans l'équation ci-dessus peut être approximativement de :

$$D \approx \frac{V_{max}}{y} [s^{-1}]$$

Viscosité dynamique

La solution de l'équation de Newton pour la viscosité dynamique η donne :

$$\eta = \frac{\tau}{D}$$

L'unité pour la viscosité dynamique η est le « Pascal-seconde » (Pa.s). Fréquemment nous utilisons aussi l'unité « milliPascal-seconde » (mPa.s). Il est utile de préciser que l'unité « centipoise » (cP) précédemment utilisée pour la viscosité dynamique η est interchangeable avec l'unité mPa.s.

Si des liquides newtoniens sont testés à l'aide de viscosimètres capillaires, la viscosité, dans ce cas, est exprimée en unités de viscosité cinématique $v : \frac{mm^2}{r}$.

Les unités de viscosité cinématique étaient précédemment les « Stokes » et « centiStokes ». Nous avons $1 \text{mm}^2 \text{.s}^{-1} = 1 \text{ cSt}$. Cette viscosité est liée à la viscosité dynamique par la relation suivante :

$$v = \frac{\eta}{\rho}$$
 avec ρ = densité (kg/m³)

Courbes d'écoulement et de viscosité

La corrélation entre le gradient de vitesse et la contrainte tangentielle définissant la capacité d'écoulement d'un fluide est exprimée dans un diagramme dans lequel τ est porté en ordonnée et D en abscisse. Ce diagramme s'appelle « courbe d'écoulement » (figure 16).

Le type le plus simple d'une courbe d'écoulement est représenté ci-dessous. La viscosité dans l'équation de Newton est présumée être constante indépendamment de D.



figure 16 : Courbe d'écoulement d'un « liquide newtonien ».

Un autre diagramme peut être rencontré : la viscosité est portée en fonction du gradient de vitesse. Ce diagramme est appelé « courbe de viscosité » (figure 17).



figure 17 : Courbe de viscosité d'un « liquide newtonien ».

La courbe de viscosité de la figure 17 correspond à la courbe d'écoulement de la figure 17. Les mesures de viscosité aboutissent toujours en premier lieu à l'établissement de la courbe d'écoulement. Les résultats peuvent être traités mathématiquement pour permettre de tracer la courbe de viscosité correspondante. Les différents types de courbes d'écoulement ont leur corrélation en types de courbes de viscosité.

Paramètres de la viscosité²⁶

La viscosité décrivant la propriété physique de résistance d'un liquide à l'écoulement de cisaillement dépend de cinq paramètres indépendants :

- S : ce paramètre désigne la nature physico-chimique de la substance, par exemple de l'eau, de l'huile, etc.
- ✓ T : température à laquelle est soumise la substance. En effet, la viscosité est très influencée par les changements de température.
- P: pression du système. La pression comprimant les fluides augmente leur résistance intermoléculaire. Les liquides sont compressibles sous des pressions très élevées à l'inverse des gaz qui se compriment à des pressions très inférieures. L'augmentation de la pression provoque l'élévation de la viscosité.

- D : gradient de vitesse. Il est le facteur décisif influençant la viscosité de très nombreux liquides. L'augmentation du gradient de vitesse provoque l'élévation ou la diminution de la viscosité.
- ✓ t : temps. Il désigne le phénomène qui veut que la viscosité de certaines substances, généralement des mélanges thixotropes (figure 18), dépende de l'histoire de cisaillement. Cela pourra être, par exemple, le temps durant lequel la substance sera soumise à un cisaillement constant ou sera maintenue au repos avant d'être testée.



figure 18 : Thixotropie.

Un liquide thixotrope²⁷ se définit par sa possibilité de reformer sa structure quand la substance revient au repos pour une période de temps prolongée. Ce changement de « gel » en « sol » et de « sol » en « gel » est reproductible.

Substances²⁸

Liquides newtoniens

Newton affirme que l'équivalence graphique de son équation pour un liquide idéal est une ligne droite passant par l'origine et qui s'élève d'un angle α . Chaque point de cette ligne définit la paire de valeurs τ et D. En divisant l'une par l'autre, on obtient la valeur η . Cette valeur peut également être définie comme étant la tangente de l'angle α .

La courbe d'écoulement d'un liquide idéal étant une droite passant par l'origine, le rapport de toutes les paires de valeurs τ et D est constant. Ceci sous-entend que la viscosité n'est pas affectée par le changement du gradient de vitesse. Tous les liquides dont le comportement répond à cette caractéristique sont dénommés « newtoniens » (Courbe 1, figure 19).



figure 19 : Divers types de comportements d'écoulement.

Liquides non-newtoniens

Tous les autres liquides ne présentant pas ce comportement simple « idéal » à l'écoulement sont dénommés « non-newtoniens » (courbes 2 à 4, figure 19). Ils sont beaucoup plus nombreux que les liquides idéaux.

Nous considérerons que, dans un intervalle de mesure fixé, nos produits sont assimilés à des liquides newtoniens.

Dispositif de mesure

Nous avons choisi d'utiliser pour mener notre étude le dispositif de mesure plan-cône (figure 21). La principale raison de ce choix est que le volume de l'échantillon est moins important que celui nécessaire à la plupart des dispositifs coaxiaux. Nous pouvons ainsi travailler sur de petites quantités et économiser nos produits.

Le revers des dispositifs plan-cône²⁹ est qu'ils sont davantage affectés par les forces normales qui résultent de la réponse élastique des échantillons viscoélastiques soumis au cisaillement que les dispositifs à cylindres coaxiaux. Ces forces normales sont capables de chasser les éléments de volume de tels échantillons hors de la fente angulaire, la substance tendant à remonter le long du bord extérieur du cône.



figure 20 : Examen d'échantillons visqueux et viscoélastiques dans un dispositif de mesure plancône.

Si l'échantillon est partiellement attiré hors de la fente, il se forme une fente partielle au milieu de l'ouverture angulaire (figure 20, 2). Ceci affecte sérieusement la mesure de la viscosité. Une indication de cette perturbation est l'apparition au bord du cône de la substance testée, quantité grandissant proportionnellement à l'élévation du gradient de vitesse. Souvent on peut même voir effectivement cette fente partielle en observant attentivement le cône en rotation. La perturbation causée par les forces normales peut également être détectée sur la courbe d'écoulement. Dans la figure 20, la courbe d'écoulement ① indique le comportement à l'écoulement d'un liquide purement visqueux. La courbe ② montre que celle d'un liquide viscoélastique se détache du tracé de la courbe réelle ① quand, le gradient de vitesse dépassant le seuil critique, la fente partielle devient suffisamment importante. Il est évident que l'évaluation de résultats obtenus à des gradients de vitesse au-dessus du seuil critique n'aurait aucun sens.



figure 21 : Comparaison des systèmes de mesure « Searle » et « Couette ».

Le viscosimètre à notre disposition dans le laboratoire est un modèle rotatif de type « Searle » (figure 21). Il nous permet de suivre l'évolution de la contrainte tangentielle en fixant le gradient de vitesse. Nous pouvons remarquer que souvent dans la littérature, les auteurs ne font pas de distinction entre « Searle » et « Couette ». Les deux systèmes de mesure sont en fait appelés « Couette ».

Déroulement expérimental

La viscosité dynamique a donc été déterminée sur un viscosimètre du type Haacke RV100 permettant de déterminer la viscosité dans une gamme allant de 200 à 10⁶ mPa.s. Le cône est du type PK II ayant une inclinaison de 0,3°. La vitesse de rotation augmente de

0 à 1000 s⁻¹ et nous déterminons pour chaque vitesse la contrainte subie par la substance. La température est maintenue à 25°C à l'aide d'un bain à circulation.

Pour toutes les études, après avoir effectué un mélangeage mécanique des réactifs, le mélange réactionnel est placé dans un dessiccateur contenant un desséchant et muni d'un thermomètre et d'un hygromètre. Toutes les polycondensations ont été effectuées à 25°C, le taux d'humidité dans le dessiccateur étant de l'ordre de 28%.

Nous avons ainsi déterminé :

- ✓ la viscosité des produits purs.
- ✓ la viscosité initiale des différents mélanges étudiés.
- ✓ l'évolution au cours du temps de la viscosité des différents mélanges étudiés.

Les différents produits utilisés, leur nomenclature, leur fonctionnalité calculée et théorique, leur masse moléculaire ainsi que leur viscosité initiale sont rassemblés dans le tableau 4.

NOMS	NOMBRE DE FONCTIONS NCO/100 g Expérimental* Théorique	VISCOSITE DU PRODUIT SEUL en mPa.s	MASSE MOLECULAIRE En g/mol
HDI Hexaméthyléne diisocyanate	1,01 1,19	pas dans la gamme	168
IPDI Isophorone diisocyanate	0,76 7 <i>0,9</i>	pas dans la gamme	222
HDT Trimère de hexaméthylène diisocyanate	0,58 0,59	2713	504
BJ382 Trimère mixte de l'HDI et du butyle isocyanate	0,42 <i>0,46</i>	7059	435
LDIM méthyl ester de la lysine diisocyanate	0,93 <i>0,94</i>	pas dans la gamme	212
LTI isocyanatoéthyl ester de la lysine diisocyanate	0,92 1,12	pas dans la gamme	267
Sétalux Résine acrylique polyhydroxylée	0,092 fonctions OH/100g	1671	non connu

* déterminé par dosage³⁰.

tableau 4 : Quelques données physico-chimiques des réactifs.

Dans la colonne Viscosité, la mention « pas dans la gamme » signifie que la substance analysée est trop fluide pour le type de dispositif de mesure.

Résultats

Détermination de la viscosité des produits purs

Nous n'avons pu déterminer que la viscosité du Sétalux qui est de 1671 mPa.s à 25°C et celle des deux isocyanurates, les autres produits n'étant pas dans la gamme. L'HDT a une viscosité de 2713 mPa.s alors que le BJ 382 a une viscosité de 7059 mPa.s, cette différence est anormale si nous considérons que les deux produits ont des structures très proches. Ceci laisse penser que lors de la trimérisation, les groupements NCO encore libres se sont additionnés à d'autres molécules de diisocyanate pour obtenir des oligomères ayant plusieurs noyaux isocyanurates (figure 22).



figure 22 : Structure présumée de l'adduit.

Ces adduits ont une masse molaire et une viscosité plus élevées que celles de l'isocyanurate pur.

Viscosité initiale des mélanges étudiés

Les viscosités au début du mélange des différents systèmes polyol/isocyanate étudiés sont données dans le tableau 5 et représentées dans la figure 23. Les valeurs obtenues sont conformes à la logique. En effet, nous constatons que les isocyanates les plus fluides donnent les mélanges les moins visqueux. De plus, nous constatons que le réactif isocyanate a un effet de fluidification largement plus important que ne le laisse supposer sa fraction volumique dans le mélange (1/20 environ).

	Mélanges	Viscosité en mPa.s après 2 minutes
Mélange I	HDI + Sétalux	678
Mélange II	LDIM + Sétalux	734
Mélange III	LTI + Sétalux	746
Mélange IV	IPDI + Sétalux	1060
Mélange V	HDT + LTI + Sétalux	1628
Mélange VI	HDT + Sétalux	1899
Mélange VII	BJ 382 + Sétalux	1966

tableau 5 : Viscosité des mélanges initiaux.



figure 23 : Viscosité initiale des différents mélanges étudiés.

Nous pouvons remarquer aussi que le mélange de HDT et LTI entraîne une viscosité dynamique initiale plus proche de l'isocyanurate que du triisocyanate. D'après la figure 23, le HDI, le LDIM et le LTI ont une rhéologie comparable. Pour ce qui est de l'IPDI, sa structure cycloaliphatique confère apparemment au mélange une viscosité accrue par rapport à la structure aliphatique linéaire.

Evolution dans le temps de la viscosité des différents mélanges

Au cours de la polycondensation du polyol avec un isocyanate di- ou trifonctionnel, la masse du polycondensat formé et le taux de réticulation augmentent au cours du temps. Il est donc évident que la viscosité du mélange croît avec le temps. Cette évolution dépend de la structure de l'isocyanate et de sa fonctionnalité. La figure 24 reproduit l'augmentation de la viscosité des différents mélanges en fonction du temps.



figure 24 : Viscosité des différents mélanges en fonction du temps.

Nous pouvons faire plusieurs remarques. D'abord, les mélanges du Sétalux avec les difonctionnels HDI (I), LDI (II) ou IPDI (IV) sont moins visqueux que les mélanges du Sétalux avec le trifonctionnel et les isocyanurates. De plus, l'évolution des systèmes difonctionnels aliphatiques au cours du temps est très lente. Nous constatons aussi que l'HDI est celui qui gélifie le moins rapidement et que le cycle aliphatique de l'IPDI induit apparemment une certaine rigidité et donc une viscosité plus importante. Dans le cas du LDIM, c'est la fonction ester qui induit cette rigidité.

Le cas du BJ 382 est particulier. En effet, comme nous l'avons expliqué précédemment, nous pensons que ce produit n'est pas pur et contient des adduits supérieurs

possédant plusieurs noyaux isocyanurate. C'est un produit multifonctionnel. Il réticule facilement, ce qui explique la gélification rapide du mélange.

Pour comprendre la différence que peut amener un cycle isocyanurate par rapport à une molécule d'isocyanate simple dans le cas des trifonctionnels, nous avons comparé à chaque instant la viscosité de trois mélanges réactionnels.

Le premier contenait un isocyanurate trifonctionnel parfaitement symétrique, l'HDT, le second un triisocyanate non cyclique, le LTI, possédant deux fonctions primaires et une fonction secondaire donc moins accessible et enfin un mélange d'HDT et de LTI en proportion équifonctionnelle.



figure 25 : Viscosité des mélanges HDT, LTI et HDT/LTI avec le Sétalux.

Ces résultats mettent en évidence que, dans le cas du LTI, le mélange est moins visqueux en début de polycondensation, mais qu'à partir de 100 à 120 min, la phase de gélification commence à apparaître. Après 250 min, le mélange est entièrement gélifié. Par contre le mélange HDT/Sétalux est plus visqueux au début de la polycondensation. Mais après 90 min de réaction, celui-ci garde à tout instant une viscosité plus faible que celle du LTI, l'augmentation de la viscosité est lente et la gélification n'est pas atteinte après 250 min, temps au bout duquel le mélange perd ses propriétés newtoniennes et devient donc difficilement analysable par viscosimétrie rotative. Ceci peut s'expliquer par le fait que nous sommes en présence de deux types d'isocyanates différents. En effet, l'un est

symétrique (le HDT) et a donc théoriquement, en début de polycondensation, des fonctions isocyanates de réactivité équivalente, alors que l'autre (le LTI) ne l'est pas. Nous pouvons donc supposer que les deux fonctions primaires, plus accessibles que la secondaire, sont plus réactives et que le LTI aurait alors le comportement d'un difonctionnel en début de réaction. Quand vraisemblablement la troisième fonction réagit, le mélange commence à réticuler et gélifie très vite.

Enfin le mélange HDT/LTI équifonctionnel induit un comportement intermédiaire. La viscosité de ce système reste à chaque instant comprise entre les viscosités des systèmes précédents. Ceci est une constatation qui n'était pas prévisible à priori, le comportement viscosimétrique du mélange n'étant souvent pas simple dans le cas des polymères.

Conclusion

Après avoir étudié le comportement viscosimétrique de ces isocyanates mélangés à une résine acrylique polyhydroxylée, nous pouvons conclure que la viscosité dynamique est directement liée à la structure et à la fonctionnalité des isocyanates.

En effet, les systèmes difonctionnels aliphatiques, tel que notre LDIM, ont une viscosité faible et un temps de gel assez long comparativement au triisocyanate et aux isocyanurates. Le LDIM nous servant de modèle pour le LTI, il est possible de voir l'influence de l'ajout d'une fonction isocyanate supplémentaire sur la viscosité du mélange. La viscosité du LDIM et du LTI est faible et équivalente au départ, mais au bout de 150 minutes, le LTI se met à gélifier très rapidement. Comparativement, le système HDT gélifie régulièrement. L'évolution de sa viscosité se rapproche de celle du LDIM. Enfin, un mélange équifonctionnel de HDT et de LTI nous procure un système de viscosité et de temps de gel intermédiaires qui pourrait répondre aux exigences industrielles. En effet, ce genre de système permettrait d'une part de porter le temps d'utilisation après mélange à cinq heures et d'autre part de fournir des produits possédant un taux d'espèces volatiles inférieur à celui de la plupart des produits commercialisés.

Pour connaître l'influence de ces isocyanates sur les vernis finis, nous avons effectué diverses mesures physicochimiques sur ces films. Les résultats sont présentés dans le chapitre suivant.

Propriétés des Vernis

Introduction

Après avoir étudier l'influence de la nature de l'isocyanate sur la viscosité du mélange réactionnel, nous avons voulu connaître les propriétés de ces formulations une fois sèches.

Les polyuréthanes se distinguent, en effet, des autres familles de liants par les qualités des feuils qui leur correspondent. A température ordinaire, ces polyuréthanes permettent d'atteindre les qualités des meilleures peintures au four. Les feuils polyuréthanes sont caractérisés par d'excellentes propriétés mécaniques – ils sont à la fois durs et souples, ce qui leur donnent une bonne résistance face à la rayure et à l'usure en général et une excellente stabilité aux solvants.

Les possibilités des polyuréthanes sont très vastes : pratiquement tout problème de peinture peut avoir une solution polyuréthane. Par exemple, suivant le choix du liant, les feuils sont très durs et d'une grande inertie chimique : ils conviennent alors pour la protection de l'acier dans des cas très difficiles de corrosion. Pour les supports souples et déformables comme le cuir, le caoutchouc, les plastiques, le papier, etc., il existe également un vaste choix de feuils polyuréthanes convenant parfaitement.

Généralités sur la mise en œuvre des vernis

La plupart des polyuréthanes durcissent grâce à des réactions chimiques spécifiques des groupements isocyanates³¹. : soit la réaction des isocyanates sur les alcools (réaction 1), soit la réaction des isocyanates sur l'eau (réaction 2), soit la réaction des isocyanates sur les amines (réaction 3).

$$R-N=C=O + R'-OH \longrightarrow R-N-C=O [1]$$

$$RNCO + H_2O \longrightarrow RNH_2 + CO_2 [2]$$

$$RNH_2 + RNCO \longrightarrow RNHCONHR [3]$$

L'énergie requise pour que ces oligomères de faible poids moléculaire réagissent pour former un réseau polymère est basse.

Les peintures et les vernis sont les types d'applications pour lesquelles les qualités spécifiques des polyuréthanes sont particulièrement intéressantes :

- ✓ propriétés de surface.
- \checkmark souplesse.
- 🖌 adhésion.
- ✓ résistance chimique.
- ✓ facilité d'entretien.

Il existe de nombreuses variétés de peintures et vernis qui peuvent se classer en deux catégories : les « monocomposants » et les « bicomposants » qui, elles-mêmes, se subdivisent en différentes classes.

Les monocomposants

Les huiles d'uréthanes ou alkydes uréthanes

Ces produits résultent de l'action des isocyanates sur des esters hydroxylés d'acides gras insaturés. Le rapport NCO/OH étant choisi inférieur à 1, la réticulation se fait par oxydation de la double liaison de l'huile.

Grâce à leur durcissement rapide même en présence de beaucoup d'humidité et par temps froid, les alkydes uréthanes sont très utilisées en vernis et en laques dans le bâtiment et la construction navale, partout où on n'exige pas une excellente tenue à la lumière.

Les prépolymères à terminaisons isocyanates

Ils sont à base de polyesters ou polyéthers et de différents isocyanates. La réticulation se fait par l'humidité atmosphérique sur les fonctions isocyanates en excès. Ce type de produit est généralement utilisé pour les vernis car on ne peut ajouter à ces prépolymères que des pigments ou des charges rigoureusement secs.

En général, on n'a guère besoin d'utiliser de catalyseurs pour la réaction mais on le fait parfois pour gagner du temps.

Les prépolymères bloqués

Le principe et l'intérêt du blocage des groupements isocyanates reposent sur la stabilité thermique différente des groupements uréthanes.

Ce genre de système peut être employé dans les vernis isolants et spécialement dans les vernis d'émaillage, c'est-à-dire les vernis isolants pour conducteurs électriques comme le câblage des moteurs.

On prépare un produit, stable à la température ambiante par blocage des fonctions isocyanates par les fonctions hydroxyles du phénol, par exemple. Par chauffage à 150°C, le phénol est ensuite libèré et le prépolymère à terminaison isocyanate réagit alors comme précédemment avec l'humidité atmosphérique ou avec un polyéther auquel il a été mélangé avant utilisation.

Ces prépolymères bloqués sont aussi utilisés dans les peintures à poudres de polyuréthane. Les réactifs solides (polyisocyanates bloqués et résines polyesters) sont fondus (160°C à 200°C), mélangés et appliqués pour obtenir le film fini.

Systèmes polyuréthanes en phase aqueuse

Le polymère constitué de polyuréthanes spécifiques est ici dispersé dans l'eau. Cela permet ainsi de réduire l'utilisation de solvants organiques pouvant se révéler nocifs. Ces systèmes sont préparés, dans la plupart des cas, par greffage de sites acides ou basiques dans la chaîne du polymère³². Ils peuvent être, selon le greffage, soit anioniques (présence de carboxylates ou de sulfonates), soit cationiques (présence d'une amine quaternaire) soit non ioniques (présence de chaînes polyéthers hydrophiles). Les problèmes rencontrés dans ce cas sont la stabilité de la dispersion dans le temps et le peu de brillance du film obtenu.

Les uréthanes acrylés

Récemment apparus sur le marché, ces produits sont très probablement promis à un bel avenir du fait qu'ils associent à des remarquables propriétés physiques un procédé de « séchage par UV » moderne et séduisant puisque sans solvant, ne nécessitant plus de

manipulation d'isocyanate et consommant peu d'énergie. Cependant, il s'agit encore d'un produit de niche, donc d'un coût élevé.

Les bi-composants

Le très vaste choix de matières premières implique des possibilités de formulation considérables pour les polyuréthanes à deux composés. La fabrication de tels systèmes ne soulève pas de difficulté particulière.

Les prépolymères en solvant

Dans ce cas, le polyol ou le mélange de polyols retenu en fonction des conditions de l'application est dissous dans un mélange solvant adapté au procédé de mise en œuvre et au support à protéger et à décorer. Le mélange du prépolymère isocyanate avec les réticulants (polyéthers ou polyesters polyfonctionnels) doit être fait peu de temps avant l'emploi.

Les inconvénients de ces produits sont leur « vie de pot » relativement limitée et leur haute toxicité.

Les prépolymères « sans solvant »

Les vernis polyuréthanes sans solvant requièrent des réactifs liquides de faible viscosité. Leur degré de contraction est très faible et leur adhésion à divers substrats est très bonne. Leur résistance est excellente¹⁷ vis-à-vis des sels aqueux, des solutions d'acide et de base diluées et des huiles de chauffage. Il s'agit des vernis les plus prisés dans le domaine industriel en ce moment. Ils sont très peu toxiques car contenant peu de produits volatiles et facilement réalisables. Les films obtenus à partir des produits que nous avons synthétisés s'inscrivent dans cette classe.

Propriétés des films de vernis

Fabrication des films

Dans la continuité de l'étude précédente, nous avons repris les formulations à base de nos deux isocyanates, le LDIM et le LTI, qui sont respectivement un diisocyanate aliphatique et un triisocyanate aliphatique. Le polyol employé est toujours le Sétalux, résine acrylique polyhydroxylée. Comme pour l'étude viscosimétrique, le trimère d'hexaméthylène diisocyanate (HDT) a été utilisé comme isocyanate industriel de référence. Les trois produits ont subi les mêmes conditions opératoires. Afin d'être dans les conditions du procédé industriel, le mélange se fait à l'air ambiant. Les réactifs sont dans un rapport de $\frac{[NCO]}{2} - 11$

un rapport de $\frac{[\text{NCO}]}{[\text{OH}]} = 1,1$.

Le mélange réactif ainsi obtenu est déposé sur un plaque de verre et est étalé à l'aide d'une réglette d'épaisseur calibrée, afin d'obtenir une couche de polyuréthane d'épaisseur calibrée de 160 μ m. Puis les plaques sont mises dans une étuve à 60°C pendant 24 heures. On décolle ensuite ces films par un trempage de 5 minutes dans de l'acétone puis on les sèche à l'étuve.

Les films ainsi obtenus sont incolores et transparents et ont une bonne flexibilité. Celui contenant le LDIM a une surface ondulée comme s'il y avait eu rétractation, alors que les deux autres films ont une surface bien lisse.

Structures des films de polyuréthane



Le LDIM tel qu'il est décrit figure 26 est un diisocyanate aliphatique linéaire. Dans le polyuréthane final, il a surtout un rôle de bras espaceur. La structure du vernis obtenu à partir de ce type de produit est en échelle (figure 27) ce qui induit un empilement de chaînes polymères. Le film est donc apparemment formé de couches superposées. Cette structure peut expliquer les ondulations observées à la surface du film. Lors de la réaction à 60°C, la structure du film sur la plaque de verre s'est figée dans un état étiré. En le décollant de la plaque, le film a retrouvé un état de repos.



figure 27 : Structure présumée du LDIM/Sétalux.

Le LTI étant un triisocyanate aliphatique, le réseau résultant de la réaction avec le polyol a une structure tridimensionnelle très dense. En effet, le carbone 1, avec ses courtes ramifications (figure 26), induit un nœud de réseau rigide (figure 28).



figure 28 : Structure présumée du LTI/Sétalux.

Le HDT est un triisocyanate qui a au centre un cycle isocyanurate, ce qui entraîne une structure plus flexible que celle des deux autres molécules. Le réseau tridimensionnel formé est alors moins rigide que dans le cas du LTI (figure 29).



figure 29 : Structure présumée du HDT/Sétalux.

Propriétés physico-chimiques des films

Afin de s'assurer que nos films ont bien la structure attendue, nous avons effectué pour chaque film des essais d'analyse enthalpique différentielle avec une montée en température de 10°C/min. Les thermogrammes ainsi obtenus sont représentés sur la figure 30. Les températures de transition vitreuse de chacun de ces polyuréthanes ont été déterminées. Les transitions vitreuses sont des transitions qui résultent du changement de la dynamique moléculaire entre l'état vitreux (mouvements moléculaires localisés) et l'état caoutchouteux (mouvements de plus grande amplitude) dans les substances qui ne peuvent pas cristalliser ou tout au moins ne le peuvent que partiellement. Nous pouvons remarquer que la température de transition vitreuse du HDT est la plus basse des trois, ce qui confirme la présence d'une structure plus souple. La Tg du système LDIM est du même ordre de grandeur que celle de l'HDT, ce qui va dans le sens de la structure évoquée plus haut. Le LTI, enfin, a la température de transition vitreuse la plus haute ce qui correspond à un réseau plus dense que les autres.


figure 30 : Thermogrammes AED

Nous avons effectué une mesure en ATG de ces films pour connaître leur température de décomposition. Nous avons ainsi remarqué qu'ils commençaient à se décomposer à partir de 300°C. La fin de la décomposition se situe vers 700°C. Cela indique une assez bonne tenue en température de ces vernis si on les destine à un usage commun.

Des tests de tenue aux solvants ont été effectués sur ces films. Les vernis à base de LTI et HDT ont très bien résisté aux solvants organiques. Par contre le vernis à base de LDIM a été faiblement altéré prouvant ainsi la présence d'un réseau moins dense que les deux autres.

Nous n'avons remarqué aucun jaunissement des films dans le temps ni par action de la chaleur. Cela s'explique facilement du fait de l'absence de groupement aromatique qui par dégradation photochimique peut engendrer des groupes chromophores.

Pour conclure cette étude, nous avons regardé la surface de nos films à l'aide d'un microscope à force atomique.

Observations des films en AFM

Généralités

L'observation des atomes ou des molécules est devenue possible avec les microscopies à champ proche. Nous pouvons distinguer trois grandes familles de microscopie à sondes locales :

- La microscopie à effet tunnel (STM)
- Les microscopies de force (AFM, LFM, MFM, EFM)
- Les microscopies optiques en champ proche (PSTM, SNOM)

Selon le matériau et la technique, on peut avoir une résolution de plusieurs dizaines de micromètres jusqu'à l'échelle atomique.

Le microscope à effet tunnel (figure 31) a été mis au point par G. Binnig et H. Rohrer en 1982. Cette découverte leur a valu d'obtenir le prix Nobel de physique en 1986. Dans ce microscope, une pointe atomique (figure 32) est placée suffisamment proche de la surface d'un échantillon conducteur afin que le transfert d'électron à travers la barrière de potentiel par effet tunnel devienne possible. Cette pointe conductrice permet de suivre l'évolution d'une tension appliquée entre celle-ci et la surface étudiée³³.



figure 31 : Principe de la microscopie à effet tunnel³⁴.



figure 32 : Exemple de pointe.

Le balayage d'une zone microscopique de l'échantillon par cette pointe nous renseigne sur les propriétés locales de l'objet. Ce balayage peut aussi produire une modification réversible ou non de l'échantillon via des interactions pointe-échantillon, à l'échelle nanométrique.

Cependant, ce type de microscopie ne peut être utilisé que pour des matériaux conducteurs. Par conséquent, tous les matériaux organiques ne possédant pas de surface conductrice, comme les polyuréthanes dans notre cas, ne peuvent pas être observés de cette manière. Pour palier à ce problème, Binnig et ses collaborateurs³⁵ ont inventé en 1986 le microscope à force atomique (figure 33).



figure 33 : Représentation schématique de l'AFM.

Dans ce cas, l'élément de mesure (figure 34) est un levier microscopique en silicium ou en nitrate de silicium d'une longueur de 300 à 500 μ m et d'une épaisseur de 0,5 à 15 μ m. Montée en bout du levier, une fine pointe est utilisée pour détecter les forces d'interaction entre les atomes de la pointe et ceux de l'échantillon. Il ne s'agit que de forces normales de répulsions-attractions car la friction n'est pas considérée, d'où l'absence de forces latérales. Pour une imagerie topographique normale, la pointe est en contact continu ou intermittent avec l'échantillon.



figure 34 : Exemple de pointe utilisée en AFM.

Principe de l'AFM



figure 35 : Principe de l'AFM³⁴.

Le principe de fonctionnement du microscope à force atomique (figure 35) est basé, comme nous l'avons vu précédemment, sur la détection des forces inter-atomiques s'exerçant entre une pointe associée à un levier de constante de raideur fixée et la surface d'un échantillon (conducteur, semi-conducteur ou isolant). Le relief de la surface interagit avec la sonde et entraîne les mouvements de celle-ci. Trois forces s'équilibrent lors du balayage : la force de Van der Waals attractive, la force coulombienne répulsive et la force exercée par le levier. Ce microscope permet la détection de forces voisines du picoNewton. Trois modes d'observation sont possibles : les modes contact, tapping et non-contact.



figure 36 : Les différents modes en AFM.

Le mode contact

Dans ce mode, on mesure les forces répulsives, normales à la surface, entre les atomes de la pointe et les atomes de l'échantillon. Cette mesure va être effectuée via la déflection d'un microlevier. La mesure se déroule de la manière suivante :



figure 37

Lorsque la pointe rencontre une modification topographique, le microlevier défléchit ce qui induit une déviation du faisceau laser et donc un changement du point d'impact du laser sur les photodiodes. Le déplacement vertical de l'échantillon étant asservi, on rééquilibre les éclairements par une translation Δz de la cale piézoélectrique. On forme ainsi une image dite de hauteur, où la dimension selon z est repérée par un gradient de couleur. Cette direction reflète donc bien le dénivelé de la surface.

Mais le glissement de la pointe sur l'échantillon peut causer des dommages substantiels à l'échantillon et à la sonde créant ainsi des artéfacts sur l'image.

De plus, à l'air ambiant, la plupart des surfaces sont recouvertes par une couche, souvent épaisse de plusieurs nanomètres, de gaz adsorbés (vapeur d'eau condensée et autres contaminants). Quand la pointe touche cette couche, un ménisque se forme par capillarité et aspire le microlevier dans la couche. Ce phénomène peut être exacerbé en présence de charges électrostatiques (figure 38). Ceci entraîne une distorsion dans les données et de sévères dommages sur l'échantillon.



figure 38

On remédie à ces problèmes en utilisant le mode Tapping ou contact intermittent.

Le mode Tapping

Le mode Tapping où le microlevier est soumis à une oscillation a été développé récemment par Zhong³⁶ pour résoudre ces problèmes et étendre l'utilité de l'AFM à un domaine de nouveaux matériaux..

Ce mode utilise le principe de l'oscillateur amorti. Le microlevier va osciller à une fréquence proche de sa fréquence de résonance (300 kHz) à quelques nanomètres de la surface. La pointe n'est donc plus en contact permanent avec la surface. La force normale répulsive pointe – surface est ainsi réduite d'un facteur 10 à 100 par rapport au mode contact. Ce mode d'observation permet d'éliminer les forces de frottement pointe – surface. Il est alors possible d'imager une grande variété d'échantillons souples sans dommage³⁶.

Avec le mode intermittent, nous avons deux possibilités d'imager les surfaces. La première, l'imagerie topographique, mesure la variation d'amplitude d'oscillation de la pointe traduit en amplitude en hauteur par la cale piezo (figure 39).



figure 39

La seconde est l'imagerie de phase (figure 40). Dans ce cas, on mesure le retard de phase de l'oscillation sur celle du laser. Ces variations vont être reliées à celles du module viscoélastique sur la surface. Ce mode permet d'imager des propriétés physicochimiques différentes - propriétés locales chimiques et mécaniques comme l'adhésion et l'élasticité.



figure 40

Nos observations en AFM ont été réalisées à l'aide du mode Tapping. Nous avons réalisé des images topographiques et de phase.

Le mode Non-contact

Il existe enfin un mode intermédiaire appelé mode de non-contact développé par Martin³⁷ en 1987, qui consiste à appliquer des oscillations beaucoup plus faibles que dans

le mode précédent. L'imagerie fournie par ce mode est généralement de faible résolution et peut être gênée par des couches contaminantes interférant avec les oscillations.

Observation de nos films

L'appareil utilisé est décrit succinctement ci-dessous, il s'agit du microscope de Force Atomique multimode SPM nanoscope III de Digital Instrument.



figure 41 : AFM multimode SPM Nanoscope III de Digital Instrument

Les films ont été collés sur des pastilles d'aluminium d'un centimètre de diamètre. Pour éviter des problèmes électrostatiques, les échantillons ainsi préparés ont été stockés pendant une semaine dans une boite de plexiglas.

La figure 42 représente un film de HDT/Sétalux. L'image gauche représentant l'image topographique nous montre une surface relativement homogène comme l'indique la mention « Height » de 2 nm. Ceci est confirmé par l'image de droite, image de phase, qui nous montre une surface granuleuse, signe d'une répartition homogène entre les zones « dures » et les zones « molles ». Pour le polyuréthane, les zones « dures » représentent les segments appartenant à l'isocyanate et les zones « molles » les segments appartenant au polyol.



figure 42 : HDT + Sétalux.

Nous retrouvons la même topographie pour le LTI (figure 43). Ces photos ont subi un agrandissement d'un facteur 2 par rapport aux précédentes. Nous pouvons remarquer une fois de plus l'homogénéité des propriétés viscoélastiques du vernis. Cependant on ne peut pas à l'heure actuelle savoir si les zones plus claires correspondent à un matériau plus dur que le matériau représenté en noir. Il faut pour cela une étude plus poussée sur l'imagerie AFM.



figure 43 : LTI + Sétalux.

Le système LDIM (figure 44) présente une structure tout à fait différente des films précédents. Il apparaît des sortes de « peaux » de propriétés viscoélastiques très différentes. Le dénivelé de 10 nm est nettement plus grand que les films précédents. Ces clichés confirment donc l'existence d'un réseau bidimensionnel en couches. De plus, cette mesure a été fortement affectée par un problème d'approche de la surface par la pointe. Cela est apparemment dû à la présence d'une contamination de surface. Il faudrait déposer une goutte de mélange réactionnel directement sur la pastille d'aluminium pour limiter tous risques de contamination extérieure.



figure 44 : LDIM + Sétalux.

Conclusion

Ce travail nous a fourni des éléments de réponse quant à la structure des vernis à base de HDT, de LTI et de LDIM.

L'AED a permis de mettre en évidence qu'un triisocyanate tel que le LTI influe sur la densité du réseau polyuréthane. Par contre, les transitions vitreuses des deux autres vernis sont proches malgré une structure différente. Ce résultat peut signifier que la présence d'un cycle isocyanurate augmente la flexibilité du matériau.

D'après les mesures effectuées en ATG, les structures des isocyanates ont peu d'influence sur la température de dégradation.

Pour ce qui est de la tenue aux solvants et des propriétés filmogènes, les triisocyanates sont comparables. Par contre le LDIM présente des propriétés beaucoup moins bonnes.

Ceci se retrouve en Microscopie de Force Atomique où l'on peut voir la meilleure homogénéité des films à base de triisocyanate par rapport au LDIM. L'AFM a mis en évidence la structure lamellaire du vernis composé de LDIM et de Sétalux.

Ces résultats confirment que le LTI est un bon concurrent du HDT dans le domaine des vernis.

Pour essayer de comprendre la différence de réactivité qu'il existe entre le LDIM et le LTI, nous avons étudié la cinétique de formation des uréthanes dans ces deux cas précis.

•

Etude de la cinétique de formation des Uréthanes par A.E.D.

Introduction

Les polymères connus sous le nom de polyuréthanes incluent des composés incorporant la fonction carbamate



et éventuellement d'autres groupes fonctionnels, comme des esters, éthers, amides et urées. Le nom polyuréthane est dérivé du carbamate d'éthyle connu comme uréthane.

Ces polymères ont été découverts par Otto Bayer et ses collaborateurs en 1937. Ils ont mis en réaction un isocyanate polyfonctionnel avec un polyol ou d'autres réactifs contenant deux groupes ou plus réagissant avec l'isocyanate, le plus souvent des hydroxyles.

En ajustant la fonctionnalité du réactif contenant l'hydroxyle ou l'isocyanate, une large variété de polymères branchés ou réticulés peut être formée. Les composants contenant les hydroxyles couvrent un large domaine de masses moléculaires et de types incluant les polyesters et polyéthers polyols. Les isocyanates polyfonctionnels peuvent être aromatiques, aliphatiques, cycloaliphatiques ou polycycliques et sont utilisés directement ou modifiés. La flexibilité dans la sélection des réactifs mène à un domaine de propriétés physiques étendu qui font des polyuréthanes des produits de qualité sur le marché mondial des polymères synthétiques. En effet, le terme général de polyuréthane regroupe toute une gamme de produits incluant notamment des mousses, des élastomères, des thermodurcissables. Ils suffiraient à eux seuls à satisfaire pratiquement tous les besoins de l'industrie chimique.

Après avoir rappeler quelques notions de la chimie des isocyanates, nous dresserons une liste non exhaustive des différents mécanismes que nous avons pu trouver dans la littérature. Nous nous intéresserons ensuite à la cinétique de polycondensation du LDIM et du LTI, produits, rappelons-le, que nous avons synthétisés. Pour établir un modèle de cette cinétique, il a fallu trouver une molécule de structure aliphatique contenant au moins deux fonctions isocyanates non symétriques. La seule molécule de ce genre largement décrite dans la bibliographie est le diisocyanate d'isophorone (IPDI). Comme nous allons le voir ultérieurement, pour la plupart des auteurs, l'ordre de réaction de la formation des uréthanes est deux pour un rapport $\frac{\text{fonctions NCO}}{\text{fonctions OH}} = 1$. Dans le souci de reproduire les conditions opératoires industrielles, nous avons pris un rapport $\frac{\text{fonctions NCO}}{\text{fonctions OH}} = 1,1$ pour occulter la réaction éventuelle des fonctions isocyanates avec l'humidité ambiante. Nous avons donc étudié la cinétique globale de la formation des uréthanes à l'aide de l'analyse enthalpique différentielle.

Polycondensation des isocyanates^{17,38,39,45}

La chimie des uréthanes a déjà été largement étudiée. La fonction uréthane se forme au cours d'une réaction de polycondensation entre un composé à hydrogène mobile de type alcool R'-OH et un isocyanate R-NCO.

$$\begin{array}{cccc} H \\ R-NCO &+ & R'-OH & \longrightarrow & R-N-C-O-R' \\ & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\$$

équation 15.

Pour une meilleure compréhension de la chimie des polyuréthanes, quelques réactions de base en rapport avec la synthèse des polyuréthanes sont présentées dans ce paragraphe. Les substances clés pour cette chimie sont les polyisocyanates, de formule générale suivante :

$$R - (N = C = O)_n$$
 avec $n = 1, 2, 3, 4$



Les polyisocyanates sont connus depuis le milieu du dix-neuvième siècle⁴⁰.

La très haute réactivité, spécialement avec des co-réactifs nucléophiliques, a toujours intriguée l'organicien. Cependant, les polyisocyanates ont acquis leur importance technique uniquement grâce à leur utilisation dans la chimie des polyuréthanes. La réactivité du groupe NCO est déterminée essentiellement par le caractère positif prononcé de l'atome de carbone dans la séquence de doubles liaisons cumulées comprenant un azote, un carbone et un oxygène. La charge positive de l'atome de carbone devient évidente quand nous regardons la structure de résonance, qui indique aussi comment les substituants du radical supportant le groupe NCO peuvent influer sur cette réactivité.



figure 46 : Formules mésomères de l'isocyanate.

La charge négative peut être délocalisée sur R, si celui-ci est un radical aromatique. Ce phénomène explique la plus grande réactivité des isocyanates aromatiques par rapport aux isocyanates aliphatiques. Les substituants du cycle aromatique influencent aussi le caractère positif du groupe NCO : un substituant électroattracteur en position para ou ortho accroît la réactivité de l'isocyanate alors qu'un substituant électrodonneur abaisse celle-ci. Une mesure de l'intensité de cette influence est la constante de Hammet.

Addition de réactifs nucléophiles

La réaction la plus importante des isocyanates est la formation de dérivés d'acide carbamique par l'addition de composants avec un atome d'hydrogène acide sur la double liaison C-N.



Avec un accroissement du caractère nucléophile de HX, cette réaction se fait avec plus de facilité à faible température. A température plus élevée, l'isocyanate et le réactif nucléophile peuvent être régénérer. Cela indique clairement que la réaction d'addition est un véritable équilibre⁴¹. La régénération des isocyanates à température élevée est utilisée

pour le déblocage des isocyanates avec des nucléophiles (en général phénol, oxime, lactame, bisulfite, ...).

La réaction nucléophile peut être fortement influencée par des catalyseurs : les composés acides (acides minéraux) prolonge la réaction, alors que les composés basiques, spécialement les amines tertiaires, l'accélèrent. Les composés métalliques⁴² (sels d'étain, de fer, ...) ont aussi une influence accélératrice.

Les composés contenant des groupes hydroxyles sont les plus importants réactifs pour les isocyanates. Ils s'additionnent sous des conditions douces, formant des esters d'acide carbamique (équation 15). Les alcools primaires, secondaires et les phénols montrent une réactivité décroissante.

Les amines primaires et secondaires réagissent encore plus vigoureusement avec les isocyanates. Dans cette réaction, les urées sont formées :



équation 17.

Ensuite la vitesse de réaction diminue dans l'ordre suivant : amines aliphatiques > ammoniac > amines aromatiques > urées aliphatiques > alcools primaires > alcools secondaires > eau > urée aromatique

A côté de ces deux réactions de base en accord avec l'équation générale (équation 16), il en existe une troisième fondamentale. C'est la réaction avec l'eau qui est essentielle dans la formation des mousses polyuréthanes. Dans cette réaction, le produit d'addition primaire est l'acide carbamique. Comme cet acide est instable, il se dégrade formant l'amine correspondante et du dioxyde de carbone. L'amine réagit immédiatement avec l'isocyanate présent dans le milieu réactionnel, formant ainsi une urée symétrique :



équation 18.

Le dioxyde de carbone qui est formé, joue le rôle d'agent porogène.

Les produits de réaction des équations 15 et 18 (respectivement les uréthanes et les urées) restent en possession d'un hydrogène acide. La réactivité de ce dernier est plus basse que celui de l'alcool, du phénol ou de l'amine de départ, mais sous des conditions plus rigoureuses, il est capable de réagir avec un isocyanate. Les produits ainsi formés sont respectivement des allophanates et des biurets.



Dans le cas des polyisocyanates, ces réactions conduisent à la réticulation du polymère. A température élevée, les allophanates et les biurets peuvent se dégrader en isocyanates et uréthanes ou urées.

Les réactions des équations 15 à 21 décrivent les réactions essentielles des isocyanates avec des réactifs nucléophiles.

Réactions des isocyanates sur eux-mêmes

Les polycondensations nucléophiles sur les isocyanates ne sont pas les seules réactions de base dans la chimie des isocyanates. Il y a aussi les réactions des isocyanates avec eux-mêmes qui conduisent à la formation de polymères.



La trimérisation des isocyanates en isocyanurates est, comme nous l'avons vu dans les chapitres 1 et 2, très importante. Le cycle isocyanurate est très stable. Dans le cas des polyisocyanates, nous formons des polyisocyanurates hautement réticulés qui sont très utilisés pour la formation de mousses rigides.



équation 22.

La stabilité de la structure cyclique de l'isocyanurate permet de mener les réactions de trimérisation à haute température. Par contre, la réaction de dimérisation des diisocyanates en urétidinediones doit être menée à des températures plus faibles à cause de leur instabilité thermique.



équation 23.

La formation d'urétidinedione peut être une solution de blocage des isocyanates puisqu'il redonne l'isocyanate à haute température. Un mélange d'isocyanates qui contient des groupes NCO de réactivité différente peut être séparé par dimérisation sélective. Il existe une autre réaction importante des isocyanates sur eux-mêmes avec formation de dioxyde de carbone : il s'agit de la formation de carbodiimides. Ces derniers, additionnés d'un excès d'isocyanate, forment des urétonimines.



équation 24.

En l'absence de catalyseur, cette réaction n'a lieu qu'à haute température. La formation de carbodiimide peut être catalysée par des composés phosphorés spéciaux tel que l'oxyde de 1-éthyl-3-méthyl-3-phospholine permettant une réaction à température ambiante. Elle est utilisée généralement pour modifier des polyisocyanates.

Nous considérerons ces réactions comme parasites dans la mesure où elles limitent le nombre de fonction uréthane susceptible de se former. Des conditions expérimentales spécifiques induiront ces diverses réactions secondaires. La formation d'allophanates, de biurets et d'acylurée requiert une température entre 100 et 140°C pour être significative⁴³. L'eau est nécessaire pour la formation d'urée. Cette réaction est intéressante dans le cas de formation de mousses^{44,45}. La possibilité de dimérisation, trimérisation et polymérisation des isocyanates est favorisée à haute température et/ou en présence d'un catalyseur basique (triéthylamine et dibutyldilaurate par exemple). Ces conditions expérimentales permettent d'obtenir aussi les carbodiimides et les urétonimines.

Nous devons éviter ces réactions pour réaliser notre étude car elles peuvent conduire à la formation de réseaux et fausser la stœchiométrie de production d'uréthane.

Mécanisme réactionnel

Le mécanisme de la réaction isocyanate-composé hydroxylé pourrait se résumer en l'attaque nucléophile de l'oxygène de l'alcool sur le groupement carbonyle de l'isocyanate suivi d'un transfert de proton :



éq	ua	tion	25

Des études mécanistiques approfondies^{46,47} ont montré qu'en réalité la réaction mettait toujours en jeu des complexes intermédiaires instables activant l'un ou l'autre des deux partenaires de la réaction. En fait, selon la présence ou non de catalyseur, il est possible d'activer soit l'isocyanate soit l'alcool soit les deux composés simultanément.

Sans catalyseur

Le mécanisme de la réaction d'addition d'un composé à hydrogène mobile sur une fonction isocyanate implique en l'absence d'un catalyseur, la formation d'un complexe d'addition intermédiaire :



équation 26.

La distribution des charges à l'intérieur du groupe NCO peut être schématiquement représentée grâce aux formules mésomères vues à la figure 46. Il en résulte que l'atome de carbone se comporte comme un accepteur puissant tandis que les atomes d'azote et d'oxygène se présentent comme des donneurs d'électron. Toutefois des mesures de moments dipolaires indiquent que l'atome d'azote est plus négatif que l'atome d'oxygène. La forme mésomère à atome d'azote négatif serait donc la plus probable.

Compte tenu de la différence d'affinité électronique présentée par les trois atomes constitutifs de la fonction isocyanate, la réaction de l'isocyanate avec le réactif électrodonneur BH débutera par une attaque nucléophile au niveau de l'atome de carbone qui aura pour effet de produire un premier composé d'addition à deux formes mésomères possibles :

$$R-NCO + \ddot{B}H \longrightarrow R-N=C-\ddot{O} \longleftrightarrow R-\ddot{N}-C=O$$

$$\oplus BH \qquad \oplus BH$$

équation 27.

L'addition d'une molécule B'H, pouvant être l'alcool ou l'uréthane formé, conduit à un complexe intermédiaire grâce à l'établissement de liaisons hydrogène soit avec l'atome d'oxygène, soit avec l'atome d'azote (équation 28). Baker et Gaunt⁴⁷ ont observé ce phénomène d'autocatalyse en mélangeant du phénylisocyanate à différents alcools aliphatiques dans le di-n-butylether aux environs de 30°C

équation 28.

La formation des complexes intermédiaires est suivie immédiatement par une réaction d'échange de proton et un départ de B'H avec destruction du complexe intermédiaire :



équation 2	29.
------------	-----

Ainsi, dans les deux cas, quelle que soit la forme mésomère de l'isocyanate considérée, le produit final est le même. Cependant pour des raisons évoquées précédemment, certains auteurs privilégient la forme mésomère à azote négatif.

Un autre mécanisme plus condensé a été proposé pour la polycondensation^{46,48,49}. Celui-ci met en jeu un complexe activé à quatre membres :



Au départ, l'alcool forme avec l'isocyanate un complexe avec des liaisons hydrogènes. Les espèces non-associées et un solvant aprotique peuvent alors solvater l'hydrogène acide dans le complexe pour former une paire d'ion qui va faciliter la réaction de formation des uréthanes.

avec catalyseur

Les catalyseurs des réactions d'addition des isocyanates sont souvent utilisés pour accélérer le durcissement des formulations polyuréthanes.

Les plus importants sont les amines tertiaires et certains composés métalliques, en particulier les composés à base d'étain. On distingue les catalyseurs non réactifs (N-alkylmorpholines, le DABCO, le dibutyldilaurate d'étain...) et les catalyseurs réactifs contenant des groupements réagissant avec les isocyanates donc participant à la réaction (méthyléthanolamine, prépolymères uréthanes...).

Beaucoup de ces catalyseurs, en l'absence de composés contenant des atomes à hydrogènes actifs, peuvent provoquer des réactions de polymérisation et de condensation des groupements isocyanates sur eux-mêmes. Ainsi, en pratique, on mélange le catalyseur non pas avec l'isocyanate mais avec la combinaison de composés à hydrogène mobile choisie.

Ce paragraphe sur les catalyseurs est à titre indicatif. En effet, nos réactions se font en masse, sans solvant ni catalyseur pour minimiser les réactions secondaires.

Ordre de la réaction

Le modèle le plus couramment employé dans la littérature pour décrire les réactions de formation des liaisons uréthanes, utilise une cinétique d'ordre deux^{50,51,52,53}. Il correspond à la mise en équation la plus élémentaire. En l'absence de catalyseur, la disparition au cours du temps des fonctions isocyanates ou hydroxyles s'écrira sous la forme :

$$-\frac{d[NCO]}{dt} = -\frac{d[OH]}{dt} = k[NCO][OH]$$

[NCO] = concentration molaire en isocyanate à l'instant t

[OH] = concentration molaire en alcool à l'instant t

k = constante de vitesse

Si on pose [NCO]_{ini} = [OH]_{ini}, on aura après intégration $\frac{[NCO]_{ini}}{[NCO]} - 1 = k[NCO]_{ini}t$.

Il suffit alors de tracer $\frac{[\text{NCO}]_{\text{ini}}}{[\text{NCO}]} = f(t)$ et de vérifier l'obtention d'une droite⁵⁴.

Différentes études montrent que la véracité de ce modèle dépend de l'isocyanate⁵⁵, de l'alcool^{56,57} et de la conversion durant la réaction⁵⁸.

L'écart au modèle d'ordre 2 peut également se justifier par d'autres facteurs de dérive⁵⁹. En effet, pour Krol et coll.⁶⁰, cette déviation est le résultat des différences dans la réactivité de certains groupes fonctionnels et des propriétés autocatalytiques des carbamates. De plus, la vitesse de polymérisation est affectée par la formation de liaisons hydrogènes qui dépend du type et de la polarité du solvant utilisé. La viscosité du milieu est aussi un facteur important comme nous l'avons vu dans le deuxième chapitre. Le phénomène, résultant du changement de viscosité, peut limiter significativement la vitesse du processus de polymérisation.

Sato^{61,62} traite les cinétiques de réaction des 1-alkényl isocyanates avec le méthanol dans le di-n-butylether par une équation cinétique tenant compte de l'effet d'autocatalyse des fonctions uréthanes et de l'effet catalytique des hydroxyles; il se conforme ainsi au mécanisme faisant intervenir le complexe intermédiaire formé. La vitesse suit alors un ordre 3.

$$\frac{d[urethane]}{dt} = k_a [isocyanate] [alcool]^2 + k_p [isocyanate] [alcool] [produit]$$

[produit] = concentration de l'uréthane à l'instant t.

 k_a , k_p = constante de vitesse d'addition catalysée par la fonction OH et par la fonction uréthane respectivement.

Un troisième membre sous la forme k_c [isocyanate][alcool][catalyseur] ferait état de la catalyse liée à l'ajout d'un catalyseur et dépendant de sa concentration.

Anzuino et coll.⁶³ imputent la déviation par rapport au modèle du deuxième ordre à la formation d'allophanate. Comme réactifs, ils utilisent le 4,4'-diphénylméthane diisocyanate (MDI) et le 1-butanol. Cet alcool est considéré comme un modèle simulant le macrodiol employé dans la préparation d'élastomères uréthanes. La réaction est étudiée dans le diméthylacétamide (DMAA) qui est un solvant fortement polaire. Ils précisent également que l'effet catalytique de l'uréthane peut être négligé dans un solvant tel que le

DMAA. Ce dernier neutralise probablement la formation des liaisons hydrogènes entre les groupements uréthanes et isocyanates.

Vu la complexité de la cinétique de réaction et la diversité des conditions opératoires qui peuvent influer sur l'ordre de la réaction, nous avons décidé de déterminer par nos propres moyens l'ordre de nos réactions.

Etant données nos conditions expérimentales : réaction en masse, aucun catalyseur et température inférieure à 100°C, nous avons fait des hypothèses pour simplifier le modèle. Nous avons négligé l'apparition des réactions secondaires et l'autocatalyse n'a pas été prise en compte.

La loi de Guldberg et Waage que nous utiliserons sera de la forme :

$$r = k_T [NCO]^{\alpha} [OH]^{\beta}$$

r = vitesse de la réaction

[NCO] =concentration en isocyanate à l'instant t (mol.l⁻¹)

[OH] = concentration en alcool à l'instant t (mol.l⁻¹)

 k_T = constante de vitesse dépendant de la température

 α et β = ordres partiels par rapport à l'isocyanate et à l'alcool respectivement

Dans les conditions stœchiométriques [NCO]_{ini} = [OH]_{ini}, nous obtenons alors :

$$\mathbf{r} = -\frac{\mathbf{d}[\text{NCO}]}{\mathbf{dt}} = \mathbf{k}_{\text{T}}[\text{NCO}]^{\alpha + \beta} \qquad (1)$$

Si on pose $n = \alpha + \beta$ où n est l'ordre global de la réaction, l'équation (1) devient :

$$-\frac{d[NCO]}{dt} = k_T [NCO]^n \qquad (2)$$

Soit χ la fraction convertie (sans dimension) :

$$\chi = \frac{[\text{NCO}]_{\text{initiale}} - [\text{NCO}]}{[\text{NCO}]_{\text{initiale}}} \quad (3)$$

En combinant les relations (2) et (3) on obtient 64 :

$$\frac{d\chi}{dt} = k'_{T} (1-\chi)^{n} \text{ avec } n \neq 1$$
(4)

avec $k'_T = k_T \times ([NCO]_{initiale})^{n-1}$

L'ordre global n peut être déterminé de la manière suivante :

$$\ln \frac{d\chi}{dt} = \ln k'_{\rm T} + n \ln(1 - \chi) \qquad (5)$$

La constante de vitesse k_T se calcule soit par la relation (5) soit en intégrant la relation (4) :

$$\frac{(1-\chi)^{1-n}}{n-1} = k'_T t + b \text{ où } b \text{ est une constante (6)}$$

Pour l'énergie d'activation, on sait que :

$$\dot{k}_{T} = Ze^{-E/RT}$$
 (7)

- Z = facteur pré-exponentiel ou facteur de fréquence d'Arrhénius (s⁻¹)
- E = Energie d'Activation (J.mol⁻¹)
- R = Constante des gaz parfaits (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹)
- T = Température absolue (K)

En passant par les logarithmes :

$$\ln k'_{\rm T} = \ln Z - \frac{E}{RT} \qquad (8)$$

Dans notre cas, Z sera le facteur de fréquence divisé par la concentration initiale en isocyanate.

Le choix du modèle cinétique et sa traduction sous forme d'équations différentielles dépendent essentiellement de la technique analytique utilisée pour le suivi cinétique. Dans un premier temps, nous avons fait ce suivi à l'aide de l'analyse enthalpique différentielle (A.E.D.).

Cinétique par AED

Principe de l'AED

L'analyse enthalpique différentielle, plus connue sous le sigle DSC (Differential Scanning Calorimetry), permet d'étudier les transitions physiques ou chimiques mettant en jeu des effets thermiques dans un matériau. La gamme de températures accessible s'étend de -170° C (grâce à un dispositif de refroidissement à l'azote liquide) jusqu'à 727°C (1000K). Le schéma de principe de cette technique est donné figure 47. Le programmateur de température permet d'assurer une montée linéaire en fonction du temps, de la température moyenne de la référence (R) et de l'échantillon (E). Dans une deuxième boucle de programmation dite différentielle, la puissance de chauffe de l'échantillon est ajustée à chaque instant de sorte que T_E soit égale à T_R, en compensant les effets exothermiques ou endothermiques produits dans l'échantillon. La compensant les effets exothermique est mesurée en fonction de la température : dQ/dt=f(T) avec T = at+T0. Ainsi, la mesure de la puissance calorifique est aussi une mesure de la capacité calorifique, à une constante près.

La terminologie d'« analyse enthalpique différentielle » tient au fait que, dans les conditions normales d'utilisation, c'est-à-dire à pression constante, P = 1 atm, les échanges de chaleur correspondent à des variations de la fonction d'état « enthalpie ».

$Q = \Delta H a P = cste$

dQ = dH pour des échanges élémentaires.

L'AED est par construction une méthode d'analyse en balayage de température, à la chauffe comme au refroidissement. Néanmoins, elle peut être utilisée pour effectuer des mesures isothermes pour le suivi de cinétiques de transitions physiques ou de réactions chimiques. La mesure de dH/dt en fonction du temps constitue une détermination de la vitesse de la transformation et $\int (dH/dt) dt$ représente le degré d'avancement.



figure 47 : Schéma de principe de fonctionnement de l'AED.

Enoncé du modèle mathématique

Cette technique permet donc de mettre en évidence les transformations affectant un échantillon lorsque celles-ci s'accompagnent d'un effet calorifique. Nous pouvons suivre ainsi l'évolution de l'enthalpie de la réaction (Δ H) au cours du temps.

Plusieurs études ont été menées en AED isotherme^{65,66,67} et dynamique^{67,68}.Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à l'AED isotherme.

D'après Barton et Shepherd⁶⁷, le taux de réaction à un temps donné est

$$\frac{\mathrm{d}\chi}{\mathrm{dt}} = \frac{\mathrm{dH}}{\mathrm{dt}} \times \frac{1}{\Delta \mathrm{H}_{0}} \qquad (9)$$

où $\frac{dH}{dt}$ est le flux de chaleur au-dessus de la ligne de base, ΔH_0 est l'enthalpie totale de la réaction obtenue par l'aire de la courbe $\frac{dH}{dt} = f(t)$ (figure 48).



figure 48 : Exemple de thermogramme en AED isotherme.

La fraction convertie χ et la vitesse de conversion $\frac{d\chi}{dt}^{69}$ sont directement obtenues à partir du thermogramme AED. L'aire totale A est comprise entre la courbe AED et la ligne de base. Pour calculer une telle aire, il faut diviser celle-ci en n_i aires partielles a_i.

Les aires partielles sont proportionnelles à la fraction de molécules qui a réagi pendant un temps Δt comme il est montré en figure 48. Sachant qu'à la fin de la réaction, un des réactifs est entièrement consommé, l'aire totale A est proportionnelle à la chaleur de réaction totale ΔH_0 .

Par conséquent, en calorimétrie, le rapport des aires sous la courbe AED (a_i / A) correspondant à une fraction donnée, est équivalent au rapport des enthalpies partielles (Δ H) avec l'enthalpie totale de la réaction (Δ H₀) :

$$\chi = \frac{\Delta H}{\Delta H_0} \qquad (10)$$

 ΔH = enthalpie pendant un temps Δt .

Si nous dérivons cette expression, nous retombons bien sur l'expression vue ci-dessus. On a vu précédemment que $\frac{d\chi}{dt} = k'_T J(\chi)$ où la fonction $J(\chi)^{65}$ est égale à $(1-\chi)^n$ d'où on peut déduire que

$$\frac{dH}{dt} = \Delta H_0 k'_T J(\chi) \quad (11)$$

Il est donc possible de caractériser la cinétique à partir des données thermiques obtenues par AED :

• Ordre de la réaction (n) :

$$\ln \left(\frac{dH}{\Delta H_0} \right) = \ln k'_T + n \ln(1 - \chi)$$
(12)

n sera la pente de la droite $\ln \left| \frac{\overline{dt}}{\Delta H_0} \right| = f(\ln(1-\chi))$

- <u>Constante de vitesse (kr)</u>:

A partir de la relation (6), on voit que k_T' est la pente de la droite $\frac{(1-\chi)^{1-n}}{n-1} = f(t)$ <u>Energie d'activation (E) et facteur pré-exponentiel (Z)</u>:

On peut les calculer avec la relation (8) où E est la pente de la droite $\ln k_T' = f\left(\frac{1}{T}\right)$ et Z l'exponentielle de l'ordonnée à l'origine.

Mais pour calculer tous ces paramètres, il faut connaître le taux de conversion obtenu en fin de mesure.

Pour une mesure en AED isotherme, on n'atteint pas la conversion totale car d'une part, le temps de réaction serait trop long et d'autre part, la sensibilité de l'appareil ne serait pas assez bonne.

En fait, il suffit de doser les isocyanates en cours d'expérience. Le dosage de l'isocyanate seul se fait sans problème particulier et fait l'objet d'une norme⁷⁰. Par contre, si on veut le doser en réaction, les conditions sont différentes et la difficulté augmentée.

Plusieurs auteurs^{55,71,72,73,74} ont utilisé la titration des isocyanates pour suivre la réaction de formation des liaisons uréthanes.

Coutinho et coll.^{55,71,72,73} ont étudié plusieurs cinétiques de formation de polyuréthanes par dosage volumétrique. Nous avons repris cette méthode pour calculer notre taux de conversion au bout du temps de mesure AED. Ce dernier est calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$\chi_{total} = \frac{a - x}{a}$$

χ_{total} est le taux de conversion en fin de manipulation.
a est la concentration initiale en NCO (équivalent NCO/100g).
x est la concentration en NCO qui n'a pas réagi (équivalent NCO/100g).

Après avoir reporté ce paramètre dans les équations vues précédemment, nous pourrons avoir accès à la cinétique globale de la réaction.

Il nous a fallu choisir une molécule test afin de mettre au point et valider notre modèle cinétique. Dans cette optique, nous avons cherché dans la littérature une molécule ayant les caractéristiques requises pour mettre au point notre modèle cinétique. En effet, comme cela a été vu dans les précédents chapitres, nous voulons étudier le LDIM et le LTI qui sont deux molécules aliphatiques contenant plusieurs fonctions isocyanates. Beaucoup d'articles se rapportent à la cinétique de formation des polyuréthanes, mais peu d'auteurs emploient des isocyanates aliphatiques. En effet, les isocyanates les plus étudiés sont les aromatiques tels que le toluène diisocyanate (TDI) ou le diphénylméthane diisocyanate (MDI) car leur importance industrielle est élevée.

L'isophorone diisocyanate (IPDI) est un des rares isocyanates aliphatiques à être largement décrit^{55,72}. Nous avons donc employé l'IPDI car il était apparemment le meilleur candidat pour notre cinétique. Il comporte effectivement un groupe isocyanate primaire et un groupe isocyanate secondaire ce qui le rapproche structurellement du LDIM.

Nous avons fait réagir ce diisocyanate avec deux alcools monofonctionnels différents pour connaître l'influence que peuvent avoir ces derniers sur la réaction de formation des uréthanes. Nous avons donc utilisé le dodécanol, alcool aliphatique à longue chaîne linéaire, et l'alcool benzylique, alcool contenant un cycle aromatique.



Justification par l'expérience du modèle

Les mesures ont été faites à l'aide d'un appareil Perkin-Elmer DSC-7 sous atmosphère d'azote. Les réactifs ont été déposés dans des capsules ouvertes en acier inox. Le fonctionnement de la DSC-7 est basé sur le principe de la compensation de puissance appelée chez Perkin-Elmer la « Balance Nulle ». L'énergie absorbée ou dégagée par l'échantillon est compensée en fournissant ou en retranchant une quantité équivalente d'énergie électrique à une résistance chauffante située à l'intérieur du porte-échantillon.

La réaction se fait en masse c'est-à-dire sans ajout de solvant. 50 à 60 mg du mélange d'isocyanate et d'alcool sont mis dans la capsule. Le rapport NCO/OH est de 1,1 pour se mettre dans les conditions industrielles. L'excès d'isocyanate permet de s'affranchir du facteur humidité. Ceci se fait sous atmosphère et température ambiante. La capsule est ensuite mise dans le four de l'AED.



figure 49 : Représentation schématique d'un appareil DSC-7 Perkin-Elmer.

Pour déterminer la cinétique de la réaction à différentes températures, la durée des mesures a été fixée à cinq heures pour le dodécanol et trois heures pour l'alcool benzylique. Nous avons effectué une série d'isotherme (30, 40, 50, 60, 70, 80, 90°C) pour l'aliphatique

et une autre (40, 50, 60, 70 et 90°C) pour l'aromatique. Pour se mettre à ces températures, le four de l'AED est chauffé de 30°C à $T_{isotherme}$ avec un gradient de température variant de 20 à 40°C/min.

Pour compléter les mesures faites en AED, nous avons déterminé le taux de conversion de chaque réaction isotherme à l'aide d'un dosage volumétrique. Les quantités utilisées dans ce qui va suivre, ont été recalculées pour 1ml d'une solution d'IPDI 2,0 N. Immédiatement après la mesure, 30 ml de toluène et 2 ml d'une solution titrée exactement de dibutylamine dans le toluène (1 : 1 en volume) ont été additionnés au mélange réactionnel. La solution a été gardée à température ambiante pendant plusieurs heures pour assurer une réaction complète entre l'amine et l'isocyanate résiduel. L'excès d'amine est ensuite dosé en retour (indicateur : bleu de bromophénol à 0,02 % dans l'eau) par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 0,25 N.

Afin de réaliser un azéotrope avec le toluène, 40 ml d'éthanol (ou d'isopropanol) ont été additionnés à la solution avant la titration.

Résultats



Systèmes IPDI/dodécanol et IPDI/alcool benzylique

figure 50 : Evolutions de l'énergie de réaction instantanée en fonction du temps à différentes températures.

L'évolution des courbes d'énergie de réaction instantanée ΔH à différentes températures des systèmes IPDI/Dodécanol et IPDI/Alcool benzylique est représentée à la figure 50. Toutes les réactions, présentées dans la suite du document, se sont révélées exothermiques. Les valeurs fournies des enthalpies de réaction sont des valeurs absolues.
Une enthalpie exothermique est, en effet, négative. Nous remarquons que l'énergie totale ΔH_0 de chaque courbe (tableaux 6 et 7) croit pratiquement linéairement avec la température.

Apparemment, le dodécanol par rapport à l'alcool benzylique exacerbe la réaction en début de mesure (figure 50). A 90°C, par exemple, la chaleur dégagée par la réaction de l'IPDI avec l'alcool aliphatique est environ de 2,5 J.g⁻¹ à 5 min alors qu'elle est de 0,4 J.g⁻¹ pour l'alcool aromatique.

Des courbes représentées à la figure 50 et des résultats des dosages (taux de conversion) rassemblés dans le tableau 6 et le tableau 7, nous déduisons l'avancement de la réaction de formation des uréthanes (figure 51).

	Dodécanol 5 heures			
Température (°C)	Energie globale ∆H ₀ (J.g ⁻¹)	Energie globale ∆H ₀ (kJ/équiv NCO réagi)	Taux de conversion (%)	Ordre de la réaction
30	46,5	19,0	40	3,4
40	81,8	36,6	55	2,8
50	145,6	59,4	67	2,4
60	173,5	72,4	88	1,5
70	198,4	81,1	95	1,4
80	235,1	96,1	95	1,6
90	271,9	111,1	97	1,5

tableau 6.

Les résultats regroupés dans le tableau 6 proviennent de mesures ayant un temps d'acquisition de cinq heures. Par contre, les mesures effectuées pour obtenir les résultats rassemblés dans le tableau 7 n'ont duré que trois heures.

	Alcool Benzylique 3 heures			
Température (°C)	Energie globale ΔH_0 (J.g ⁻¹)	Energie globale ΔH ₀ (kJ/équiv NCO réagi)	Taux de conversion (%)	Ordre de la réaction
40	57,4	21,8	30	16
50	68,8	22,8	35	9,8
60	96,2	31,8	45	4,2
70	148,7	49,1	61	2,4
90	224,5	74,2	84	2

tableau 7.

Nous pouvons remarquer que la conversion est rapide. En effet, vers cinquante minutes, nous avons atteint pratiquement le taux de conversion maximal. Nous n'avons pas cherché à atteindre les 100% car au-dessus de 90°C, des réactions secondaires, comme la formation d'allophanates et de biuret, peuvent intervenir dans la cinétique⁴³.

Si on regarde maintenant ce qui se passe pour le système IPDI/dodécanol au bout de 180 minutes, on obtient les résultats suivants.

•

	Dodécanol 3 heures			
Température (°C)	Energie globale ΔH_0 (J.g ⁻¹)	Energie globale ∆H ₀ (kJ/équiv NCO réagi)	Taux de conversion (%)	
30	41,4	16,9	35	
40	81,1	44,3	50	
50	133,3	54,1	61	
60	168,7	68,6	83	
70	190,5	77,8	91	
80	226,5	92,6	91,5	
90	266,1	108,4	95	

tableau 8.

La différence entre trois et cinq heures de réaction est apparemment minime pour le dodécanol.



figure 51 : Taux de conversion de la réaction à différentes températures.

Si nous regardons cette dernière figure et les tableaux précédents, nous constatons qu'au bout du temps de mesure, les taux de conversion sont différents les uns des autres. Ceci expliquerait les gros écarts d'énergie instantanée relevés précédemment. Nous pouvons vérifier cette hypothèse en reportant sur un graphe l'énergie instantanée en fonction du taux de conversion.



figure 52.

Nous remarquons que le faisceau de droite obtenu est relativement fin ce qui confirme que nous avons, à plus ou moins 7 kJ/équiv NCO réagi, la même énergie à un taux de conversion donné.

Lipshitz et Macosko⁴³ ont déterminé par calorimétrie une enthalpie de –60,33 kJ/équiv NCO réagi à 45°C pour une réaction entre le HDI et le tripropylène glycol en présence d'un catalyseur. Ils ont aussi déterminé l'enthalpie de cette réaction par DSC isotherme. Ils ont obtenu -51,5kJ/équiv NCO réagi à 65°C et -48,9 kJ/équiv NCO réagi à 75°C. Ces valeurs plus faibles que les nôtres sont imputées à la présence du catalyseur.

Saunders et Frisch⁷⁵ trouvent –108,8 kJ/équiv NCO réagi à 45°C pour le HDI avec le 1,4-butanediol. Lovering et Laidler⁷⁶ ont, pour leur part, des valeurs entre -77,5 et 104,7 kJ/équiv NCO réagi avec des isocyanates et des diisocyanates aromatiques.

Ces valeurs d'énergie correspondent à des taux de conversion proches de 100 %. Nos résultats sont donc en concordance avec la littérature.

D'après la théorie et les courbes des figures 50 et 51, nous avons accès à l'ordre global de la réaction à chaque température (tableau 6 et tableau 7). Si nous reportons ces résultats sur un graphe (figure 53), nous voyons se dessiner deux domaines qui, pour l'alcool benzylique, sont plus flagrants.



figure 53 : Variation de l'ordre global de la formation d'uréthane en fonction de la température.

En effet, pour les basses températures (de 30°C à 60°C), l'ordre passe de 3,4 à 1,5 pour le dodécanol et de 16 à 4 pour l'alcool benzylique alors que pour les températures plus élevées (de 60°C à 90°C) l'ordre est stable autour de 1,5 pour l'aliphatique et de 2 pour l'aromatique. D'après l'étude bibliographique, nous devrions théoriquement avoir un ordre égal à deux pour 80°C ou plus. A l'aide d'un outil de simulation mathématique tel que MathLab, nous avons pu expliquer cette déviation de l'ordre qui intervient dans le cas du dodécanol à « hautes » températures. En effet, la simulation nous a montré que si nous augmentions le rapport $\frac{[NCO]}{[OH]}$ (dans notre cas, le rapport passe de 1 à 1,1), l'ordre diminuait (figure 54). Nous pouvons donc en conclure que la cinétique dépend fortement du rapport des réactifs.



figure 54 : Variations selon le rapport des réactifs.

Pour ce qui est du système IPDI/alcool benzylique, nous avons une cohérence à 70 et 90°C avec l'ordre théorique, mais si nous abaissons la température, les ordres obtenus n'ont aucune signification physique. Nous avons vérifié si ce problème n'était pas lié à l'augmentation de la viscosité du mélange dans le temps. Mais il s'est révélé que celui-ci était totalement fluide au bout de trois heures à 60°C. Cette aberration peut être expliquée en partie par la sensibilité de l'appareillage utilisé. En effet, à « basse » température, l'énergie échangée est très faible (de l'ordre de 2 mW à 40°C) et donc proche du seuil de détection de l'AED. La résolution en est alors affectée. Ce problème, par contre, est nivelé par la durée de la mesure dans le cas du système IPDI/dodécanol.

L'utilisation de cette méthode pour l'IPDI est donc limitée à des températures supérieures à 60°C.

Pour parfaire l'étude des systèmes employant l'IPDI, nous avons calculé les paramètres d'Arrhénius correspondant à ceux-ci.

Dans le cas du dodécanol, nous retrouvons les deux domaines précédemment cités sur la figure 55 qui représente l'évolution de la pente k_T en fonction de la température. En effet, il est clair que les droites obtenues de 60°C à 90°C se détachent nettement de celles obtenues de 30°C à 50°C. Ce phénomène est apparemment une conséquence de l'utilisation inadaptée de l'AED pour ces températures.



figure 55 : Evolution de la constante de vitesse k_T en fonction de la température dans le cas du dodécanol.

Après un traitement mathématique des informations données par AED et par dosage, nous obtenons les constantes de vitesse de la réaction pour les différentes températures (tableau 9). Le graphe $\ln(k_T)=f(1/T^{\circ}K)$ nous permet de calculer les paramètres d'Arrhénius (figure 56).

Température (°C)	Constante de vitesse k _T	1/T (K ⁻¹)	$\ln(k_{\rm T})$
30	4,4.10-3	3,30.10-3	-5,43
40	7,4.10-3	3,19.10 ⁻³	-4,91
50	11,4.10-3	3,09.10 ⁻³	-4,47
60	16,7.10-3	3,00.10-3	-4,09
70	23,2.10-3	2,91.10 ⁻³	-3,76
80	29,3.10-3	2,83.10-3	-3,53
90	40,5.10 ⁻³	2,75.10 ⁻³	-3,21

tableau 9.

Le tableau 9 souligne que la vitesse de réaction est multipliée par quatre quand on passe de 50°C à 90°C.



figure 56.

L'équation d'Arrhénius $k_T = Ze^{-E/RT}$ nous indique que la pente de cette droite est égale à -E/R. L'énergie d'activation de cette réaction est donc de 33,3 kJ.mol⁻¹.

Pour le système IPDI/alcool benzylique, nous n'avons considéré que trois températures : 60, 70 et 90°C. Il s'agit, en effet, des températures pour lesquels l'ordre est à peu près cohérent.



figure 57 : Evolution de la constante de vitesse k_T en fonction de la température dans le cas de l'alcool benzylique.

En utilisant le même traitement mathématique que précédemment, nous obtenons les résultats regroupés dans le tableau 10. Pour ces températures, la croissance de la constante de vitesse est indéniable. Les valeurs de ces constantes sont comparativement du même ordre de grandeur que celles du système IPDI/dodécanol.

Température (°C)	Constante de vitesse k _T	1/T (K ⁻¹)	$\ln(k_{\rm T}')$
60	1,25.10-2	3.10-3	-4,4
70	1,53.10-2	2,9.10-3	-4,2
90	4,75.10 ⁻²	2,75.10 ⁻³	-3,0

tableau 10.

La traduction de ce tableau sous forme de graphique nous amène à la droite de la figure 58. Pour ce système, l'énergie d'activation est de 46,5 kJ.mol⁻¹.



figure 58.

On s'aperçoit que l'énergie d'activation pour le système contenant l'alcool benzylique est légèrement plus élevée que pour le dodécanol. Il apparaît donc que la réaction avec l'alcool aliphatique se fera plus facilement qu'avec l'alcool aromatique.

Cependant ces valeurs sont en concordance avec la littérature^{65,67,68}. La réaction est toutefois plus facile que dans le cas de polyols (Ea \approx 80 kJ.mol⁻¹) car nous utilisons un alcool monofonctionnel.

Systèmes LDIM/alcool benzylique et LTI/alcool benzylique

Après avoir cerné les possibilités et les limites de cette méthode, nous l'avons appliquée au LDIM et au LTI. La réaction des deux isocyanates n'a pu être possible qu'avec l'alcool benzylique car le mélange avec le dodécanol n'était pas homogène.

Nous retrouvons le problème d'ordre inférieur à deux (tableaux 11 et 12) que nous avions vu précédemment. Ceci est tout à fait normal puisque nous avons gardé le rapport $\frac{[\text{NCO}]}{[\text{OH}]} = 1,1$, pour rester cohérents avec les contraintes industrielles. Par contre, nous pouvons remarquer que ces nouveaux systèmes sont beaucoup plus réactifs que l'IPDI. Ceci vient confirmer que les faibles échanges thermiques jouent un rôle dans l'obtention d'ordres aberrants à « basse » température.

Température (°C)	Energie globale ΔH ₀ (J.g ⁻¹)	Taux de conversion (%)	Ordre de la réaction
40	273	80	1,5
70	341	98	1,7

En regardant les taux de conversion, nous constatons qu'à 40°C, le LTI est plus réactif que le LDIM alors qu'à 70°C, cette différence est gommée.

tableau 11 : LDIM.

La comparaison des résultats obtenus avec l'IPDI avec ceux du LDIM, qui lui est très proche structurellement, met en évidence la très grande réactivité de ce dernier à basse température.

Pour le LTI, l'ordre global de la réaction semble indépendant de la température.

Température (°C)	Energie globale ∆H ₀ (J.g ⁻¹)	Taux de conversion (%)	Ordre de la réaction
40	319	93	1,2
70	340	98,5	1,2

tableau 12 : LTI.

En ce qui concerne les constantes de vitesse, les valeurs observées pour les deux produits à chaque température sont du même ordre. Cependant la vitesse de réaction est multipliée par dix quand on fait passer la température du milieu de 40 à 70°C.

	Constantes de vitesse relatives		
Températures (°C)	LDIM LTI		
40	0,1	0,18	
70	1	1	

tableau	13.
---------	-----

Nous pouvons confirmer ces valeurs en reprenant la formule suivante qui nous a permis de calculer les ordres globaux :

$$\ln\left(\frac{\frac{dH}{dt}}{\Delta H_0}\right) = \ln k'_{T} + n \ln(1-\chi)$$

Les constantes de vitesse données par cette formule sont exprimées en s⁻¹. Pour les comparer aux valeurs précédentes, nous les avons converties en min⁻¹. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant (tableau 14) :

	Constantes de vitesse (s ⁻¹)		Constantes de vitesse (min ⁻¹)	
Températures (°C)	LDIM	LTI	LDIM	LTI
40	3,9.10 ⁻⁴	5,1.10-4	0,02	0,03
70	3,4.10 ⁻³	2,9.10 ⁻³	0,2	0,17

tableau I	4.
-----------	----

Ce tableau démontre la cohérence de notre méthode. En effet, les constantes de vitesse du tableau 13 ont été calculées à partir de la relation suivante :

$$\frac{(1-\chi)^{l-n}}{n-1} = k_{T}t + b$$

Malgré les deux chemins empruntés, nous retombons sur les mêmes valeurs.

Conclusion de la cinétique par AED

Cette méthode se révèle inadaptée pour déterminer les cinétiques des réactions dégageant une faible énergie comme l'a prouvé le système IPDI/alcool benzylique à basse température. Par contre, elle apparaît tout à fait cohérente pour déterminer la cinétique d'une réaction ayant une exothermicité tangible. En outre, ces résultats ont mis en évidence la très grande influence du rapport des réactifs sur l'ordre global de la réaction de formation des uréthanes.

Les énergies d'activation des systèmes IPDI déterminées par AED semblent cohérentes avec les valeurs de la littérature.

Le LDIM s'est révélé beaucoup plus réactif que son homologue cycloaliphatique, l'IPDI. De plus, l'ajout d'une troisième fonction isocyanate semble très intéressant à faible température. Cela permet en effet un accroissement du taux de conversion de 10% par rapport au LDIM.

Ces résultats confirment bien ce qui a été observé lors de l'étude viscosimétrique.

Etude de la cinétique de formation des Uréthanes par R.M.N.

Introduction

Si l'on regarde la structure de l'IPDI (figure 59), on s'aperçoit que les deux groupements isocyanates diffèrent l'un de l'autre. Nous sommes en présence d'un isocyanate primaire et d'un secondaire. Il existe aussi deux carbones asymétriques.



figure 59 : Structure de l'IPDI.

Il est probable que suivant la température, la réactivité des groupements isocyanates dans les diverses configurations diffère et que l'ordre global en soit ainsi modifié. Seule une technique nous permettant de différencier ces deux groupements peut nous aider à confirmer cette hypothèse et peut-être à en donner le mécanisme. Coutinho et coll.⁵⁵ ont montré la différence de réactivité des groupes isocyanates dans le toluène diisocyanate (TDI) et l'isophorone diisocyanate (IPDI) et son influence sur la cinétique de la réaction en solution. Kothandaraman et coll.⁷⁴ ont démontré que lors de la réaction du TDI avec un polyéther polyol, les deux fonctions isocyanates (de réactivité différente) réagissent simultanément à partir d'une conversion de 10%. Toutefois ces résultats ne sont pas directement transposables à notre système car nous ne sommes pas dans les mêmes conditions expérimentales. Par conséquent la résonance magnétique nucléaire se révèle être la technique la plus appropriée dans notre cas.

Etude théorique

Avec l'analyse enthalpique différentielle, nous avons dégagé les ordres globaux de la réaction des systèmes IPDI/Dodécanol, IPDI/Alcool benzylique, LDIM/Alcool benzylique et LTI/Alcool benzylique. Pour avoir accès à la contribution de chaque fonction isocyanate,

nous avons eu recours à la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire. En effet, notre molécule modèle (l'IPDI) a fait l'objet de plusieurs publications sur ce sujet^{77,78,79,80,81,82,83}. Comme cela a été vu auparavant, l'IPDI est un diisocyanate cycloaliphatique asymétrique. Il possède une fonction isocyanate secondaire attaché directement au cycle et une primaire relié au cycle par l'intermédiaire d'un CH₂. Plusieurs auteurs ont pu, à l'aide de la RMN, déterminer la réactivité de ces fonctions l'une par rapport à l'autre. Cependant il faut savoir que l'IPDI commercial est constitué d'un mélange de deux isomères cis et trans. Cunliffe et coll.⁷⁷ ont montré par RMN ¹³C et par chromatographie en phase gazeuse que les proportions étaient de 72% de cis et 28% de trans.

Comme l'IPDI contient deux carbones asymétriques, nous devons considérer quatre conformations chaises diastéréoisomères⁷⁸ et leurs formes énantiomériques (figure 60).



figure 60.

La littérature^{79,80,81,83} n'est pas très claire pour ce qui est de savoir quels isomères nous avons dans le produit commercial. Apparemment, nous aurions les isomères 1a-cis et 1b-trans^{77,79}. Cela peut s'expliquer par l'encombrement stérique des autres conformations.



figure 61 : Spectre ¹³C-¹H COLOC de l'IPDI commercial.

La figure 61 représente la corrélation hétéronucléaire par couplage longue distance de l'IPDI commercial. Cette séquence permet généralement de visualiser la corrélation entre les carbones quaternaires et les protons voisins. Les signaux ¹³C dus aux groupes NCO de l'isomère cis apparaissent comme un épaulement sur les signaux dus aux groupes NCO de l'isomère trans. Le signal à 121,9 ppm montre des pics de corrélation par suite d'un couplage longue distance ³J_{CH} avec les protons méthylèniques cis et trans de la fonction primaire ($-CH_2-NCO$). Le signal à 122,7 ppm montre un pic de corrélation ³J_{CH} avec le proton méthinique cis et trans lié au carbone cyclohexanique (CH-NCO). Par

conséquent le signal à 121,9 ppm peut être attribué sans ambiguïté aux groupes NCO primaires et le signal à 122,7 ppm aux groupes NCO secondaires.

La plupart des résultats cinétiques décrits dans la littérature concernent les réactions entre monoalcool et l'IPDI. Les conditions expérimentales varient dans de larges mesures et rendent la comparaison des résultats d'autant moins aisée. Ainsi le choix de la température, celui du rapport stœchiométrique, l'utilisation ou non de tel type de solvant et/ou catalyseur aura un rôle déterminant sur la réactivité totale mais également sur le rapport de réactivité des groupes isocyanates. Par exemple, Ono et coll.⁸¹ ont déterminé la réactivité des deux fonctions isocvanates de l'IPDI en réaction avec le butanol à l'aide de la RMN¹H. Ceci a été fait en l'absence de catalyseur, en présence de DABCO (diaza-1,4bicyclo[2,2,2]octane) et enfin en présence de DBTDL (dilaurate de dibutylétain). La réactivité de l'isocyanate secondaire dans le cas d'une réaction non catalysée est, apparemment, 1,3 fois plus élevée que l'isocyanate primaire. Ils proposent que la réactivité du NCO primaire soit réduite par l'interaction stérique du carbone quaternaire en position B. Une autre explication est apportée par Hatada et coll.⁸². Le signal en RMN ¹³C du carbone de la fonction sec-NCO résonne à un champ magnétique plus faible que celui du carbone de la fonction prim-NCO dans les deux isomères cis et trans. Cela indique que la densité électronique sur le carbone de sec-NCO est plus faible expliquant ainsi sa plus grande réactivité avec les nucléophiles (alcool) par rapport au prim-NCO. Au contraire Gérard et coll.⁸³ trouvent à l'aide de la RMN ¹³C que la fonction primaire est deux fois plus réactive que la fonction secondaire quand l'IPDI réagit avec le méthyl- ou le dodécylimino-2,2'-diéthanol. Cette différence découlerait de la structure de l'alcool mis en jeu. En effet, les alkylimino-2,2'-diéthanols possèdent une fonction amine tertiaire qui serait capable d'activer la condensation au même titre qu'un catalyseur externe tel que le DABCO. Cette différence de réactivité donnée par Gérard et coll. est en accord avec les résultats des travaux de Ono⁸¹ et Hatada⁸², dans le cas de la catalyse par le DABCO.

D'après Hatada et coll.⁸², les isomères cis et trans de l'IPDI peuvent réagir avec un alcool tel que le butanol selon les réactions suivantes :



figure 62 : Différents chemins de réaction possibles avec les isomères de l'IPDI.

A partir des résultats ci-dessus, nous pouvons émettre des hypothèses sur la nature des espèces présentes et visibles en RMN ¹³C lors d'une réaction sans catalyseur. Nous vérifierons ces hypothèses à l'aide, cette fois-ci, de nos résultats expérimentaux.

Pour Cunlife et coll.⁷⁷, la forme prépondérante dans l'IPDI commercial est l'isomère cis. Ceci entraîne la possibilité d'avoir dans le mélange réactionnel le cis-IPDI, le cis-pMU, le cis-sMU et le cis-DU. De plus, selon les auteurs cités précédemment^{78,81,82,83}, la réaction en absence de catalyseur favorise l'apparition du cis-sMU au détriment du cis-pMU, car la fonction isocyanate secondaire serait la plus réactive. Nous devrions donc avoir dans notre mélange, le diisocyanate cis qui n'a pas encore réagi, le monouréthane secondaire intermédiaire et enfin le diuréthane.

<u>Cinétique par RMN</u>

Principe de la Résonance Magnétique Nucléaire⁸⁴

La Résonance Magnétique Nucléaire en milieu liquide ou R.M.N. liquide est une technique utilisée pour l'analyse des structures de nombreuses molécules chimiques, particulièrement des composés organiques. Les principaux noyaux étudiés sont le proton ¹H, le carbone ¹³C et le phosphore ³¹P.

La méthode repose sur le magnétisme nucléaire. Les noyaux de ces atomes possèdent un moment magnétique nucléaire, c'est-à-dire qu'ils se comportent comme des aimants microscopiques caractérisés par une grandeur quantique : le spin. Ces noyaux soumis aux effets d'un champ magnétique puissant peuvent absorber une quantité d'énergie sous l'action d'un champ de radiofréquence convenable. C'est le phénomène de R.M.N. qui ne se produit que pour certaines combinaisons du champ magnétique et de la fréquence du champ de radiofréquence. Il traduit le passage du noyau d'un état quantique fondamental à un état quantique excité.



figure 63 : Schéma du principe de fonctionnement d'un spectromètre par résonance nucléaire.

Les parties essentielles d'un spectromètre de RMN sont l'aimant, l'émetteur et le récepteur haute fréquence. L'échantillon de substance à analyser est placé dans la cellule de mesure (un tube de verre d'environ 15 cm de long et de 5 ou 10 mm de diamètre) dans le champ magnétique B_0 . Une bobine située dans ce qu'on appelle une sonde fournit le rayonnement à haute fréquence et le signal produit est recueilli soit par la même bobine,

soit par une bobine distincte. Après amplification et report sur un enregistreur x, y, le spectre peut être enregistré et la fréquence de résonance déterminée (figure 63).

Enoncé du modèle mathématique dans le cas du système IPDI/alcool benzylique

Dans ce paragraphe, nous avons suivi la transformation des fonctions isocyanates en uréthanes. La figure 64 explique la dénomination de chaque fonction. Nous avons différencié NCO A1 et NCO A2 car en RMN, nous visualisons un dédoublement du pic de l'isocyanate aliphatique lors du passage de l'IPDI vers le monouréthane cyclohexanique.



figure 64 : Structures rencontrées.

Comme nous l'avons vu précédemment nous avons deux chemins réactionnels possibles :



figure	65.
--------	-----

Suite aux observations RMN développées dans la suite de ce travail, la voie B semble très improbable. En effet, nous n'avons pas la formation du monouréthane primaire pMU. Le chemin réactionnel principal passe donc par la formation du monouréthane secondaire (voie A).

Si nous traduisons ces réactions en équations cinétiques, nous obtenons :

$$-\frac{d[IPDI]}{dt} = k_{A} [IPDI]^{\alpha} [OH]^{\beta}$$
$$\frac{d[sMU]}{dt} = k_{A} [IPDI]^{\alpha} [OH]^{\beta} - k_{B} [sMU]^{\gamma} [OH]^{\delta}$$
$$\frac{d[DU]}{dt} = k_{B} [sMU]^{\gamma} [OH]^{\delta}$$

On appelle respectivement $[NCO_{Cy}]$ et $[NCO_A]$, les concentrations en isocyanate cyclohexanique ou secondaire et en isocyanate aliphatique ou primaire A₁ de l'IPDI (figure 64). Nous avons donc :

$$\frac{d[IPDI]}{dt} = \frac{d[NCO_{Cy}]}{dt} = \frac{d[NCO_{A}]}{dt}$$

Considérons maintenant l'hypothèse déjà avancée dans le chapitre précédent :

$$[IPDI]_{ini} = [OH]_{ini} = [NCO_{Cy}]_{ini} = [NCO_A]_{ini}$$

Les réactions sont consécutives, donc à tout moment, $[OH] = [NCO_{Cy}] = [NCO_A]$. Les équations deviennent donc :

$$V_{NCO_{Cy}} = -\frac{d[NCO_{Cy}]}{dt} = k_A [NCO_{Cy}]^n$$
$$V_{NCO_A} = -\frac{d[NCO_A]}{dt} = k_A [NCO_A]^n$$
avec $V_{NCO_{Cy}} = V_{NCO_A}$ et n = $\alpha + \beta$

Si maintenant, la concentration du monouréthane secondaire est représentée par la concentration de l'isocyanate primaire A2 (figure 64) que nous appellerons pour plus de clarté [NCO_{subst}] et que nous considérons les mêmes hypothèses que précédemment, nous aurons :

$$V_{\text{NCO}_{\text{subst}}} = \frac{d[\text{NCO}_{\text{subst}}]}{dt} = k_{\text{A}} [\text{NCO}_{\text{A}}]^{n} - k_{\text{B}} [\text{NCO}_{\text{subst}}]^{n}$$

avec n' = $\gamma + \delta$

La concentration du diuréthane final sera représentée par la concentration de la fonction uréthane aliphatique qui apparaît [Ureth_A] en considérant que les réactions sont consécutives.

$$V_{\text{Ureth}_{A}} = \frac{d[\text{Ureth}_{A}]}{dt} = k_{B}[\text{NCO}_{\text{subst}}]^{n'}$$

Pour exprimer cette vitesse en fonction de la concentration de l'uréthane, on sait qu'à chaque instant, [Ureth_A] = [Ureth_A]_{∞} - [NCO_{subst}], or si la réaction est complète, on a [Ureth_A]_{∞} = [NCO_A]_{ini}

$$\Rightarrow V_{\text{Ureth}_{A}} = \frac{d[\text{Ureth}_{A}]}{dt} = k_{B} ([\text{NCO}_{A}]_{\text{ini}} - [\text{Ureth}_{A}])^{n'}$$

Définissons maintenant les taux de conversion χ :

✓ Disparition d'un produit :

$$\chi_{\text{disp}} = 1 - \frac{[\text{Disp}]}{[\text{Disp}]_{\text{ini}}}$$

✓ Apparition d'un produit :

$$\chi_{\rm app} = \frac{[\rm App]}{[\rm App]_{\infty}}$$

Pour l'isocyanate secondaire NCO_{Cy}, on a :

$$\chi_{\text{NCO}_{\text{Cy}}} = 1 - \frac{[\text{NCO}_{\text{Cy}}]}{[\text{NCO}_{\text{Cy}}]_{\text{ini}}}$$
$$[\text{NCO}_{\text{Cy}}] = [\text{NCO}_{\text{Cy}}]_{\text{ini}} (1 - \chi_{\text{NCO}_{\text{Cy}}})$$

Pour l'isocyanate primaire NCO_{A1}, on a :

$$\chi_{\rm NCO_A} = 1 - \frac{[\rm NCO_A]}{[\rm NCO_A]_{\rm ini}}$$
$$[\rm NCO_A] = [\rm NCO_A]_{\rm ini} (1 - \chi_{\rm NCO_A})$$

Reprenons les équations des vitesses en injectant les taux de conversion :

$$V_{\text{NCO}_{\text{Cy}}} = \frac{d(\chi_{\text{NCO}_{\text{Cy}}})}{dt} = k'_{\text{A}} \left(1 - \chi_{\text{NCO}_{\text{Cy}}}\right)^{n}$$
$$V_{\text{NCO}_{\text{A}}} = \frac{d(\chi_{\text{NCO}_{\text{A}}})}{dt} = k'_{\text{A}} \left(1 - \chi_{\text{NCO}_{\text{A}}}\right)^{n}$$

128

Il n'est pas possible, par contre, d'écrire la vitesse de l'isocyanate aliphatique A2 car le taux de conversion déterminé d'après les spectres RMN représente son apparition et sa consommation.

Pour l'uréthane aliphatique, sa vitesse sera :

$$\chi_{\text{Ureth}_{A}} = \frac{[\text{Ureth}_{A}]}{[\text{NCO}_{A}]_{\text{ini}}}$$
$$V_{\text{Ureth}_{A}} = \frac{d(\chi_{\text{Ureth}_{A}})}{dt} = k_{\text{B}}' (1 - \chi_{\text{Ureth}_{A}})^{n'}$$

Suivi cinétique par RMN ¹³C

Nous avons donc dans un premier temps suivi la réaction entre l'IPDI commercial et l'alcool benzylique à 40°C et à 70°C à l'aide de la RMN ¹³C. Ces cinétiques ont été effectuées sur l'ASX 400 du service commun de RMN de l'USTL. Le mélange est fait directement dans le tube RMN avant la mesure. Quelques gouttes de chloroforme deutéré sont ajoutées pour avoir une bonne homogénéité. Le tube est plongé dans la sonde pendant cinq heures. Un spectre est pris toutes les dix minutes pendant deux heures et toutes les 30 minutes pendant les trois dernières heures. Les mesures sont considérées quantitatives.



L'ASX 400 comme l'AC 300 de Bruker appartiennent à la génération des champs magnétiques important (> 2,5 Tesla). L'aimant qui constitue ces appareils est supraconducteur (figure 66). Ce genre d'aimant est constitué d'une bobine de fil conducteur très fin en alliage spécial plongée dans un Dewar contenant de l'hélium liquide à -269° C, lequel est entouré d'un second Dewar contenant de l'azote liquide à -196° C. A cette température la résistance du fil conducteur est nulle, l'ampérage circulant dans la bobine peut donc être important (de 30 à 90 ampères suivant le type d'aimant) avec une perte par effet Joule nulle.

Par traitement des FID ainsi obtenues, nous pouvons suivre l'évolution des pics des isocyanates, ceux des uréthanes et celui de l'alcool. En étudiant les spectres de la réaction, nous constatons que le pic de l'isocyanate primaire ou aliphatique (NCO_{A1}) se dédouble au cours du temps. Cela confirme que la fonction isocyanate secondaire ou cyclohexanique (NCO_{Cy}) réagit plus vite que le primaire et que le nouvel environnement de cette fonction primaire induit ce nouveau pic (NCO_{A2}) (figure 67).



figure 67 : Dédoublement des isocyanates aliphatiques.

La figure 68 montre l'évolution au cours du temps des spectres RMN du carbone de la réaction de formation des uréthanes. Le pic nommé Ureth_{Cy} correspond à la fonction uréthane secondaire ou cyclohexanique du monouréthane sMU ainsi qu'à celle du diuréthane DU. Le pic Ureth_A visualise la fonction uréthane primaire ou aliphatique du diuréthane.



figure 68 : Evolution des isocyanates et des uréthanes au cours du temps.

Taux de conversion

Nous avons travaillé sur l'intégrale de ces pics dans chaque spectre. A partir de ces intégrales, nous avons accès aux taux de conversion et ainsi aux différents ordres relatifs. Le taux de conversion global des fonctions hydroxyles en carbamates est calculé par comparaison des intégrales des résonances des groupements méthyléniques portant les alcools et les uréthanes.

$$\chi_{\text{OH}} = 100 \times (1 - \frac{\text{Int}[\text{CH}_2\text{O}-]}{\text{Int}[\text{CH}_2\text{OH}] + \text{Int}[\text{CH}_2\text{O}-]})$$

Nous ne pourrons tirer aucune conclusion concernant les fonctions hydroxyles et carbamates car le temps de relaxation de l'alcool est différent de celui de l'uréthane. En effet, pour avoir une comparaison quantitative des pics d'une espèce avec les pics d'une autre espèce, celles-ci doivent relaxer en même temps.

Le taux de conversion de l'isocyanate primaire (NCO_{A1}) de l'IPDI sera calculé de la même manière par comparaison des intégrales des carboxyles des carbamates (Ureth_A) et isocyanates primaires (NCO_{A1} et NCO_{A2}).

$$\chi_{\text{NCO}_{\text{A1}}} = 100 \times (1 - \frac{\text{Int}[\text{NCO}_{\text{A1}}]}{\text{Int}[\text{NCO}_{\text{A1}}] + \text{Int}[\text{NCO}_{\text{A2}}] + \text{Int}[\text{Ureth}_{\text{A}}]})$$

$$\chi_{\text{NCO}_{\text{A2}}} = \frac{100 \times \text{Int}[\text{NCO}_{\text{A2}}]}{\text{Int}[\text{NCO}_{\text{A1}}] + \text{Int}[\text{NCO}_{\text{A2}}] + \text{Int}[\text{Ureth}_{\text{A}}]}$$

$$\chi_{\text{Ureth}_{A}} = \frac{100 \times \text{Int}[\text{Ureth}_{A}]}{\text{Int}[\text{NCO}_{A1}] + \text{Int}[\text{NCO}_{A2}] + \text{Int}[\text{Ureth}_{A}]}$$

Enfin le taux de conversion de l'isocyanate cyclohexanique sera calculé, pareillement, par comparaison de l'intégrale du carboxyle des carbamates cyclohexaniques (Ureth_{Cy}) du monouréthane secondaire et du diuréthane et de l'intégrale de l'isocyanate cyclohexaniques (NCO_{Cy}).

$$\chi_{\text{NCO}_{\text{Cy}}} = 100 \times (1 - \frac{\text{Int}[\text{NCO}_{\text{Cy}}]}{\text{Int}[\text{NCO}_{\text{Cy}}] + \text{Int}[\text{Ureth}_{\text{Cy}}]})$$

$$\chi \text{Ureth}_{Cy} = \frac{100 \times \text{Int}[\text{Ureth}_{Cy}]}{\text{Int}[\text{NCO}_{Cy}] + \text{Int}[\text{Ureth}_{Cy}]}$$

Les dénominateurs représentent la concentration initiale en IPDI. De plus, rappelons que $[IPDI]_{ini} = [NCO_A]_{ini} = [NCO_{Cy}]_{ini}$.

Les figures suivantes représentent les différentes conversions qui ont été calculées à l'aide de ces formules. La figure 69 regroupe la conversion des diverses fonctions primaires envisagées (NCO_{A1}, NCO_{A2} et Ureth_A). Nous constatons que le diuréthane n'apparaît qu'après 290 minutes de réaction à 40°C alors qu'à 70°C, celui-ci se forme au bout d'une quinzaine de minutes.



figure 69.

Il est clair que la concentration en isocyanate A2 ou NCO_{subst} diminue après 50 minutes environ de réaction, signe que la vitesse de consommation des A2 devient supérieure à la vitesse de sa formation. Ce phénomène est en concordance avec l'évolution du taux de conversion de NCO_{A1} .

La figure 70 met en évidence que la quantité d'IPDI est pratiquement entièrement consommé en cinq heures à 70°C. Par contre, à 40°C, pour la même durée, la moitié de celui-ci reste encore dans le milieu réactionnel.



figure 70.

Ces courbes confirment donc que la vitesse de réaction de condensation est plus élevée à 70°C qu'à 40°C.

135



figure 71.

D'après la figure 71, nous pouvons remarquer la cohérence des hypothèses émises précédemment puisque la conversion des fonctions isocyanates primaire et secondaire de l'IPDI suivent la même évolution à 40°C et 70°C. Cependant, nous constatons une résolution beaucoup plus faible à 40°C.





La conversion de NCO_{A2} à 40°C est égale à la fraction convertie de NCO_{A1} jusque 280 min. Ceci est normal car l'uréthane aliphatique n'apparaît qu'à partir de 290 min. Par contre à 70°C, nous avons un comportement tout à fait différent car l'uréthane aliphatique apparaît après environ 15 min comme nous l'avons vu figure 69. Nous constatons que NCO_{A2} a, pour cette température, une conversion singulière. En effet, il existe un maximum vers 50 min. Cela nous montre qu'il y a consommation de l'isocyanate primaire du monouréthane.



Pour résumer les résultats précédents, nous pouvons dire que dans nos conditions de synthèse, aux environs de la température ambiante, nous ne formons au bout de cinq heures que du monouréthane. Par contre, pour une température plus élevée, comme nous le montre la figure 73, si nous partons de 100 équivalents d'IPDI, nous récupèrerons au bout du même temps 40 équivalents environ de diuréthane.

Détermination des ordres relatifs aux différentes fonctions

Nous avons vu précédemment que la vitesse de réaction était reliée à la conversion à chaque instant selon la formule suivante :

$$V = \frac{d\chi}{dt} = k(1-\chi)^m$$

Si nous appliquons la méthode différentielle de Van't Hoff à cette relation, nous avons à deux instants, t_1 et t_2 , :

$$\begin{cases} V_1 = k.(1-\chi_1)^m \\ V_2 = k.(1-\chi_2)^m \end{cases}$$

c'est-à-dire, en passant aux logarithmes :

$$\begin{cases} \log V_1 = \log k + m \log(1 - \chi_1) \\ \log V_2 = \log k + m \log(1 - \chi_2) \end{cases}$$

et, en soustrayant membre à membre :

$$\log V_2 - \log V_1 = m[\log(1 - \chi_2) - \log(1 - \chi_1)]$$

d'où :

$$m = \frac{\log V_2 - \log V_1}{\log(1 - \chi_2) - \log(1 - \chi_1)}$$

Toutes ces valeurs sont accessibles à partir de la courbe expérimentale donnant

 $(1 - \chi)$ en fonction du temps; $V_1 = \frac{d\chi_1}{dt}$ et $V_2 = \frac{d\chi_2}{dt}$ s'obtiennent en prenant les pentes des tangentes à cette courbe aux temps t_1 et t_2 puisque $\frac{d\chi}{dt} = -\frac{d(1-\chi)}{dt}$ (figure 74).





L'expression $V = \frac{d\chi}{dt} = k(1-\chi)^m$ montre que, V ayant été mesurée de la façon indiquée ci-dessus, nous pourrons porter log V en fonction de $log(1-\chi)$: nous obtiendrons une droite de pente m et d'ordonnée à l'origine log k.
Les résultats obtenus par la méthode de Van't Hoff sont rassemblés dans les tableaux 15 et 16.

	l1	n'	
Ordre	NCO _{Cy}	NCO _{A1}	Ureth _A
40°C	3	3	
70°C	2	2	6

tableau	15.
---------	-----

Une augmentation de la température entraîne une diminution de l'ordre partiel de NCO_{Cy}, NCO_{A1}. Cela implique une diminution de la complexité du mécanisme réactionnel.

constante	k	k'B	
de vitesse relative	NCO _{Cy}	NCO _{A1}	Ureth _A
40°C	1	1	
70°C	13	13	1,4

tableau 16.

Les résultats obtenus pour les constantes de vitesse de NCO_{Cy} et NCO_{A1} sont cohérents. Il s'agit effectivement de la même réaction : transformation de l'IPDI en monouréthane secondaire. En fait, la fonction NCO_{A1} ne réagit pas, elle subit juste une modification de son environnement à l'intérieur de la molécule d'IPDI.

D'après ces résultats et le modèle mathématique envisagé, nous pouvons déterminer les ordres n et n' et les constantes de vitesse k'_A et k'_B . A 40°C, nous avons vu que nous ne formions que du monouréthane sMU, donc la réaction à 40°C ne sera définie que par l'ordre n et la constante k'_A c'est-à-dire n = 3 et k'_A = 1.

A 70°C, nous avons la formation du produit fini, le diuréthane ; nous pourrons donc déterminer n, m, k'_A et k'_B , c'est-à-dire n = 2, n' = 6, k'_A = 13 et k'_B = 1,4.

A l'aide des données précédentes, l'outil de simulation mathématique MathLab montre sur la figure suivante qu'il n'y a pas de formation du deuxième produit intermédiaire pMU.



figure 75 : Evolution des réactifs et des produits de réaction.

Ceci vient donc confirmer l'hypothèse du chemin réactionnel unique pour la molécule d'IPDI.

Dans ces conditions, à 70°C, la réactivité de l'isocyanate secondaire par rapport à l'isocyanate primaire est définie comme le rapport des constantes de vitesse k'_A/k'_B . L'isocyanate secondaire est donc dix fois plus réactif que l'isocyanate primaire à 70°C.

Application au LDIM et au LTI

Nous avons réalisé les spectres RMN ¹³C de nos produits purs (figures 77 et 78). Pour attribuer les pics dus aux isocyanates, nous avons effectué des spectres COLOC ¹H-¹³C. L'attribution des différents glissements chimiques aux carbones correspondants s'est révélée assez simple car les spectres comportent peu de pics.

142

Suivi RMN

figure 76 : Spectre RMN ¹³C du LDIM. Ces mesures ont été réalisées sur le spectromètre RMN AC 300 Bruker du service commun de RMN de l'université de Lille 1.



figure 77 : Spectre RMN ¹³C du LTI.



Le problème apparaît lors du mélange avec l'alcool benzylique ; dans chaque cas un des pics d'isocyanates est recouvert dans les pics dus au cycle aromatique. De plus, le spectre COLOC du produit fini se révèle inutilisable. Le groupe N-H agit comme un écran vis-à-vis du couplage. Nous avons donc d'un côté les couplages dus aux groupements benzyl et de l'autre les couplages à l'intérieur de la molécule d'ester de lysine, mais il n'y a aucune relation entre les deux.

Nous avons donc eu recours à la séquence d'homodécouplage en proton. Nous avons irradié le proton des groupes N-H pour supprimer les couplages scalaires (indirects) entre celui-ci et les protons des carbones auxquels ils se rattachent. Il a été ainsi possible de déterminer la position des pics correspondants à la fonction uréthane secondaire et aux primaires pour les deux molécules finales. Ce résultat nous a permis de mettre au point une nouvelle méthode de suivi cinétique de l'apparition de ces carbamates par RMN ¹H.

Les mesures ont été exécutées sur un spectromètre ASX 400 Bruker du service RMN de l'université de Lille 1. La réaction se fait directement dans le tube RMN comme pour l'IPDI. La durée de chaque manipulation est de trois heures avec une acquisition toutes les dix minutes.

Système LDIM/alcool benzylique

La figure 78 montre l'évolution du spectre proton du LDIM. La largeur des pics « En réaction » est due à l'augmentation de la viscosité du milieu.



figure 78 : Apparition des carbamates du système LDIM / Alcool benzylique.

Si on considère la réaction globale (courbe bleue), la figure 79 confirme les résultats qui ont été obtenus en AED pour le LDIM. En effet, elle met en évidence que la vitesse de réaction à 40°C est plus faible que celle à 70°C. Les ordres et les constantes de vitesse relatives présentés dans le tableau 16 ont été calculés à partir de la courbe des carbamates totaux.



figure 79 : Suivi de l'apparition des carbamates pour le LDIM.

Température (°C)	Ordre	Constante de vitesse
40°C	1	1
70°C	1,8	10

tableau 17 : LDIM.

Il est intéressant de voir que la méthode de détermination de la cinétique par RMN corrobore les résultats du chapitre précédent.

Si nous considérons maintenant chaque fonction séparément, nous constatons qu'il y a inversion de la réactivité des fonctions isocyanates avec la température, phénomène que nous n'avions pas observé avec l'IPDI. L'hypothèse sur le chemin réactionnel unique émise pour l'IPDI confirmé expérimentalement, va nous servir ici pour déterminer les paramètres cinétiques apparents de chaque fonction uréthane. Les réactions considérées seront les suivantes :

Réaction à 40°C

Réaction à 70°C

 $MeOCO-CH - [CH_2]_4 NCO + ROH \xrightarrow{k_A} sMU + ROH \xrightarrow{k_B} DU$

NCO
MeOCO
$$-CH - [CH_2]_4$$
NCO + ROH $\xrightarrow{k_C}$ pMU + ROH $\xrightarrow{k_D}$ DU

sMU représente le monouréthane secondaire, pMU, le monouréthane primaire et DU, le diuréthane final. k_A , k_B , k_C et k_D sont les constantes de vitesse des différentes réactions.

A 40°C, la fonction isocyanate secondaire est la seule à réagir dans un premier temps. Si on reprend le modèle mathématique du système IPDI/alcool benzylique, la vitesse de formation de sMU sera de la forme :

$$V_{sMU} = \frac{d(\chi_{sMU})}{dt} = k'_A (1 - \chi_{sMU})^n$$

avec $k'_A = k_A \times [LDIM]_{ini}^{n-1}$

Ensuite, la fonction primaire entre en réaction pour former le diuréthane :

$$V_{DU} = \frac{d(\chi_{DU})}{dt} = k'_B (1 - \chi_{DU})^{n'}$$

avec $k'_B = k_B \times [LDIM]_{ini}^{n'-1}$

A 70°C, nous avons la situation inverse, comme le montre la réaction.

$$V_{pMU} = \frac{d(\chi_{pMU})}{dt} = k'_C (1 - \chi_{pMU})^m$$

avec $k'_C = k_C \times [LDIM]_{ini}^{m-1}$
 $V_{DU} = \frac{d(\chi_{DU})}{dt} = k'_D (1 - \chi_{DU})^{m'}$
avec $k'_D = k_D \times [LDIM]_{ini}^{m'-1}$

Nous obtenons donc les résultats suivants :

n	kA	n'	k'B
0,8	1,3	1,3	1
m	kc	m'	k _D
1	5,7	1,7	4,4
	n 0,8 m 1	n k'A 0,8 1,3 m k'C 1 5,7	n k'A n' 0,8 1,3 1,3 m k'C m' 1 5,7 1,7

tableau 18.

Il est intéressant de voir que les rapports des constantes de vitesse relatives sont égaux à 1,3 aux deux températures mais qu'à 40°C, il s'agit de la fonction secondaire qui est la plus réactive alors qu'à 70°C, c'est la fonction primaire. La vitesse pour chaque fonction isocyanate est multipliée par 4 quand on passe de 40°C à 70°C alors que pour la vitesse globale, il y a un facteur 10.



f	ïg	u	re	80
	-8			

Si nous appliquons la résolution mathématique de MathLab sur k'équation de vitesse du LDIM en y injectant les constantes k'_A et k'_B du tableau 18, nous obtenons bien un ordre 2 pour un rapport initial stœchiométrique. Au bout du temps de mesure, nous avons un ordre qui atteint l'unité pour un rapport de 1,1. Ceci confirme donc les ordres obtenus expérimentalement. Ces conclusions ne sont cependant pas tout à fait exactes car la figure 81 représentant l'évolution de chaque produit de la réaction, tracée à l'aide de MathLab, montre la faible formation du deuxième intermédiaire que nous avions supposée inexistante dans nos conditions.



figure 81 : Evolution des réactifs et des produits de réaction.

Système LTI/alcool benzylique

Nous retrouvons le même type de pic dans la figure 82 que pour le LDIM. Il apparaît toutefois un faible couplage avec les carbones de liaison pour les carbamates primaires.



figure 82 : Apparition des carbamates du système LTI / Alcool benzylique.

Avec la figure 83, nous retrouvons le même comportement des fonctions primaire et secondaire de la lysine que pour le LDIM. Nous avons une réactivité accrue à 70°C et une inversion de celle-ci en fonction de la température. Nous constatons que la fonction primaire de la partie estérifiée de la lysine est beaucoup plus réactive à 40°C que les fonctions propres à la lysine. A 70°C, les deux fonctions primaires sont de réactivité équivalente.

Comme pour le LDIM, les carbamates totaux ont permis de calculer les caractéristiques cinétiques de la réaction globale.

Température (°C)	Ordre	Constante de vitesse
40°C	1,2	1

tableau 19 : LTI.

Nous n'avons pas pu déterminer l'ordre et la constante de vitesse relative dans le cas du système LTI/alcool benzylique à 70°C car comme le montre la figure 83, la vitesse de réaction est beaucoup trop élevée pour obtenir des mesures significatives. Cependant, pour 40°C, nous confirmons les résultats de l'analyse thermique.



figure 83 : Suivi de l'apparition des carbamates pour le LTI.

D'après la figure 83, à 40°C, le carbamate primaire pesterU de l'ester réagit en premier. Ensuite les carbamates primaire pU et secondaire sU de la lysine réagissent en même temps. Si nous appliquons le même traitement mathématique que pour le LDIM aux trois fonctions isocyanates, nous obtenons :

$$V_{\text{pesterU}} = \frac{d(\chi_{\text{pesterU}})}{dt} = k'_{\text{A}} (1 - \chi_{\text{pesterU}})^{n}$$
$$V_{\text{SU}} = \frac{d(\chi_{\text{SU}})}{dt} = k'_{\text{B}} (1 - \chi_{\text{SU}})^{n'}$$
$$V_{\text{pU}} = \frac{d(\chi_{\text{pU}})}{dt} = k'_{\text{B}} (1 - \chi_{\text{pU}})^{n'}$$

151

avec $V_{pU} = V_{sU}$

n	kA	n'		k	'B`
1.0	1,2 2,2	pU	sU	pU	sU
1,2		1,4	1,4	1	1,1
tableau 20					

L'ordre et la constante de vitesse relative sont bien identiques pour l'uréthane primaire et secondaire. La réactivité de l'uréthane primaire de l'ester est de 2 par rapport aux deux fonctions de la lysine. La figure 84 représentant l'évolution de l'ordre en fonction du rapport des réactifs confirme une fois de plus que le modèle mathématique choisi est assez représentatif de la réaction.





Comme pour le LDIM, si on trace l'évolution des différents produits, nous remarquons que les intermédiaires dont on n'a pas tenus compte dans notre modèle au début de la réaction, se forme en petite quantité. Nos résultats sont donc à relativiser.

153



figure 85 : Evolution des réactifs et des produits de réaction.

En comparant les figures 80 et 84, le LTI se révèle être plus réactif que le LDIM. En effet, à 40°C, nous avons un plafonnement au bout de 100 minutes pour le LTI et à 70°C, au bout de 20 minutes. En mettant ces résultats en relation avec ceux obtenus en AED, il apparaît des similitudes qui nous prouvent la cohérence des hypothèses avancées.

Nous retrouvons, en effet, des ordres inférieurs à deux dus au rapport $\frac{[\text{NCO}]}{[\text{OH}]} = 1,1$ et

le même écart d'un facteur 10 entre les constantes de vitesse à 40°C et 70°C.

Conclusion sur la méthode RMN

La résonance magnétique nucléaire se révèle être une bonne méthode de détermination des ordres et des constantes de vitesses relatives dans le cas du système IPDI/alcool benzylique. Nous avons pu effectivement suivre l'évolution de chaque fonction isocyanate ainsi que les fonctions uréthanes et déterminer un chemin réactionnel cohérent avec les résultats obtenus.

En appliquant ce modèle aux systèmes LDIM et LTI, nous avons pu déterminer les cinétiques partielles de chaque fonction uréthane sauf pour le LTI à 70°C car la réaction est trop rapide. Nous avons pu aussi déterminer les réactivités de ces fonctions, les unes par rapport aux autres. Il en ressort pour le LDIM que la fonction isocyanate secondaire est 1,3 fois plus réactive que la fonction isocyanate primaire à 40°C alors que nous avons l'inverse à 70°C. La fonction isocyanate primaire de la partie ester du LTI se révèle être deux fois plus réactive que les autres fonctions isocyanates de la molécule à 40°C. Contrairement à ce que nous avions pensé en viscosimétrie, c'est donc la fonction primaire, uniquement, qui réagit en premier.

La simulation mathématique nous a permis de voir que nos résultats sont proches de la réalité malgré des hypothèses à relativiser.

De plus, nous avons pu corroborer les données obtenues en analyse thermique.

Conclusion Générale

L'objectif de ce travail était de synthétiser à partir d'un produit naturel - la lysine - des isocyanates de faible viscosité destinés à la formulation d'une nouvelle génération de vernis polyuréthanes sans solvant puis de les étudier.

Dans un premier temps, nous avons mis en évidence la faisabilité d'une gamme assez large d'esters de la lysine par une méthode, dérivée du couplage en synthèse peptidique, simple et facile à mettre en œuvre. L'obtention de produits liquides directement après phosgénation met donc bien en évidence l'intérêt de ces esters dans l'élaboration de polyuréthanes à haut extrait sec ou réticulables. La trimérisation, autre mode envisagé pour l'obtention de prépolymères isocyanates à haut extrait sec, ne nous a pas donnés de résultats satisfaisants à partir de ces mêmes esters.

L'étude du comportement viscosimétrique dans une formulation industrielle des isocyanates synthétisés au laboratoire prouve que la viscosité dynamique du mélange est directement liée à la structure et à la fonctionnalité des isocyanates employés. De plus, l'éthylisocyanatoester de lysine diisocyanate semble avoir des propriétés rhéologiques équivalentes voire supérieures à celle du trimère d'hexaméthylène diisocyanate, produit industriel de référence. Enfin, un mélange équifonctionnel de HDT et de LTI nous procure un système de viscosité et de temps de gel intermédiaires. En effet, ce genre de système permet d'une part de porter le temps d'utilisation après mélange à cinq heures et d'autre part de fournir des produits possédant un taux d'espèces volatiles inférieur à celui de la plupart des produits commercialisés.

La caractérisation morphologique et structurale des vernis à base de HDT, de LTI et de LDIM nous a permis d'évaluer l'influence de la réticulation chimique sur les propriétés des films et de relier le comportement de ces derniers à leurs structures chimiques.

Dans les deux derniers chapitres, la cinétique de formation des uréthanes a été étudiée pour comprendre la différence de vitesse de réaction entre le LDIM et le LTI. Pour mener cette étude, nous avons disposé de deux méthodes analytiques : l'analyse enthalpique différentielle isotherme et la résonance magnétique nucléaire. Le modèle cinétique employé pour tester ces méthodes – l'IPDI - a prouvé que l'analyse enthalpique différentielle pouvait être utilisée à condition que les énergies de réaction soient assez élevées (> 250 kJ.g⁻¹). La résonance magnétique nucléaire s'est révélée être une bonne méthode de détermination des ordres et des constantes de vitesses relatives pour des systèmes de réactivité moyenne.

L'ensemble des résultats obtenus par ces méthodes a mis en évidence la très bonne réactivité de nos systèmes par rapport à celle de la molécule de référence. De plus, nous avons remarqué que la réactivité comparée des fonctions isocyanates à l'intérieur d'une même molécule est dépendante de la température et que la cinétique de ces réactions est très sensible au rapport des fonctions réactives.

Les objectifs fixés ont été atteints. Nous avons réussi à synthétiser un solvant réactif à partir de la lysine – le LTI – qui, mélangé avec un polyol, procure un produit réticulé ayant un temps de prise assez rapide. L'évolution de la viscosité de ce système est apparemment exponentielle. L'étude cinétique nous a permis d'observer que la fonction isocyanate du groupement ester réagit en premier au début de la réaction suivie ensuite par les deux autres fonctions isocyanates de la lysine. Cette évolution explique l'augmentation soudaine de la viscosité. Utilisé tel quel, le LTI fournit un produit trop rigide pour avoir les propriétés d'un vernis de bonne qualité : souplesse et application facile. L'ajout de HDT à la formulation LTI/polyol résout ce problème. Nous obtenons alors un mélange ayant de bonnes propriétés rhéologiques dans le temps ainsi qu'un bonne flexibilité. La formulation LTI + HDT est cependant à optimiser et une étude plus approfondie des propriétés mécaniques du matériau est à envisager.

Appexes

<u>Annexe 1 : Caractérisations des produits</u> synthétisés

R.M.N.¹H

Mesures faites à l'aide d'un spectromètre RMN AC 300 Bruker avec une fréquence de mesure de 300 MHz dans de tubes de 5 mm de diamètre. Ce spectromètre est muni d'une sonde liquide multinoyaux.

✓ Lysine diCBZ (poudre blanche) – solvant : choroforme deutéré



(a)	1H	$\delta = 4,40 \text{ ppm}$
(b)	1H	$\delta = 1,85 \text{ ppm}$
(c)	1H	$\delta = 1,70 \text{ ppm}$
(d)	2H	δ = 1,35 ppm
(e)	2H	$\delta = 1,45 \text{ ppm}$
(f)	2H	$\delta = 3,10 \text{ ppm}$
(g)	1H	δ = 5,75 ppm
(h)	1H	δ = 6,45 ppm
(i)	4H	$\delta = 5,10 \text{ ppm}$
(j)	10H	$\delta = 7,30 \text{ ppm}$
(k)	1H	$\delta = 11,00 \text{ ppm}$

✓ Ester diCBZ butylique (poudre jaunâtre) – solvant : chloroforme deutéré

 $\begin{array}{c} O \\ H \\ R'' - C - O - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3 \end{array} (1)$

Nous constatons la disparition du pic correspondant au proton acide de la lysine, et l'apparition des pics correspondant à :

(a')	2H	$\delta = 4,11 \text{ ppm}$
(b')	2H	$\delta = 1,58 \text{ ppm}$
(c')	2H	$\delta = 1,33 \text{ ppm}$
(d')	3H	$\delta = 0,92 \text{ ppm}$

✓ Ester diCBZ diglycolique (poudre jaunâtre) - solvant : chloroforme deutéré

$$\begin{vmatrix} O & (a') & (b') & (c') & (d') & (e') \\ R''-C-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_3 & (2) \end{vmatrix}$$

(a')
$$2H$$
 $\delta = 4,17 \text{ ppm}$
(b') + (c') + (d') $2H + 2H + 2H$ $\delta = 3,45 \text{ ppm}, 3,55 \text{ ppm et } 3,65$
(e') $3H$ $\delta = 3,31 \text{ ppm}$

✓ Ester diCBZ triglycolique (poudre jaunâtre) - solvant : chloroforme deutéré

$$\begin{bmatrix} O & (a') & (b') & (c') & (d') & (e') & (f') & (g') \\ R''-C-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_3 & (3) \end{bmatrix}$$

(a')	2H	$\delta = 4,18 \text{ ppm}$
(b') + (c') + (d') + (e') + (f')	2H × 5	δ~3,60 ppm

2H
$$\delta = 3,30 \text{ ppm}$$

✓ Ester diCBZ de solkétal (poudre jaunâtre) – solvant : chloroforme deutéré

•

(g')

$$\begin{array}{|c|c|c|c|c|c|} \hline O & (a') & (b') & \\ R''-C-O-CH_2 & -CH-O & CH_3 (d') & (4) & \\ & CH_2 \cdot O & CH_3 (e') & (4) & \\ & (c') & (c') & \\ & (c') & \\ \hline & (c') & \\ & (c') & \\ \hline & (c') & \\ & 1H & \delta = 3,95 \text{ ppm} & \\ & (c'_1+c'_2) & 1H+1H & \delta = 3,65 \text{ ppm} + 4,08 \text{ ppm} & \\ & (d') + (e') & 3H+3H & \delta = 1.25 \text{ ppm} + 1.35 \text{ ppm} \end{array}$$

✓ Ester diCBZ méthacrylique (poudre jaunâtre) - solvant : chloroforme deutéré

$$\begin{bmatrix} O & (a') & (b') & O \\ II & (a') & (b') & II \\ R''-C-O-CH_2-CH_2-O-C-C=CH_2 & (d') & (5) \\ CH_3 & (c') & (c') \end{bmatrix}$$

(a') + (b')	2H + 2H	$\delta = 4,28 \text{ ppm}$
(c')	3Н	$\delta = 1,80 \text{ ppm}$
$(d'_1 + d'_2)$	1H + 1H	δ = 5,52 ppm

✓ Diester diCBZ glycolique (poudre jaunâtre) - solvant : chloroforme deutéré

$$\begin{array}{c} O & (a') & (b') & O \\ H & H & H \\ R'' - C - O - C H_2 - C H_2 - O - C - R'' & (6) \end{array}$$

(a') + (b') $2H + 2H \qquad \delta = 4,30 \text{ ppm}$

162

- $\begin{array}{c} O \\ H \\ R''-C-O-CH_2 (CH_2)_4 CH_2 CH_3 \end{array} (7) \\ \end{array}$ (a') $\begin{array}{c} 2H \\ b' = 4,11 \text{ ppm} \end{array} \\ (b') \text{ et } (c_i') \\ 2H + 4 \times 2H \\ 3H \\ \end{array} \delta = 0,91 \text{ ppm} \end{array}$
- ✓ Ester heptylique (poudre jaunâtre) solvant : chloroforme deutéré

Chlorohydrate de l'ester diglycolique (liquide visqueux) – solvant : DMSO deutéré

(a)	1H	$\delta = 4,11 \text{ ppm}$
(b), (c), (d)	3×2H	δ = 1,60 à 1,75 et 2,00 ppm
(e)	2H	$\delta = 3,00 \text{ ppm}$
(f)	1H	δ = 4,36 ppm *
(g)	1H	δ = 4,43 ppm *
(h), (j)	2×1H	δ = 3,57 ppm *
(i), (k)	2×1H	δ = 3,64 ppm *
(l)	2H	δ = 3,75 ppm
(m)	3H	$\delta = 3,36 \text{ ppm}$
(n), (n')	2×3H	δ = 7,94 ppm et δ = 8,61 ppm

* Nous constatons la présence d'un dédoublement des pics dû à l'existence d'atomes d'hydrogène diastéréotopiques.

✓ LDIM (liquide incolore) - solvant : toluène deutéré



1	3H	$\delta = 3,75 \text{ ppm}$
2	1H	$\delta = 4,40 \text{ ppm}$
3, 4, 5	3×2H	δ = 1,27 à 1,82 ppm
6	2H	δ = 3,35 ppm

✓ LTI (liquide incolore) - solvant : toluène deutéré



R.M.N.¹³C

Mesures faites à l'aide d'un spectromètre RMN AC 300 Bruker avec une fréquence de mesure de 75,5 MHz dans de tubes de 5 mm de diamètre. Ce spectromètre est muni d'une sonde liquide multinoyaux.

✓ Lysine diCBZ (poudre blanche) - solvant : chloroforme deutéré



- (a) $\delta = 53,75 \text{ ppm}$ (b) $\delta = 32,18 \text{ ppm}$ (c) $\delta = 22,30 \text{ ppm}$ (d) $\delta = 29,35 \text{ ppm}$ $\delta = 40,55 \text{ ppm}$ (e) δ~66,60 et 66,95 ppm (f) et (f')(g) et (g') δ~156,00 et 156,50 ppm (h) $\delta = 176,05$ et 175,66 ppm (i) $\delta \sim 128,10$ à 136,58 ppm
- ✓ Ester diCBZ butylique (poudre jaunâtre) solvant : chloroforme deutéré

$$\begin{array}{c} O & (d') & (c') & (b') & (a') \\ R'' \stackrel{(e')_1}{-} C - O - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3 & (1) \end{array}$$

(a')	δ = 13,66 ppm
(b')	$\delta = 19,04 \text{ ppm}$
(c')	$\delta = 30,51 \text{ ppm}$
(d')	$\delta = 63,31 \text{ ppm}$
(e')	δ = 172,60
	ppm

✓ Ester diCBZ diglycolique (poudre jaunâtre) - solvant : chloroforme deutéré

$(f)_{11}^{O}$ (b') (e') R"-C-O-CH ₂ -CH ₂) (d') (c') (a') $H_2 - O - CH_2 - CH_2 - O - CH_3$ (2)
(a')	$\delta = 58,90 \text{ ppm}$
(b')	δ = 64,29 ppm
(c'), (d') et (e')	$\delta = 68,84$; 70,37 et 71,83 ppm
(f')	δ = 172,38 ppm

✓ Ester diCBZ triglycolique (poudre jaunâtre) - solvant : chloroforme deutéré

(a')	$\delta = 58,75 \text{ ppm}$
(b')	δ~64,30 ppm
(c'), (d'), (e'), (f') et (g')	δ entre 68,70 et 71,70 ppm
(h')	δ = 172,44 ppm

✓ Ester diCBZ de solkétal (poudre jaunâtre) – solvant : chloroforme deutéré

		O, (d' II (d' R"—C–O–CH (g')) (e') (a') $\downarrow_2 - CH - O CH_3$ $\downarrow CH_2 - O (f) CH_3$ (c') (b')	(4)
--	--	---------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------	-----

- (a') et (b') $\delta = 25,28$ et 26,69 ppm(c') $\delta \sim 65,40$ ppm(d') $\delta \sim 66,12$ ppm(e') $\delta \sim 73,30$ ppm(f') $\delta \sim 109,80$ ppm(g') $\delta = 172,26$ ppm
- ✓ Ester diCBZ méthylique (poudre jaunâtre) solvant : chloroforme deutéré



(a')	δ = 65,84 ppm	
(b')	$\delta = 172,85 \text{ ppm}$	

✓ Ester diCBZ méthacrylique (poudre jaunâtre) - solvant : chloroforme deutéré

$$\begin{array}{c} O & O & (d') (c') \\ R''-C-O-CH_2-CH_2-O-C-C=CH_2 & (f) \\ (f) & (b_2') & (b_1') & (e') & I \\ (a') & (a') \end{array}$$

(a')
$$\delta = 18,22 \text{ ppm}$$

- (b_1') et (b_2') $\delta = 62,14$ ppm et 62,98 ppm(c') $\delta = 126,26$ ppm(d') $\delta = 135,79$ ppm(e') $\delta \sim 167,10$ ppm(f') $\delta = 172,28$ ppm
- ✓ Diester diCBZ glycolique (poudre jaunâtre) solvant : chloroforme deutéré

$$\begin{array}{c|c} O & (a') & (b') & O \\ H'' - C - O - CH_2 - CH_2 - O - C - R'' & (7) \\ \hline (a') \ et \ (b') & \delta \sim 63,20 \ ppm \\ \hline (c') & \delta \sim 172,41 \ ppm \end{array}$$

✓ Ester heptylique (poudre jaunâtre) – solvant : chloroforme deutéré

$$\begin{array}{c} (e')_{11}^{O} & (d') & (c_{1}') & (b') & (a') \\ R'' - C - O - CH_{2} - (CH_{2})_{4} - CH_{2} - CH_{3} & (8) \end{array}$$

- (a') $\delta = 13,66 \text{ ppm}$
- (b') $\delta = 22,45 \text{ ppm}$
- (c_i') $\delta \sim 25,75$; 28,83; 28,93 et 31,67 ppm
- (d') $\delta \sim 65,31 \text{ ppm}$
- (e') $\delta \sim 172,35 \text{ ppm}$

✓ Chlorohydrate de l'ester diglycolique (liquide visqueux) – solvant : DMSO deutéré

- (a) $\delta = 53,85 \text{ ppm}$ (b) $\delta = 30,98 \text{ ppm}$ $\delta = 23,05 \text{ ppm}$ (c) $\delta = 27,91 \text{ ppm}$ (d) (e) $\delta = 40,44 \text{ ppm}$ (f) $\delta = 170,41 \text{ ppm}$ (g) $\delta = 66,35 \text{ ppm}$ (h), (i), (j) $\delta = 69,70 - 71,13 - 72,90$ ppm (k) $\delta = 59,25 \text{ ppm}$
- ✓ LDIM (liquide incolore) solvant : toluène deutéré



6	δ = 33,51 ppm
7	δ = 2 2,8 3 ppm
8	δ = 3 0,48 ppm
9	$\delta = 43,12 \text{ ppm}$

✓ LTI (liquide incolore) - solvant : toluène deutéré



1	$\delta = 171,23 \text{ ppm}$
2	δ = 127,11 ppm
3	δ = 124,55 ppm
4	δ = 122,43 ppm
5	δ = 57 ,48 ppm
6	δ = 33,01 ppm
7	δ = 22 ,8 3 ppm
8	δ = 30,62 ppm
9	$\delta = 43,00 \text{ ppm}$
10	δ = 65,76 ppm
9	δ = 41,95 ppm

Spectrophotométrie Infrarouge

Mesures faites à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge Perkin-Elmer 882

✓ Lysine diCBZ (poudre blanche) – pastille KBr



 $v_{N-H} = 3332 \text{ cm}^{-1}$

 $v_{C-H} = 2951 \text{ cm}^{-1}$

 $v_{C=O}$ carbamate = 1740 cm⁻¹ + 1714 cm⁻¹

 $v_{C=O}$ acide = 1689 cm⁻¹

 $v_{C=C}$ phényle = 1653 cm⁻¹

<u>Composés (1), (2), (3), (4), (6), (7)</u> (poudres jaunâtres) – pastilles KBr

disparition de la bande $v_{c=0}$ acide à 1689cm⁻¹

apparition de la bande $v_{c=0}$ ester vers 1730 cm⁻¹

Composé (5) (poudre jaunâtre) - pastilles KBr

disparition de la bande $v_{c=0}$ acide à 1689cm⁻¹

apparition de deux bandes $v_{c=0}$ ester à 1720 cm⁻¹ et 1705 cm⁻¹

apparition de la bande $v_{c=c}$ méthacrylate à 1625 cm⁻¹

Néanmoins il faut noter que cette méthode d'analyse n'est pas assez précise, dans la mesure où la bande $v_{c=0}$ ester est très forte, il y a donc recouvrement.

<u>Composé (9)</u> (liquide visqueux) – faces NaCl

Nous constatons la disparition des bandes correspondant à la partie CBZ c'est - à dire :

 $v_{C=0}$ carbamate = 1720 à 1714 cm⁻¹

 $v_{C=C}$ phényle = 1653 cm⁻¹

et l'apparition de bandes caractéristiques des chlorures d'ammonium :

 $v_{NH} = 3400 - 2400 \text{ cm}^{-1}$ bandes larges et fortes

 $v = 2000 \text{ cm}^{-1}$ bande moyenne distincte correspondant au zwittérion

Viscosité dynamique

La viscosité dynamique a été mesurée sur un viscosimètre dynamique à cône plan de type Haake. Les tests exécutés à 26°C ont permis de déterminer la contrainte (τ en Pa) subie par la substance étudiée en fonction de la vitesse de rotation (D en s⁻¹) du cône.

A partir de la courbe $\tau = f(D)$ (figure 86), et en considérant que la substance est newtonienne à faible vitesse de rotation, nous avons déterminé la viscosité des différents produits.



figure 86.

Les résultats sont répertoriés dans le tableau 21.

Substance	η (Pa.s)
ester diglycolique	3,087
ester triglycolique	1,729
ester butylique	3,225*
ester méthylique	16,460

tableau 21.

* produit métastable se solidifiant au cours du temps.

Nous constatons donc que l'allongement de la chaîne fluidifie la substance, ce qui est prévisible, et que l'introduction de liaison éther dans la chaîne augmente la fluidité.

Annexe 2 : Dosage des fonctions NCO

<u>Principe</u> :

La méthode consiste à faire réagir les fonctions NCO, présentes dans le milieu, avec une amine secondaire, puis doser l'excès d'amine par une solution titrée d'acide chlorhydrique.

<u>Réactifs</u> :

- \checkmark solution de dibutylamine (1N) dans du toluène.
- ✓ solution d'acide chlorhydrique (1N).
- ✓ indicateur coloré, bleu de bromophénol à 0,02% en masse dans l'eau.
- ✓ isopropanol pour homogénéiser le milieu.

Mode opératoire :

On introduit dans un bécher 1g d'échantillon (pesé de façon très précise), on ajoute 20 ml de dibutylamine 1N. On laisse agir pendant 5 minutes. Puis, on ajoute 40 ml d'isopropanol afin d'obtenir une bonne homogénéisation du mélange et enfin, quelques gouttes d'indicateur coloré. On peut alors titrer la solution au moyen de l'acide chlorhydrique 1N jusqu'à un virage franc (jaune).

On pourra alors calculer le nombre de fonctions NCO au moyen de la formule :

NombredefonctionsNCO/
$$100g = \frac{100}{m} * \left(0,02 - \frac{N_a * V_a}{1000}\right)$$

m étant la masse de l'échantillon.

V_a : le volume en ml de la solution d'acide chlorhydrique.

N_a : la normalité de la solution d'acide chlorhydrique.

<u>Annexe 3 : Détermination du taux d'hydroxyle</u>

Principe :

Le but est d'estérifier les groupes hydroxyles (à température ambiante) par un excès d'anhydride acétique en solution dans l'acétonitrile, en présence d'acide paratoluénesulfonique servant de catalyseur.

On hydrolyse l'anhydride acétique en excès, puis on dose l'acide acétique par une solution titrée d'hydroxyde de sodium.

Réactifs :

On prépare la solution d'anhydride acétique en solution dans l'acétonitrile en présence d'acide paratoluénesulfonique, une solution aqueuse de pyridine ainsi qu'une solution d'hydroxyde de sodium dans le méthanol (à 0,5 N)et comme indicateur coloré, nous utiliserons un mélange de bleu de bromophénol et de rouge de crésol.

Mode opératoire :

On introduit dans un bécher 10 g de l'échantillon dont on veut déterminer le taux d'hydroxyle puis le réactif acétylant, on laisse agir jusqu'à dissolution totale, on ajoute ensuite la solution de pyridine et quelques gouttes d'indicateur coloré. On peut dosé alors notre solution ainsi obtenu au moyen de l'hydroxyde de sodium jusqu'à un virage franc (rouge-violacé).

Un blanc a été préalablement réalisé en introduisant dans un bécher le réactif acétylant puis la pyridine et enfin l'indicateur. Le mélange obtenu est titré par l'hydroxyde de sodium.

On pourra alors calculer le taux d'hydroxyle (I_{OH}) au moyen de la formule :

$$I_{OH} = \frac{56,1T(V_0 - V_1)}{m} + Ia$$

I_a étant l'indice d'acide.

 V_0 est le volume en ml de la solution de NaOH (0,5N) pour le blanc.
V₁ est le volume en ml de la solution de NaOH utilisée au cours de l'essai.

M est la masse de l'échantillon (dans notre cas : le Setalux).

T est le titre de la solution d'hydroxyde de sodium utilisé.

I_{OH} étant le nombre de fonction OH par kg.

Nous aurons alors l'équation suivante :

Nombredefonctions
$$OH = \frac{V}{56,1}$$

V correspond au volume de la solution de NaOH utilisée pour les essais.

L'indice d'acide est déterminé de la façon suivante :

On dissout environ 0,5 à 1g de produit dans 20 ml de méthanol et on dose l'acidité à l'aide de la potasse méthanolique 0,5N en utilisant un indicateur coloré mixte comprenant du rouge de crésol et du bleu de thymol dans de l'éthanol.

On pourra alors calculer l'indice d'acide au moyen de la formule :

$$I_a = \frac{5.61 * N * (n_1 - n_0)}{P}$$

n₀ correspond au volume de KOH utilisé pour le témoin.

n₁ correspond au volume de KOH utilisé pour l'échantillon.

N étant la normalité de KOH.

P est le poids de l'échantillon en g.

Bibliographie

¹ J. P. GREENSTEIN, M. WINITZ, Chemistry of the Amino Acids, J. WILEY and Sons, New York, 3, 2097 (1961) ² J. P. GREENSTEIN, M. WINITZ, Chemistry of the Amino Acids : Chemical Procedures

for Synthesis of Peptides, J. WILEY and Sons, New York, 2, 925 (1961)

³ M. BODANSKY et A. BODANSKY, The Practice of Peptide Synthesis, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 33 (1984)

⁴ R. P. PATEL et S. PRICE, J. Org. Chem., 30, 3575 (1965)

⁵ M. BRENNER et W. HUBER, Helv. Chim. Acta, 26(5), 136 (1953)

⁶ C. L. PENNEY, P. SHAH et S. LANDI, J. Org. Chem., 50, 1457 (1985)

⁷ J. C. SHEEHAN et G. P. HESS, J. Amer. Chem. Soc., 77, 1067 (1955)

⁸ R. CHINCHILLA, C. NAJERA, M. YUS et A. HEUMANN, Tetrahed. Asym., 1(12), 851 (1990) ⁹ B. NEISES et W. STEGLICH, Angew. Chem. Int. Ed.Engl., 17(7), 522 (1978)

¹⁰ J. C. JAIN, I. K. SHARMA, M. K. SAHNI, K. C. GUPTA et N. K. MATHUR, Ind. J. Chem., 15B, 766 (1977)

¹¹ K. HOLMBERG et B. HANSEN, Acta Chem Scand., B33, 410 (1979)

¹² H. HENECKA et E. MULLER, Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie, Thieme, Stuttgart, 8, 521 (1952)

¹³ A. HASSNER et V. ALEXANIAN, Tetrahed. Lett., 46, 4475 (1978)

¹⁴ M. BODANSKY et A. BODANSKY, The Practice of Peptide Synthesis, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 153 (1984)

¹⁵ K. C. FRISH et L. P. RUMAO, J. Macromol. Sci. – Rev. Makromol. Chem., C5(1), 103 (1970) ¹⁶ I. I. JONES et N. G. SAVILL, J. Chem. Soc., 4396 (1957)

¹⁷ G. OERTEL, Polyuréthane Handbook : Chemistry - Raw Material - Processing-Application - Properties, Hanser Publishers, New York, 2^{nde} Ed. (1993)

¹⁸[.]H. HERLINGER, Struktur und Reaktivität der Isocyanate. Habilitationsschrift, Univ. Stuttgart, 1970

¹⁹ US – PS 4644017, Bayer, (1987)

²⁰ DE – PS 1262586, Bayer, (1966)

²¹ ASTM D 1638 - 74

²² F. N. JONES, Toward Solvent Less Liquid Coatings, Joseph Matello Memorial Lecture ²³ NF T 52-113

²⁴ J.D. FINN, Viscoelastic properties of polymers, John Wiley and Sons Inc., New York

(1980) ²⁵ H. A. BARNES, B. F. HUTTON et K. WALTERS, An introduction to rheology, Rheology Series 3, Elsevier Applied Science, (1989)

²⁶ W. GEISSLE, H. M. LAUN, M. PAHL, Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere, VDI-Gesellschaft Kunststofftechnik, Düsseldorf (1990)

²⁷ W. DEGUSSA, Schriftenreihe «Anwendungstechnische Pigmente, Grundlagen und Anwendungen von Aerosil », Teil I, Grundlagen Nr. 11 ²⁸ H. GIESEKUS et G. LANGER, Rheologica Acta, 16(1), (1977)

²⁹ W. MARQUARDT et J. NIJMAN, Experimental errors when using rotational rheometers, Rheology 93, Vincent Verlag, Hanovre (1993)

³⁰ ASTM D 1638 - 74

³¹ L. ORSINI, Peintures et Vernis Polyuréthanes, 258 p. (1980)

³² J. W. ROSTHAUSER et K. NACHTKAMP, J. Coated Fabrics, 16, 39 (1986)

³³ G. BINNIG et H. ROHRER, Helv. Phys. Acta, 55, 726 (1982)

³⁴ www.u.bourgogne.fr/LPUB/opsub

³⁵ G. BINNIG, C. GERBER, E. STOLL, T. R. ALBRECHT et C. F. QUATE, Phys. Rev. Lett., 56, 930 (1986)

³⁶ Q. ZHONG et al., Surface Sci. Lett., L688, 290 (1993)

³⁷ Y. MARTIN, C. C. WILLIAMS et WICKRAMASINGHE, J. Appl. Phys., 6, 4723 (1989)

³⁸ A. GOURDENNE, Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires, GFP,
4, 297 (1982)

³⁹ O. LORENZ, H. DECKER et G. ROSE, Angew. Makromol. Chem., 122, 83 (1984)

⁴⁰ A. WURTZ, C. R. Hebd. Séances Acad. Sci., 27, 241 (1848)

⁴¹ K. B. WAGNER et M. A. MURLA, Polym. Prep. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem., 30, 287 (1989)

⁴² F. W. VAN DER WEIJ, J. Polym. Sci. Chem. Ed., 19, 381 (1981)

⁴³ S. D. LIPSHITZ et C. W. MACOSKO, J. Appl. Polym. Sci., **21**, 2029 (1977)

⁴⁴ L. ORSINI, Peintures et Vernis Polyuréthanes, (1980)

⁴⁵ L. THIELE, Acta Polymerica, 30, 323 (1979)

⁴⁶ S. G. LUO, H. M. TAN, J. G. ZHANG, Y. J. WU, F. K. PEI et X. H. MENG, J. Appl. Polym. Sci., 65, 1217 (1997)

⁴⁷ J. W. BAKER, J. GAUNT et M. M. DAVIES, J. Chem. Soc., 1, 19 (1949)

⁴⁸ S. G. ENTELIS, IUPAC Intern. Symp. Macromol. Chem., 89 (1969)

⁴⁹ M.-C. CHANG et S.-A. CHEN, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 25, 2543 (1987)

⁵⁰ J. W. BAKER et J. B. HOLDSWORTH, J. Chem. Soc., 26, 713 (1947)

⁵¹ P. KROL, J. Appl. Polym. Sci., 57, 739 (1995)

⁵² R. LUNDGREN, R. SANDEN A. et C. ALBERTSSON, J. Appl. Polym. Sci., 37, 1221 (1989)

⁵³ P. KROL, B. ATAMANCZUK et J. PIELICHOWSKY, J. Appl. Polym. Sci., 46, 2139 (1992)

⁵⁴ L. XIAOLIE, L. JIN et M. DEZHU, J. Appl. Polym. Sci., 57, 467 (1995)

⁵⁵ F. M. B. COUTHINO, L. C. REZENDE et J. R. QUIJADA, J. Polym. Sci. Chem. Ed., 24, 3021 (1986)

⁵⁶ R. JOHN, E. T. THACHIL, N. R. NEELAKANTAN et N. SUBRAMANIAN, Polym.-Plast. Technol. Eng., 30, 545 (1991)

⁵⁷ F. HERNANDEZ-SANCHEZ et R. VERA-GRAZIANO, J. Appl. Polym. Sci., 46, 571 (1992)

⁵⁸ P. KROL, J. Appl. Polym. Sci., 46, 2139 (1992)

⁵⁹ M. GAMBIROZA-JUKIC, Z. GOMZI et H. J. MENCER, J. Appl. Polym. Sci., 47, 513 (1993)

⁶⁰ P. KROL, B. ATAMANCZUK et J. PIELICHOWSKI, J. Appl. Polym. Sci., 46, 2139 (1992)

⁶¹ M. SATO, J. Amer. Chem. Soc., 82, 3893 (1960)

⁶² M. SATO, J. Org. Chem. Soc., 27, 819 (1962)

⁶³ G. ANZUINO, A. PIRRO, O. ROSSI et L. POLO FRIZ, J. Polym. Sci. Chem. Ed., 13, 1657 (1975)

⁶⁴ R. B. PRIME, Polym. Eng. Sci., 13(5), 365 (1973)

⁶⁵ A. KELEMEN-HALLER, F. FARKAS, K. BELINA et J. VARGA, Thermochim. Acta, 92, 297 (1985)

⁶⁶ M. A. ACITELLI, R. B. PRIME et E. SACHER, Polymer, 12, 335 (1971)

⁶⁷ J. BARTON et P. M. SHEPHERD, Makromol. Chem., 176, 919 (1975)

⁶⁸ R. JOHN, N. R. NEELAKANTAN et N. SUBRAMANIAN, Thermochim. Acta, 179, 281 (1991)

⁶⁹ F. HERNANDEZ-SANCHEZ et H. VAZQUEZ-TORRES, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 28, 1579 (1990)

⁷⁰ ASTM, D1638 - 74

⁷¹ F. M. B. COUTHINO, L. C. REZENDE et J. R. QUIJADA, J. Polym. Sci. Chem. Ed., 24, 727 (1986)

⁷² F. M. B. COUTHINO et M. C. G. ROCHA, Eur. Polym. J., 27(2), 213 (1991)

⁷³ F. M. B. COUTHINO et M. C. G. ROCHA, J. Polym. Sci. Chem. Ed., 26, 3167 (1988)

⁷⁴ H. KOTHANDARAMAN et A. SULTAN NASAR, J. M. S.-Pure Appl. Chem., A31(3), 339 (1994)

⁷⁵ J. H. SAUNDERS et K. C. FRISCH, Polyuréthanes, Chemistry and Technology, Part I, Interscience, New York, (1962), Ibid., Part II, 622 (1964)

⁷⁶ F. G. LOVERING et K. J. LAIDLER, Can. J. Chem., 40, 26 (1962)

⁷⁷ A. V. CUNLIFFE, A. DAVIS, M. FAREY et J. WRIGHT, Polymer, 26, 301 (1985)

⁷⁸ N. BIALAS, H. HÖCKER, M. MARSCHNER et W. RITTER, Makromol. Chem., 191, 1843 (1990)

⁷⁹ K. HATÁDA, K. UTE et S. P. PAPPAS, J. Polym. Sci. Polym. Polym. Lett. Ed., 25, 477 (1987)

⁸⁰ F. SURIVET, T. M. LAM et J.-P. PASCAULT, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 29, 1977 (1991)

⁸¹ H.-K. ONO, F. N. JONES et S. P. PAPPAS, J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed., 23, 509 (1985)

⁸² K. HATADA, K. UTE, K.-I. OKA et S. P. PAPPAS, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 28, 3019 (1990)

⁸³ J.-F. GERARD, P. LE PERCHEC et Q. T. PHAM, Makromol. Chem., 189, 1719 (1988)
⁸⁴ M. BRIA, Rapport interne, (1999)

