



HAL
open science

Nouveaux catalyseurs et systèmes catalytiques appliqués à la synthèse du polyuréthane via la réaction isocyanate – alcool

Julien Lhomme

► To cite this version:

Julien Lhomme. Nouveaux catalyseurs et systèmes catalytiques appliqués à la synthèse du polyuréthane via la réaction isocyanate – alcool. Polymères. INSA de Lyon, 2013. Français. NNT : 2013ISAL0158 . tel-01077954

HAL Id: tel-01077954

<https://theses.hal.science/tel-01077954>

Submitted on 27 Oct 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Numéro d'ordre 2013-ISAL-0158
Année 2013

Thèse

Nouveaux catalyseurs et systèmes catalytiques appliqués à la synthèse du polyuréthane via la réaction isocyanate – alcool

Présentée devant

L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

Pour obtenir

le grade de DOCTEUR

Formation doctorale

MATERIAUX MACROMOLECULAIRES

Ecole doctorale

ECOLE DOCTORALE DES MATERIAUX DE LYON

Par

Julien LHOMME

(Ingénieur ENSCCF)

Soutenue le 17 décembre 2013 devant la commission d'examen

Jury MM.

J. Antoine Baceiredo	Chercheur CNRS (Université P. Sabatier Toulouse)	Président du jury
Dominique Bénazet	PDG (Juxta / Allrim)	Invité
Sylvain Caillol	Ingénieur de recherche (ENSCM)	Rapporteur
Etienne Fleury	Professeur (INSA de Lyon)	Directeur de thèse
Christian Maliverney	Ingénieur (Bluestar Silicones)	Invité
Françoise Méchin	Chargée de recherche (INSA de Lyon)	Co-directrice de thèse
Laurent Saint-Jalmes	Ingénieur (Bluestar Silicones)	Invité
Philippe Zinck	Professeur (Université de Lille 1)	Rapporteur

Ingénierie des Matériaux Polymères, UMR 5223
IMP@INSA

INSA Direction de la Recherche - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2011-2015

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	<u>CHIMIE DE LYON</u> http://www.edchimie-lyon.fr Sec :Renée EL MELHEM Bat Blaise Pascal 3° etage Insa : R. GOURDON	M. Jean Marc LANCELIN Université de Lyon – Collège Doctoral Bât ESCPE 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 13 95 directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A.	<u>ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE</u> http://edeea.ec-lyon.fr Secrétariat : M.C. HAVGOUDOUKIAN eea@ec-lyon.fr	M. Gérard SCORLETTI Ecole Centrale de Lyon 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 60.97 Fax : 04 78 43 37 17 Gerard.scorletti@ec-lyon.fr
E2M2	<u>EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION</u> http://e2m2.universite-lyon.fr Insa : H. CHARLES	Mme Gudrun BORNETTE CNRS UMR 5023 LEHNA Université Claude Bernard Lyon 1 Bât Forel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 06.07.53.89.13 e2m2@univ-lyon1.fr
EDISS	<u>INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTE</u> - http://www.ediss-lyon.fr Sec : Insa : M. LAGARDE	Mme Emmanuelle CANET-SOULAS INSERM U1060, CarMeN lab, Univ. Lyon 1 Bâtiment IMBL 11 avenue Jean Capelle INSA de Lyon 696621 Villeurbanne Tél : 04.72.68.49.09 Fax :04 72 68 49 16 Emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr
INFOMATHS	<u>INFORMATIQUE ET MATHÉMATIQUES</u> http://infomaths.univ-lyon1.fr Sec :Renée EL MELHEM Bat Blaise Pascal 3° etage infomaths@univ-lyon1.fr	Mme Sylvie CALABRETTO LIRIS – INSA de Lyon Bat Blaise Pascal 7 avenue Jean Capelle 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 43. 80. 46 Fax 04 72 43 16 87 Sylvie.calabretto@insa-lyon.fr
Matériaux	- <u>MATERIAUX DE LYON</u> http://ed34.universite-lyon.fr Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry Ed.materiaux@insa-lyon.fr	M. Jean-Yves BUFFIERE INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Saint Exupéry 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 83 18 Fax 04 72 43 85 28 Jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr
MEGA	<u>MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE</u> http://mega.universite-lyon.fr Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry mega@insa-lyon.fr	M. Philippe BOISSE INSA de Lyon Laboratoire LAMCOS Bâtiment Jacquard 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél :04.72 .43.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 Philippe.boisse@insa-lyon.fr
ScSo	<u>ScSo*</u> http://recherche.univ-lyon2.fr/scso/ Sec : Viviane POLSINELLI Brigitte DUBOIS Insa : J.Y. TOUSSAINT	M. OBADIA Lionel Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.77.23.86 Fax : 04.37.28.04.48 Lionel.Obadia@univ-lyon2.fr

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

Remerciements

Je remercie mes encadrants, Etienne Fleury et Françoise Méchin, pour m'avoir guidé, conseillé, donné de l'autonomie mais également recadré lorsqu'il le fallait. Sans eux, mon travail n'aurait pas été ce qu'il est aujourd'hui.

Je remercie les partenaires du projet avec qui la collaboration a été fructueuse et qui participaient volontiers aux débats concernant la partie PU du projet, toute petite face aux silicones.

En particulier, je souhaiterais remercier Dominique Bénazet et Guy Rosier, appartenant à l'entreprise Juxta, pour les riches échanges que nous avons pu avoir tout au long de ce projet. De même, Laurent Saint-Jalmes et Christian Maliverney ont toute ma reconnaissance, ainsi qu'Antoine Baceiredo, pour les échanges tant de connaissances que de produits utiles à mon travail.

Je remercie également Bluestar Silicones, le Fonds unique interministériel (financeur du projet), ainsi que Techtera et Axelera, pour avoir permis au projet ECOMAT de voir le jour.

Je tiens également à remercier les membres du jury, pour avoir accepté de juger mon travail, pour les critiques constructives dont ils m'ont fait part par écrit ou à l'oral le jour de la soutenance. Merci encore à Antoine Baceiredo pour avoir accepté de tenir le rôle de président du jury, à messieurs Sylvain Caillol et Philippe Zinck pour avoir accepté d'être les rapporteurs, à messieurs Dominique Bénazet, Christian Maliverney et Laurent Saint-Jalmes.

A tous ceux que j'ai eu la chance de croiser et qui m'ont aidé à un moment durant mon doctorat, je vous adresse toute ma reconnaissance. Je ne peux nommer tout le monde et je ne m'y risquerais pas, de peur d'oublier quelqu'un.

J'aimerais cependant insister sur l'aide précieuse apportée par Jocelyne Galy avec la GPC, par le trio Fernande / Cécile / Annick pour la RMN (désolé de vous en avoir fait baver...), M. Alain Arbona (verrier) pour m'avoir aidé à mettre en place mon réacteur.

Je remercie de tout mon cœur mes nombreux collègues de bureaux qui ont permis de faire redescendre la pression lorsque celle-ci augmentait, afin de garder les idées claires. Je remercie notamment Pierre, Gwénaëlle, Emeline, Suzanne et Aymeric, pour ne citer qu'eux.

Je remercie mes amis « extra-laboratoire » pour leur bonne humeur et les parties de rigolades partagées en dehors des heures de boulot.

Merci à ma famille pour m'avoir soutenu et encouragé durant ces années qui n'ont pas toujours été toutes roses.

Pour finir, merci à ma fiancée Jessica, pour m'avoir soutenu et supporté, encouragé, poussé lorsque je faiblissais, félicité lorsque je réussissais. Merci également de m'avoir donné un fils aussi génial. Merci à toi, Maxime, car tu as su égayer mes journées et balayer mes angoisses avec un simple rire. Tu dois être un magicien...

Résumé

L'objectif de ce travail est de remplacer les catalyseurs organométalliques à base d'étain et de mercure utilisés lors de la synthèse de polyuréthane via la réaction isocyanate – alcool.

Une étude bibliographique a montré que la basicité et la nucléophilie d'un catalyseur organique gouvernent son activité et le mécanisme réactionnel qu'il induit. Pour les catalyseurs organométalliques, ces propriétés catalytiques s'expliquent par des considérations électroniques ainsi que par le principe HSAB.

D'autre part, une étude approfondie du catalyseur organomercuriel a été menée. Elle a révélé l'intérêt d'ajouter à l'espèce catalytique organométallique un acide carboxylique, de préférence à longue chaîne carbonée. Celui-ci ralentit l'hydrolyse du catalyseur tout en augmentant sa sélectivité envers la réaction isocyanate – alcool.

De nouveaux catalyseurs ou systèmes catalytiques originaux ont ensuite été évalués grâce à un test simplifié. Trois catalyseurs organométalliques ont ainsi été sélectionnés pour de nouveaux essais dans des conditions plus proches de celles rencontrées dans l'industrie. Ils se sont tous révélés actifs, mais seul le β -dicétonate de zinc II permet d'obtenir un prépolymère incolore et transparent, deux critères essentiels pour les applications visées. Il pourrait donc remplacer le catalyseur organostannique.

Enfin, l'étude de la sélectivité de systèmes catalytiques impliquant un catalyseur commercial en présence d'acide néodécanoïque a confirmé le rôle protecteur de ce dernier. La sélectivité du complexe de zinc retenu précédemment a par ailleurs été évaluée et apparaît 2,5 fois supérieure à celle du complexe organomercuriel à remplacer.

Mots-clés : polyuréthane ; catalyse ; cinétique ; RMN ; sélectivité ; mécanisme

Abstract

The aim of this work is to replace organotin and organomercury catalysts used for the synthesis of polyurethane via the isocyanate – alcohol reaction.

A bibliographic review revealed that basicity and nucleophilicity of an organic catalyst affect its activity and the reaction mechanism it induces. For organometallic catalysts, these catalytic properties can be explained by electronic considerations and by the HSAB principle.

On the other hand, a comprehensive study of the organomercury catalyst highlighted the benefit to combine it with a carboxylic acid, preferably with a long carbon backbone. This slows down hydrolysis of the catalyst while increasing its selectivity toward the isocyanate – alcohol reaction.

New original catalysts or catalytic systems were then evaluated using a simplified experiment. Three organometallic catalysts were selected for further testing in conditions closer to industrial ones. They all showed appropriate catalytic activity, but the zinc II β -diketonate is the only one to provide a colorless and transparent prepolymer, two essential criteria for the intended applications. This complex could therefore replace the organotin catalyst.

Finally, the study of the selectivity of catalytic systems involving a commercial catalyst in the presence of neodecanoic acid confirmed its protective role toward hydrolysis. The previously retained zinc complex was also evaluated and revealed a selectivity 2.5 times greater than that of the organomercurial complex to replace.

Keywords : polyurethane ; catalysis ; kinetic ; NMR ; selectivity ; mechanism

Table des matières

Liste des acronymes et abréviations	11
Introduction Générale	14
Chapitre 1 – Synthèse de polyuréthanes par la voie isocyanate - alcool : généralités et catalyse	17
1. Généralités sur le polyuréthane	17
1.1. Chimie des isocyanates	17
1.1.1. Formation de la liaison uréthane	17
1.1.2. Formation d'une liaison urée	17
1.1.3. Autres réactions	18
1.2. Structure des polyuréthanes	21
1.3. Synthèse en une étape à partir de monomères	22
1.4. Synthèse en deux étapes via un prépolymère	22
2. Formation non catalysée d'une liaison uréthane : influence des réactifs et du milieu	24
2.1. Association des réactifs en l'absence de catalyseur	25
2.2. Autocatalyse par les liaisons uréthane	26
3. Catalyse de la réaction isocyanate – alcool par des composés organiques basiques	28
3.1. Les amines	29
3.1.1. Amines les plus couramment utilisées pour former des PU	30
3.1.2. Mode d'action des amines	30
3.2. Les guanidines	32
3.2.1. Utilisation des guanidines à travers la littérature	32
3.2.2. Mode d'action	36
3.3. Les carbènes	37
3.3.1. Définition	37
3.3.2. Réactivité	38
3.4. Conclusion	43
4. Catalyse de la réaction isocyanate – alcool par des complexes métalliques acides	44
4.1. Introduction	44

4.2. Métaux et ligands utilisés pour la catalyse de la réaction isocyanate – alcool	45
4.3. Mécanisme de type acide de Lewis	46
4.4. Mécanisme de type insertion	48
4.4.1. Catalyseurs à base d'étain	48
4.4.2. Catalyseurs à base de cuivre	51
4.4.3. Catalyseurs à base de zirconium	52
4.5. Influence du métal et des ligands sur le mécanisme	54
4.5.1. Etude de la configuration électronique	54
4.5.2. Influence de l'environnement	58
4.6. Conclusion	59
5. Co-catalyse	61
5.1. Introduction	61
5.2. Synergie entre DBTDL et TEDA	61
5.3. Cas du triphénylbismuth (TPB)	62
5.4. Cas du zinc	63
6. Conclusion	64
Chapitre 2 – Etude de la catalyse de la réaction isocyanate – alcool par des complexes de mercure II	66
1. Introduction	66
2. Carte d'identité du Thorcat 535	66
2.1. Composition et structure	67
2.2. Intérêt de ce catalyseur	67
3. Etude bibliographique	68
3.1. Le mercure dans la littérature	68
3.2. Propositions de mode d'action	69
3.2.1. Analogie avec la réaction d'oxymercuration	70
3.2.2. Analogie avec les dérivés de l'étain	71
3.2.3. Conclusion	74
4. Etude des interactions catalyseur mercuriel / réactifs	74
4.1. Présentation des composés	74
4.1.1. Les catalyseurs mercuriels	74
4.1.2. Les alcools	76

4.1.3. Le diisocyanate	77
4.2. Interactions mercure / alcool.....	79
4.2.1. Système réel	79
4.2.2. Système simplifié	80
4.2.3. Conclusion	84
4.3. Interactions mercure / IPDI	84
4.3.1. Système réel	84
4.3.2. Système simplifié	86
4.3.3. Conclusion	86
4.4. Conclusions concernant le mécanisme supposé de la catalyse par le PMND	86
5. Rôle du ligand néodécanoate	88
5.1. Aspect pratique.....	88
5.2. Aspect chimique	88
6. Rôle de l'acide néodécanoïque libre.....	90
6.1. Quelques raisons pratiques	90
6.2. Interactions mercure / AND	90
6.2.1. Mise en évidence d'interactions	91
6.2.2. Influence sur la cinétique	95
6.2.3. Influence sur la stabilité du catalyseur	96
6.2.4. Influence sur la sélectivité du catalyseur.....	99
6.3. Conclusion.....	101
7. Conclusion.....	101
Chapitre 3 – Evaluation de l'activité de nouveaux catalyseurs pour la réaction isocyanate – alcool	103
1. Introduction.....	103
2. Présentation des catalyseurs étudiés	104
2.1. Catalyseurs de la famille des guanidines.....	105
2.2. Catalyseurs à base de zinc.....	105
2.3. Catalyseurs à base de fer.....	109
2.4. Catalyseurs à base de molybdène	110
3. Méthodologie analytique.....	112
4. Screening des catalyseurs.....	113

4.1.	Conditions opératoires.....	113
4.2.	Etude des références.....	113
4.2.1.	Cinétiques	114
4.2.2.	Distribution des masses molaires.....	115
4.2.3.	Analyses infrarouge	117
4.3.	Résultats.....	119
4.3.1.	Catalyseurs de la famille des guanidines	119
4.3.2.	Catalyseurs à base de zinc	121
4.3.3.	Catalyseurs à base de fer	129
4.3.4.	Catalyseurs à base de molybdène.....	132
4.3.5.	Conclusion sur la catalyse du système PPG / TDI à 45°C	136
5.	Evaluation des catalyseurs en système IPDI à chaud	137
5.1.	Conditions opératoires.....	137
5.2.	Référence	137
5.3.	Résultats.....	138
5.3.1.	Cinétiques de réaction	138
5.3.2.	Distribution des masses molaires.....	139
6.	Conclusion.....	140
Chapitre 4 – Etude de la sélectivité alcool / eau des nouveaux catalyseurs..		142
1.	Introduction.....	142
2.	Méthodes de caractérisation permettant de déterminer la sélectivité des catalyseurs	143
2.1.	Utilisation des constantes cinétiques de réaction	143
2.1.1.	Généralités.....	143
2.1.2.	Exemples	144
2.1.3.	Limites de la méthode	145
2.2.	Utilisation de la spectroscopie infrarouge	146
2.2.1.	Généralités.....	146
2.2.2.	Exemples	146
2.2.3.	Limites.....	150
2.3.	Utilisation de la RMN du proton	152
2.3.1.	Principe	152
2.3.2.	Exemples	153

2.3.3.	Limites et précautions à prendre	154
2.4.	Conclusion.....	154
3.	Choix de la méthode d'évaluation de la sélectivité	155
3.1.	Evaluation de la sélectivité par RMN	155
3.1.1.	Principe	155
3.1.2.	Calculs	156
3.1.3.	Conditions opératoires	159
3.1.4.	Validation de la méthode avec un alcool modèle	159
3.1.5.	Réaction avec un poly(oxypropylène) industriel sans eau	163
3.1.6.	Conclusion	169
3.2.	Evaluation de la sélectivité par comparaison des temps de conversion	170
3.2.1.	Principe	170
3.2.2.	Conditions opératoires	170
3.2.3.	Evaluation des catalyseurs de référence	171
3.2.4.	Influence de la présence d'acide néodécanoïque sur la sélectivité..	173
3.2.5.	Evaluation de la sélectivité du Zn(R50) ₂ et de l'un de ses dérivés aminés	179
3.2.6.	Conclusion	182
4.	Conclusion.....	182
	Conclusion générale et perspectives.....	185
	Références bibliographiques	189
	Annexe A – Méthodes expérimentales	197
1.	Réaction isocyanate – (alcool ou eau).....	197
1.1.	Réacteur	197
1.2.	Mode opératoire	198
1.2.1.	Système TDI	198
1.2.2.	Système IPDI à chaud	199
1.2.3.	Système IPDI à froid	199
1.2.4.	Répétabilité des cinétiques	201
2.	Analyses effectuées.....	202
2.1.	Dosage des hydroxyles	202

2.1.1. Principe	202
2.1.2. Détermination de l'indice d'acide.....	203
2.1.3. Détermination de l'indice d'hydroxyle	203
2.2. Dosage des isocyanates.....	204
2.2.1. Principe	204
2.2.2. Détermination de l'indice NCO	204
2.3. Chromatographie d'exclusion stérique.....	205
2.4. Infrarouge	206
2.5. Résonance Magnétique Nucléaire.....	206
Annexe B – Evaluation de l'activité d'un carbène en système 2,4-TDI – PPG2000 à 45°C	207
1. Présentation du catalyseur	207
2. Cinétiques de réaction	207
3. Analyses de CES et IR	208
4. Conclusion.....	209
Annexe C – Cinétique de réaction générale et cas des polyuréthanes	210
1. Définition de la vitesse de réaction	210
2. Détermination de la constante cinétique de réaction	211
2.1. Réactions à un seul réactif	211
2.1.1. Réaction d'ordre 1	211
2.1.2. Réaction d'ordre 2.....	212
2.1.3. Réaction d'ordre 3.....	213
2.2. Réactions à plusieurs réactifs : cas des polyuréthanes	213
2.2.1. Grand excès de l'un des réactifs	213
2.2.2. Réactifs en quantités stœchiométriques	214
2.2.3. Cas général.....	214

Liste des acronymes et abréviations

A

AcAc : 2,4-pentanedione

2-ACP : 2-acétylcyclopentanone

ADN : acide désoxyribonucléique

AND : acide néodécanoïque

ANSES : Agence Nationale de Sécurité Sanitaire de l'Alimentation, de l'Environnement

et du Travail

B

BDMA : benzyldiméthylamine

BMB : 4,4'-dibutylcarbamate de diphenylméthylène

C

CAS : chemical abstract service

CES : chromatographie d'exclusion stérique

CMR : cancérigène, mutagène, reprotoxique

COV : Composé organique volatil

Cy₂MeBuG : Dicyclohexylméthylbutylguanidine

D

DABCO : 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane

DBA : N,N-dibutylamine

DBTDC : dichlorure de dibutylétain

DBTDL : dilaurate de dibutylétain

DBU : 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène

DEPT135 : Distortions Enhancement by Polarization Transfer avec un angle d'impulsion de 135°

dimTBD : dimère de la TBD

DMBA : N,N-diméthyl-N-butylamine

DMCHA : N,N-diméthylcyclohexylamine

DMED : diméthyléthylènediamine

DMHD : 2,6-diméthyl-3,5-heptanedionate

DMSO : diméthylsulfoxyde

DMSO-d₆ : diméthylsulfoxyde hexadeutééré

DPGDME : di(propylène glycol)diméthyléther

E

EtHexO : 2-éthylhexanoate

EU : éthyluréthane

F

FTIR : voir IRTF

H

HDI : diisocyanate d'hexaméthylène

HDT : voir ^tHDI

H₁₂MDI : méthylène bis(4-cyclohexylisocyanate)

HSAB : hard and soft acids and bases

I

IPDI : diisocyanate d'isophorone

iPr₂MeBuG : diisopropylméthylbutylguanidine

IR : infrarouge

IRTF : infrarouge à transformée de Fourier

M

MDI : diisocyanate de 4,4'-diphénylméthylène

MTBD : 7-méthyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]déc-5-ène

N

ND : néodécanoate

NEM : N-éthylmorpholine

O

OA : octylamine

oct : 1,2-octanediolate

OctO : octanoate

OMO : 4,4'-dioctylcarbamate de diphénylméthylène

P

PGME : propylène glycol monométhyl éther

PMAc : acétate de phénylmercure

PMND : néodécanoate de phénylmercure

PPG : poly(propylène glycol)

prop : 1,2-propanediolate

PU : polyuréthane

PUR : élastomère polyuréthane (polyurethane rubber)

R

R50 : Rhodiastab50

REACH : Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals

RMN : résonance magnétique nucléaire

I

TBD : 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]déc-5-ène

TDI : diisocyanate de toluène

TEA : triéthylamine

TEDA : triéthylènediamine , voir aussi DABCO

^tHDI : trimère du diisocyanate d'hexaméthylène

THF : tétrahydrofurane

TMEDA : N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine

TMG : tétraméthylguanidine

TMS : tétraméthylsilane

TPB : triphénylbismuth

TPU : polyuréthane thermoplastique

U

UDD : undécanedionate

UMR : unité mixte de recherche

Introduction Générale

L'industrie européenne des matières plastiques doit répondre à une demande croissante. En 2011, elle atteignait 47 Mtonnes. Avec une part de 7% de la demande totale, le polyuréthane (PU) fait partie des 6 plastiques les plus importants et la demande est en hausse, de 3% par rapport à l'année précédente [PLA-2012].

Ce polymère utilisé au quotidien se retrouve sous de multiples formes : mousses souples et rigides, élastomères, thermoplastiques, peintures, adhésifs... Il est par conséquent utilisé dans des domaines très variés, allant du bâtiment à l'automobile en passant par les textiles, les revêtements de sols ou encore l'électronique.

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

La voie de synthèse quasi-exclusive de ce type de composés met en jeu des isocyanates avec des alcools pour former des polyuréthanes, parfois également combinés à des amines ou de l'eau ce qui conduit à des poly(uréthane urée)s. Or les diisocyanates utilisés possèdent tous une toxicité élevée, et leur principale voie de synthèse implique l'utilisation de phosgène (dichlorure de méthanoyle, CAS [75-44-5]) mortel par inhalation (H330) et pouvant provoquer de graves brûlures de la peau ainsi que des lésions oculaires (H314).

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

Afin de s'affranchir de ces dangers lors de la manipulation des monomères, des équipes de recherche du monde entier ont envisagé plusieurs leviers pouvant rendre plus propres leur préparation et leur utilisation.

Le premier consiste à valoriser des voies de synthèse utilisant des réactifs moins dangereux. Différents modes de synthèse ont été et sont développés afin de s'affranchir de l'utilisation des diisocyanates toxiques. On trouve par exemple les réactions

carbonate – amine et amine - dioxyde de carbone - chlorure d'alkyle. Une autre encore permet d'obtenir du polyuréthane par ouverture d'un uréthane cyclique.

Un autre axe de recherche se focalise sur les catalyseurs utilisés lors de la synthèse des PU, afin de remplacer les complexes organométalliques toxiques par des composés moins dangereux.

Dans ce contexte, Bluestar Silicones a initié le Projet ECOMAT (ECO MATériaux souples et nouveaux catalyseurs) labellisé par deux pôles de compétitivité rhônalpins : Techtera et Axelera, en partenariat avec 4 autres entreprises (Fontanille, Ahlstrom, Palchem, Juxta / Allrim) et 3 laboratoires universitaires (Ingénierie des Matériaux Polymères – UMR 5223, Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée – UMR 5069, Laboratoire de Génie Civil et d'Ingénierie Environnementale – EA 4126). Il a pour objectif de supprimer les composés à base d'étain et de mercure utilisés comme catalyseurs dans les formulations silicone et polyuréthane et de les remplacer par de nouveaux systèmes catalytiques, soit par une association originale de composés, soit en utilisant des espèces nouvelles non décrites comme actives pour cette réaction.

Pour y parvenir, la méthodologie suivante a été appliquée. Elle est organisée en quatre parties, chacune correspondant à un chapitre.

- En premier lieu, la relation entre l'activité des catalyseurs actifs pour la réaction isocyanate – alcool répertoriés dans la littérature et leur structure chimique a été mise en évidence. Cela a permis de comprendre comment interviennent les catalyseurs dans cette réaction et quels sont les paramètres qui influencent leur activité, notamment la basicité dans le cas des catalyseurs organiques ou l'environnement électronique du métal dans un complexe métallique.
- Dans un deuxième temps, le catalyseur mercuriel couramment utilisé par l'entreprise Juxta / Allrim, formulateur de polyuréthanes et partenaire du projet, a été étudié dans le but de préciser quels facteurs rendent ce système catalytique aussi sélectif, c'est-à-dire actif vis-à-vis de la réaction isocyanate – alcool tout en évitant que la réaction isocyanate – eau n'ait lieu.
- L'activité de nouveaux catalyseurs de natures très variées fournis par Bluestar Silicones a été évaluée dans une formulation modèle qui a permis de sélectionner les catalyseurs les plus actifs. Une deuxième réaction modèle plus proche des conditions de fabrication des prépolymères terminés isocyanate a également été

utilisée. Elle a permis de choisir parmi les catalyseurs précédemment sélectionnés celui qui est le plus approprié pour remplacer le catalyseur à base d'étain.

- Enfin, la sélectivité des catalyseurs étant un critère déterminant pour le remplacement du composé organomercuriel, nous avons recherché le meilleur moyen de l'évaluer. La méthode finalement mise au point a permis de tester différents systèmes catalytiques basés sur des associations de produits commerciaux ainsi que certains des nouveaux catalyseurs, mettant en évidence l'adéquation de l'un d'eux pour répondre à la problématique.

Chapitre 1 – Synthèse de polyuréthanes par la voie isocyanate - alcool : généralités et catalyse

1. Généralités sur le polyuréthane

1.1. Chimie des isocyanates

Une fonction isocyanate -NCO possède une réactivité élevée en raison du caractère électropositif très marqué du carbone lié aux deux atomes électronégatifs adjacents : l'oxygène et l'azote. Cette réactivité élevée rend de nombreuses réactions possibles, elles seront plus ou moins favorisées en fonction des réactifs et des catalyseurs utilisés ainsi que des conditions opératoires. Les composés réactifs sont ceux présentant un hydrogène labile et également les isocyanates eux-mêmes.

1.1.1. Formation de la liaison uréthane

La liaison uréthane (également appelée carbamate) résulte de la réaction entre un alcool et un isocyanate (Voir *Figure 1.1*).

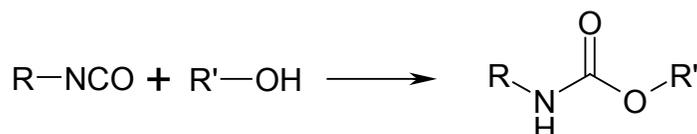


Figure 1.1 - Formation d'une liaison uréthane

1.1.2. Formation d'une liaison urée

La liaison urée provient de l'addition d'une amine primaire ou secondaire sur un isocyanate (voir *Figure 1.2*).

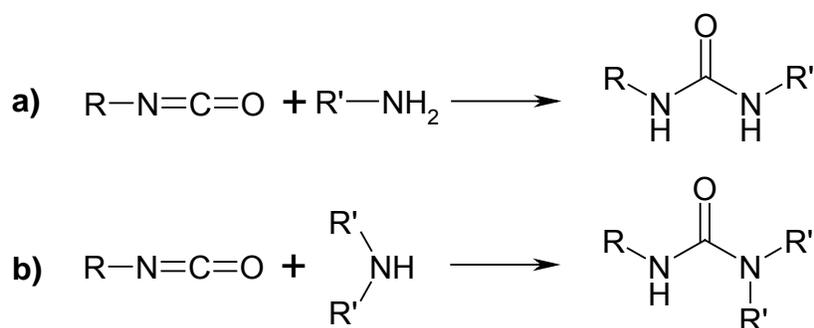


Figure 1.2 - Réactions entre une amine a) primaire ou b) secondaire avec un isocyanate

Dans la chimie des matériaux polyuréthane, cette amine a pu être introduite dans la formulation afin par exemple de former des segments rigides de type polyurée, ou elle peut également provenir de la décomposition du produit de la réaction entre un isocyanate et l'eau présente dans le milieu. Cette réaction conduit en effet à un acide carbamique qui se décompose rapidement en dioxyde de carbone (CO₂) et en une amine primaire (voir *Figure 1.3*).

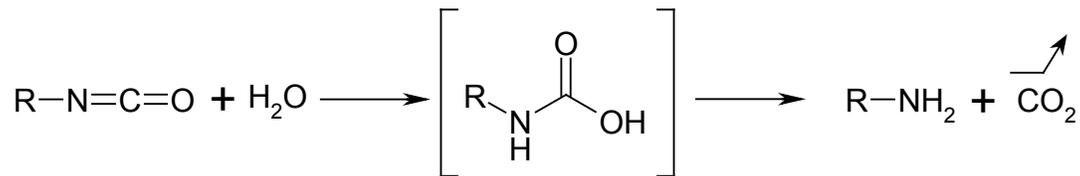


Figure 1.3 - Réaction entre l'eau et un isocyanate

La production de dioxyde de carbone est recherchée dans le cas de la fabrication des mousses PU dont l'agent d'expansion est alors généré *in situ*. Cela permet de s'affranchir de l'ajout de composés organiques volatils néfastes pour l'environnement. Pour d'autres applications, il est au contraire primordial d'éviter la formation de bulles de gaz. Il s'agit notamment des applications nécessitant des propriétés de transparence, telles que les étiquettes dômes, le recouvrement de composants électroniques (par exemple les diodes électroluminescentes) ou encore les revêtements pour verres de sécurité.

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

1.1.3. Autres réactions

1.1.3.1. Réactions avec les composés à hydrogène labile

Les liaisons uréthane et urée possèdent au moins un hydrogène labile. Dans certaines conditions, elles peuvent donc réagir avec un isocyanate pour former de nouvelles espèces, conduisant à des structures ramifiées qui modifient la densité de réticulation du réseau dans le cas d'un PU élastomère (PUR) ou qui peuvent former des ramifications, voire un réseau, indésirables dans des PU thermoplastiques (TPU).

1.1.3.1.1. Formation d'une liaison allophanate

La réaction entre un uréthane et un isocyanate conduit à la formation d'une liaison nommée allophanate (voir *Figure 1.4*).

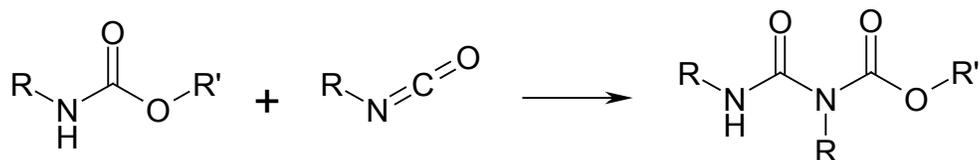


Figure 1.4 - Formation d'un allophanate par addition d'un isocyanate sur une fonction uréthane

Cette réaction est favorisée par un excès d'isocyanates, une température élevée et des composés de type aminoacétal, amidine, aminoalcools ou des anions carboxylate, phénolate ou alcoxyde [SCH-95].

1.1.3.1.2. Réaction avec une fonction urée

Sur le même modèle, la réaction d'un isocyanate sur une urée génère une liaison biuret (voir *Figure 1.5*).

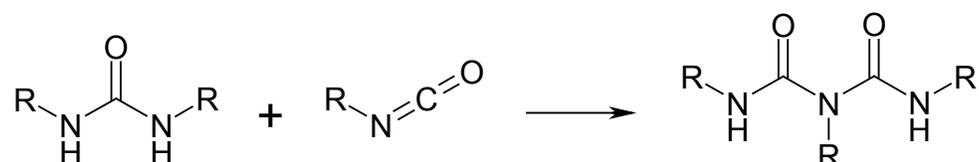


Figure 1.5 - Formation d'un biuret par addition d'un isocyanate sur une fonction urée

1.1.3.2. Réaction entre isocyanates

Les produits de réaction entre plusieurs isocyanates sont variés : ils peuvent former des dimères, des trimères ou des oligomères.

1.1.3.2.1. Dimérisation de l'isocyanate

Deux isocyanates réagissant ensemble peuvent former une urétidione, dimère cyclique contenant deux atomes de carbone et deux atomes d'azote (voir *Figure 1.6*).

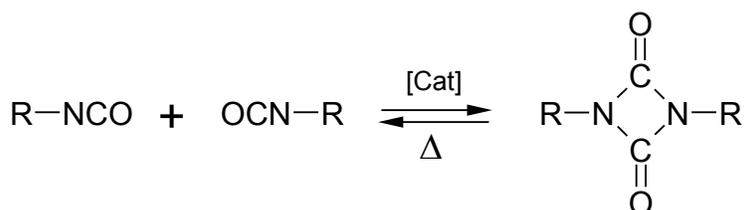


Figure 1.6 - Formation d'une urétidione par réaction entre deux isocyanates

Cette réaction a lieu de préférence dans une gamme de température entre 20°C et 80°C en présence de catalyseurs tels que des composés pyridiniques [HEP-92] [GOL-94] ou des trialkylphosphines [LAA-02]. Il est admis que chauffer au-delà d'une

certaines températures conduisent à la régénération des fonctions isocyanate. Cette température est de 160°C pour des isocyanates aliphatiques linéaires [LAA-98].

Une autre réaction de dimérisation peut avoir lieu et entraîne la formation d'un carbodiimide (enchaînement R-N=C=N-R) et de CO₂ (voir *Figure 1.7a*) pouvant générer des bulles. Une famille de catalyseurs efficaces est celle des phosphines dont les substituants peuvent être de type alkyle, aryle, halogénure, etc. [HAN-75]. L'exemple 1 de ce brevet utilise la dichlorophénylphosphine.

Le carbodiimide peut lui-même réagir avec un isocyanate pour former une urétime, préférentiellement en présence d'un catalyseur de type chlorure de cuivre II (voir *Figure 1.7b*) [WIL-81] [FAR-68].

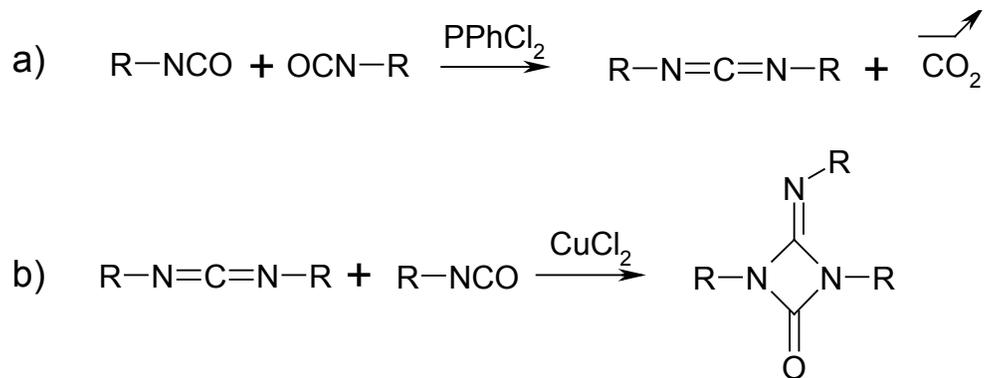


Figure 1.7 - Formation a) d'un carbodiimide par réaction entre deux isocyanates puis b) d'une urétime par réaction entre un isocyanate et un carbodiimide en présence de catalyseur

Si l'urétime est formée à partir de diisocyanates, elle est trifonctionnelle (R est terminé par une fonction NCO) et engendrera des ramifications avec les mêmes conséquences que celles évoquées pour les allophanates et les biurets.

Ce type de composé est parfois présent dans les isocyanates commerciaux de la famille des « MDI liquides ».

1.1.3.2.2. Trimérisation de l'isocyanate

Les trimères cycliques des isocyanates sont communément appelés isocyanurates. Ils sont produits à chaud en présence d'une base forte, par exemple du méthanolate de sodium ou octoate de potassium, utilisée comme catalyseur (voir *Figure 1.8*) [HEP-92].

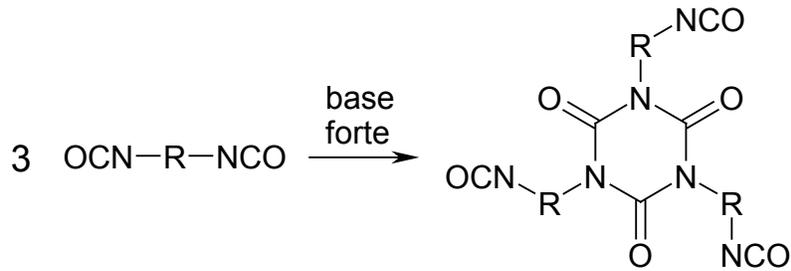


Figure 1.8 - Formation d'un trimère de diisocyanate

Leur intérêt vient de leur nature trifonctionnelle et de leur toxicité moindre comparée au diisocyanate initial.

1.1.3.2.3. Homopolymérisation de l'isocyanate

Enfin, les isocyanates ont la possibilité de polymériser pour former une chaîne polyamide ou polycarbodiimide (voir Figure 1.9). Ce sont principalement les isocyanates aromatiques qui réagissent de cette manière [HEP-92].

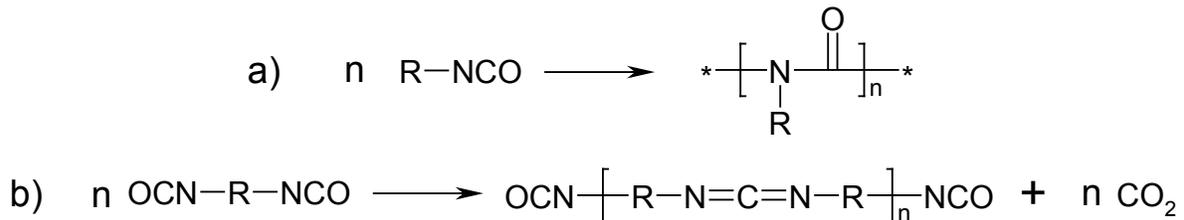


Figure 1.9 - Formation d'un homopolymère d'isocyanate a) de type polyamide et b) de type polycarbodiimide

1.2. Structure des polyuréthanes

Le polyuréthane (PU) est un polymère contenant des motifs uréthane. La chaîne macromoléculaire obtenue alterne donc des blocs formés par le squelette de l'alcool et des blocs formés par celui de l'isocyanate. La Figure 1.10 représente cet enchaînement.

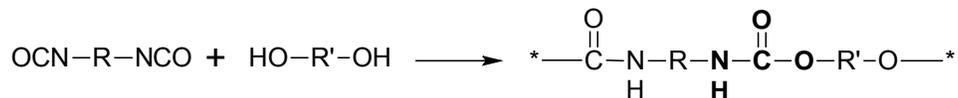


Figure 1.10 - Structure générale d'un polyuréthane

Le PU peut être fabriqué à partir de monomères difonctionnels : on obtient alors des chaînes linéaires conduisant à des PU thermoplastiques. Si des monomères possédant plus de 2 fonctions réactives sont utilisés, cela conduit à des réseaux tridimensionnels.

Il existe plusieurs manières pour synthétiser ces matériaux.

1.3. Synthèse en une étape à partir de monomères

La première voie de synthèse consiste à mélanger des proportions précises d'alcool et d'isocyanate, éventuellement en présence de catalyseurs, de charges et d'additifs. On obtient donc un enchaînement d'unités monomères qui forment un réseau (voir *Figure 1.11*).

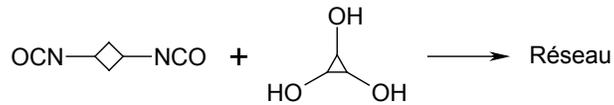


Figure 1.11 - Formation d'un réseau PU à partir de monomères diisocyanate et triol : ◇ squelette de l'isocyanate, △ squelette du triol, — liaison uréthane

Ce type de synthèse est utilisé lors de la fabrication de certaines mousses dont l'agent d'expansion est l'eau. Elles sont par exemple obtenues à partir du diisocyanate de diphenylméthylène (MDI) mélangé à un mélange de macro-triols de masses molaires différentes, de l'eau ainsi qu'un plastifiant, une association de catalyseurs et du colorant.

1.4. Synthèse en deux étapes via un prépolymère

Une autre méthode pour fabriquer du polyuréthane met en jeu deux composants. Le premier est produit en faisant réagir un excès de diisocyanate avec un macro-diol dont le squelette peut varier (polyéther, polyester, polyoléfine, etc.). Un prépolymère dont les extrémités sont terminées par une fonction isocyanate est alors obtenu. Celui-ci sera ensuite utilisé pour produire le matériau final. Pour ce faire, on lui ajoute un allongeur de chaîne, c'est-à-dire une molécule, généralement courte, de type diol ou diamine (voir *Figure 1.12*).

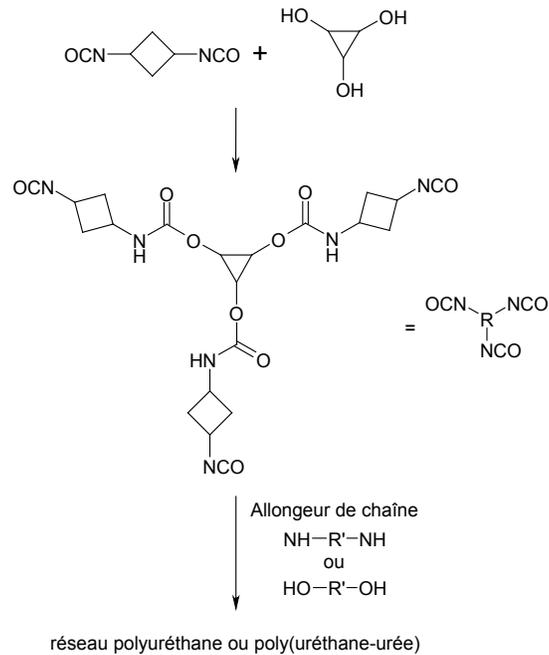


Figure 1.12 - Formation d'un réseau polyuréthane via la formation d'un prépolymère

Les polyuréthanes segmentés sont produits de cette manière, le squelette du macro-diols forme le segment souple tandis que le segment rigide provient de l'allongeur de chaîne.

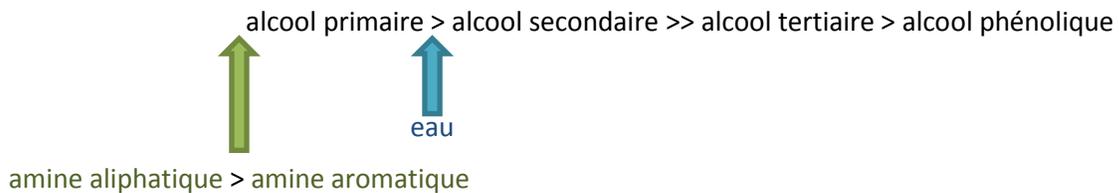
Lors de la formation d'un prépolymère, des réactions d'allongement sont possibles, c'est-à-dire qu'un macrodiol peut réagir sur un isocyanate déjà en bout de chaîne d'un autre macrodiol. La conséquence d'un allongement trop important est une augmentation de la viscosité du prépolymère induisant des problèmes de mélange lors de la mise en œuvre. Le matériau est au final moins homogène et ses propriétés mécaniques peuvent ne plus correspondre à celles attendues.

Dans certains cas particuliers, les prépolymères sont formés avec des composés trifonctionnels, et l'allongeur de chaîne est également un polymère trifonctionnel. C'est le cas des élastomères transparents commercialisés par Juxta / Allrim et qui sont concernés par le sujet de ce travail. Le prépolymère est produit à partir de macro-triols fonctionnalisés par du diisocyanate d'isophorone. Celui-ci est ensuite mélangé à une association de macrotriols, de catalyseur et d'additifs pour former le matériau final. Dans ce type de formulations, un allongement excessif pourrait conduire à une réticulation prématurée du mélange.

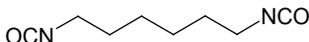
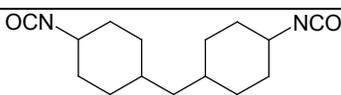
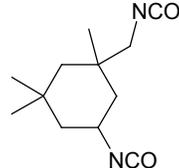
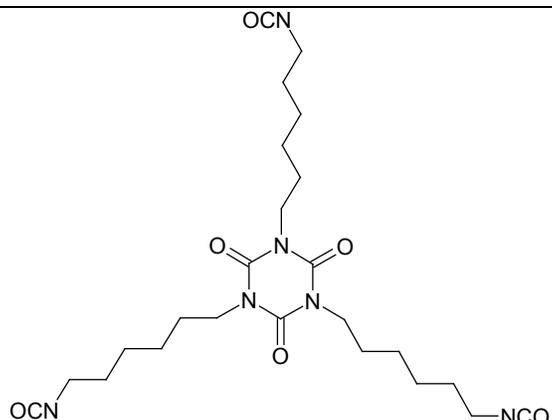
2. Formation non catalysée d'une liaison uréthane : influence des réactifs et du milieu

La réactivité élevée des isocyanates leur permet de réagir avec les alcools, plus ou moins rapidement en fonction de la nature de l'alcool et de l'isocyanate utilisés [HEP-92]. C'est également vrai pour les amines et l'eau. Il est donc important de connaître la réactivité des espèces présentes lors de la formation des polyuréthanes.

Généralement, l'ordre de réactivité de ces réactifs est le suivant :



Concernant les isocyanates, on distingue principalement les isocyanates aliphatiques des isocyanates aromatiques (voir *Tableau 1.1*)

Nature	Nom de l'isocyanate	Abréviation	Structure
Aliphatique	diisocyanate d'hexaméthylène	HDI	
	méthylène bis(4-cyclohexylisocyanate)	H ₁₂ MDI	
	diisocyanate d'isophorone	IPDI	
	Trimère du diisocyanate d'hexaméthylène	HDT ou tHDI	

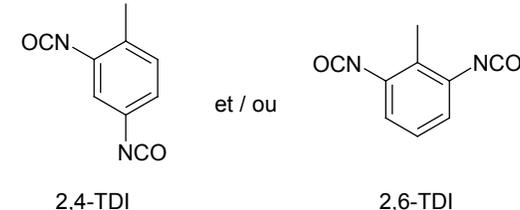
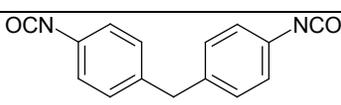
Aromatique	diisocyanate de toluène	TDI	 2,4-TDI et / ou 2,6-TDI
	diisocyanate de 4,4'-diphénylméthylène	MDI	

Tableau 1.1 - Isocyanates les plus utilisés pour la synthèse de polyuréthanes

Une fonction isocyanate liée à un cycle aromatique possède une réactivité plus élevée comme en témoignent les formes mésomères possibles suite à la délocalisation du doublet non liant de l'azote (voir *Figure 1.13*).

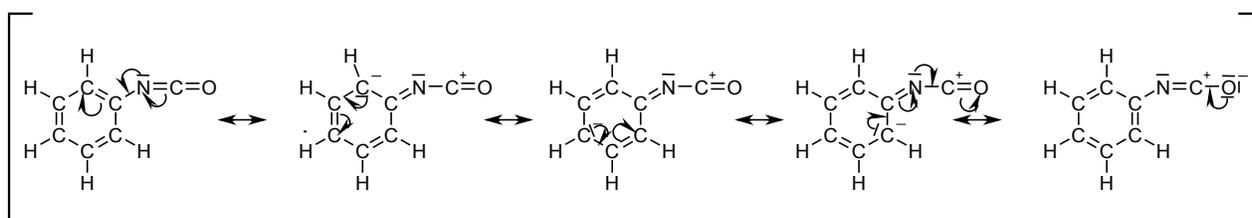


Figure 1.13 - Formes mésomères de l'isocyanate de phényle : mise en évidence de la délocalisation des électrons permettant d'expliquer la charge positive partielle du carbone de la fonction isocyanate à l'origine de son caractère électrophile

Le carbone possède une charge partielle positive plus importante, ce qui augmente son électrophilie et donc la réactivité de l'isocyanate.

2.1. Association des réactifs en l'absence de catalyseur

La manière dont s'additionnent les réactifs a été largement étudiée et la communauté scientifique semble s'accorder sur un mécanisme impliquant une fonction isocyanate et deux fonctions alcool.

Certaines équipes sont en faveur d'un mécanisme passant par un complexe bimoléculaire mettant en jeu un isocyanate RNCO et un alcool R'OH, le deuxième alcool intervenant pour activer le complexe par le proton de l'alcool (voir *Figure 1.14a*). C'est le cas par exemple de Luo *et al.* [LUO-97]. Cependant, selon d'autres équipes [THI-93] [HOU-96a], la formation d'une liaison uréthane a lieu selon un mécanisme concerté passant par un intermédiaire à 6 centres, comprenant un isocyanate et deux alcools (voir *Figure 1.14b*).

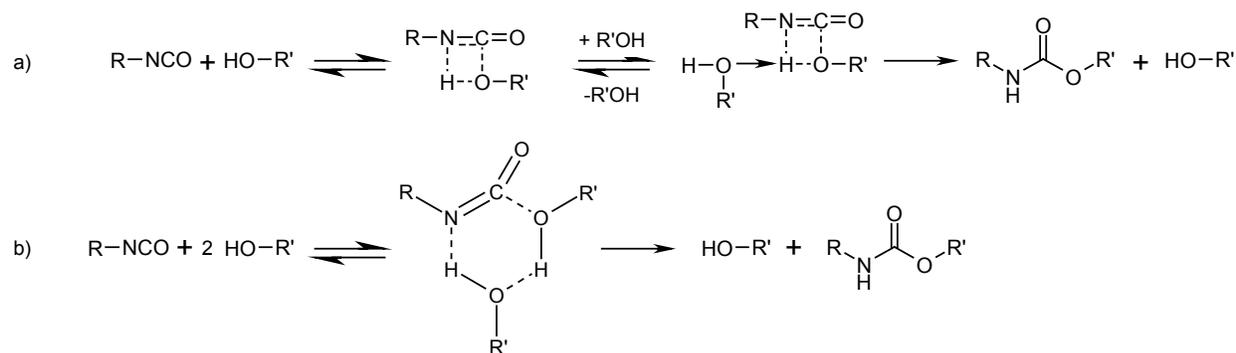


Figure 1.14 - Mécanisme de formation d'une liaison uréthane sans catalyseur : a) complexe bimoléculaire dans lequel la fonction alcool est activée par un second alcool [LUO-97] ; b) complexe trimoléculaire à 6 centres [THI-93]

Dans ces mécanismes, l'intervention de deux alcools permet la formation d'une liaison hydrogène. Celle-ci rend l'un des oxygènes plus nucléophile, augmentant sa réactivité envers le carbone électrophile de la fonction isocyanate. Cette association des molécules d'alcool est favorisée par un encombrement stérique faible : Raspoet l'a mis en évidence en mesurant les constantes cinétiques des réactions entre l'isocyanate de phényle et l'isopropanol ou le cyclohexanol [RAS-98]. Il s'avère que la première est supérieure à la seconde quelle que soit la concentration en alcool utilisée. Les substituants du carbone portant la fonction alcool sont plus volumineux dans le cas du cyclohexanol que dans le cas de l'isopropanol. Un parallèle peut être fait avec la réactivité des alcools primaires généralement plus réactifs que les alcools secondaires, ces derniers étant plus encombrés. L'exemple type concerne le poly(éthylène glycol) dont la réactivité est plus élevée que celle du poly(propylène glycol).

L'addition de l'alcool peut théoriquement se faire sur l'une ou l'autre des doubles liaisons de la fonction isocyanate. Des études théoriques par des méthodes de calcul *ab initio* sur la réaction entre le méthanol et l'acide isocyanique ($H-N=C=O$) ont cependant mis en évidence que les barrières énergétiques nécessaires pour former les intermédiaires sont plus faibles pour le complexe entre l'alcool et la liaison $C=N$ que pour celui entre l'alcool et la liaison $C=O$ [RAS-98].

2.2. Autocatalyse par les liaisons uréthane

Les alcools ne sont pas les seules espèces présentes dans le milieu réactionnel capables de catalyser la réaction. Faisant référence à des travaux antérieurs, notamment ceux réalisés par Lammiman mettant en évidence des interactions entre un carbonyle d'une fonction acide et l'hydrogène de l'alcool [LAM-74], Thiele [THI-93]

explique que des liaisons hydrogène peuvent se former entre l'oxygène du carbonyle de l'uréthane et l'hydrogène de l'alcool, avec pour conséquence une augmentation de la nucléophilie de l'oxygène de l'alcool. Plus généralement, tout composé accepteur d'hydrogène présent dans le milieu peut ainsi activer l'alcool. C'est ce que montre Ephraïm [EPH-58] en étudiant la cinétique de réaction de l'isocyanate de phényle et du méthanol dans des solvants dont la polarité et la capacité à former des liaisons hydrogène sont différentes. Ces deux paramètres influent sur la vitesse de la réaction, mais l'ordre de la réaction varie seulement avec le deuxième. Cet effet est causé par la formation de complexes de type alcool – alcool, alcool – uréthane et alcool – solvant. C'est pourquoi la vitesse d'une réaction est dépendante du solvant dans laquelle elle a lieu.

En accord avec ces observations, Bertoldo [BER-05] a montré que l'introduction d' ϵ -caprolactame dans une formulation a un effet catalytique. Il a pu identifier que ce n'est pas l' ϵ -caprolactame mais la fonction de type acylurée (enchaînement N-CO-N-CO) formée après réaction entre un isocyanate et une molécule d' ϵ -caprolactame qui possède une activité catalytique (voir *Figure 1.15*).

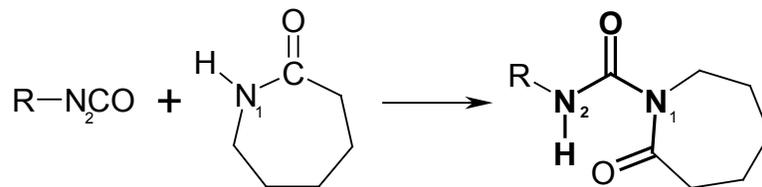


Figure 1.15 - Catalyse de la réaction 2,4-diisocyanate de toluène - n-propanol par l' ϵ -caprolactame : formation de l'espèce catalytique active par réaction entre un isocyanate et l' ϵ -caprolactame [BER-05] en gras : motif acylurée

La catalyse semble avoir lieu selon un mode acidobasique, l'azote N₁ créant une liaison hydrogène avec l'alcool grâce à son doublet non-liant (voir *Figure 1.16*).

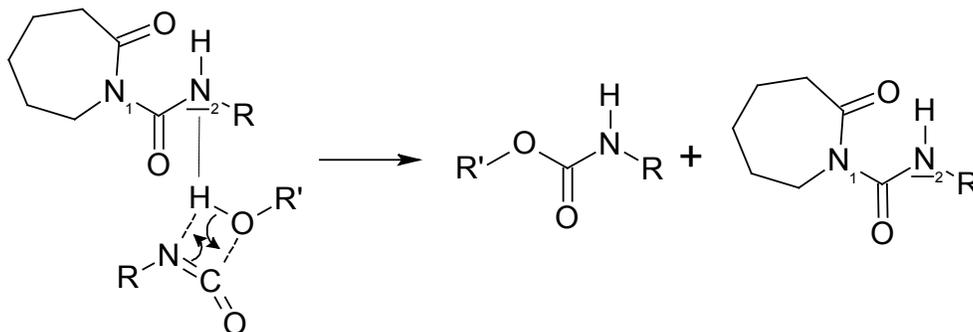


Figure 1.16 - Mécanisme de catalyse de la réaction 2,4-diisocyanate de toluène - n-propanol par le composé de type acylurée [BER-05]

3. Catalyse de la réaction isocyanate – alcool par des composés organiques basiques

Une méthode pour catalyser la réaction isocyanate – alcool consiste à utiliser un composé basique afin d'activer l'alcool. La base interagit avec le proton de l'alcool, augmentant la densité électronique de l'oxygène de l'alcool, donc sa nucléophilie. Il s'agit finalement d'accentuer le phénomène qui a lieu spontanément lors de la réaction isocyanate – alcool non catalysée décrite au paragraphe précédent, l'alcool étant activé non plus par une deuxième molécule d'alcool mais par le catalyseur.

Schwetlick [SCH-95] a mis en évidence 3 chemins réactionnels différents dépendant de la basicité de la base utilisée ainsi que des propriétés chimiques (pKa et nucléophilie) du composé HX devant réagir avec l'isocyanate (voir *Figure 1.17*).

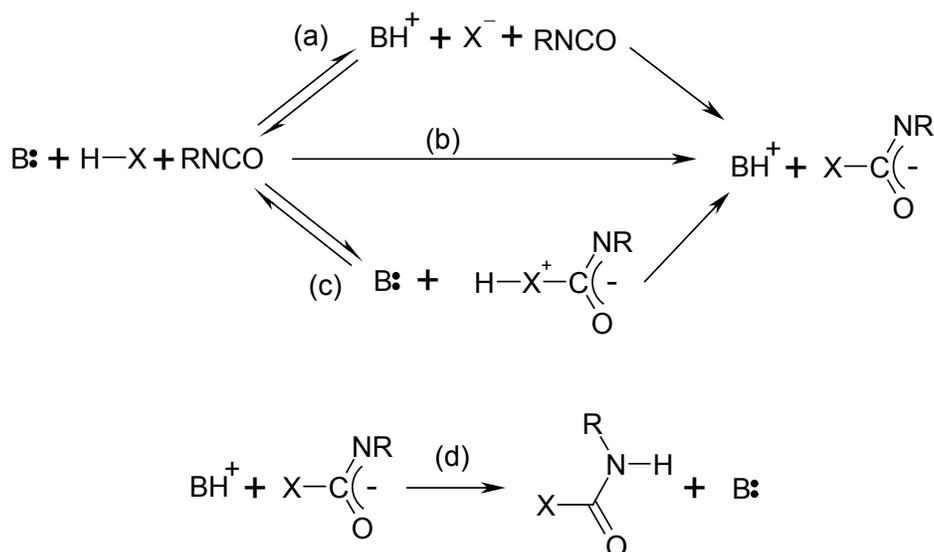


Figure 1.17 - Chemins réactionnels de la catalyse basique de la réaction entre un composé donneur d'hydrogène HX (X = OR, SR, NR₂, ...) et un isocyanate R-NCO en présence d'une base B : (a) addition de X après déprotonation de HX par B : composés HX acides peu nucléophiles (exemple : phénol) ; (b) formation d'un complexe HX / R-NCO activé par B, la déprotonation et l'addition de X se font durant un mécanisme concerté en une étape : composés HX intermédiaires (exemple : alcool) ; (c) addition de HX sur R-NCO puis transfert de proton catalysé par B : composés HX nucléophiles et faiblement acides (exemple : amine aromatique) ; (d) formation du composé final [SCH-95]

Le premier chemin (a) a lieu pour une molécule HX acide et peu nucléophile, comme des dérivés phénoliques ou d'autres alcools acides. La base capte le proton et l'anion X⁻ s'additionne directement sur le carbone de l'isocyanate. Le second chemin (b) est le cas le plus généralement rencontré lors de la réaction isocyanate – alcool : les réactifs se complexent comme en l'absence de catalyseur et la base active l'oxygène de

l'alcool en se complexant à l'hydrogène. Il s'agit donc d'un mécanisme concerté en une étape. L'auteur fait toutefois remarquer que si la base est suffisamment forte (triéthylène diamine dans l'acétate d'éthyle), il est possible que le mécanisme rejoigne le premier chemin décrit. Enfin, le dernier chemin réactionnel (c) a lieu lorsque l'on utilise un composé HX très peu acide ou très nucléophile, par exemple certaines amines aromatiques. Dans ce cas, HX s'additionne sur l'isocyanate et la base catalyse le transfert du proton de X vers l'azote.

Il existe à l'heure actuelle trois principaux types de composés organiques connus pour catalyser la formation des liaisons uréthane : les amines, les carbènes et les amidines / guanidines. Ce paragraphe présente ces trois types de composés ainsi que les mécanismes réactionnels pouvant avoir lieu.

3.1. Les amines

Les amines sont connues pour catalyser la réaction isocyanate – alcool depuis la première moitié du XX^{ème} siècle. Elles sont toujours largement utilisées car leur diversité les rend polyvalentes.

La catalyse de la formation des uréthanes met en œuvre majoritairement des amines tertiaires puisqu'une amine primaire ou secondaire possède un hydrogène labile pouvant réagir avec un isocyanate. Il est parfois avantageux d'utiliser une amine réactive afin de l'intégrer au réseau et d'éviter les problèmes d'odeur liés à ce type de composés. Il est également possible d'utiliser une molécule ne contenant pas d'amine réactive mais une ou plusieurs fonctions alcool qui permettront également une intégration du catalyseur au réseau [CAS-01] [GER-97].

Selon la structure de l'amine, celle-ci possède des propriétés chimiques différentes (pK_a , nucléophilie). Un fort pK_a conduit généralement à une activation du proton labile (de l'alcool ou de l'eau) alors qu'une bonne nucléophilie favorise l'activation de la fonction isocyanate.

Leur caractère basique généralement prononcé les rend particulièrement efficaces pour activer l'eau, c'est pourquoi elles sont très largement utilisées dans les mousses pour catalyser la réaction isocyanate – eau afin de produire du CO₂, agent d'expansion généré *in situ*.

3.1.1. Amines les plus couramment utilisées pour former des PU

Le *Tableau 1.2* ci-dessous regroupe les composés aminés commerciaux les plus fréquemment utilisés lors de la production de polyuréthane.

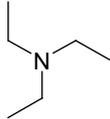
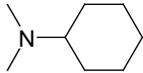
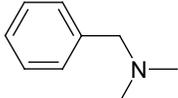
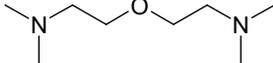
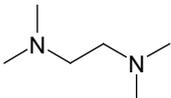
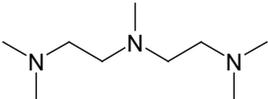
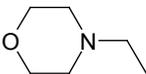
Nom de l'amine	Abréviation	Formule	pKa
Triéthylamine	TEA		10,4 ^a
1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane ou triéthylènediamine	DABCO ou TEDA		8,6 ^a
N,N-diméthylcyclohexylamine	DMCHA		10,0 ^b
Benzyl diméthylamine	BDMA		8,79 ^c
Bis[2-(N,N-diméthylamino)éthyl] éther	-		10,1 ^b
N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine	TMEDA		9,0 ^a
N,N,N',N'',N''-pentaméthyltriéthylènediamine	-		9,1 ^b
N-éthylmorpholine	NEM		7,8 ^b

Tableau 1.2 - Amines commerciales connues pour catalyser la réaction isocyanate – alcool : nom, abréviation usuelle, formule et pKa ; ^a [VAN-05] ; ^b [HUN-95] ; ^c [BOM-11]

3.1.2. Mode d'action des amines

Il existe donc deux modes de catalyse pour les amines. Il a été montré que lorsqu'elles agissent en tant que bases de Brønsted, elles créent des interactions avec l'hydrogène labile disponible et activent ainsi le réactif [THI-93]. Cette activation correspond au second chemin décrit par Schwetlick (voir *Figure 1.17.b*).

Le complexe entre l'isocyanate et l'alcool peut alors se former plus facilement grâce à l'interaction entre l'amine tertiaire et l'alcool (voir *Figure 1.18*), conduisant à la liaison uréthane.

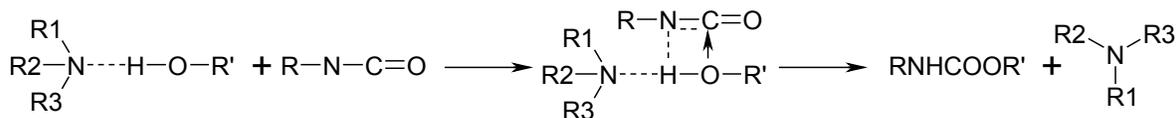


Figure 1.18 – Activation de l'alcool par une amine [THI-93] [SCH-95]

Le second mode de catalyse est favorisé par une forte nucléophilie induite entre autre par un faible encombrement stérique de l'azote de l'amine. Celui-ci peut alors se lier au carbone électropositif de l'isocyanate et ainsi activer cette fonction en augmentant la charge partielle de l'azote et de l'oxygène [VAN-05], comme représenté sur la *Figure 1.19*. L'alcool peut ensuite se complexer et réagir plus facilement.

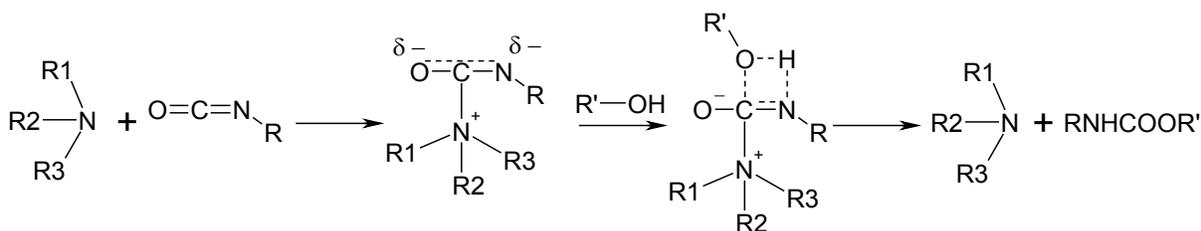


Figure 1.19 - Activation de l'isocyanate par une amine [VAN-05]

L'équipe de Van Maris a également mis en évidence l'influence du pKa de l'amine, une basicité élevée favorisant la réaction isocyanate – eau. Il semble toutefois impossible de prévoir l'impact du pKa sur la cinétique globale de réaction. De plus, un nombre croissant de fonctions amine dans la molécule permet d'augmenter l'activité catalytique du catalyseur et de favoriser en particulier l'activation de l'eau. Enfin, le cas du DABCO (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane, voir *Figure 1.20*) est remarquable puisque sa structure particulière libère les azotes de l'encombrement stérique habituellement rencontré pour les amines en empêchant l'inversion de l'azote grâce à ses cycles.



Figure 1.20 - Formule du DABCO

Il en résulte une activité beaucoup plus forte qu'avec les autres amines : il est par exemple 10 fois plus actif que la triéthylamine pour le système 2,4-diisocyanate de toluène / diéthylène glycol [VAN-05]. Cela provient de la nucléophilie du DABCO qui est importante puisque l'inversion de l'azote n'a pas lieu, c'est-à-dire qu'il est beaucoup

moins encombré et peut agir comme nucléophile, en plus d'être basique. Le DABCO active donc les fonctions isocyanate **et** les fonctions alcool.

Il a été montré que plusieurs paramètres peuvent être modifiés - pKa, encombrement stérique, nombre de fonctions amine, présence d'autres fonctions de type alcool ou éther - dans le but de moduler les propriétés de l'amine selon les besoins de l'utilisateur.

3.2. Les guanidines

Les guanidines sont des composés de type diaminométhanimine pentasubstituée. Leur structure générale est représentée sur la *Figure 1.21*. Les substituants portés par les azotes peuvent être de nature très variée : hydrogène, groupement carboné (de type aliphatique, aromatique, etc...) ou autre (de type nitro, sulfonyle, etc...). Les atomes d'azote peuvent également appartenir à un ou plusieurs cycles.

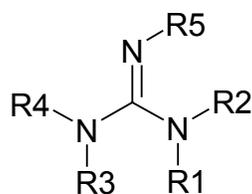


Figure 1.21 - Structure générale d'une guanidine : certains substituants peuvent être identiques et des cycles peuvent exister, liant R2 et R5 et / ou R1 et R3

La première synthèse de la guanidine ($\text{HN}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$) fut effectuée par Strecker en 1861, mais la guanine (voir *Figure 1.22*), base azotée composant l'ADN, contient aussi le motif caractéristique de ce type de composés.

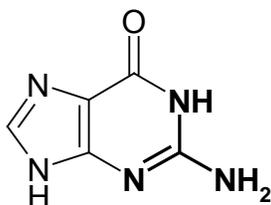


Figure 1.22 - Structure de la guanine ; en gras : le motif guanidine

3.2.1. Utilisation des guanidines à travers la littérature

Les paragraphes qui suivent mettent en évidence différentes utilisations de dérivés guanidiniques en lien avec les polyuréthanes.

En 1968, Ulrich *et al.* ont mis en évidence la possibilité de réaction entre une guanidine, la N,N,N',N'-tétraméthyl-N''-butylguanidine (ou N,N,N',N'-tétraméthyl-N''-

phénylguanidine) et l'isocyanate de para-toluènesulfonyle [ULR-68]. Le produit formé est un adduit 1:1 peu stable à température ambiante (voir *Figure 1.23*). Il se décompose en isocyanate de butyle (ou isocyanate de phényle le cas échéant) et en N,N,N',N'-tétraméthyl-N''-para-toluènesulfonylguanidine. L'auteur souligne l'intérêt de pouvoir changer la structure de l'isocyanate simplement par formation puis décomposition d'un adduit.

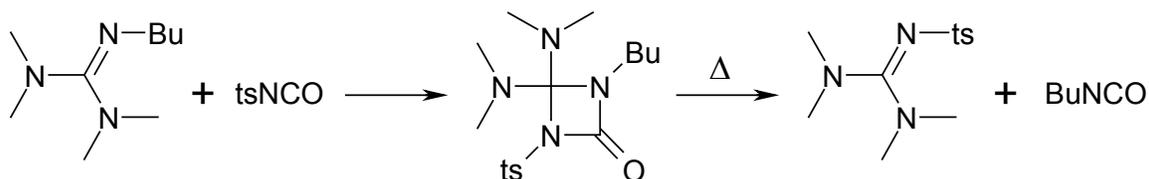


Figure 1.23 - Adduit formé par la réaction d'isocyanate de para-toluènesulfonyle avec la N,N,N',N'-tétraméthyl-N''-n-butylguanidine, suivie de la dégradation par chauffage de cet adduit en N,N,N',N'-tétraméthyl-N''-tosylguanidine et en isocyanate de n-butyle [ULR-68]

Des travaux de Richter publiés la même année [RIC-68] mettent en jeu le même type d'addition. L'auteur précise néanmoins que certains adduits peuvent être stables, comme par exemple le produit de l'addition de N,N,N',N'-tétraméthyl-N''-phénylguanidine avec l'isocyanate de méthyle. L'adduit se dégrade à 155°C-156°C avant de se décomposer. Cette même étude indique que l'utilisation de N,N,N',N'-tétraméthyl-N''-phénylguanidine avec de l'isocyanate de phényle ne conduira pas à un adduit mais catalysera la formation de l'isocyanurate de triphényle.

Plusieurs auteurs, parmi lesquels McGhee *et al.* [MCG-93], [MCG-95] et Clark *et al.* [CLA-01], décrivent l'utilisation de guanidines substituées comme bases fortes permettant la stabilisation de l'anion carbamate intermédiaire dans la formation de liaisons uréthane à partir d'amines, de dioxyde de carbone et d'un halogénure d'alkyle ou d'allyle, ou d'un sulfonate d'alkyle. La *Figure 1.24* décrit le mode de formation d'un diuréthane à partir de cyclohexyl-1,4-diamine, de CO₂ et de chlorure d'éthyle en utilisant la N-cyclohexyl-N',N'',N''-tétraéthylguanidine comme contre-ion. Un dianion carbamate est formé, l'équivalent protoné de la guanidine servant de contre-ion. L'ajout de chlorure d'éthyle permet de former l'uréthane correspondant.

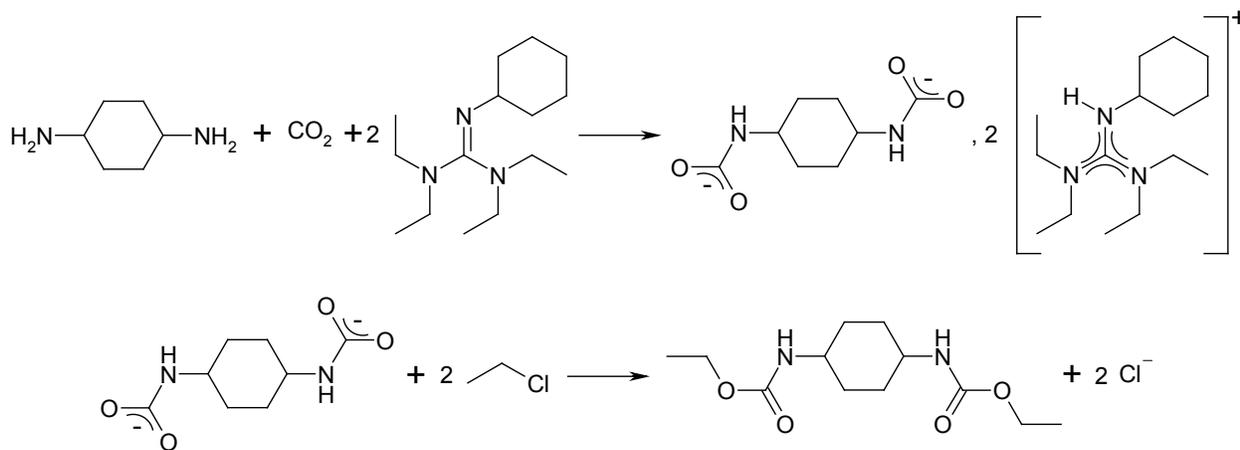


Figure 1.24 - Mode de formation d'un uréthane à partir de cyclohexyl-1,4-diamine, de CO_2 et de chlorure d'éthyle en utilisant la *N*-cyclohexyl-*N,N,N',N''*-tétraéthylguanidine comme espèce stabilisatrice du dianion carbamate intermédiaire [MCG-95]

Une récente étude de Tang *et al.* a mis en évidence l'activité catalytique des guanidines (plus particulièrement de la TBD : 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]déc-5-ène) pour des réactions de transestérification [TAN-11a] et de transuréthanisation [TAN-11b].

Nippon Mektron Limited a breveté en 1999 une formulation pour fabriquer un élastomère acrylique en présence d'isocyanates [KUZ-99]. Les guanidines, par exemple la *N,N'*-bis(2-méthylphényl)guanidine, sont d'une part utilisées pour bloquer les fonctions isocyanate et ainsi éviter qu'elles ne réagissent avant le moment opportun. Le déblocage se fait par activation thermique, la température dépendant des réactifs. Elles permettent d'autre part d'accélérer la vulcanisation du matériau.

L'utilisation de guanidine comme catalyseur de la réaction de formation d'un polyuréthane est citée dès 1962 [BRI-62]. L'objectif de cet article était de comparer des composés de natures variées (sels métalliques et organométalliques, bases fortes alcalines et composés organiques de type amine et guanidine) pouvant catalyser la réaction isocyanate – alcool. Ces informations ne sont cependant pas encourageantes puisque l'utilisation de *N,N,N',N'*-tétraméthylguanidine comme catalyseur pour fonctionnaliser un mélange de diol et de triol avec du diisocyanate de toluène (mélange 80/20 de 2,4- et de 2,6-diisocyanate de toluène, respectivement) conduit à une cinétique 5 fois plus lente (44 minutes) qu'en utilisant du dilaurate de dibutylétain ou DBTDL (8 minutes) qui est un catalyseur souvent utilisé comme référence pour la catalyse de la réaction isocyanate – alcool. De plus, le prépolymère ainsi formé est moins stable en présence de guanidine puisque celle-ci favorise sa gélification, atteinte en 155 minutes

contre plus de 240 minutes en utilisant le DBTDL, par trimérisation des fonctions isocyanate en excès

BASF a cependant revendiqué en 1992 l'utilisation de guanidines substituées contenant au moins un groupement silylé comme catalyseur, lui permettant de s'intégrer au réseau, pour des applications d'isolant réticulable grâce à l'humidité de l'air [BAG-92].

Un brevet récent de Bluestar Silicones [MAL-11] revendique quant à lui l'utilisation de guanidines de toutes sortes pour catalyser la réaction de formation des uréthanes par la réaction isocyanate – alcool. Les guanidines sont exclusivement tri- ou tétra-substituées, il s'agit par exemple de la N-butyl-N',N''-diisopropylguanidine et de la N-butyl-N',N''-dicyclohexyl-N-méthyl-guanidine. Ces catalyseurs ont été testés à une concentration massique de 0,01% par rapport à la masse des réactifs. Ceux-ci sont le polypropylène glycol de masse molaire $2000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et le 2,4-TDI, mélangés en quantités telles que le rapport $[\text{OH}]/[\text{NCO}]$ vaut 0,5. La réaction a lieu à 60°C sous azote. Ce brevet met en évidence l'activité plus faible de ces catalyseurs en comparaison du DBTDL testé comme référence.

Nous n'avons trouvé qu'un seul article attribuant à certaines guanidines l'activité nécessaire au remplacement des catalyseurs organométalliques couramment utilisés [ALS-12]. L'auteur met en évidence des composés contenant au moins un motif amidine ou un motif guanidine plus actifs que le DBTDL, utilisé encore une fois comme référence. Le système testé consiste à faire réagir du diisocyanate d'isophorone avec du polyéthylène glycol α,ω -dihydroxylé de masse molaire égale à $600\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, avec un rapport NCO/OH de 1, à 60°C et en utilisant 1%mol de catalyseur (en métal, en motif amidine ou guanidine). Alors que la réaction catalysée avec le DBTDL a besoin de plus de 60 minutes pour atteindre la conversion totale, 3 composés permettent à la même réaction d'être achevée en moins de 20 minutes : il s'agit de l'amidine DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène) et des guanidines MTBD (7-méthyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]déc-5-ène) et d'un dimère de la TBD (dimTBD, introduit à 0,5%mol puisque la molécule contient 2 motifs guanidine) représentées sur la *Figure 1.25*.

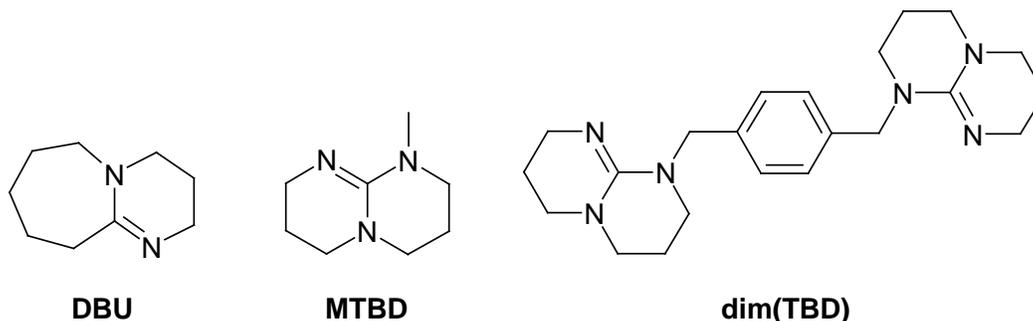


Figure 1.25 - Formules chimiques des catalyseurs organiques les plus actifs pour la catalyse de la réaction IPDI / PEG600 dihydroxylé [ALS-12]

Les guanidines semblent donc être des catalyseurs potentiellement efficaces pour la synthèse des polyuréthanes.

3.2.2. Mode d'action

Alsarraf *et al.* [ALS-12] ont proposé deux schémas réactionnels. Le premier correspond à l'activation de l'alcool *via* le caractère basique de la guanidine ($pK_a(\text{TBD dans l'acétonitrile}) = 26$, [KAL-04]), comme pour la catalyse par une amine [THI-93]. Il s'agit d'une catalyse de type basique. Le second chemin réactionnel implique le caractère nucléophile de certaines guanidines leur permettant de se lier aux isocyanates pour former une espèce zwitterionique possédant un motif de base de type guanylurée. L'azote ainsi chargé négativement favorise la réaction avec l'hydrogène de l'alcool, l'alcoolate se liant alors au carbone de l'isocyanate. L'uréthane se forme en même temps que la guanidine est régénérée (voir Figure 1.26).

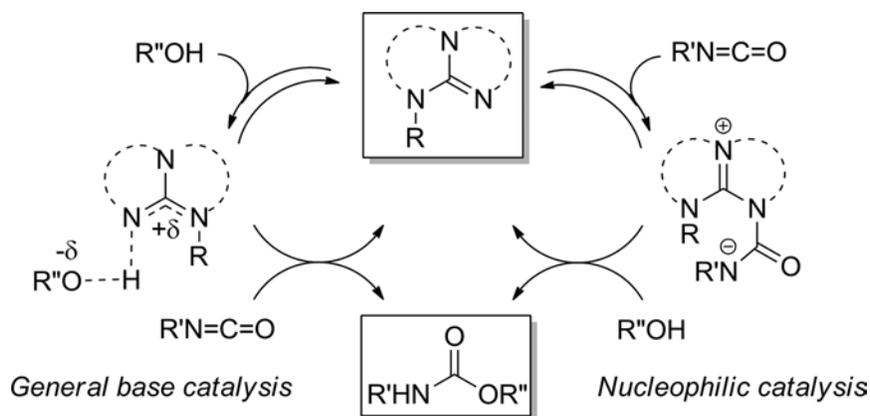


Figure 1.26 - Mécanisme de catalyse de la réaction alcool / isocyanate par la guanidine proposé par Alsarraf *et al.* [ALS-12]

Aucune notion de sélectivité n'est abordée dans cette étude, mais en se référant aux données connues pour les amines, il est raisonnable de penser que la basicité extrêmement élevée des guanidines va fortement accélérer la réaction isocyanate –

eau, d'autant plus que l'eau est généralement plus acide que les alcools. Pour limiter cette catalyse, il faudrait sélectionner des guanidines peu basiques et possédant un fort caractère nucléophile.

3.3. Les carbènes

La dernière famille de catalyseurs organiques traitée dans ce chapitre correspond aux carbènes.

3.3.1. Définition

La revue de B ourissou *et al.* [BOU-00] contient de nombreuses informations concernant les carbènes stables et le présent paragraphe est inspiré de cette revue.

Un carbène est un composé neutre contenant un carbone divalent entouré de seulement 6 électrons. Il existe deux types de carbènes selon la configuration des électrons non impliqués dans une liaison covalente.

Si les deux électrons ont des spins parallèles, soit un spin total valant 1, le carbène est un triplet. Au contraire, si les deux électrons ont des spins antiparallèles, soit un spin total de 0, le carbène est appelé singulet. La *Figure 1.27* représente les différentes configurations possibles.

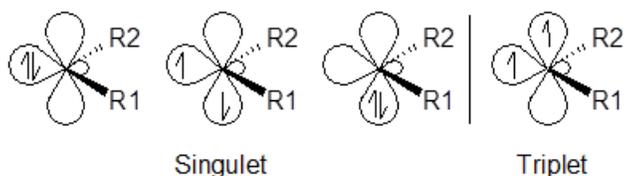


Figure 1.27 - Les différentes configurations électroniques possibles pour un carbène [BOU-00]

La configuration électronique du carbène dicte sa réactivité. Elle est fonction des substituants du carbone carbénique. L'objectif des équipes travaillant sur ces composés est aujourd'hui de produire des composés stables à température ambiante. Le moyen le plus efficace pour stabiliser un carbène triplet est d'introduire des groupements présentant un fort encombrement stérique et de préférence de type aromatique. La stabilisation des carbènes singulet est généralement plus aisée et est influencée par des interactions électroniques. Le caractère accepteur ou donneur des substituants joue donc un rôle essentiel.

Les substituants en question (R1 et R2 sur la *Figure 1.27*) sont à l'origine de composés de natures très variées : R1 et R2 peuvent être liés ou indépendants, identiques ou différents. Ils peuvent être constitués uniquement de carbone et

d'hydrogène ou al ors contenir des hétéroatomes. La grande majorité des carbènes stables contient au moins un substituant de type amino $N(R)(R')$, phosphino $P(R)(R')$ ou aryle. Le second substituant peut être de type amino, phosphino, aryl, phosphonio (P^+R_3), silyl (SiR_3), alkyl, thio (SR), oxy (OR), halogéno, etc.

3.3.2. Réactivité

La réactivité de ces composés est très élevée. Elle se manifeste sous forme de réactions entre carbènes (dimérisation, insertion intra- ou intermoléculaire dans une liaison A-H (A = C ou tout hétéroatome), migration) ou avec d'autres molécules présentes dans le milieu ($C\equiv O \Rightarrow$ c étène ($C=C=O$), $O_2 \Rightarrow C=O^+-O^-$, $C=C \Rightarrow$ cycloalcane, $C=O \Rightarrow$ hétérocycle à 3 ou 5 membres, etc.).

La réaction entre un carbène substitué par un groupement amino et une liaison RO-H polarisée correspond à une réaction d'insertion qui conduit à un éther [VIG-09]. Les étapes de cette insertion peuvent être : a) attaque électrophile du carbène sur l'oxygène puis migration du proton ou b) protonation du carbène puis addition nucléophile sur le carbone du carbénium (voir *Figure 1.28*).

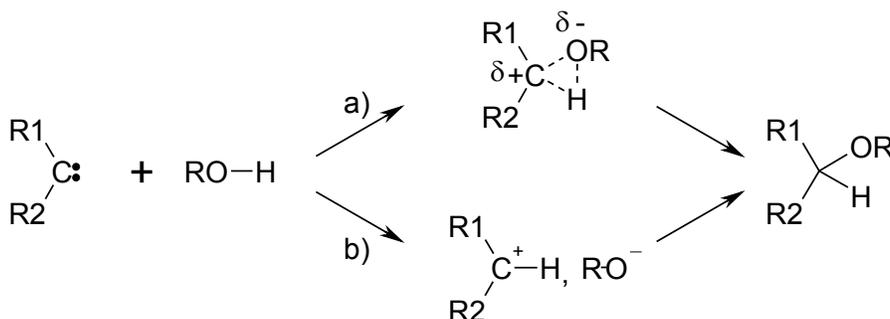


Figure 1.28 - Voies possibles pour l'insertion d'un carbène dans une liaison O-H (R1 et/ou R2 sont des groupements amino) [VIG-09]

Dans le cas où le substituant principal du carbène est un groupement phosphino, le produit de la réaction est différent. En effet, une migration du groupe OR du carbone au phosphore a lieu, comme représenté sur la *Figure 1.29* (ici, R = Me) [VIG-09].

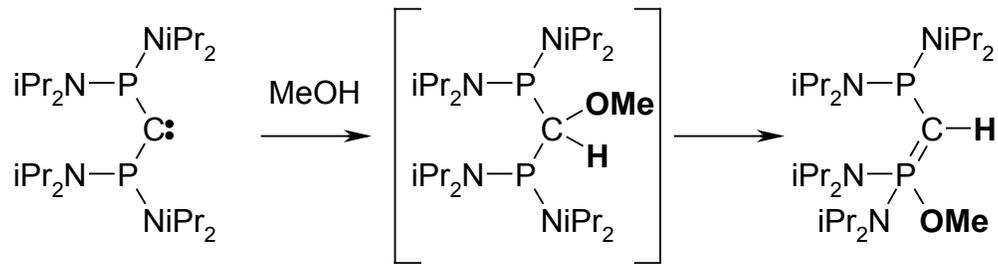


Figure 1.29 - Formation du produit d'insertion entre un phosphinocarbène (*P,P'*-bis(*N,N,N',N'*-tétraisopropyl)diamino)diphosphinocarbène) et le méthanol [VIG-09]

Pour former des liaisons uréthane, il faut donc que le carbène capte le proton de l'alcool mais que ses substituants soient choisis pour ne pas que l'alcoolate puisse approcher du carbénium chargé, afin qu'il n'ait pas d'autre choix que de réagir avec l'isocyanate présent dans le milieu.

Pliego *et al.* [PLI-99] a mis en évidence la formation d'un complexe à 5 centres avec le dichlorocarbène et l'eau, et a émis l'hypothèse qu'un complexe de ce type était également formé lors de l'insertion d'un carbène dans une liaison RO-H (voir Figure 1.30).

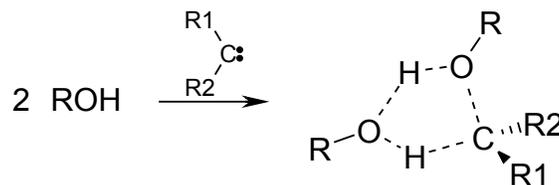


Figure 1.30 - Complexe à 5 centres mis en évidence pour $R=H$ et $R1=R2=Cl$, supposé exister également pour $R=alkyle$, $R1$ et $R2$ étant 2 substituants classiquement rencontrés pour un carbène [PLI-99]

De nombreuses publications traitent des interactions possibles entre un ou plusieurs carbènes et un ou plusieurs isocyanates [BAN-09b], [BOU-00], [DUO-04], [VIG-09], [WAR-09].

La première information à retirer de cette lecture est l'attention qu'il faudra porter au choix du carbène afin d'éviter de favoriser sa réaction avec les isocyanates. En effet, ces deux composés peuvent réagir pour former des cycles à 4 ou 5 centres contenant respectivement un azote si un isocyanate a réagi avec deux carbènes ou deux azotes si deux isocyanates ont réagi avec un seul carbène. La Figure 1.31 met en évidence les 2 types de composés formés en utilisant des exemples donnés par l'équipe de Warkentin [WAR-09].

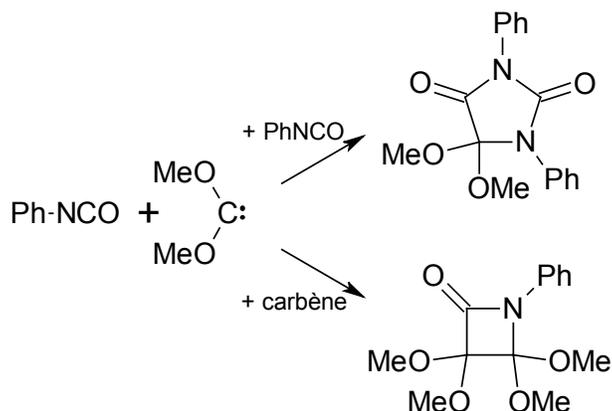


Figure 1.31 - Composés formés suite à la réaction d'un carbène avec deux isocyanates (en haut) ou de deux carbènes avec un isocyanate (en bas) [WAR-09]

Certains carbènes peuvent également catalyser la formation d'isocyanurates par cyclotrimérisation de l'isocyanate. Ainsi, Duong *et al.* ont montré que le 1,3-bis(2,6-diisopropylphényl)imidazolin-2-ylidène favorisait la trimérisation des isocyanates de phényle et de cyclohexyle alors que son homologue insaturé 1,3-bis(2,6-diisopropylphényl)imidazol-2-ylidène ne forme, dans les mêmes conditions, ni dimère ni trimère avec l'isocyanate de phényle et seulement 14% de dimère avec l'isocyanate de cyclohexyle. L'utilisation d'un diisocyanate, ici le diisocyanate d'hexaméthylène, en présence de 1% molaire de 1,3-bis(2,6-diisopropylphényl)imidazolin-2-ylidène conduit à la formation d'un matériau identifié comme étant un polyamide contenant des nœuds isocyanurate [DUO-04].

Les réactions entre un carbène et les réactifs utilisés lors de la synthèse d'uréthanes qui ont été mises en évidence précédemment ne sont pas désirables, et il est légitime de se demander si les carbènes peuvent être des catalyseurs viables pour la réaction isocyanate – alcool. Les études de Bantu effectuées en 2009 [BAN-09a], [BAN-09b] mettent en évidence l'utilisation d'adduits de carbènes à base d'aluminium, de CO_2 , d'étain, de magnésium et de zinc pour catalyser la réaction isocyanate – alcool. L'utilisation d'adduits de ce type présente l'avantage de pouvoir déclencher à volonté le début de la catalyse puisque les carbènes ne sont pas actifs sous cette forme. Il faut chauffer le milieu réactionnel pour déprotéger le carbène, ce qui correspond à activer l'espèce catalytique.

Une étude [BAN-09b] traite spécifiquement du cas d'adduits à base de CO_2 et de chlorure d'étain utilisés pour catalyser la synthèse de polyuréthanes. Des carbènes de type imidazolylidène, imidazolinylidène et tétrahydropyrimidinylidène (voir Figure 1.32) ont été testés.

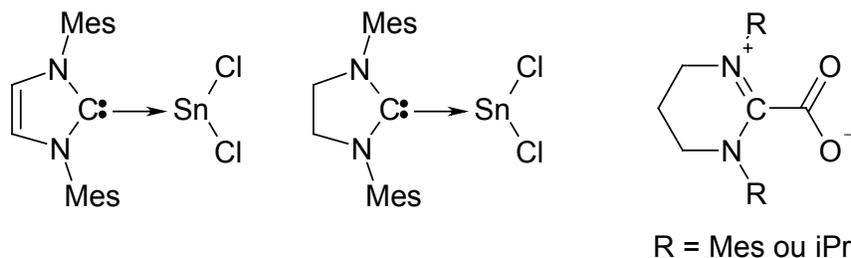


Figure 1.32 - Structure des carbènes bloqués testés pour la synthèse d'uréthanes. De gauche à droite : type imidazolylidène, type imidazolinyliidène, type tétrahydropyrimidinyliidène [BAN-09b]

Il apparaît que l'utilisation de groupements mésityle (2,4,6-triméthylphényle) sur les azotes du tétrahydropyrimidinyliidène permet de former des uréthanes alors que l'utilisation de groupements isopropyle conduit à la formation d'isocyanurates. D'autre part, il semble que l'utilisation d'un sel métallique pour bloquer le carbène ait une influence lors de la catalyse. L'équipe de Bantu a alors sélectionné deux dérivés mésitylés pour étudier le mécanisme de la catalyse des uréthanes par des carbènes, un tétrahydropyrimidinyliidène bloqué par du CO₂ et un imidazolinyliidène bloqué par du chlorure d'étain.

Il en ressort deux cycles catalytiques. Le premier correspond uniquement à la déprotonation de l'alcool suite à l'activation du carbène par libération de CO₂. Cette étape d'amorçage produit un carbénium désormais inutile et un alcoolate qui conduit à la formation d'uréthanes de manière classique : addition de l'alcoolate sur l'isocyanate, formation d'un anion carbamate qui déprotone un nouvel alcool, régénérant ainsi l'espèce active alcoolate. Le deuxième cycle a lieu lorsque le carbène est stabilisé par du chlorure d'étain. L'activation du carbène libère le sel métallique. Contrairement au CO₂ qui est simplement éliminé du milieu, le sel d'étain reste présent. Il peut alors partiellement échanger ses ligands avec de l'alcool, formant ainsi un alcoolate d'étain. Cette espèce va alors activer les fonctions isocyanate grâce à son caractère acide de Lewis. La Figure 1.33 récapitule les mécanismes de catalyse proposés par les auteurs.

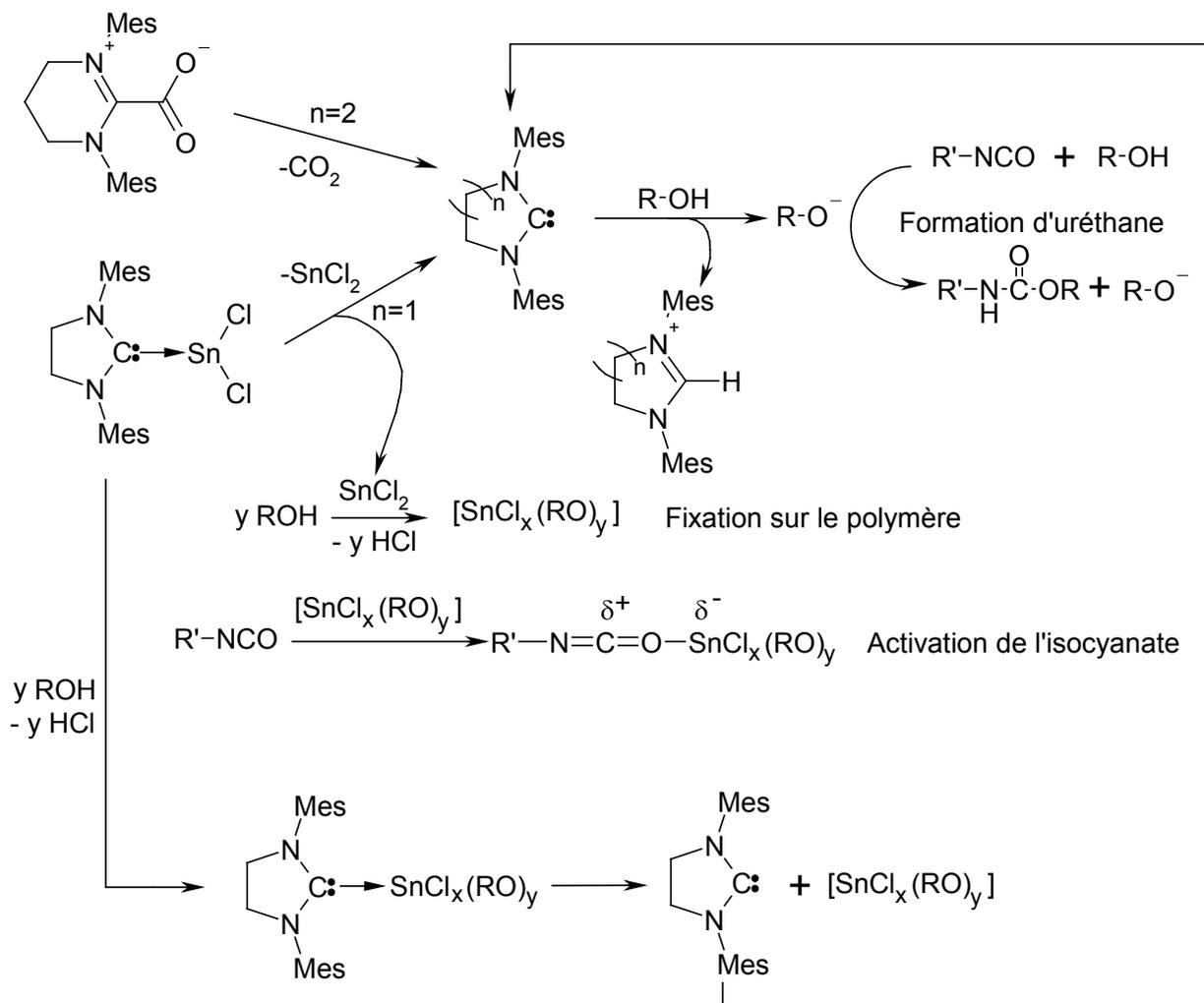


Figure 1.33 - Mécanisme proposé par Bantu et al. pour la catalyse de la formation des uréthanes par des carbènes protégés. $x + y = 2$ [BAN-09b]

Coutelier *et al.* [COU-12] ont récemment montré que le 1,3-bis(tertbutyl)imidazol-2-ylidène à une quantité de 1% molaire était efficace pour catalyser la réaction entre l'IPDI et le 1,4-butanediol en mélange équimolaire dans du THF. Ils ont par ailleurs montré que l'ordre d'introduction des réactifs était important : ajouter l'alcool à une solution contenant l'IPDI et le carbène ne permet pas d'obtenir une bonne cinétique de réaction, probablement à cause d'un couplage entre l'isocyanate et le carbène qui se retrouve désactivé. Ajouter l'IPDI à une solution d'alcool et de catalyseur permet au contraire d'obtenir une conversion très rapide, mais du polymère insoluble peut apparaître selon la vitesse d'ajout de l'IPDI, ce qui rend l'expérience peu reproductible. L'ajout de carbène à un mélange d'IPDI et d'alcool en solution permet par contre d'obtenir un polymère parfaitement soluble. Les auteurs en concluent que contrairement au mécanisme proposé par Bantu (voir *Figure 1.33*), le carbène ne semble pas

déprotoner l'alcool pour qu'il s'additionne à l'isocyanate mais seulement l'activer (voir *Figure 1.34*), ce qui permet au catalyseur de conserver son activité.

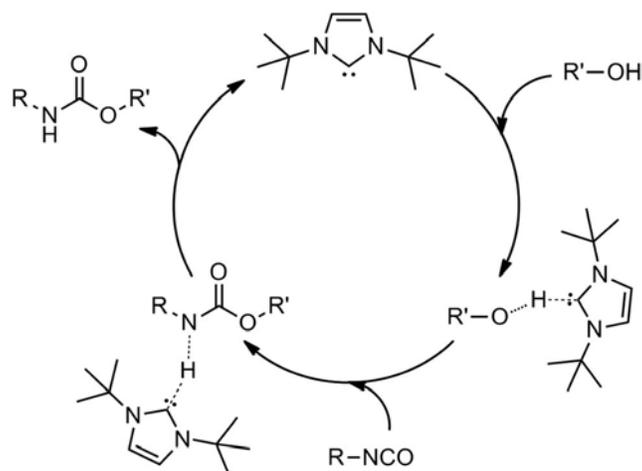


Figure 1.34 – Mécanisme proposé par Coutelier et al. pour la catalyse de la réaction isocyanate – alcool par le carbène 1,3-bis(tertbutyl)imidazol-2-ylidène [COU-12]

Ce mécanisme se rapproche du premier chemin réactionnel proposé par Schwetlick (voir *Figure 1.17a*).

La littérature montre qu'il est possible d'utiliser les carbènes pour catalyser la synthèse de polyuréthane. Il semble important de sélectionner minutieusement les composés car le nombre de réactions parasites possibles est important. Parmi les candidats, les diaminocarbenes cycliques apparaissent comme une famille appropriée, bien qu'il faille toujours tenir compte des substituants portés par les azotes.

3.4. Conclusion

Nous avons pu voir que les amines sont des composés très intéressants de par leur diversité et leur modularité. Malgré cela, nous ne nous sommes pas intéressés à ce type de composés puisque leur aptitude à catalyser la réaction eau / isocyanate a déjà été observée et est problématique pour certaines applications visées.

Les guanidines et les carbènes sont également des composés dont les substituants peuvent être choisis quasiment à volonté. La littérature contient peu d'informations au sujet de ces familles de catalyseurs du point de vue de leur activité pour catalyser la réaction isocyanate – alcool. Nous avons choisi d'évaluer quelques-uns de ces composés qui seront présentés au chapitre suivant.

4. Catalyse de la réaction isocyanate – alcool par des complexes métalliques acides

4.1. Introduction

Nous avons vu dans les paragraphes précédents que des composés basiques permettent de catalyser la réaction isocyanate – alcool, généralement par activation de la fonction alcool. Parfois, le caractère nucléophile du catalyseur induit l'activation préférentielle de la fonction isocyanate, augmentant davantage la vitesse de réaction.

L'utilisation de composés inorganiques et organométalliques présentant un caractère acide de Lewis permet également de catalyser la réaction isocyanate – alcool. La couche électronique de valence de l'atome métallique est généralement incomplète au regard de la règle des 18 électrons qui stipule qu'un métal (principalement les métaux de transition) cherche à s'entourer de 18 électrons afin de posséder une configuration électronique équivalente à celle d'un gaz rare. Chaque doublet électronique en défaut par rapport à cette configuration crée une lacune électronique à l'origine de l'acidité de Lewis de ce type de composés, ce qui leur confère un caractère électrophile.

Dans le cas de la catalyse de la réaction isocyanate – alcool, ces catalyseurs métalliques électrophiles sont susceptibles d'être complexés par les doublets non liants des atomes d'oxygène et d'azote des fonctions isocyanate présentes dans le milieu. Cela a pour effet de délocaliser les charges partielles de la fonction isocyanate, diminuant la densité électronique autour du carbone et augmentant de fait son caractère électrophile (voir *Figure 1.35*).

Appauvrissement du carbone en électrons :

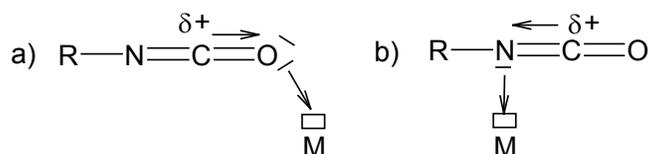


Figure 1.35 – Interactions métal – isocyanate grâce aux doublets non liants a) de l'oxygène et b) de l'azote : diminution de la densité électronique autour du carbone pour le rendre plus électrophile

Le choix du métal et de son degré d'oxydation a par conséquent une importance capitale sur l'activité du catalyseur, mais les ligands jouent également un rôle important puisque ce sont eux qui modulent l'environnement électronique du centre métallique.

4.2. Métaux et ligands utilisés pour la catalyse de la réaction isocyanate – alcool

Depuis la première synthèse de polyuréthane par le Dr. Otto Bayer en 1937, de nombreux complexes métalliques ont été utilisés pour catalyser la réaction isocyanate – alcool. Parmi eux, on comptait par exemple des dérivés du plomb utilisés avant les années 50, remplacés ensuite par des complexes du mercure qui sont encore utilisés aujourd'hui pour certains marchés de niche. Les composés dérivés de l'étain ont rapidement pris une grande place dans la catalyse de la réaction isocyanate – alcool.

Toutefois, consciente de la toxicité des dérivés du plomb, du mercure et de certains dérivés organostanniques, la communauté scientifique a cherché à les remplacer. Un grand nombre de composés alternatifs ont été décrits comme catalyseurs de la réaction isocyanate – alcool pour la formation des polyuréthanes.

Le brevet de Perry et Wild de 1965 [PER-65] cite notamment un grand nombre de carboxylates de métaux utilisés comme catalyseurs de la réaction de formation des polyuréthanes par la réaction isocyanate – alcool. Parmi ces métaux se trouvent le zinc, le cuivre, le vanadium, le cérium ou encore le molybdène. Ce brevet met en avant la faible efficacité des carboxylates de zinc utilisés seuls en comparaison d'autres catalyseurs tels que le dilaurate de dibutylétain. King Industries a de son côté beaucoup travaillé sur les complexes du zirconium tandis que des composés à base de bismuth, de zinc, de nickel ou encore de zirconium sont commercialisés par Shepherd. Les études de Cakić *et al.* publiées en 2005 [CAK-05] concernent des complexes de zirconium ou de manganèse pour un produit bi-composant en milieu aqueux.

Une publication de Blank [BLA-02] répertorie tous les éléments pour lesquels une activité pour la catalyse de la réaction de formation des uréthanes a déjà été montrée (voir *Figure 1.36*).

1																	2
3	4																
Li Lithium	Be Béryllium																
11	12																
Na Sodium	Mg Magnésium																
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K Potassium	Ca Calcium		Ti Titane	V Vanadium	Cr Chrome	Mn Manganèse	Fe Fer	Co Cobalt	Ni Nickel	Cu Cuivre	Zn Zinc	Ga Gallium					
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
	Sr Strontium		Zr Zirconium				Ru Ruthénium	Rh Rhodium					Sn Étain	Sb Antimoine	Te Tellure		
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
	Ba Barium	La Lanthane	Hf Hafnium		W Tungstène	Re Rhenium	Os Osmium				Hg Mercure		Pb Plomb	Bi Bismuth	Po Polonium		

Figure 1.36 - Tableau périodique contenant les éléments actifs pour catalyser la réaction de formation d'un carbamate [BLA-02]

En ce qui concerne les ligands choisis pour stabiliser l'atome de métal, les carboxylates et les β -dicétonates sont fréquemment utilisés par les producteurs de catalyseurs tels que Shepherd (gamme Bicat[®]), Air Product (gamme Dabco[®]), Momentive (gamme Fomrez[®]), Evonik (gamme Kosmos[®]), King industries (gammes K-Kat[®] et K-Flex[®]). Il est toutefois possible de trouver certains catalyseurs, commerciaux ou pas, possédant des ligands différents : propriétés chélatantes [TUL-10], présence d'atomes de soufre (ligands de type sulfonate [BLA-02] [SES-99], thiolate et thioglycolate commercialisés par Momentive), halogénures, oxyde, etc.

Malgré la diversité des complexes ayant montré une activité vis-à-vis de la réaction isocyanate – alcool, la littérature propose peu d'études permettant de comprendre le mécanisme de catalyse de ces complexes. Il est notamment étonnant de ne pas trouver d'étude du mécanisme de la catalyse de la réaction isocyanate – alcool par les dérivés du zinc alors qu'ils sont largement utilisés dans l'industrie.

Deux mécanismes ont été mis en évidence dans la littérature [THI-93]. Ils vont être étudiés afin de comprendre comment le choix du métal et des ligands peut influencer l'activité du catalyseur.

4.3. Mécanisme de type acide de Lewis

L'un des mécanismes mis en évidence pour la catalyse de la réaction isocyanate – alcool par le dilaurate de dibutylétain correspond à l'activation de l'isocyanate grâce à son caractère acide de Lewis.

En faisant intervenir le DBTDL dans le schéma réactionnel de la Figure 1.14b, où la formation d'uréthane n'est pas catalysée, la réaction a lieu de la même manière, via la formation du complexe isocyanate – alcool. La cinétique de réaction est cependant

accélérée grâce au catalyseur qui active la fonction isocyanate, *via* l'interaction entre l'étain et l'isocyanate qui crée un défaut d'électrons au niveau du carbone dont l'électrophilie augmente, conduisant à une addition plus rapide de l'alcool (voir *Figure 1.37*). Il est de plus possible que l'un des groupements carbonyle des ligands laurate puisse interagir avec l'hydrogène d'un alcool. Cela augmente la nucléophilie de l'oxygène qui forme alors une liaison hydrogène plus forte avec l'hydrogène du second alcool, activant l'oxygène de ce dernier afin qu'il réagisse plus rapidement avec le carbone électrophile de l'isocyanate.

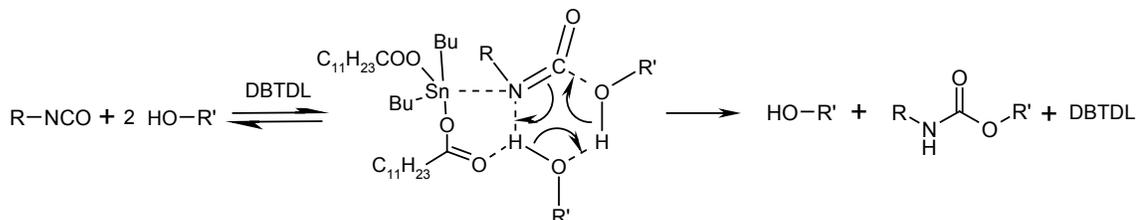


Figure 1.37 - Catalyse de la réaction isocyanate - alcool par le DBTDL selon un mécanisme de type acide de Lewis : le DBTDL complexe l'isocyanate [THI-93] et le carbonyle d'un ligand pourrait également activer un alcool par liaison hydrogène [Proposition]

Luo *et al.* ont par ailleurs montré par spectroscopie de RMN que la présence d'isocyanate provoque un dédoublement du signal du carbone carboxylique du ligand laurate [LUO-97]. Le signal le plus déblindé correspond au laurate lié à l'étain alors que le pic légèrement plus blindé qui apparaît après ajout d'isocyanate correspond au laurate dissocié du métal. Ceci indique qu'il y a une substitution de l'un des ligands par un isocyanate. La même équipe a également montré que l'étain interagit avec l'alcool en activant l'oxygène de celui-ci de la même manière. Ce catalyseur possède donc une action vis-à-vis de chacun des réactifs (voir *Figure 1.38*).

La première étape équivaut à l'amorçage de la réaction durant laquelle un laurate est échangé avec un isocyanate. Le complexe obtenu interagit ensuite avec deux molécules d'alcool conduisant ainsi à l'uréthane après migration du proton et à la régénération du catalyseur.

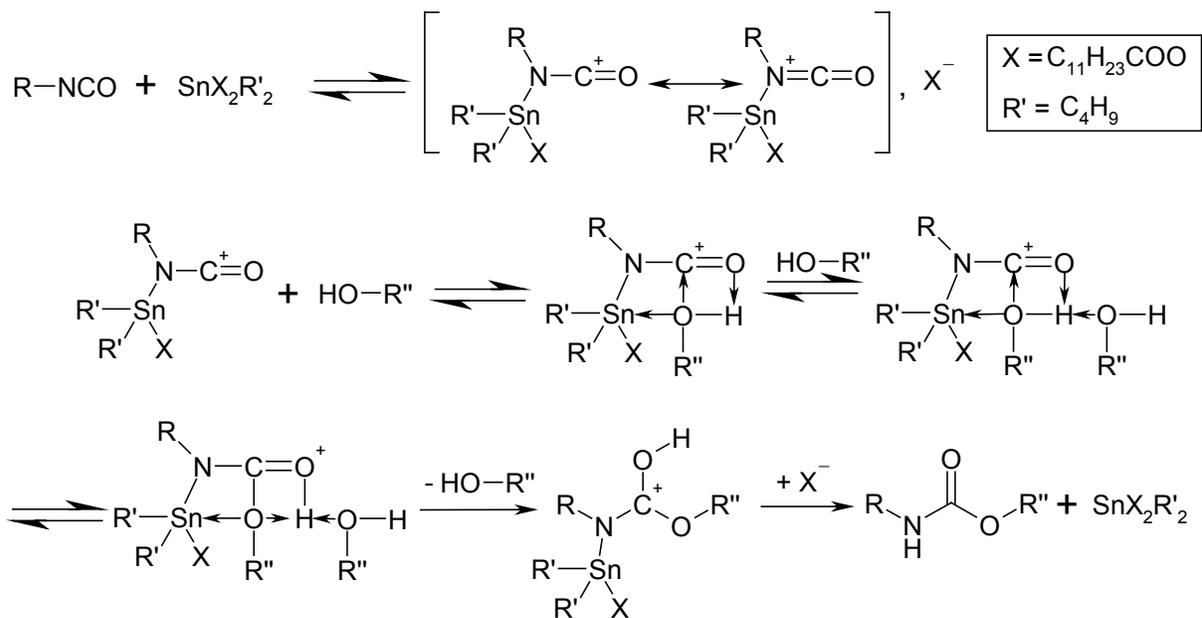


Figure 1.38 - Catalyse par le DBTDL : mécanisme de type acide de Lewis avec échange de ligand mis en évidence par Luo [LUO-97]

4.4. Mécanisme de type insertion

Il existe d'autre part un mécanisme dit d'« insertion ». Le nom de ce mécanisme vient du fait qu'un isocyanate s'insère dans une liaison métal – alcoolate. Il a été proposé pour la première fois pour des catalyseurs à base d'étain.

4.4.1. Catalyseurs à base d'étain

Bloodworth et Davies [BLO-65] ont été les premiers à proposer ce mécanisme. Ils ont tout d'abord constaté la forte réactivité entre l'isocyanate de p hényle et des alcoolates de trialkylétain, par exemple le méthanolate de tributylétain, conduisant à un stannocarbamate. Ils ont ensuite étudié la réaction entre ce stannocarbamate et un alcool qui s'est avérée très rapide. Ils n'ont pas détaillé leur raisonnement. Ils ont toutefois observé que la vitesse de formation d'un uréthane par réaction entre un isocyanate et un alcool en présence d'un dicarboxylate de dialkylétain est plus faible que la vitesse de formation du stannocarbamate ou de la formation du carbamate à partir du stannocarbamate et d'un alcool. Cela laisse penser que le stannocarbamate est bien l'intermédiaire réactionnel formé, la cinétique de la réaction étant limitée par la cinétique de formation de l'alcoolate d'étain.

Houghton et Mulvaney [HOU-96a] [HOU-96b] se sont plus tard concentrés sur l'étude du mécanisme de catalyse du DBTDL et du 1,3-dilauryl-1,1,3,3-tétra-butyl-distannoxane, le distannoxane correspondant. Après avoir mis en évidence que ces

catalyseurs se trouvent préférentiellement sous la forme de dimères, les auteurs ont pu observer l'alcoolyse d'un ligand carboxylate conduisant à un monoalcoolate d'étain qui confirmerait qu'il s'agit de l'espèce réactive. Cette dernière est en équilibre avec le dicarboxylate d'étain, mais l'association de deux monoalcoolates sous forme de dimère permet de stabiliser ces composés, allongeant leur durée de vie et augmentant par conséquent leurs chances de rencontrer un isocyanate.

L'insertion de celui-ci dans une liaison étain – alcoolate conduit à la formation d'un stannocarbamate. La présence d'alcool à proximité va permettre la protolyse du stannocarbamate conduisant ainsi à une liaison uréthane et régénérant les deux alcoxydes d'étain (voir *Figure 1.39*).

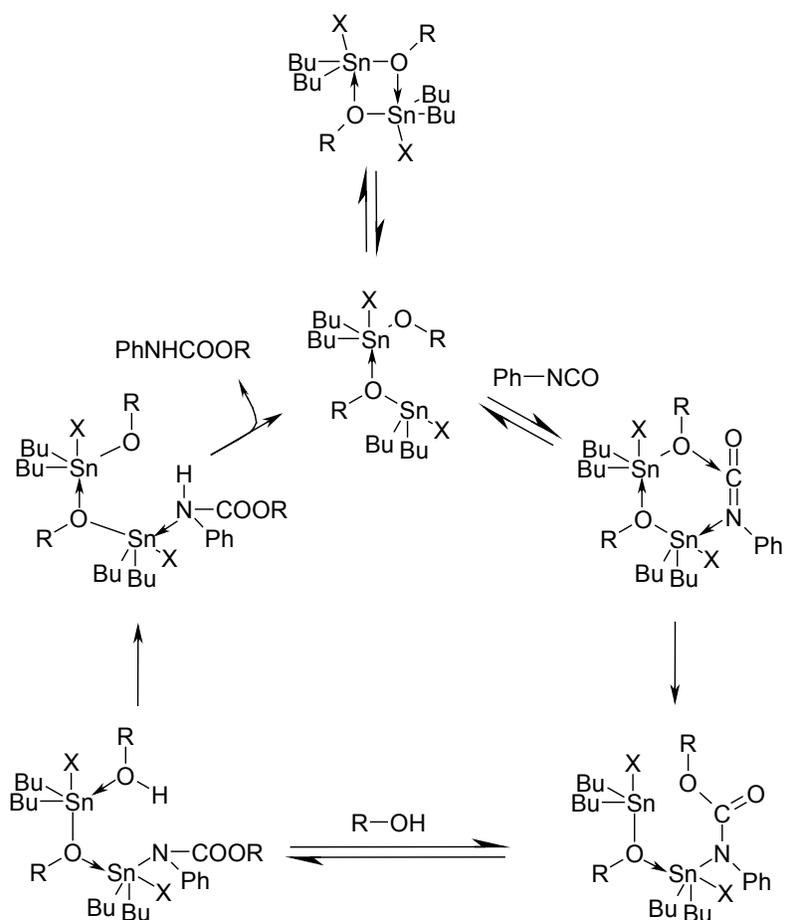
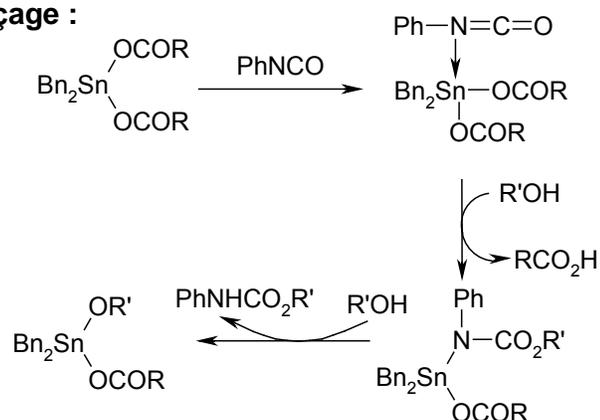


Figure 1.39 - Catalyse à l'étain selon le mécanisme de type insertion [HOU-96a] R = groupement alkyle, X = groupement carboxylate (laurate, benzoate, etc.) ou thiolate

Majumdar *et al.* ont mis en évidence un mécanisme similaire [MAJ-00] pour la catalyse de la réaction entre le phénylisocyanate et divers alcools (primaires, secondaires, tertiaires, cycliques, alkyles, allyles ou aromatiques) par du dilaurate de dibenzylétain. Cette équipe, s'appuyant sur les résultats d'études de spectroscopie de

RMN et infrarouge, propose un mécanisme en 2 étapes (voir *Figure 1.40*). La première correspond à l'amorçage : grâce à son doublet non-liant, l'azote de l'isocyanate se complexe à l'étain. Le carbone de l'isocyanate est activé et la présence d'un alcool à proximité permet de former un stannocarbamate, libérant alors une molécule d'acide laurique dans le milieu. L'approche d'un autre alcool permet un échange de ligands, générant ainsi un uréthane et l'espèce catalytique active : un monoalcoolate de dibenzylétain. L'étape de propagation correspond à un cycle dans lequel l'alcoolate d'étain se complexe tout d'abord à un isocyanate pour former le stannocarbamate. L'uréthane est ensuite libéré grâce à l'approche puis la réaction d'un alcool qui régénère également l'espèce catalytique active.

Amorçage :



Propagation :

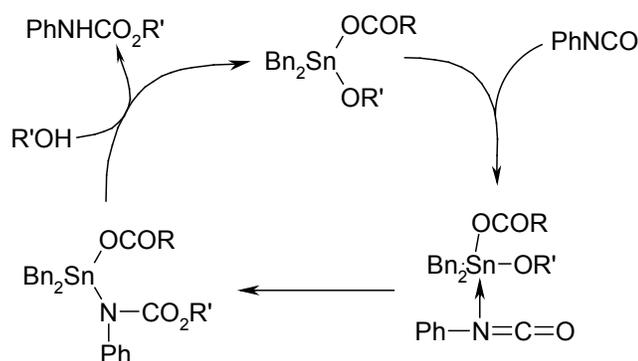


Figure 1.40 - Mécanisme de la catalyse à l'étain selon Majumdar et al. [MAJ-00]

Ce mécanisme est proche de celui précédemment observé par Houghton, l'espèce catalytique active étant un alcoolate d'étain. La différence vient de l'étape d'amorçage qui semble impliquer un isocyanate pour Majumdar alors que Houghton a pu observer la formation de l'alcoolate sans l'intervention d'un isocyanate. Cette différence peut venir du système particulier utilisé par Majumdar [MAJ-00] : le phénylisocyanate utilisé interagit très probablement avec les cycles aromatiques du

catalyseur en formant des empilements par π -stacking. L'association isocyanate – catalyseur décrite pour l'étape d'amorçage est alors stabilisée et probablement plus favorable qu'un échange direct de ligands.

Contrairement au mécanisme de type acide de Lewis qui n'a à notre connaissance été décrit que pour le DBTDL, ce mécanisme d'insertion a également été observé pour des catalyseurs à base de cuivre et de zirconium.

4.4.2. Catalyseurs à base de cuivre

Une étude d'Evans et Houghton [EVA-00] a mis en évidence l'influence sur le temps de demi-réaction de différents ligands de type β -dicarboxylé (β -dicétoesters et β -dicétonates) complexés au cuivre. Ils ont ainsi montré que changer les substituants R dans le ligand $[R-CO-CH-CO-R]^-$ en passant de méthyles à tert-butyles divise par 20 le temps de demi-réaction.

Ces β -dicétonates de cuivre s'alcoolysent et se stabilisent ensuite en formant des dimères (voir *Figure 1.41.a*). Si les groupements R et R' ne sont pas trop encombrants, ces dimères s'associent de nouveau pour former des tétramères d'alcoolate de cuivre (voir *Figure 1.41.b*). Cette formation de complexes à quatre entités est à l'origine de l'activité plus faible des catalyseurs possédant des ligands moins encombrés.

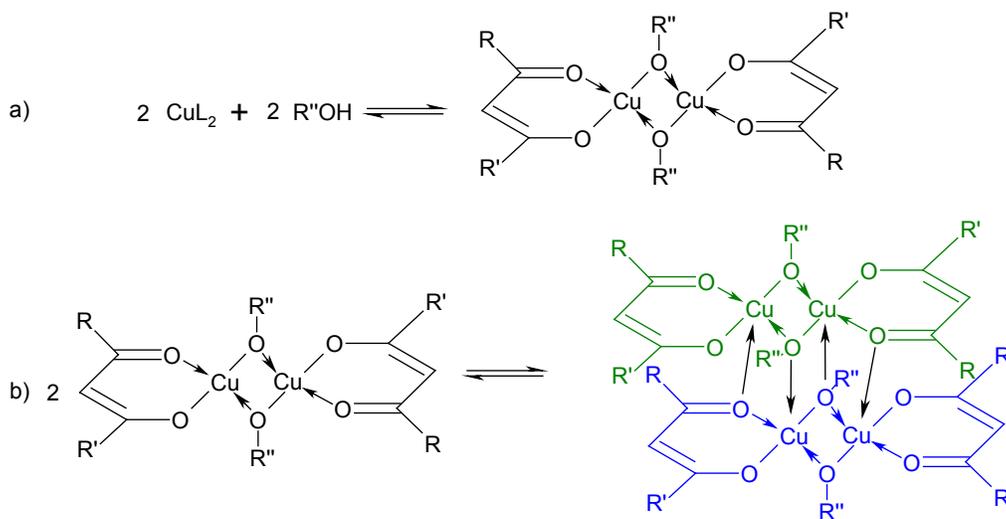


Figure 1.41 - Formation des alcoxydes de cuivre(II) a) dimères et b) tétramères suite à l'alcoololyse d'un ligand β -dicarboxylé [EVA-00]

Ce complexe rappelle le dimère formé par alcoololyse du DBTDL permettant de stabiliser le complexe d'étain sous sa forme alcoolate réactive.

Une fois l'alcoololyse réalisée, un mécanisme s'enclenche, impliquant l'insertion d'un isocyanate dans la liaison Cu-OR et la formation d'un cuprocarbamate puis la

régénération de l'alcoolate de cuivre et la formation de l'uréthane désiré (voir *Figure 1.42*).

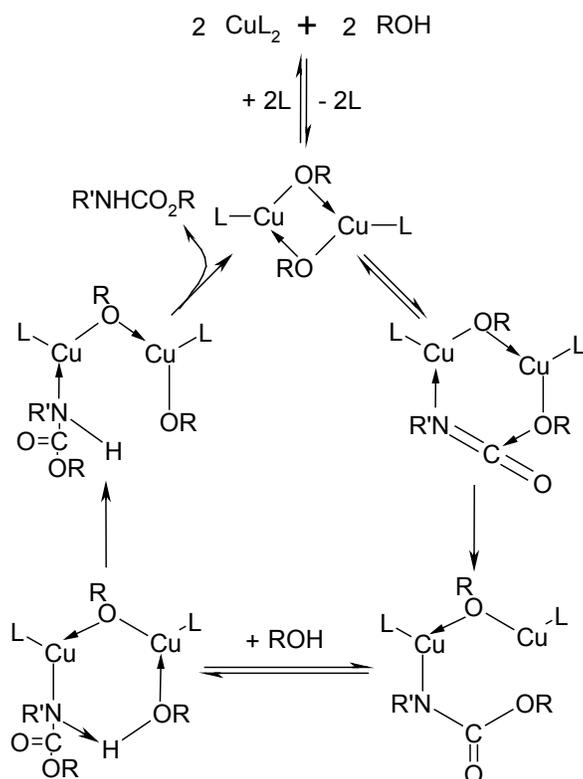


Figure 1.42 - Mécanisme de catalyse des β-dicétones de cuivre(II) selon Evans [EVA-00]

Nous pouvons remarquer une forte ressemblance entre ce mécanisme réactionnel et celui du DBTDL malgré la grande différence de la nature des ligands. Ce type de réaction doit être favorisé par la formation d'alcoolates pouvant être stabilisés sous forme de dimères, c'est-à-dire que les ligands doivent être liés suffisamment faiblement au métal pour pouvoir être substitués par un alcool. Si l'on compare l'acidité de la 2,4-pentanedione et celle de la 2,2,6,6-tétraméthylheptane-3,5-dione, on trouve un pKa respectivement de 13,3 et 15,4 (mesurés dans le DMSO) [ZAB-09]. Un ligand moins acide semble donc plus facile à alcooliser puisque l'oxygène possède une densité électronique plus faible et est donc plus faiblement lié au métal.

4.4.3. Catalyseurs à base de zirconium

Les catalyseurs à base de zirconium décrits et utilisés pour la catalyse des polyuréthanes ont pour la majorité des ligands de type β-dicétone ou β-dicétoester. La *Figure 1.43* illustre la structure générale de ces complexes. Les groupements R et R' sont généralement de type alkyle ou aromatique, et R'' est un groupement alkyle.

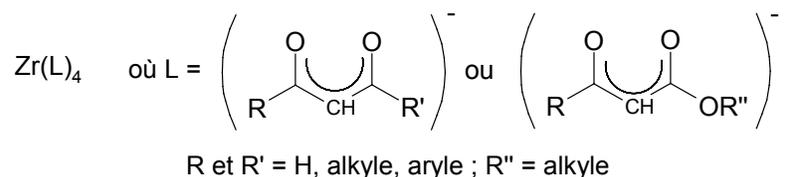


Figure 1.43 - Formules générales de β-dicétonates de zirconium IV

Les études effectuées sur les sels de zirconium concernent la sélectivité du catalyseur, définie comme sa capacité à accélérer la réaction isocyanate – alcool plutôt que la réaction isocyanate – eau. C’est un facteur important pour certaines applications, comme par exemple les revêtements en formulations aqueuses. En utilisant la spectroscopie infrarouge pour doser les quantités respectives de fonctions uréthane et urée formées, certains auteurs [HE-99] [BLA-02] [CAK-07] ont ainsi démontré que les complexes de zirconium possèdent une sélectivité plus importante que les catalyseurs à base d’étain classiquement utilisés (DBTDL et octoate d’étain).

L’équipe de King Industries, Inc. a fait des recherches sur le mécanisme réactionnel de ces dicétonates de zirconium [HE-99] [BLA-02], notamment avec le tétrakis(2,4-pentanedionate) de zirconium (encore appelé tétrakis(acétylacétonate) de zirconium, ou $\text{Zr}(\text{AcAc})_4$). Le schéma réactionnel correspondant est présenté Figure 1.44. Il en ressort que le métal se complexe à l’alcool grâce à son caractère acide de Lewis et un échange de ligand a lieu formant un monoalcoolate de zirconium. En présence d’isocyanate, un complexe se forme entre l’alcoolate formé et un isocyanate conduisant à un zircono-carbamate. L’intervention d’un nouvel alcool conduit à un uréthane et à la régénération d’un alcoolate de zirconium.

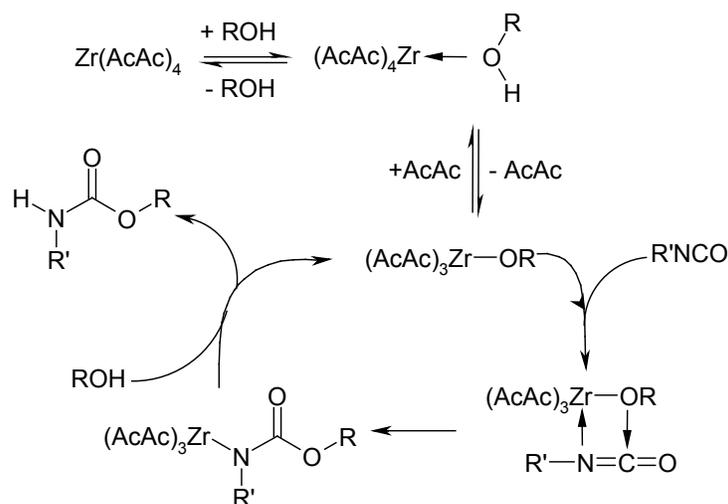


Figure 1.44 - Mécanisme réactionnel de l’acétylacétonate de zirconium [HE-99]

Tout comme pour le mécanisme de type insertion du DBTDL ou le mécanisme identifié pour les dicétonates de cuivre, la première étape consiste à alcooliser un ligand du catalyseur, c'est l'alcoolate formé qui entre dans le cycle catalytique et est à l'origine de l'activité du catalyseur. De plus, comme pour la catalyse au DBTDL, l'étape cinétiquement déterminante serait la formation de cet alcoolate.

Les β -dicétonates de zirconium sont des composés facilement hydrolysables et il est parfois conseillé aux utilisateurs de les introduire dans la partie isocyanate afin de ne pas les hydrolyser. Blank et son équipe ont observé qu'il était intéressant d'ajouter une petite quantité d'acétylacétone afin de protéger le complexe métallique de l'hydrolyse. Cette dernière conduit en effet à un monohydroxyde de zirconium qui forme ensuite un dimère du catalyseur de la forme $(AcAc)_3Zr-O-Zr(AcAc)_3$, moins actif que le catalyseur initial (*Figure 1.45*). Cet ajout d'acétylacétone libre défavorise cependant la formation de l'alcoolate car il déplace l'équilibre $Zr(AcAc)_4 + ROH \rightleftharpoons (AcAc)_3ZrOR + AcAc$ vers la forme purement dicétonate du complexe.

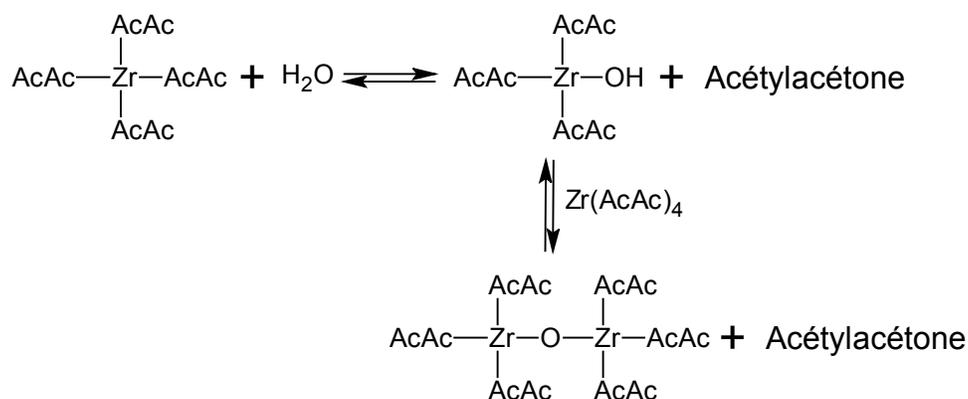


Figure 1.45 – Réaction d'hydrolyse du $Zr(AcAc)_4$

4.5. Influence du métal et des ligands sur le mécanisme

Il s'agit maintenant de comprendre comment le métal, son degré d'oxydation et ses ligands influencent l'activité d'un catalyseur, le conduisant à agir selon l'un ou l'autre de ces mécanismes.

4.5.1. Etude de la configuration électronique

Tout atome cherche à se trouver dans une configuration électronique la plus stable possible. L'état le plus favorable correspond à la configuration du gaz rare précédent ou suivant l'élément considéré dans la classification périodique. A défaut, la configuration sera d'autant plus stable qu'elle possèdera des électrons ayant des spins parallèles sur sa couche électronique de valence.

Comme l'ont montré Majumdar *et al.*, le degré d'oxydation influence l'activité du catalyseur [MAJ-00]. Dans le cadre de leur étude afin de vérifier le mécanisme de catalyse de composés stanniques pour un système isocyanate de phényle (1 équivalent), n-butanol (0,48 équivalents), catalyseur (0,1 mmol.dm⁻³) dans le benzène, ils ont également déterminé les constantes de réactions catalysées par ces composés. Ils ont ainsi montré l'importance du degré d'oxydation sur l'activité : le bis(2-éthylhexanoate) d'étain (Sn^{II}, $k = 0,64 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) est 40 fois moins actif que le moins actif des organoétains testés, le bis(2-éthylhexanoate) de diallylétain (Sn^{IV}, $k = 25,34 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Si l'on considère les configurations électroniques de la couche de valence des complexes à base d'étain II et d'étain IV (voir Tableau 1.3), on remarque que les sous-couches 5s et 5p du complexe à base d'étain II sont à moitié remplies, ce qui correspond à un état plutôt favorable en terme de stabilité du métal. Toutefois, le métal va chercher à satisfaire la règle de l'octet et se trouvera certainement sous forme d'oligomères, réduisant donc sa disponibilité dans la formulation. Le complexe à base d'étain IV possède quant à lui sa couche électronique de valence pleine, ce qui correspond à un état énergétique plus favorable. Bien qu'il puisse former des complexes dans lesquels il est hypervalent, l'étain devrait majoritairement se trouver sous forme de monomères dans le milieu réactionnel, c'est-à-dire plus mobile et mieux dispersé, donc plus disponible pour interagir avec les réactifs.

Forme du métal	Couche électronique										
	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p	5s	4d	5p
Sn ⁰	2	2	6	2	6	2	10	6	1	10	3
Sn ²⁺	2	2	6	2	6	2	10	6	2	10	
Sn(2-éthylhexanoate) ₂	2	2	6	2	6	2	10	6	1	10	3
Sn ⁴⁺	2	2	6	2	6	2	10	6		10	
Sn(2-éthylhexanoate) ₂ (Allyl) ₂	2	2	6	2	6	2	10	6	2	10	6

Tableau 1.3 - Configurations électroniques de l'étain à l'état d'oxydation 0 ainsi qu'aux états d'oxydation II et IV, en absence et en présence des ligands utilisés par Majumdar [MAJ-00].

En ce qui concerne l'importance de la nature des ligands, nous utiliserons l'exemple des composés décrits aux paragraphes 4.3 et 4.4. Le Tableau 1.4 répertorie les configurations électroniques de l'étain, du cuivre et du zirconium au degré d'oxydation 0 et à celui correspondant à son état dans le complexe décrit (Sn⁴⁺, Cu²⁺ et Zr⁴⁺), en séparant l'ion seul et l'ion entouré des ligands afin de pouvoir observer l'environnement électronique du métal. La configuration du monoalcoolate est également détaillée.

Forme du métal	Sous-couche électronique										
	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p	5s	4d	5p
Sn ⁰	2	2	6	2	6	2	10	6	1	10	3
Sn ⁴⁺	2	2	6	2	6	2	10	6		10	
DBTDL	2	2	6	2	6	2	10	6	2	10	6
Sn(Bu) ₂ (Laurate)(OR)	2	2	6	2	6	2	10	6	2	10	6
Cu ⁰	2	2	6	2	6	1	10				
Cu ²⁺	2	2	6	2	6	1	5	3			
Cu(AcAc) ₂	2	2	6	2	6	2	10	5			
Cu(AcAc)(OR)	2	2	6	2	6	2	10	3			
Zr ⁰	2	2	6	2	6	2	10	6	2	2	
Zr ⁴⁺	2	2	6	2	6	2	10	6			
Zr(AcAc) ₄	2	2	6	2	6	2	10	6	2	10	4
Zr(AcAc) ₃ (OR)	2	2	6	2	6	2	10	6	1	10	3

Tableau 1.4 – Configurations électroniques du métal à l'état d'oxydation 0 ainsi qu'à l'état d'oxydation correspondant à celui rencontré dans les catalyseurs à base d'étain, de cuivre et de zirconium étudiés aux paragraphes 4.3 et 4.4 précédents : DBTDL = Sn(Bu)₂(Laurate)₂, Cu(AcAc)₂ et Zr(AcAc)₄

L'étain IV sous sa forme dilaurate possède une configuration électronique stable équivalente à celle du Xénon, le gaz rare suivant dans la classification périodique des éléments. La configuration électronique de l'étain ne change pas lorsqu'il se trouve sous sa forme mixte (laurate)(alcoolate). La formation de l'alcoolate ne stabilise ni ne déstabilise l'étain, d'où l'observation possible des deux mécanismes réactionnels. Cette remarque permet également d'appuyer les dires de Luo montrant qu'un échange de ligand a lieu entre l'isocyanate et un carboxylate. En effet, l'étain n'a pas de raison de se complexer à un nouveau composé nucléophile d'un point de vue électronique, mais si son affinité avec l'isocyanate est plus importante qu'avec un carboxylate, ces ligands peuvent s'échanger, ce qui semble se produire lors de la catalyse par le DBTDL d'une réaction entre un macrodiol de type copolyéther (tétrahydrofurane – oxyde d'éthylène) et de N-100, un oligomère du diisocyanate d'hexaméthylène [LUO-97].

La situation est différente pour le cuivre et le zirconium. Leur configuration électronique lorsqu'ils sont uniquement entourés par des ligands acétylacétonate (AcAc) n'est pas la plus favorable possible : [Ar] 4s² 3d¹⁰ 4p⁵ pour le cuivre II et [Kr] 5s² 4d¹⁰ 5p⁴ pour le zirconium IV. Chaque ligand AcAc apporte 4 électrons : 2 par la liaison covalente métal – oxygène et 2 par liaison dative du carbonyle. Un ligand alcoolate n'apporte que 2 électrons. L'échange d'un ligand AcAc par un alcoolate modifie donc l'environnement électronique des métaux qui devient [Ar] 4s² 3d¹⁰ 4p³ pour le cuivre II et [Kr] 5s¹ 4d¹⁰ 5p³

pour le zirconium IV. Dans le cas du cuivre, les sous-couches 4s et 3d sont remplies, et la sous-couche 4p est à moitié remplie, donc relativement stabilisée grâce aux spins parallèles de ses électrons. Pour le zirconium, la sous-couche 4d est pleine, et les sous-couches 5s et 5p sont à moitié remplies, ce qui est favorable d'un point de vue énergétique car les quatre électrons ont un spin parallèle. Ces deux catalyseurs sont donc plus stables sous leur forme alcoolate qui est par conséquent favorisée par rapport au DBTDL.

Grâce à ces considérations, on réalise qu'il était prévisible que le DBTDL pourrait catalyser la réaction isocyanate – alcool selon ces deux mécanismes alors que le $\text{Cu}(\text{AcAc})_2$ et le $\text{Zr}(\text{AcAc})_4$ agiraient préférentiellement selon le mécanisme d'insertion passant par l'alcoolyse de l'un des ligands.

De son côté, De Lima [LIM-10] a étudié la cinétique de réaction entre : 1) l'IPDI et un mélange poly(propylène glycol) (PPG, $M = 1300\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), di(éthylène glycol) ($M = 106,12\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), dans un rapport molaire 9/11 ; 2) l'IPDI et deux polyesters de type poly(1,6-hexanediol adipate), l'un d'une masse molaire $M = 2000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (polyester A), l'autre d'une masse molaire $M = 1000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (polyester B). La différence de comportement de plusieurs catalyseurs en fonction de l'environnement, c'est-à-dire de la nature du polyol, a ainsi été mise en évidence. Le DBTDL, par exemple, possède une constante cinétique deux fois plus élevée que le tris(acétylacétonate) de fer ($\text{Fe}(\text{AcAc})_3$) ou que le bis(acétylacétonate) de cuivre ($\text{Cu}(\text{AcAc})_2$) dans un milieu poly(propylène glycol). Par contre, ces deux derniers catalyseurs sont autant voire plus actifs que le DBTDL lors de la réaction impliquant les deux grades de polyester. Nous pouvons expliquer ce comportement grâce à la configuration électronique des métaux de ces complexes. Comme nous venons de le voir, le DBTDL possède un environnement électronique équivalent à un gaz rare. L'étain IV est donc dans une configuration très favorable. Son activité ne va dépendre que de la nature de l'alcool et de sa concentration afin de déplacer l'équilibre $\text{DBTDL} + \text{Alcool} \leftrightarrow \text{DBTL}(\text{OR}) + \text{acide laurique}$ vers la forme alcoolate. Observons la configuration électronique du fer III dans le $\text{Fe}(\text{AcAc})_3$ (voir *Tableau 1.5*) : $[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^5$.

Forme du métal	Configuration électronique							
	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p
Fe ⁰	2	2	6	2	6	2	6	
Fe ³⁺	2	2	6	2	6		5	
Fe(AcAc) ₃	2	2	6	2	6	2	10	5

Tableau 1.5 - Configuration électronique du fer 0, du fer III seul ainsi que du fer III dans le complexe Fe(AcAc)₃

Puisque la couche de valence n'est pas remplie, le complexe de fer s'associera certainement sous forme d'oligomères afin de stabiliser le complexe. Le Cu(AcAc)₂ possède une configuration électronique identique : [Ar] 4s² 3d¹⁰ 4p⁵ (voir Tableau 1.4), le raisonnement est par conséquent le même.

Une liaison éther est moins nucléophile qu'une liaison carbonyle. Ainsi, en milieu éther, le DBTDL est très actif et les complexes de fer et de cuivre faiblement stabilisés le sont moins. En revanche, dans le milieu ester, le DBTDL reste très actif, mais la présence de liaisons carbonyle permet aux deux autres complexes métalliques d'égaliser son activité, voire même de le dépasser dans le cas du Fe(AcAc)₃ avec le polyester B. Dans ce cas, le polyester étant plus long, la concentration en fonctions alcool est plus faible alors que la concentration en fonctions carbonyle est un peu plus forte, ce qui est défavorable pour l'alcoolyse du DBTDL et favorable pour la stabilisation du Fe(AcAc)₃.

Il aurait cependant été intéressant de comparer l'influence de la nature du polyol sans changer en même temps la stœchiométrie de la réaction car nous avons montré précédemment que certains catalyseurs interviennent sur la cinétique de la réaction grâce à l'alcoolyse d'un de leurs ligands : Houghton [HOU-96a] [HOU-96b] pour le DBTDL, Evans [EVA-00] pour les dicétonates de cuivre, He [HE-99] et Blank [BLA-02] pour les dicétonates de zirconium. Modifier la quantité d'alcool revient donc inévitablement à modifier l'équilibre de l'alcoolyse, c'est-à-dire la cinétique de la réaction.

4.5.2. Influence de l'environnement

L'environnement du catalyseur joue également un rôle sur la cinétique de la réaction de la même manière que certains composés influencent la réaction en favorisant ou défavorisant la formation du complexe isocyanate – alcool (voir paragraphe 2). L'étude d'Ephraïm [EPH-58] a révélé l'existence de complexes de type alcool – alcool, alcool – uréthane et alcool – solvant dans le milieu réactionnel. Le

catalyseur a toutes les chances d'être également influencé par la nature du solvant et / ou des réactifs, notamment lorsque la réaction a lieu en masse.

Majumdar *et al.* ont montré que des interactions faibles de type π -stacking pouvaient influencer la vitesse de réaction sans que la configuration électronique du centre métallique du complexe ne soit modifiée [MAJ-00].

Toute interaction permettant de stabiliser les complexes catalyseur – réactifs facilitera la réaction et aura par conséquent un impact sur la cinétique.

4.6. Conclusion

La catalyse de la réaction isocyanate – alcool par des complexes métalliques semble avoir lieu selon deux mécanismes réactionnels qui interviennent très probablement en parallèle.

Le premier mécanisme semble toutefois généralement minoritaire puisqu'il n'a été identifié qu'avec le DBTDL. Il consiste à activer la fonction isocyanate grâce au caractère acide de Lewis des métaux. Cette activation se produit suite à la complexation d'un des doublets électroniques non-liant de l'azote ou de l'oxygène de la fonction isocyanate au métal du catalyseur. Cela rend le carbone de l'isocyanate plus électropositif, donc plus électrophile, ce qui facilite sa réaction avec l'alcool pour former le carbamate.

Le second mécanisme mis en évidence pour plusieurs systèmes catalytiques correspond au mécanisme de type insertion (voir *Figure 1.46*). Il débute par une étape d'amorçage durant laquelle le complexe métallique échange un ligand pour former la vraie espèce catalytique active possédant un ligand alcoolate. Cet alcoolate intervient ensuite dans le cycle catalytique en conduisant à l'insertion d'un isocyanate dans la liaison métal – oxygène pour former un métallocarbamate, réagissant ensuite avec un alcool pour régénérer l'alcoolate de métal et pour former l'uréthane.

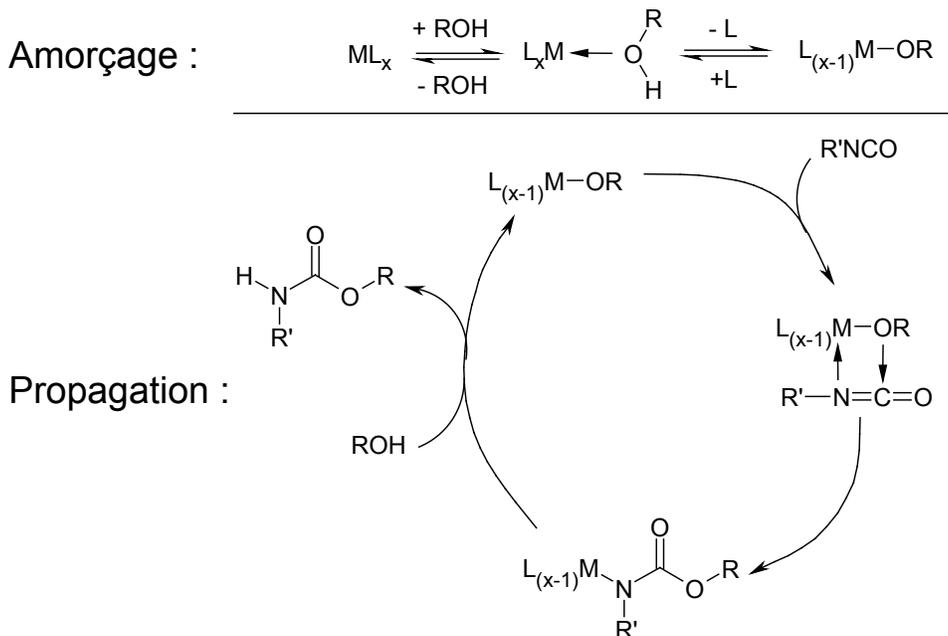


Figure 1.46 - Mécanisme de type insertion identifié pour certains complexes métalliques : M est un métal, L est un ligand, R est le squelette de l'alcool utilisé pour la réaction, R' est le squelette de l'isocyanate utilisé pour la réaction

Lors de ce mécanisme, le réactif activé est l'alcool car la liaison oxygène – métal est plus polarisée ($\Delta\chi = 1,48$ pour l'étain, $1,54$ pour le cuivre et $1,61$ pour le fer) qu'une liaison oxygène – hydrogène ($\Delta\chi = 1,24$) (voir *Tableau 1.6*).

Elément	Electronégativité de l'élément considéré	Différence d'électronégativité ($\Delta\chi$) entre l'élément considéré et l'oxygène
Oxygène	3,44	-
Azote	3,04	0,40
Hydrogène	2,20	1,24
Étain	1,96	1,48
Cuivre	1,90	1,54
Fer	1,83	1,61

Tableau 1.6 - Comparaison de la différence d'électronégativité (échelle de Pauling) entre l'oxygène et l'azote, l'hydrogène, l'étain, le cuivre et le fer : les liaisons métal-oxygène sont les plus polaires : l'alcoolate est donc une forme activée de l'alcool ce qui favorise sa réaction avec un isocyanate

L'oxygène est par conséquent plus nucléophile lorsqu'il est lié à un métal et peut réagir plus aisément avec le carbone électrophile de la fonction isocyanate. Parallèlement, l'atome nucléophile de l'isocyanate réagit préférentiellement avec l'atome de métal qui est plus électropositif que l'hydrogène.

Ces deux mécanismes sont donc conduits par l'affinité des réactifs envers le métal. Si les ligands ont une plus grande affinité avec le métal que les réactifs, leur alcoolyse sera défavorisée et l'on peut supposer que le mécanisme sera

majoritairement de type acide de Lewis sans échange de ligand. Si l'isocyanate possède une affinité plus élevée que l'alcool envers le métal, le mécanisme restera principalement de type acide de Lewis, mais un échange de ligand pourrait avoir lieu avec un isocyanate. Enfin, si l'alcool est l'espèce ayant le plus d'affinité avec le métal, l'alcoolyse d'un ligand aura lieu, favorisant ainsi un mécanisme d'insertion.

5. Co-catalyse

5.1. Introduction

Une stratégie employée pour moduler l'activité d'un catalyseur consiste à introduire plusieurs espèces catalytiques dans le milieu. Il s'agit la plupart du temps de mélanger un catalyseur à base de métal à un autre composé, qu'il soit organique ou non. Aucun mélange de catalyseurs de type organique / organique n'a été trouvé dans la littérature.

L'avantage de la co-catalyse vient des activités différentes des catalyseurs. Les mélanger peut permettre d'obtenir des activités qui n'auraient pas pu être atteintes en utilisant un seul catalyseur, grâce à une synergie ou simplement l'apport d'activités différentes.

Les paragraphes qui suivent présentent quelques exemples de mélanges de catalyseurs ayant montré un intérêt particulier pour certaines formulations.

5.2. Synergie entre DBTDL et TEDA

Pour fabriquer une mousse polyuréthane, la présence d'un agent d'expansion est nécessaire. Traditionnellement, des composés organiques volatils (COV) sont introduits dans la formulation. L'exothermie de la réaction provoque l'ébullition de ces composés qui conduit au moussage grâce à la vapeur générée. Le problème de l'utilisation de ces COV est bien sûr leur devenir puisqu'ils sont relâchés dans la nature, polluant l'atmosphère.

La capacité des isocyanates de réagir avec l'eau pour former du CO₂ a donc été mise à profit pour créer des mousses plus respectueuses de l'environnement. Aucun composé dangereux n'est ajouté puisque le CO₂ généré *in situ* sert d'agent d'expansion.

Toute la difficulté de la fabrication de ces mousses tient dans le contrôle des deux réactions ayant lieu en parallèle: isocyanate – alcool et isocyanate – eau. Il est alors courant d'utiliser un mélange de catalyseurs pour accélérer de manière contrôlée

ces deux réactions. Typiquement, le premier catalyseur accélère préférentiellement la réaction isocyanate – alcool. Il est couramment appelé « catalyseur de gélification » puisque c'est lui qui permet au réseau de se former en faisant réagir les triols avec les diisocyanates. Le second catalyseur est dédié à la catalyse de la réaction isocyanate – eau. Puisque cette réaction conduit au dégagement de CO₂ et donc au gonflement de la mousse, le catalyseur est généralement appelé « catalyseur de moussage ».

Il est important de bien doser la proportion de ces catalyseurs. En effet, si le « catalyseur de moussage » est en quantité trop faible ou si le « catalyseur de gélification » est en quantité trop importante, la mousse va se figer avant d'avoir eu le temps de gonfler. A l'inverse, si le « catalyseur de gélification » est présent en quantité insuffisante ou s'il y a trop de « catalyseur de moussage » dans la formulation, l'eau va réagir très rapidement et le CO₂ va s'échapper du milieu encore liquide. Le PU formé va s'effondrer, il ne sera pas suffisamment expansé et le matériau ne correspondra pas à celui attendu.

L'association DBTDL / 1,4-diazabicyclo-[2.2.2]-octane est peut-être l'exemple le plus connu dans le monde des mousses polyuréthanes. Thiele y fait référence [THI-93] en expliquant que les modes de catalyse de ces deux composés induisent une synergie car la TEDA peut également catalyser la réaction isocyanate – alcool, activant préférentiellement l'alcool tandis que le DBTDL active l'isocyanate.

5.3. Cas du triphénylbismuth (TPB)

Le triphénylbismuth (TPB) est un catalyseur décrit dès 1983 [REE-83] pour la réaction isocyanate – alcool. Il semble principalement utilisé en co-catalyse avec le DBTDL [REE-92] [SCH-97] [LUO-97], bien que quelques brevets revendiquent son utilisation seul [DEP-04] [SCH-97].

Luo *et al.* ont étudié son comportement en présence d'isocyanate et d'alcool, et ont montré par RMN que seul ce dernier réactif interagit avec le TPB selon une association de type liaison hydrogène [LUO-97] (voir *Figure 1.47*).

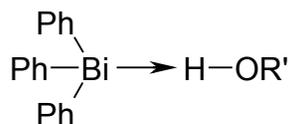


Figure 1.47 - Interaction de type liaison hydrogène entre le TPB et un alcool [LUO-97]

Aucune interaction entre l'isocyanate et le TPB n'a été mise en évidence. Luo *et al.* en ont conclu que l'interaction Bi / H rendait l'oxygène de l'alcool plus nucléophile.

Puisque l'alcool se complexe naturellement avec l'isocyanate, activer l'alcool permet d'accélérer la cinétique de réaction. Le mécanisme de catalyse de ce composé serait donc celui représenté sur la *Figure 1.48*.

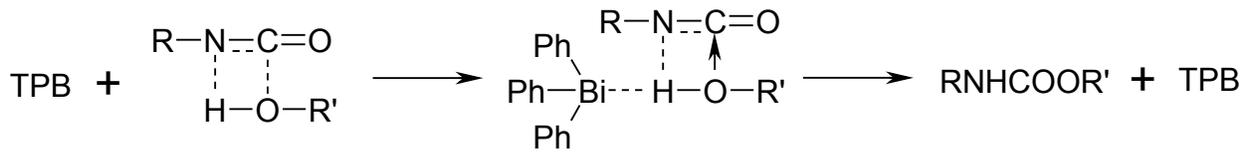


Figure 1.48 - Mécanisme de catalyse par le triphénylbismuth proposé par Luo et al. [LUO-97]

Le TPB est généralement utilisé en remplacement d'une certaine proportion de DBTDL dans le but de diminuer l'activité du système catalytique, conduisant ainsi à une réticulation plus régulière, donc à un matériau de meilleure qualité. Son activité est plutôt faible s'il est utilisé seul, ce qui implique qu'il ne s'agit pas d'un cas de synergie d'un point de vue activité catalytique mais plutôt d'un point de vue propriétés finales du matériau.

5.4. Cas du zinc

Le brevet de Perry & Wild de 1965 [PER-65] décrit les carboxylates de zinc comme des composés possédant une faible activité catalytique en comparaison d'autres catalyseurs utilisés pour la catalyse de la réaction isocyanate – alcool, par exemple des complexes de plomb et d'étain ou encore des composés basiques tels que les amines. Les inventeurs revendiquent toutefois l'utilisation de composés zinciques en mélange avec ces autres catalyseurs pour la production de mousse polyuréthane. La cocatalyse conduit à des temps de réaction réduits, qu'il s'agisse du temps que met la mousse pour se former ou du temps de séchage en surface. Une synergie semble avoir lieu puisque le mélange de catalyseurs est plus actif que les catalyseurs pris individuellement. Les propriétés mécaniques telles que l'élongation à la rupture ou la résistance à la déchirure sont également améliorées.

Spector a breveté pour Mooney Chemicals un système catalytique impliquant un sel de zinc et un sel de lithium [SPE-81]. Les ligands sont de type carboxylate, par exemple 2-éthylhexanoate, néodécanoate ou naphténoate. Aucune comparaison n'est faite avec l'activité des catalyseurs seuls. La référence d'un point de vue activité catalytique est le DABCO R-8020, un mélange de 1,4-diazabicyclo-[2.2.2]-octane (20% en masse) et de N,N-diméthyléthanolamine (80% en masse). Les exemples proposés

dans le brevet montrent que l'association de catalyseurs permet d'obtenir des temps de réaction réduits.

Enfin, le Coscat 8330R distribué par Vertellus Specialties Inc. est un catalyseur utilisé par Juxta / Allrim dans certaines de ses formulations industrielles. C'est un mélange de tris(néodécanoate) de bismuth et de bis(2-éthylhexanoate) de zinc. Ce catalyseur incolore est très actif et peut se substituer à une partie des complexes mercuriels ou au DBTDL.

6. Conclusion

Ce chapitre avait pour premier objectif de présenter le polyuréthane, les différentes voies de préparation et les nombreuses réactions pouvant être rencontrées lors de la production de ce polymère via la réaction isocyanate – alcool. Le second objectif consistait à étudier les catalyseurs connus pour catalyser cette réaction dans le but de comprendre comment les paramètres ajustables de ces composés – nature du métal, degré d'oxydation, nature des ligands – influencent l'activité du catalyseur.

Nous avons ainsi présenté deux familles de catalyseurs : les composés organiques et les composés métalliques.

Pour la première famille, l'origine de l'activité est la basicité du catalyseur qui permet d'activer l'oxygène de l'alcool en interagissant avec le proton, augmentant ainsi la nucléophilie de l'oxygène. Dans une moindre mesure, la nucléophilie du catalyseur peut permettre d'activer l'isocyanate en se complexant via le carbone électropositif. Une charge est délocalisée sur l'azote et l'oxygène de la fonction isocyanate, ce qui permet d'accélérer l'attaque du proton de l'alcool par l'atome chargé, catalysant ainsi l'addition de l'alcool sur l'isocyanate.

Pour la seconde famille de catalyseurs, c'est-à-dire les catalyseurs métalliques, c'est l'environnement électronique du métal qui induit l'activité des catalyseurs. En considérant strictement cet environnement, il semble qu'un métal capable de stabiliser son environnement électronique, soit en s'entourant de 18 électrons (configuration équivalente à un gaz rare), soit en atteignant des configurations favorables énergétiquement (un maximum de spins parallèles) possède une forte activité. La conséquence directe d'un environnement peu favorable est l'association du catalyseur sous forme d'oligomères plus volumineux, donc moins mobiles et disponibles, induisant une activité catalytique plus faible. Cet environnement électronique est influencé par la

configuration de l'ion métallique selon son état d'oxydation ainsi que par la capacité des ligands à former des liaisons covalentes, ioniques ou datives stabilisant au mieux l'ion métallique.

Ces informations seront utilisées dans les chapitres suivants afin de comprendre les résultats obtenus en fonction des catalyseurs étudiés.

Avant d'aborder le chapitre concernant l'évaluation des nouveaux catalyseurs et de leur activité catalytique, nous allons détailler l'étude approfondie effectuée sur le catalyseur à base de mercure à remplacer. Puisqu'il est actuellement le catalyseur idéal pour éviter l'apparition des bulles dans les élastomères polyuréthanes transparents, un travail a été effectué afin d'obtenir de plus amples informations sur les raisons qui le rendent si particulier et difficile à remplacer.

Chapitre 2 – Etude de la catalyse de la réaction isocyanate – alcool par des complexes de mercure II

1. Introduction

Les problèmes de toxicité de certains catalyseurs utilisés pour la catalyse de la réaction isocyanate – alcool ont déjà été évoqués dans le chapitre précédent. A cette occasion, nous avons parlé du cas du dilaurate de dibutylétain (DBTDL), composé classé CMR et pourtant encore utilisé pour catalyser la formation de polyuréthane. Bien que nous ayons aussi cité le mercure, nous ne nous y sommes pas attardé.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à un catalyseur à base de mercure en particulier, le Thorcat 535, car il s'agit du produit que la société Juxta / Allrim cherche à supprimer de ses formulations. Nous commencerons par décrire le Thorcat 535 en détaillant sa composition ainsi que les avantages qu'il présente. Les informations disponibles dans la littérature concernant les dérivés du mercure utilisés lors de la synthèse de polyuréthane seront ensuite présentées, ainsi que la réaction d'oxymercuration de Hofmann-Sand ayant des points communs avec celle qui nous concerne. Puis nous tenterons de comprendre quelles interactions existent entre les réactifs et le catalyseur, le rôle de sa composition ainsi que de la structure de ses composants dans les deux réactions qui nous intéressent : isocyanate – alcool et isocyanate – eau.

Ces recherches ont été effectuées avec comme objectif de comprendre ce qui rend ce catalyseur si particulier afin d'avoir des outils pour optimiser d'autres complexes métalliques peu ou non toxiques.

2. Carte d'identité du Thorcat 535

Le Thorcat 535 était encore produit par la société THOR au début de ce travail. Il était le catalyseur le plus important pour Juxta / Allrim car il est la clé de leurs formulations pour la fabrication d'élastomères polyuréthane transparents. C'est pourquoi

nous l'avons choisi pour cette étude. Il a depuis été remplacé par un autre composé organomercuriel moins efficace, c'est pourquoi nous n'en parlerons pas.

Nous allons maintenant décrire plus en détail ce catalyseur, que ce soit d'un point de vue chimique ou pratique.

2.1. Composition et structure

L'espèce active du Thorcat 535 est le néodécanoate de phénylmercure (PMND). Le catalyseur contient environ 0,7 équivalents d'acide néodécanoïque (AND) en excès. Cette quantité a été déterminée à partir de la fiche de données de sécurité du catalyseur qui annonce une fraction massique de 35% de l'élément mercure. Sur la *Figure 2.1* est représentée la structure des espèces composant le Thorcat 535.

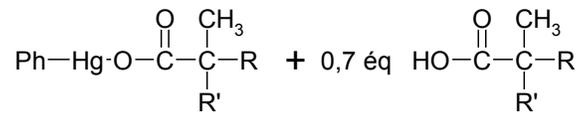


Figure 2.1 - Formules des composés constituant le Thorcat 535 : néodécanoate de phénylmercure + 0,7eq d'acide néodécanoïque

L'AND, aussi connu sous le nom d'acide Versatic™ 10, correspond à un acide carboxylique en C₁₀ dont le carbone en α de la fonction carbonyle est quaternaire et porte au moins un groupement méthyle. Cette structure particulière lui confère une toxicité moindre en comparaison d'autres acides carboxyliques comme l'acide 2-éthylhexanoïque. Les groupements R et R' n'ont pas de contrainte autre que leur nature alkyle et qu'ils contiennent sept carbones à eux deux. Ce produit est donc un mélange d'isomères.

2.2. Intérêt de ce catalyseur

Puisque les catalyseurs à base de mercure sont des composés toxiques réglementés par la législation, notamment REACH, il est important de savoir pourquoi le Thorcat 535 est toujours utilisé dans l'industrie des polyuréthanes.

Un atout majeur suffit à rendre aussi complexe son remplacement. Il s'agit de sa capacité à éviter la formation de bulles dans le matériau polyuréthane final. L'utilisation d'autres catalyseurs pour polyuréthanes, par exemple le dilaurate de dibutylétain, à la place du Thorcat 535 aboutit à des matériaux complètement gonflés par des bulles provenant de la réaction entre l'eau (atmosphérique ou contenue dans les polyols) et

l'isocyanate (voir le *Chapitre 1*). Certaines équipes [HE-99] [SHI-08] utilisent la notion de sélectivité du catalyseur afin de juger son aptitude à catalyser préférentiellement la réaction isocyanate – alcool ou la réaction isocyanate – eau. Toutefois, il est également connu que le dioxyde de carbone est soluble à différentes teneurs dans les liquides : la loi de Henry stipule que la concentration en CO₂ dissous dans le PPG (mol.m⁻³) est égale à la pression partielle de CO₂ dans l'atmosphère (MPa) divisée par la constante de Henry (MPa.m³.mol⁻¹) du fluide [ZUM-99]. Il est alors possible d'imaginer qu'un catalyseur possédant un pouvoir tensioactif capable de stabiliser le CO₂ dans le matériau puisse défavoriser la nucléation des bulles. Nous avons fait le choix de nous concentrer par la suite uniquement sur l'aspect catalyse et sélectivité.

Au-delà de cette capacité à empêcher l'apparition de bulles, ce catalyseur est intéressant pour d'autres raisons. Visuellement parlant, malgré sa coloration initiale orange foncé, il n'induit ni coloration, ni trouble dans le produit final et conduit donc à un matériau incolore et transparent. Enfin, d'un point de vue cinétique à température ambiante, il offre un temps de travail adéquat et une réticulation rapide une fois ce délai passé.

3. Etude bibliographique

Les informations concernant la catalyse de la réaction de formation des liaisons uréthane par des dérivés du mercure sont quasi-inexistantes dans la littérature. C'est pourquoi nous avons choisi d'émettre des hypothèses en dressant un parallèle avec l'addition de dérivés du mercure sur une double liaison carbone-carbone ou en supposant que les mécanismes réactionnels rencontrés au Chapitre 1 pour d'autres dérivés de métaux peuvent également avoir lieu avec les dérivés du mercure.

3.1. Le mercure dans la littérature

Les études des dérivés mercuriels utilisés comme catalyseurs de la réaction isocyanate – alcool sont rares, probablement à cause de la toxicité avérée depuis longtemps de ce type de composés. Les quelques articles existants sont très anciens [MAR-67] [ABB-69], alors que des brevets un peu plus récents exploitent des synergies entre dérivés mercuriels et dérivés d'autres métaux [BRI-81] [GAL-82] [CHR-84].

En explorant la littérature impliquant l'utilisation des dérivés du mercure dans d'autres réactions, l'addition de composés mercuriels sur des doubles liaisons carbone-

carbone a attiré notre attention en raison de la ressemblance entre les réactifs mis en jeu dans cette réaction et ceux intervenant dans la synthèse des polyuréthanes.

La réaction en question se nomme réaction d'oxymercuration de Hofmann-Sand [WAN-09]. Il s'agit d'un sel de mercure (acétate, halogénure, nitrate, sulfate) s'additionnant sur une oléfine selon le schéma de la *Figure 2.2*.

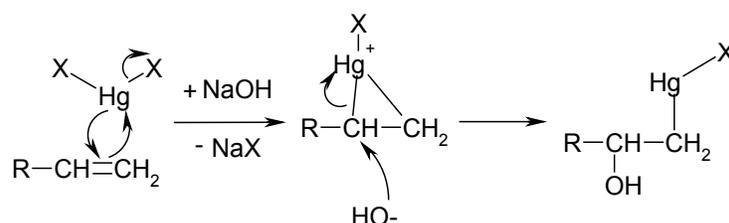


Figure 2.2 - Réaction d'Hofmann-Sand : oxymercuration d'un alcène en milieu basique [CHA-51]

Les conditions réactionnelles sont très différentes de celles rencontrées lors de la formation des polyuréthanes. Toutefois, cette réaction d'oxymercuration peut également se produire en milieu alcool sans hydroxyde de sodium. La *Figure 2.3* illustre la réaction qui a alors lieu [BRU-01] [WAN-09] [HAI-85]. L'intermédiaire réactionnel représenté est similaire à celui identifié pour l'oxymercuration classique en milieu aqueux.

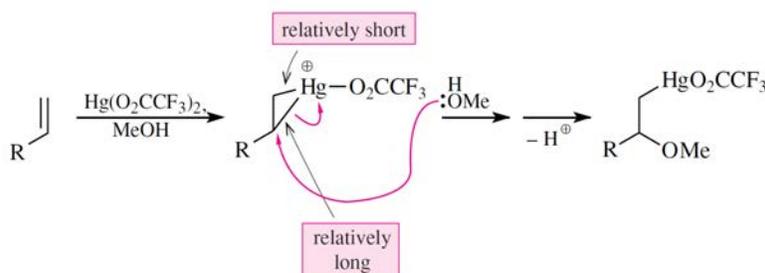


Figure 2.3 - Réaction d'oxymercuration en milieu alcool [BRU-01]

Ce mécanisme passe par un cycle à trois centres dont l'un est le mercure. L'un des ligands initialement portés par le mercure se protone pour conduire à l'organomercure β -alcooxylé et au composé HX dont la nature varie selon le ligand (acide trifluoroacétique dans l'exemple).

3.2. Propositions de mode d'action

En s'inspirant de la littérature existant au sujet de différents catalyseurs pour la réaction de formation d'un polyuréthane et au sujet du mercure pour l'oxymercuration des alcènes, nous proposons des mécanismes réactionnels possibles pour la catalyse par le PMND de la réaction isocyanate – alcool. Notre objectif est de confirmer ou d'infirmer les hypothèses émises afin de pouvoir finalement conclure sur le mode

d'action du PMND et donc de pouvoir réfléchir au composé potentiellement le plus efficace pour remplacer le Thorcat 535.

3.2.1. Analogie avec la réaction d'oxymercuration

Dans cette analogie, nous considérons que les doubles liaisons azote-carbone et carbone-oxygène peuvent réagir comme une double liaison carbone-carbone. Il est évident cependant que contrairement à la liaison C=C qui est apolaire, les liaisons N=C et C=O sont polarisées et l'approche du composé mercuriel se ferait donc selon une orientation précise. La *Figure 2.4* présente la réaction qui aurait lieu selon un mécanisme similaire à celui de l'oxymercuration. D'après Bloodworth et Davies, la complexation du mercure se fait préférentiellement par l'azote [BLO-73] [DAV-65] du fait du caractère acide de Lewis mou du mercure et de la densité électronique plus faible de l'azote par rapport à l'oxygène. La faible proportion de mercure pouvant se lier à l'oxygène n'est pas gênante car Bloodworth et Serlin ont montré qu'il existe un équilibre entre les formes O-mercuriocarbamate et N-mercuriocarbamate [BLO-73].

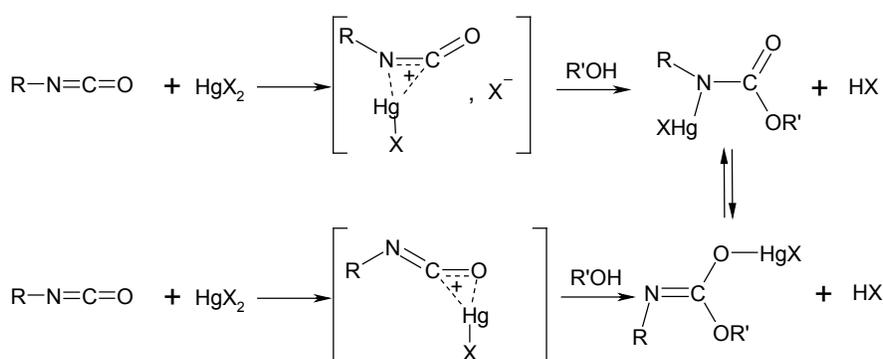


Figure 2.4 – Proposition de mécanisme de l'addition d'un complexe mercuriel sur une fonction isocyanate en milieu alcool, équilibre entre les formes N- et O-mercuriocarbamate [BLO-73]

La formation de la liaison uréthane désirée pourrait alors avoir lieu grâce à l'espèce HX formée. Dans cette étude, nous cherchons à remplacer le Thorcat 535 dont le sel métallique est le PMND et qui contient de l'AND en excès. Dans le cas d'un alcène, aucun des carbones n'aurait d'affinité particulière avec le proton de l'acide néodécanoïque. Cependant, dans le cas présent, l'électronégativité de l'azote et / ou de l'oxygène pourrait permettre d'achever la réaction (voir *Figure 2.5*).

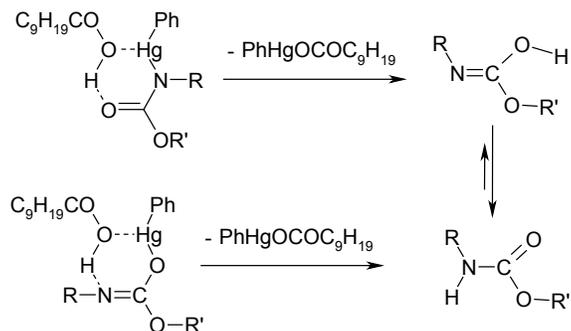


Figure 2.5 – Proposition de mécanisme de formation de l'uréthane et régénération du catalyseur à partir de N- et O-mercuriocarbamates

Si un tel mécanisme a lieu, l'observation du mélange du catalyseur et de l'isocyanate par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) pourrait permettre de détecter le supposé passage par un cycle à trois centres. En effet, le bouleversement de l'environnement électronique du mercure et de l'isocyanate dû à la formation d'un ion mercurinium impliquerait une modification importante des signaux de ces deux espèces.

3.2.2. Analogie avec les dérivés de l'étain

Nous avons vu au Chapitre 1 que le dilaurate de dibutylétain catalyse la réaction isocyanate – alcool selon deux types de mécanisme différents, que l'on retrouve également pour d'autres catalyseurs. Nous émettons donc l'hypothèse que le mercure peut interagir de la même manière avec les réactifs, induisant deux mécanismes réactionnels potentiels.

3.2.2.1. Catalyse de type acide de Lewis

Selon ce type de catalyse, la fonction isocyanate se complexerait au mercure, *a priori* via le doublet non liant de l'atome d'azote. Deux types d'interactions sont alors envisageables, comme pour l'étain. La première correspondrait à la formation d'un adduit de Lewis, le doublet non liant de l'azote stabilisant le mercure sans pour autant que celui-ci ne libère le carboxylate (voir *Figure 2.6.a*). La deuxième interaction envisageable serait la formation d'un complexe mercure-isocyanate plus fort induisant un échange de ligand, l'ion néodécanoate étant libéré dans le milieu (voir *Figure 2.6.b*).

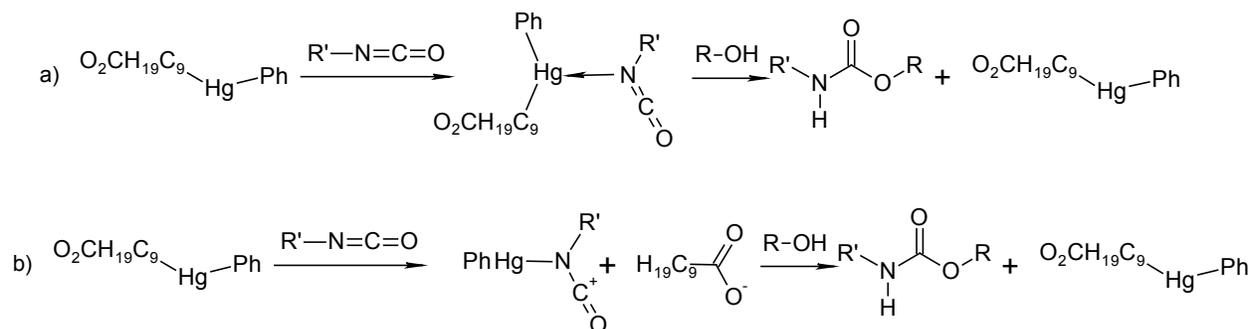


Figure 2.6 - Proposition de mécanisme de formation d'un carbamate selon une catalyse de type acide de Lewis par l'intermédiaire a) d'un adduit de Lewis ou b) d'un échange de ligands

L'ion mercurique Hg^{2+} est l'un des ions métalliques les plus mous [PAR-83] [PEA-93] et les carboxylates sont des bases plus dures que les amines [HAK-11]. Or une amine est certainement plus dure qu'un isocyanate puisque ces derniers possèdent leurs électrons délocalisés sur toute la fonction isocyanate. Par conséquent, en accord avec le principe HSAB tel qu'énoncé par Pearson : « Un acide dur réagit préférentiellement avec une base dure, un acide mou avec une base molle », la formation d'un isocyanate de phénylmercure devrait être favorable.

Si l'un de ces deux chemins réactionnels est suivi, l'observation par spectroscopie de RMN du carbone 13 dans un mélange de catalyseur et d'isocyanate en absence d'alcool devrait permettre de visualiser la modification des signaux du carbone de l'isocyanate ainsi que des carbonyles du ligand néodécanoate. Si le mécanisme a) avait lieu, nous devrions observer un léger décalage du pic correspondant au carbone de l'isocyanate, et éventuellement une faible modification du signal du carbonyle du ligand néodécanoate. Si c'est le mécanisme b) qui se produit, l'interaction entre le noyau mercure et l'isocyanate est plus forte et donc le signal correspondant au carbone de l'isocyanate devrait être affecté de manière plus prononcée. D'autre part, un nouveau signal correspondant au néodécanoate libre devrait apparaître dans la zone des carbonyles.

3.2.2.2. Catalyse de type insertion

Considérons que ce mécanisme (voir Figure 2.7) ait lieu de la même manière qu'avec le DBTDL.

La première étape consisterait à former un alcoolate de phénylmercure. Cette alcoololyse d'un ligand est peu favorisée puisqu'un alcoolate est une base plus dure qu'un carboxylate [HAK-11]. L'ion mercurique possède donc plus d'affinités avec le carboxylate qu'avec l'alcoolate. Une association de deux alcoolates sous forme de

dimère permettrait à cette espèce d'être stabilisée : ce type d'association a été observée pour l'étain [HOU-96a] et le cuivre [EVA-00] et pourrait également se produire pour le mercure.

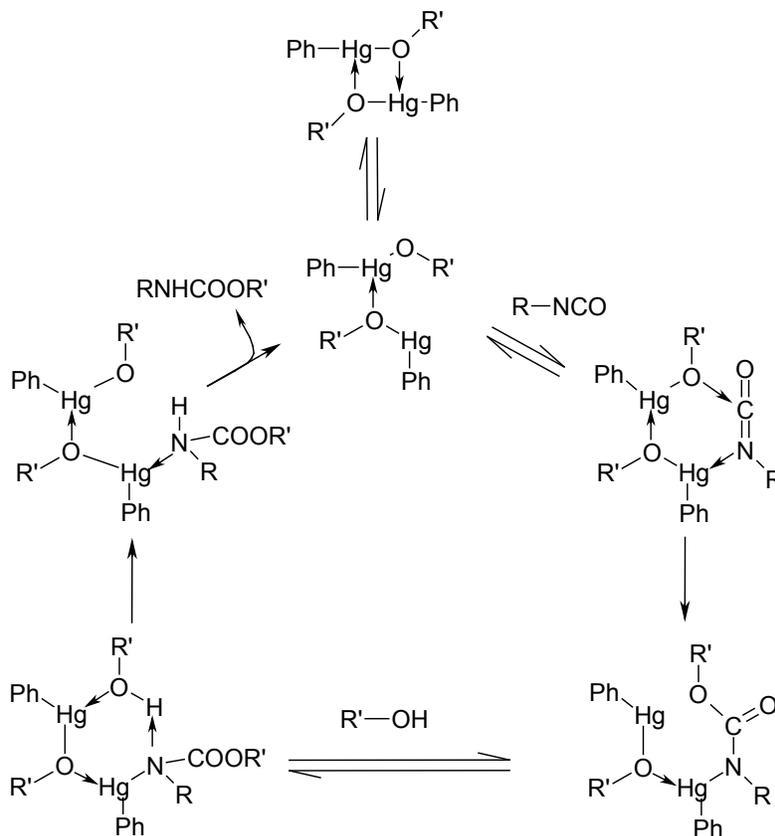


Figure 2.7 - Formation d'un carbamate selon un mécanisme de type insertion ; proposition de mécanisme

L'approche d'un isocyanate ouvrirait ce dimère, l'azote complexant l'atome de mercure et le carbone de l'isocyanate étant complexé par l'oxygène d'un ligand alcoolate. Un carbamate doit être une base plus molle qu'un alcoolate puisque sa charge est délocalisée entre l'azote et l'oxygène (voir Figure 2.8). Cela aiderait la formation du mercuriocarbamate, puis sa protolyse pour générer l'uréthane et régénérer l'espèce catalytique.

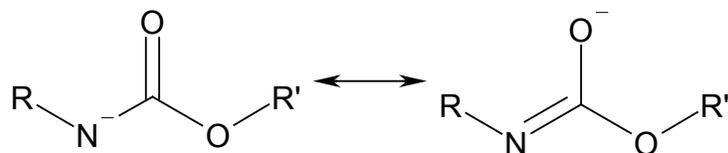


Figure 2.8 – Délocalisation de la charge de l'ion carbamate

Pour valider ce mécanisme, nous pouvons étudier le comportement de l'alcool en présence de catalyseur. L'utilisation, encore une fois, de la spectroscopie par RMN du

carbone 13 semble adéquate. En effet, la formation d'un alcoolate de mercure devrait non seulement décaler le pic du carbone portant l'alcool ou le doubler, mais elle devrait de plus générer de l'acide néodécanoïque libre *a priori* détectable au niveau des déplacements chimiques correspondant aux carbonyles.

3.2.3. Conclusion

Trois mécanismes potentiels inspirés de la littérature viennent d'être détaillés. Nous avons également proposé des analyses RMN dans l'optique de valider ou réfuter ces hypothèses. Les résultats de ces analyses sont décrits dans le paragraphe 4 suivant.

4. Etude des interactions catalyseur mercuriel / réactifs

En pratique, nous avons débuté cette étude avec les composés mis en jeu dans nos formulations. Puis nous avons voulu augmenter nos chances d'observer des interactions en utilisant des composés plus simples, que ce soit au niveau du catalyseur ou du macrodiol. Nous conserverons cet ordre chronologique dans le traitement des résultats afin de mettre en avant la démarche adoptée.

4.1. Présentation des composés

4.1.1. Les catalyseurs mercuriels

Nous nous sommes servi de deux catalyseurs à base de mercure. Le premier est bien évidemment le Thorcat 535. Son spectre de RMN ^{13}C (voir *Figure 2.9*) est très complexe à cause de la nature de l'acide néodécanoïque qui est un mélange d'isomères.

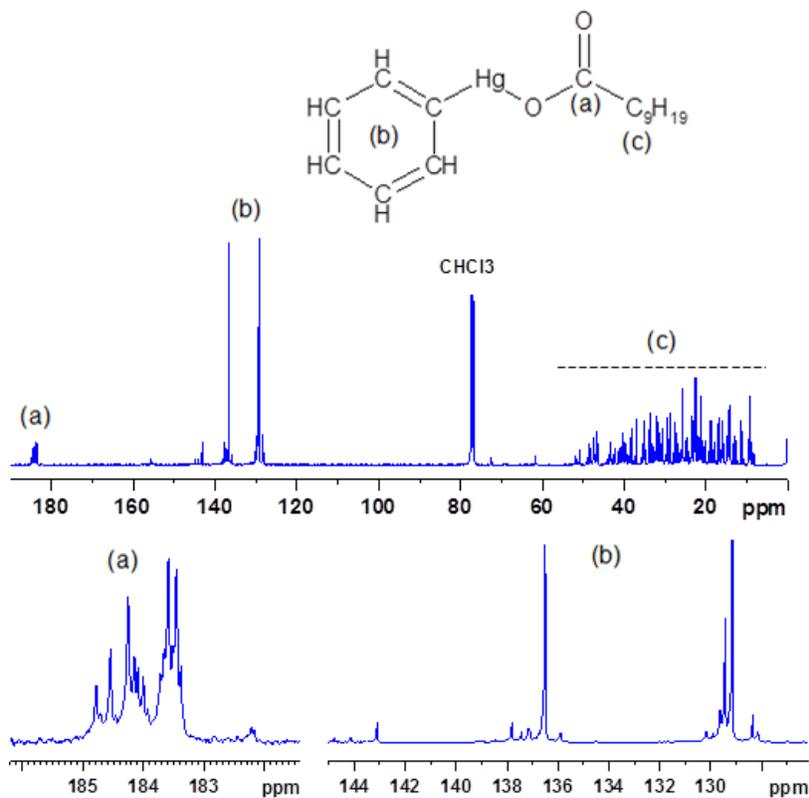


Figure 2.9 – Spectre RMN ^{13}C du Thorcat 535 ; CDCl_3 , 300K

La zone entre 10ppm et 55ppm est difficilement exploitable et correspond aux carbones de type C_{IV} , CH , CH_2 et CH_3 de la chaîne alkyle de l'acide (c). Nous pouvons cependant observer les 6 carbones du phényle (b) lié au mercure dans la zone 125ppm - 145ppm sous la forme de quatre signaux, ainsi que le groupe de pics correspondant aux carbonyles (a) centré autour de 184ppm. Il s'agit des carbonyles des ligands néodécanoate en équilibre avec l'AND libre dans le catalyseur. Un échange rapide conduisant à un seul groupe de signaux se produit, l'étude des interactions mercure – AND détaillée plus tard montre en effet que l'analyse de RMN ^{13}C de l'AND seul présente un groupe de signaux de la même allure (voir §6.2.1). Le multiplet observé est dû au mélange d'isomères composant l'acide néodécanoïque car pour chacun d'eux, l'environnement électronique du carbone du carbonyle est différent et apparaît donc à un déplacement chimique différent.

Le second catalyseur utilisé est l'acétate de phénylmercure. Nous l'avons choisi pour plusieurs raisons : il ressemble fortement au néodécanoate de phénylmercure, il ne contient pas d'acide libre susceptible de perturber les interactions mercure-réactif, il est disponible avec une pureté satisfaisante (97,5%) chez le fournisseur de produits chimiques ABCR et son spectre RMN ^{13}C est beaucoup plus simple (voir Figure 2.10).

Nous envisageons donc de nous en servir comme modèle. Il est toutefois peu soluble et le solvant de RMN utilisé est le diméthylsulfoxyde hexadeutéié (DMSO-d6).

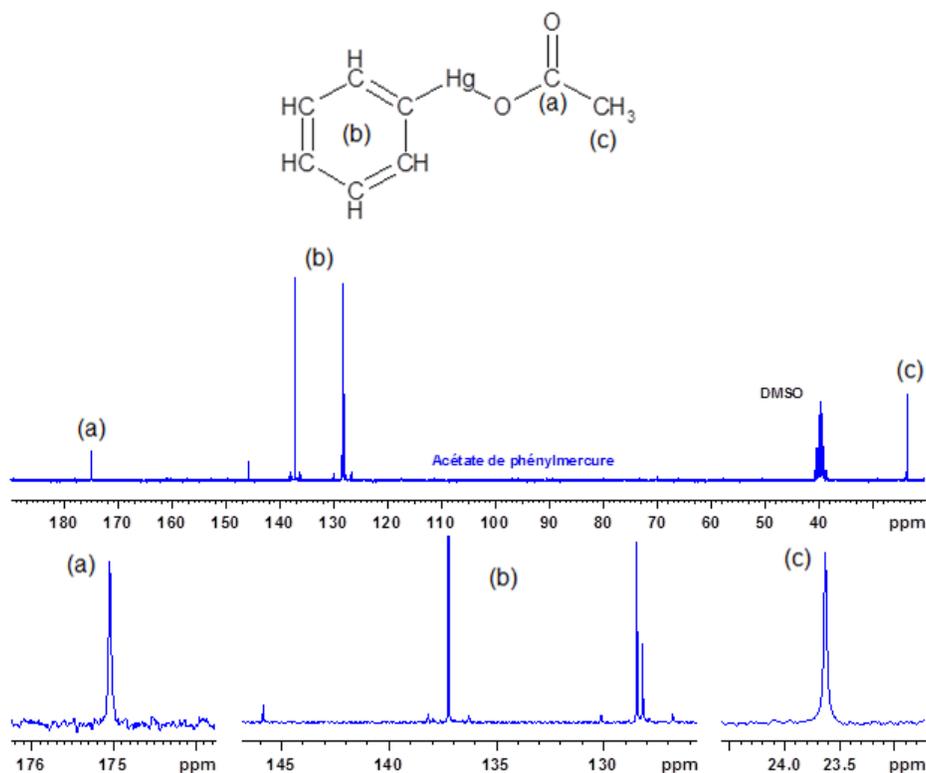


Figure 2.10 – Spectre RMN ^{13}C de l'acétate de phénylmercure ; DMSO-d6, 300K

Nous voyons très clairement le signal du méthyle du ligand acétate centré sur 23,6ppm et le signal du carbone de la fonction carbonyle centré sur 175,0ppm. En ce qui concerne le phényle, nous retrouvons les 6 carbones du cycle aromatique entre 128ppm et 146ppm sous la forme de quatre signaux.

4.1.2. Les alcools

Deux macrodiols ont été utilisés pour cette étude : le PPG400 et le PPG2000. Ce sont tous deux des poly(oxypropylène) α,ω -hydroxylés qui diffèrent par leur masse molaire. Le premier a une masse molaire de $400\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ environ tandis que le second a une masse molaire d'environ $2000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Le PPG400 présente l'avantage d'avoir une masse équivalente plus faible, c'est-à-dire une concentration en fonctions OH plus importante, ce qui permet de mieux mettre en évidence les possibles interactions que nous escomptons observer.

La Figure 2.11 permet de comparer les spectres de RMN ^{13}C de ces deux réactifs. Nous voyons logiquement que les signaux sont superposés car leur nature est très proche. Seuls les rapports d'intensité entre les carbones du squelette et les

carbones de bout de chaîne changent puisque le PPG2000 possède environ 33 unités répétitives alors que le PPG400 n'en possède en moyenne que 6,4.

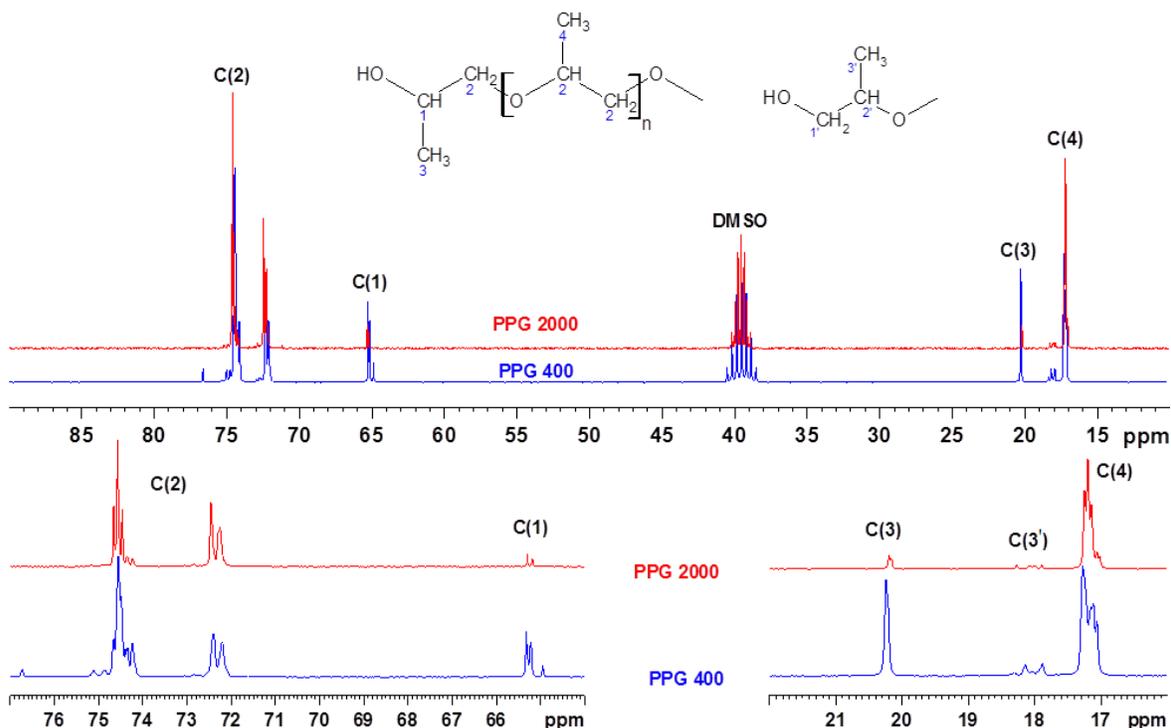


Figure 2.11 – Spectres de RMN ^{13}C des macrodiols PPG2000 et PPG400 ; DMSO- d_6 , 300K

Lors de ces essais, grâce au dosage des bouts de chaîne par RMN quantitative du ^{13}C , nous avons déterminé que le PPG2000 avait une masse molaire de $1932\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (33 unités $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$ de masse $58\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ + 1 OH de bout de chaîne + 1 H de bout de chaîne). Des dosages de l'indice d'hydroxyle du PPG2000 après séchage ont également été réalisés, selon la norme NF T 52-112 (Annexe A §2.1). L'indice d'hydroxyle obtenu, $I_{\text{OH}} = 54\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{PPG}}$, conduit à une valeur de masse molaire de $2077\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Lors des calculs pour déterminer la quantité de PPG2000 à utiliser, une moyenne de ces valeurs a été prise, équivalent à une masse molaire de $2004\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et à un indice d'hydroxyle $I_{\text{OH}} = 56\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{PPG}}$.

4.1.3. Le diisocyanate

Puisque le Thorcat 535 est uniquement utilisé dans les élastomères polyuréthane transparents, il est inutile pour nous de chercher des interactions entre un isocyanate aromatique et le catalyseur. En effet, dans les formulations en question, les propriétés optiques requises impliquent l'utilisation de diisocyanates aliphatiques car ceux-ci sont moins sujets au jaunissement en extérieur.

Nous avons choisi d'utiliser le diisocyanate d'isophorone (IPDI) comme modèle car c'est ce réactif qui sera utilisé par la suite dans nos essais applicatifs en système aliphatique.

La *Figure 2.12* correspond au spectre de RMN ^{13}C de l'IPDI. L'attribution des signaux a été faite en utilisant différentes séquences de spectroscopie de RMN, notamment la séquence DEPT135 (Distortions Enhancement by Polarization Transfert avec un angle d'impulsion de 135°) et la RMN en deux dimensions ainsi que les données de la littérature [GER-85].

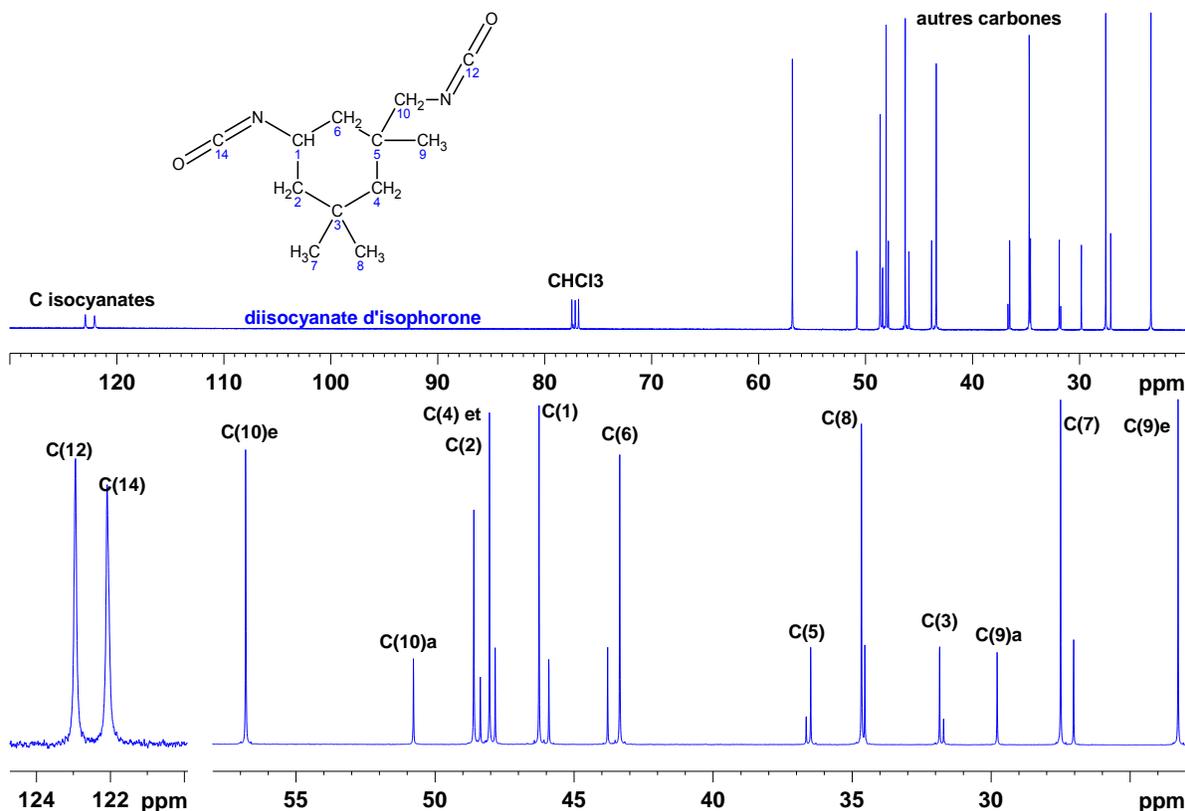


Figure 2.12 – Spectre de RMN ^{13}C de l'IPDI et attribution des signaux ; CDCl_3 , 300K

Les indices “a” et “e” dans la figure ci-dessus indiquent si le substituant $-\text{CH}_2\text{NCO}$ se trouve en position axiale ou équatoriale, en ayant préalablement fixé l'autre fonction isocyanate en position équatoriale, celle-ci bloquant la configuration du cycle (voir *Figure 2.13*). Les deux composés sont donc des diastéréoisomères.

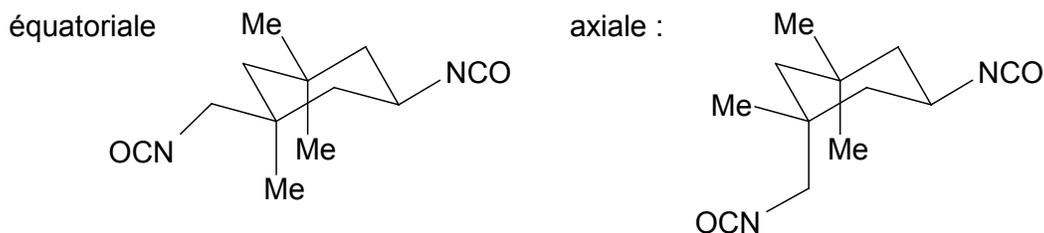


Figure 2.13 - Configurations possibles des substituants du cycle de l'IPDI

Puisque nous avons pu déterminer précisément le déplacement chimique de chaque carbone de l'IPDI, nous savons quels signaux observer pour étudier les interactions dans les mélanges catalyseurs – IPDI. Nous pourrions utiliser par exemple les signaux des carbones des fonctions isocyanate C(12) et C(14) ou des carbones en α des fonctions isocyanate C(1) et C(10).

4.2. Interactions mercure / alcool

La première partie de l'étude des interactions est effectuée pour le couple macrodiol / catalyseur. Pour rappel, l'objectif est d'étudier si lors du mélange alcool/catalyseur, une nouvelle espèce de type alcoolate de mercure est formée. Si tel était le cas, cela appuierait l'hypothèse d'un mécanisme de type insertion.

4.2.1. Système réel

L'étude débute avec le système réel mettant en jeu le PPG2000 et le Thorcat 535. Il s'agit d'observer : le signal du carbonyle du couple acide néodécanoïque / néodécanoate, les carbones aromatique correspondant au phényle lié au mercure et les carbones de bout de chaîne du macrodiol CH-OR (R = H ou Hg-Ph). Les quantités d'alcool et de mercure introduites sont fixées à un *ratio* molaire de 1/1.

L'observation des signaux des carbones terminaux du macrodiol vers 65,6ppm et 67,2ppm (*Figure 2.14c*) montre un décalage de 0,1ppm, ce qui n'est pas jugé significatif. Le phényle lié au mercure (*Figure 2.14b*) n'est pas non plus influencé par la présence d'alcool puisque les signaux des carbones aromatique visibles entre 129ppm et 143ppm ne sont pas déplacés. Seul le carbone aromatique lié au mercure situé à 143ppm subit un léger décalage de 0,1ppm qui ne nous semble pas non plus significatif. Ces informations indiquent que le ligand n'interagit pas ou peu avec l'alcool. En revanche, en regardant le signal du carbonyle habituellement visible entre 183ppm et 185ppm (*Figure 2.14 a*), on observe un blindage décalant le signal de plus de 1ppm. Cela signifie que l'acide néodécanoïque libre interagit avec le macrodiol. Les signaux des carbones terminaux de celui-ci n'étant pas modifiés, l'interaction n'a pas lieu au niveau des bouts

de chaîne donc ce sont très probablement les liaisons éther du macrodiol qui se lient au proton de l'acide grâce aux doublets non liants de l'oxygène, favorisant ainsi la formation de liaisons hydrogène.

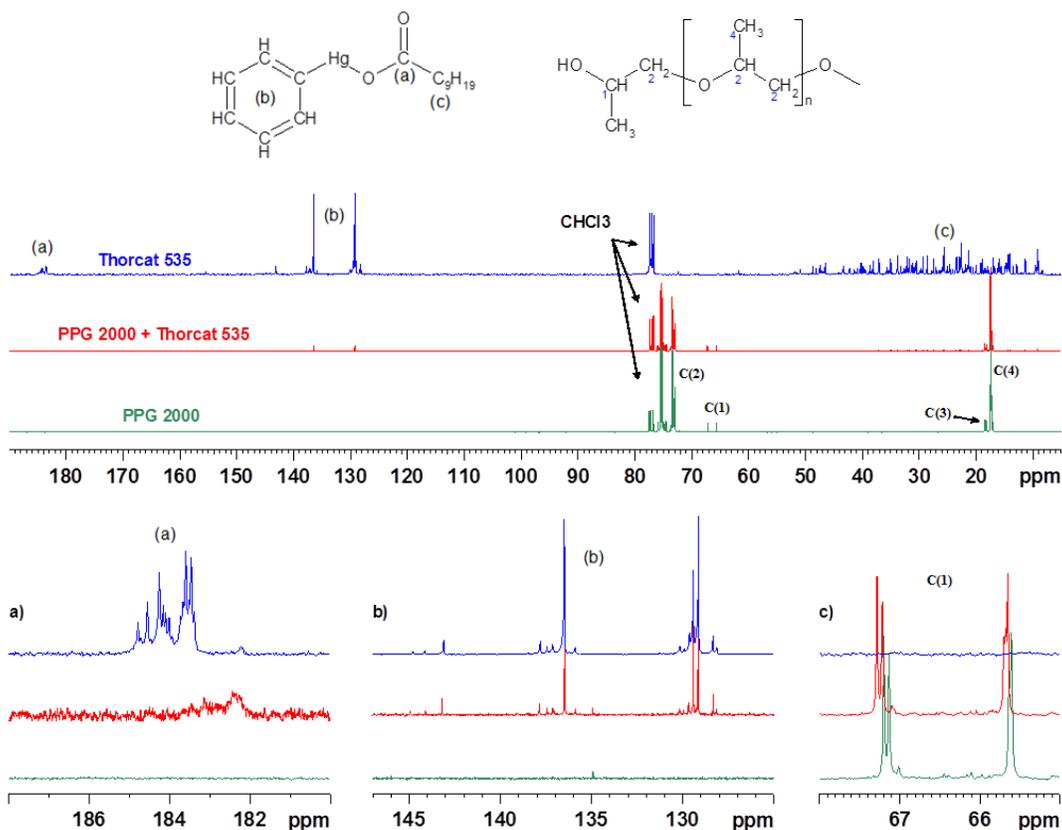


Figure 2.14 – Etude par RMN ¹³C des interactions PPG 2000 / Thorcat 535 : zoom sur les zones a) des carbonyles, b) du phényle lié au mercure et c) des carbones en bout de chaîne du polyol ; CDCl₃, 300K, ratio molaire : PPG2000 / Hg = 1 / 1

Avant d'affirmer que la formation d'alcoolate de mercure n'a pas lieu et que ce n'est pas un mécanisme de type insertion qui régit la catalyse de la formation d'uréthanes par le PMND, il est apparu nécessaire de refaire cette expérience en simplifiant le système.

4.2.2. Système simplifié

Nous avons tout d'abord utilisé du Thorcat 535 distillé afin d'amoindrir l'effet de l'acide. Ce lot de Thorcat 535 distillé contient 0,2eq d'acide résiduel. La distillation fut difficile et le chauffage probablement trop fort, c'est pourquoi un signal situé à 128,3ppm et correspondant à du benzène apparaît dans le spectre du Thorcat 535 distillé (~0,03éq de benzène pour 1 équivalent de PMND).

Les interactions existant entre PPG2000 et Thorcat 535 distillé sont similaires à celles observées à l'essai précédent (voir *Figure 2.15*). Il semble que supprimer une grande partie de l'acide n'ait pas eu l'effet attendu, à savoir éviter le blindage du signal du carbonyle. On peut toutefois remarquer le faible blindage des signaux des bouts de chaîne du macrodiol qui sont presque parfaitement superposés, alors qu'un décalage de 0,1ppm était visible lors de l'analyse avec le Thorcat 535 non distillé. Cela indique que l'acide néodécanoïque interagit avec les alcools en bout de chaîne du PPG.

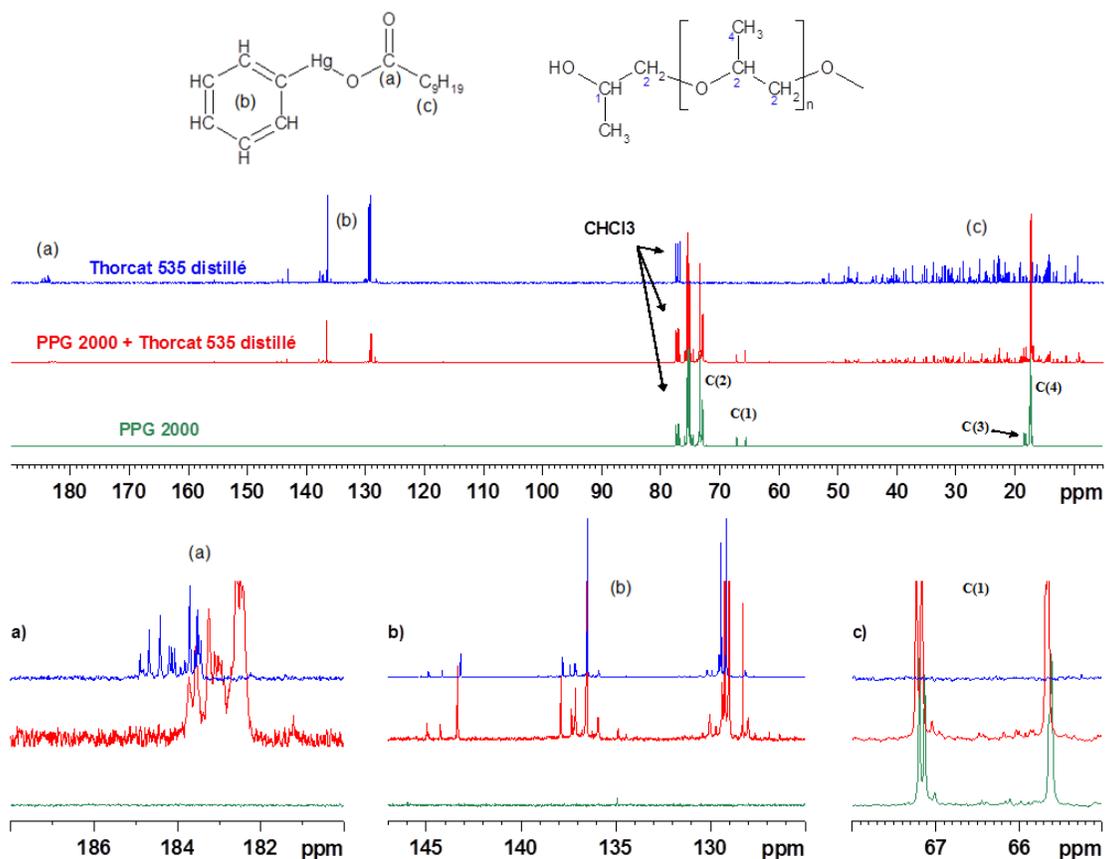


Figure 2.15 - Etude par RMN ^{13}C des interactions PPG 2000 / Thorcat 535 distillé : zoom sur les zones a) des carbonyles, b) du phényle lié au mercure et c) des carbones en bout de chaîne du polyol ; CDCl_3 , 300K, ratio molaire : PPG2000 / Hg = 1 / 1

Peut-être aurait-il fallu supprimer plus d'acide pour pouvoir observer plus de différences. Du fait de la difficulté à distiller l'acide dans le catalyseur, il a semblé plus judicieux de travailler avec un système plus simple.

C'est ainsi que le PPG400 a été choisi à la place du PPG2000. Cela a permis d'augmenter la concentration en alcool dans le milieu tout en conservant le même *ratio* alcool/mercure de 1/1. D'autre part, le Thorcat 535 a été remplacé par de l'acétate de phénylmercure (PMAc). Cela doit permettre de vérifier qu'aucune modification

significative du carbone de bout de chaîne n'a lieu, que les carbones du phényle ne sont pas influencés par la présence d'alcool et qu'il ne se crée pas d'interaction entre le ligand acétate et les liaisons éther, prouvant ainsi que les interactions viennent de l'acide libre.

La *Figure 2.16* montre les spectres RMN des réactifs seuls et en mélange. Des agrandissements ont été faits dans les zones précédemment décrites afin de visualiser les mêmes critères.

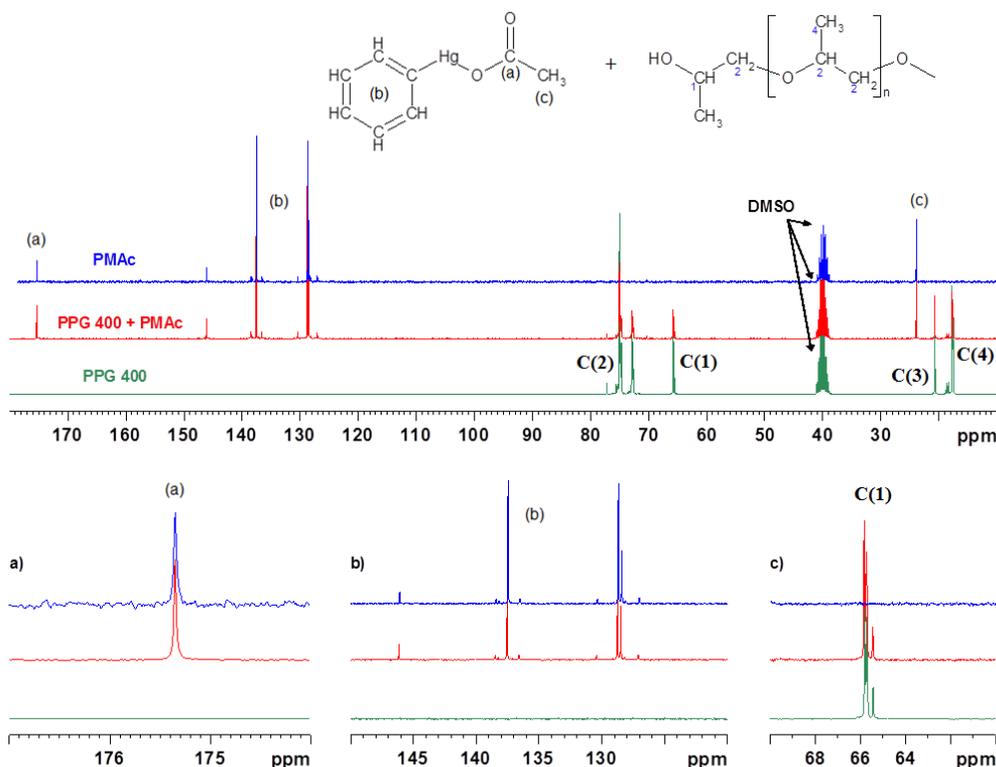


Figure 2.16 - Etude par RMN des interactions PPG 400 / PMAc : zoom sur les zones a) des carbonyles, b) du phényle lié au mercure et c) des carbones en bout de chaîne du polyol ; DMSO-d₆, 300K, ratio molaire : PPG2000 / Hg = 1 / 1

Aucun décalage significatif n'a lieu lors du mélange, que ce soit au niveau du bout de chaîne, des carbones aromatique ou du carbone de l'acétate. Nous pouvons en conclure que l'acide libre dans le catalyseur est bien à l'origine du blindage du carbone du carbonyle, mais comme aucun autre signal n'est modifié, le blindage vient d'interactions de type liaison hydrogène entre l'acide libre et les oxygènes des liaisons éther de la chaîne PPG.

Afin de favoriser plus fortement l'échange de ligands en faveur de la formation de l'alcoolate, nous avons décidé d'utiliser un alcool court : le 2-propanol (alcool isopropylique ou iPrOH). Les mêmes agrandissements que précédemment ont été

réalisés afin de se concentrer sur les zones pouvant apporter des informations (voir *Figure 2.17*).

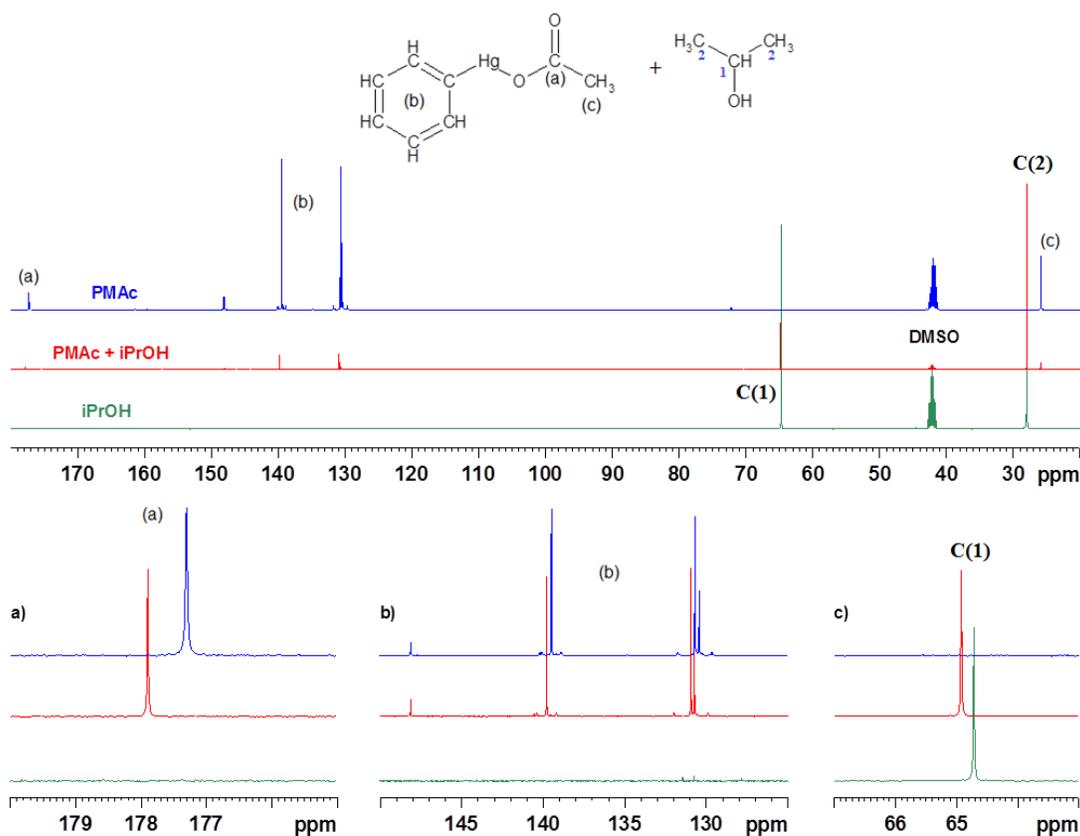


Figure 2.17 - Etude par RMN des interactions iPrOH / PMAc : zoom sur les zones a) des carbonyles, b) du phényle lié au mercure et c) du carbone portant la fonction alcool ; DMSO-d₆, 300K

Cet essai permet de visualiser de faibles modifications de déplacement chimique. Les signaux des carbones aromatique visibles dans la zone spectrale entre 130ppm et 148ppm sont légèrement déblindés, mais le décalage n'excède pas 0,3ppm. Le déblindage du signal du CH de l'isopropanol initialement centré sur 64,7ppm est léger (0,2ppm). Le signal de l'acétate se déblindé quant à lui de 0,6ppm. La formation d'un alcoolate devrait impacter plus fortement le déplacement chimique du carbone portant l'oxygène. Par exemple, les déplacements chimiques du carbone du CH₂ de l'éthanolate de zinc [JAN-07] et de l'éthanol [FUL-10] dans le benzène deutéré se situent respectivement à 63,15ppm et 57,86ppm. Le signal est déblindé de plusieurs ppm lorsque le composé est sous la forme d'un alcoolate de zinc, ce qui prouve que la modification des signaux observée n'est pas en faveur d'une alcoolyse.

4.2.3. Conclusion

Malgré les modifications du système pour observer des échanges de ligand, aucune modification observée ne laisse penser qu'un alcoolate de phénylmercure se forme. Il est toutefois possible que les décalages ayant lieu soient bien dus à une alcoolise du P MND, mais qu'un équilibre entre la forme alcoolate et la forme carboxylate soit peu en faveur de l'alcoolate - comme prédit par le principe HSAB - et soit trop rapide pour être détecté par RMN.

Rien ne nous permet donc de conclure que le mécanisme de type insertion a bien lieu avec les alcools et les carboxylates de phénylmercure testés.

4.3. Interactions mercure / IPDI

Dans cette deuxième partie, le couple diisocyanate / catalyseur est étudié en mélange dans le but de déterminer si la catalyse a lieu par la complexation de l'isocyanate.

4.3.1. Système réel

Comme précédemment, nous avons commencé par étudier le système réel pour observer d'éventuelles interactions. Dans ce cas, nous nous attendons à voir des modifications du déplacement chimique du carbone des fonctions isocyanate ainsi qu'un décalage du signal des carbones aromatique du catalyseur et, éventuellement, un décalage du groupe de pics correspondant aux carbonyles.

La *Figure 2.18* regroupe les spectres de RMN ^{13}C des réactifs séparés ainsi que celui du mélange.

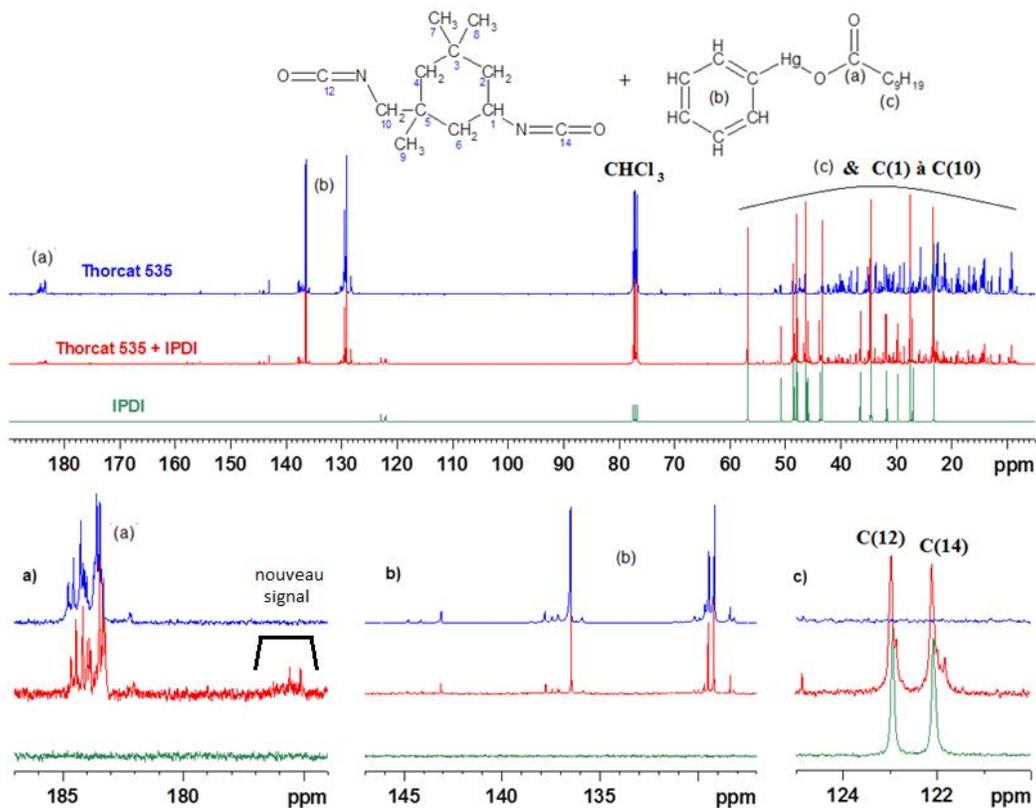


Figure 2.18 - Etude par RMN ^{13}C des interactions IPDI / Thorcat 535 : zoom sur les zones a) des carbonyles, b) des carbones aromatique du phényle lié au mercure et c) des isocyanates; CDCl_3 , 300K, ratio IPDI / mercure = 1 / 1

En regardant la zone des carbones de la fonction isocyanate située entre 121,5ppm et 123,5ppm (Figure 2.18c), nous remarquons que des signaux légèrement déblindés (0,1ppm à 0,3ppm) apparaissent. Des interactions ont certainement lieu, bien qu'il soit difficile de conclure à un mécanisme.

Luo *et al.* ont observé un échange entre un carboxylate et un isocyanate en identifiant un nouveau signal de carbonyle appartenant à une espèce de type carboxylate [LUO-97]. Nous avons alors observé la zone des carbonyles (Figure 2.18a). Malgré la complexité du signal des carbonyles du néodécanoate, il est possible d'identifier un nouveau signal qui apparaît entre 174ppm et 177ppm. L'équipe de Luo avait remarqué un blindage des carbonyles de l'espèce ainsi libérée, ce que nous observons également.

Nous pouvons par conséquent affirmer que des interactions existent entre l'IPDI et au moins l'un des composants du Thorcat 535. Il est ici nécessaire de faire un bref rappel sur les deux mécanismes proposés mettant en jeu l'isocyanate. Le premier reprend le principe de la réaction d'Hofmann-Sand en milieu alcool et implique la formation de liaisons nécessaires au passage par un cycle à trois centres dont le

mercure serait le sommet et dont la base serait la liaison N=C ou C=O de l'isocyanate. L'autre mécanisme fait seulement intervenir des interactions entre l'isocyanate et le métal, avec éventuellement un échange de ligands.

En observant les carbones aromatique du catalyseur (voir *Figure 2.18b*), nous pouvons déterminer que l'environnement électronique du mercure est peu modifié. En effet, il n'y a pas de décalage significatif des déplacements chimiques de ces carbones (moins de 0,1ppm d'écart). De plus, les signaux qui apparaissent au niveau du signal des isocyanates sont proches des signaux initiaux alors qu'un cycle contenant l'atome de mercure devrait fortement modifier ces déplacements chimiques. On peut donc écarter le mécanisme inspiré de la réaction de Hofmann-Sand.

Ces informations permettent de penser qu'un mécanisme de type acide de Lewis a lieu lors de la catalyse par le PMND, *a priori* avec un échange de ligand.

4.3.2. Système simplifié

Dans le but de confirmer cette proposition de mécanisme, nous avons tenté d'utiliser l'acétate de phénylmercure au lieu du Thorcat 535.

Ce catalyseur n'est pas soluble dans le chloroforme, et l'analyse effectuée dans le DMSO-d₆ a été faussée à cause de l'eau contenue dans ce solvant. Cette dernière réagit habituellement très lentement avec l'IPDI, mais la présence du catalyseur change la donne et l'urée est formée durant l'analyse (1h15min). Le système simplifié n'est donc pas exploitable ici.

4.3.3. Conclusion

Les observations faites avec le système réel ont permis de montrer que des interactions existent entre l'isocyanate et le PMND. Même si nous ne pouvons pas le confirmer avec le système simplifié, nous savons maintenant qu'un catalyseur à base de mercure interagit préférentiellement avec les isocyanates pour former des liaisons uréthane, ce qui est cohérent avec le principe HSAB qui affirme que l'affinité de l'ion Hg²⁺ avec un carboxylate est plus faible qu'avec un isocyanate.

4.4. Conclusions concernant le mécanisme supposé de la catalyse par le PMND

Dans le paragraphe 3, nous avons proposé 3 mécanismes possibles pouvant expliquer la catalyse de la réaction alcool / isocyanate par le mercure. Le premier impliquerait la formation d'un alcoolate de phénylmercure pouvant ensuite réagir avec

un isocyanate alors que le second nécessiterait en premier lieu l'addition du PMND sur l'isocyanate, et l'alcool réagirait ensuite avec l'ion ponté formé : tous deux conduiraient à un N-mercuriocarbamate. Le dernier mécanisme proposé utiliserait l'acidité de Lewis du catalyseur pour complexer la fonction isocyanate afin d'activer cette dernière et ainsi faciliter son attaque par l'alcool.

La spectroscopie de RMN du carbone ^{13}C a été choisie pour étudier les interactions entre les réactifs et le catalyseur. Il existe bien évidemment d'autres méthodes d'analyse éventuellement mieux adaptées à l'étude d'un mécanisme réactionnel. La spectrométrie de masse couplée à une méthode séparative aurait par exemple pu permettre d'observer des traces d'intermédiaires réactionnels, la diffraction des rayons X aurait pu mettre en évidence l'existence d'un complexe de coordination entre le mercure et l'isocyanate tandis que la spectroscopie Mössbauer aurait pu nous donner des informations sur l'état d'oxydation et l'environnement chimique des centres métalliques. Notre choix de n'utiliser que la spectroscopie par RMN se justifie par le fait que cette étude devait uniquement nous donner une idée générale des interactions réactifs / catalyseur afin de nous guider pour le choix des catalyseurs.

Le mécanisme d'insertion a été éliminé car aucune interaction entre l'alcool et le mercure n'a été observée.

S'il avait lieu, le mécanisme semblable à l'oxymercuration de Hoffman-Sand devrait induire de fortes modifications des spectres de RMN ^{13}C de l'isocyanate et des ligands du mercure, ce qui n'est pas le cas.

Nous avons ainsi pu conclure que le mécanisme de catalyse de type acide de Lewis semble être majoritaire, il est rappelé *Figure 2.19*. Il semble y avoir un échange de ligands.

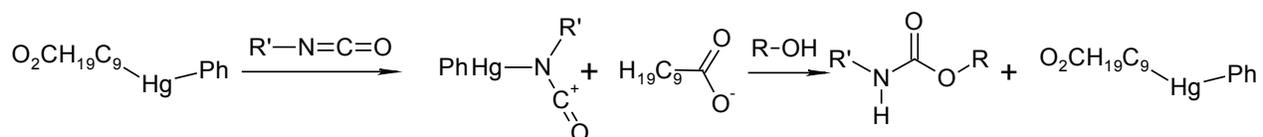


Figure 2.19 - Mécanisme de type acide de Lewis : le plus probable lors de la catalyse de la formation d'uréthanes par le Thorcat 535

Ce mécanisme est en accord avec le principe HSAB énoncé par Pearson, ce qui appuie cette conclusion.

5. Rôle du ligand néodécanoate

Nous nous sommes intéressé ensuite au rôle des constituants du Thorcat 535. Dans ce paragraphe, nous traiterons uniquement de l'utilité du ligand néodécanoate et des raisons qui ont pu pousser à le choisir lui plutôt qu'un autre carboxylate. L'intérêt de la présence d'acide néodécanoïque libre dans le catalyseur sera discuté au paragraphe suivant.

5.1. Aspect pratique

Une première raison justifiant le choix du ligand néodécanoate est qu'il rend le PMND liquide. En effet, puisque le ligand est un mélange d'isomères possédant des groupements latéraux sur sa chaîne carbonée principale, il ne cristallise pas facilement. Certes, la présence de 0,7 équivalents d'AND libre dilue le PMND dans le Thorcat 535, mais le complexe du mercure reste liquide même s'il ne reste que 0,05 équivalents d'AND. Par comparaison, l'acétate de phénylmercure est un solide très peu soluble, probablement à cause de la régularité de ses ligands qui permettent la cristallisation de ce composé. Ce phénomène est comparable avec d'autres complexes métalliques. Par exemple, le bis(acétate) de zinc II est un solide alors que le bis(néodécanoate) de zinc II est un liquide visqueux.

Ce caractère liquide est utile pour éviter de disperser de la poussière toxique lors de la manipulation du catalyseur. Il est également plus soluble : le Thorcat 535 a pu être solubilisé dans du chloroforme, du tétrahydrofurane, du DMSO ou du toluène alors que l'acétate de phénylmercure n'est soluble que dans des alcools ou le DMSO.

Un autre avantage de l'acide néodécanoïque est sa faible toxicité. Il existe d'autres acides carboxyliques permettant d'obtenir des composés liquides ou visqueux, par exemple l'acide 2-éthylhexanoïque, déjà utilisé en tant que ligand du zinc ou de l'étain pour d'autres catalyseurs de polyuréthanes (bis(2-éthylhexanoate) de zinc II ou d'étain II). Toutefois, l'acide 2-éthylhexanoïque est classé CMR3 alors que l'AND est seulement irritant. En cas de relargage du ligand au cours de la vie du produit, cette différence de toxicité est un atout pour la sécurité des utilisateurs.

5.2. Aspect chimique

Au-delà de cette quasi-innocuité toxicologique et de ces atouts physico-chimiques, nous nous proposons d'étudier l'impact des ligands utilisés en comparant

l'activité de l'acétate de phénylmercure (PMAc) en présence de diverses quantités d'acide acétique (AcOH) et celle du néodécanoate de phénylmercure (PMND) en présence de diverses quantités d'acide néodécanoïque (AND).

La *Figure 2.20* présente les temps de demi-conversion de formulations catalysées avec une quantité fixe de composé mercuriel en faisant varier le nombre d'équivalents d'AND ajoutés. Ces formulations sont à base de 2,4-toluène diisocyanate (TDI) et de PPG2000 introduits en quantités telles que deux fonctions isocyanate soient présentes par fonction alcool. La concentration en catalyseur est de 6 000 NCO/Hg (0,017% molaires). Des dosages chimiques des fonctions isocyanate sont effectués tout au long de la réaction. Le temps de demi-conversion est atteint lorsque la moitié du réactif limitant (l'alcool) a été consommé, c'est-à-dire quand 25% des fonctions isocyanate ont réagi. Plus celui-ci est faible et plus la réaction est rapide.

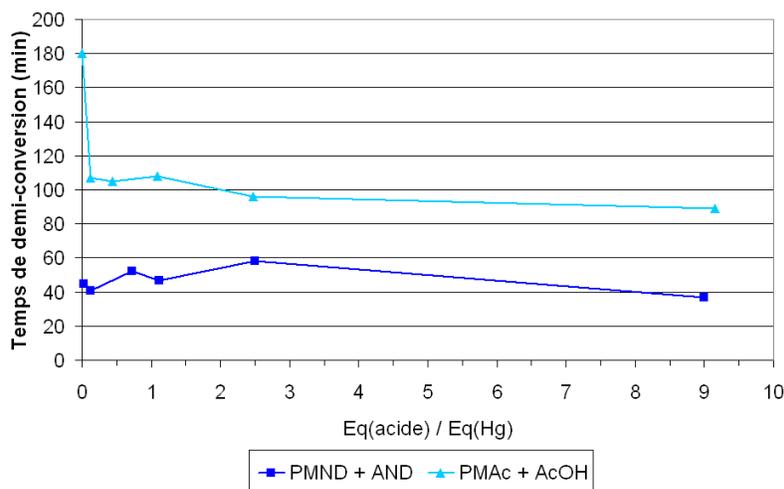


Figure 2.20 - Temps de demi-conversion de formulations catalysées par des mélanges carboxylate de phénylmercure / acide carboxylique : influence du ligand sur la cinétique de réaction ; TDI / PPG2000, 45°C, 6000NCO/Hg, $[OH]/[NCO] = 0,49$

Quelle que soit la quantité d'acide ajoutée au catalyseur, il apparaît très clairement que l'activité du néodécanoate de phénylmercure est plus élevée que celle de l'acétate de phénylmercure.

Ce comportement peut s'expliquer par l'encombrement très important du carbone en alpha de la fonction carboxylate du néodécanoate qui est lié à 3 groupements alkyle, gênant ainsi la coordination avec le métal. Aux considérations stériques s'ajoute la substitution du carbone en α du carbonyle qui est différente : le ligand acétate n'est substitué que par un méthyle, groupement inductif donneur d'électrons. Le carbone en α dans le ligand néodécanoate est quant à lui substitué par 3 groupements inductifs

donneurs, ce qui le rend lui-même plus inductif donneur qu'un méthyle. Le carbone portant les oxygènes est donc plus électronégatif, ce qui permet aux oxygènes d'augmenter davantage leur densité électronique pour le néodécanoate que pour l'acétate. Il devient alors plus dur selon la définition de Pearson, c'est-à-dire moins fortement coordonné au mercure. Cela permet donc au mercure d'être plus disponible pour interagir avec les réactifs, c'est-à-dire l'isocyanate.

Pour résumer, le choix du ligand néodécanoate permet d'avoir un composé liquide, soluble et très actif, dont l'acide carboxylique pouvant être relargué n'est pas toxique.

6. Rôle de l'acide néodécanoïque libre

Le choix du ligand néodécanoate ayant été justifié, il reste à expliquer maintenant le pourquoi de la présence d'acide néodécanoïque libre dans le Thorcat 535.

6.1. Quelques raisons pratiques

La synthèse d'un carboxylate de phénylmercure peut s'effectuer entre 40 et 60°C à partir d'oxyde de mercure (1eq) dans l'acide carboxylique correspondant (16eq) en présence de benzène (10eq) et d'un catalyseur (trifluorure de bore : 0,1eq) [KAP-45]. Dans son brevet, Kaplan propose la recristallisation de l'acétate de phénylmercure dans un solvant. Comme le néodécanoate de phénylmercure est liquide, il ne peut pas être filtré ni recristallisé. L'AND est probablement distillé, mais son point d'ébullition élevé (250-260°C [CHE-13]) rend cette étape difficile. Il semble donc commode de ne pas distiller totalement l'acide surtout s'il n'est pas gênant lors de l'utilisation du catalyseur.

Nous avons déjà évoqué plus tôt la nature visqueuse du catalyseur. La présence d'acide néodécanoïque fluidifie le composé mercuriel et permet donc une manipulation plus aisée du catalyseur.

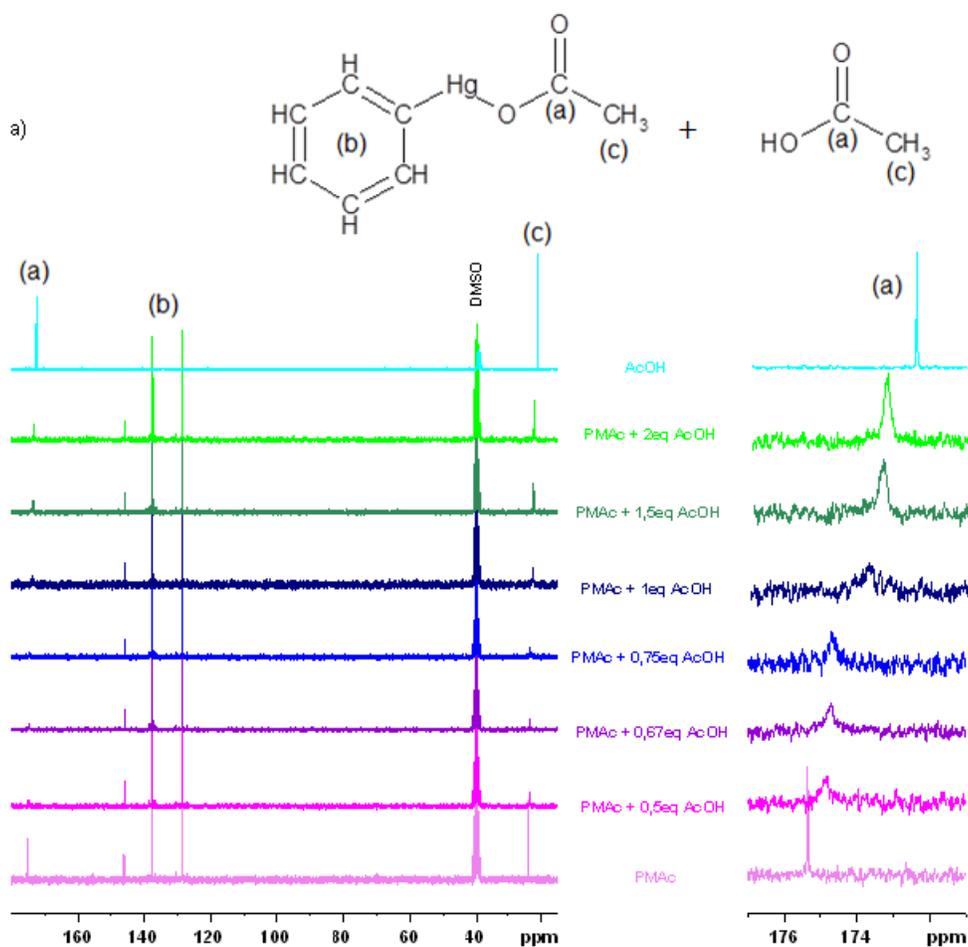
6.2. Interactions mercure / AND

Nous avons ensuite cherché à savoir si la présence d'AND a un intérêt d'un point de vue activité catalytique et si la quantité d'AND a été ajustée.

6.2.1. Mise en évidence d'interactions

Des essais de RMN ^{13}C ont permis d'observer un échange très rapide entre le ligand et l'acide libre. Cet échange a tout d'abord été mis en évidence lors d'essais avec le PMAc et l'AcOH (voir *Figure 2.21*).

La *Figure 2.21 a)* montre les spectres de RMN ^{13}C de mélanges à différents taux d'acide. Les signaux des carbones aromatique ne sont pas influencés par la présence d'acide (variation de 0,13ppm). Les signaux du méthyle et du carbone du carbonyle ont le même comportement : ils subissent un blindage lorsque la quantité d'acide ajoutée augmente. Nous remarquons un signal moins bien défini situé entre celui de l'acide seul et celui du sel mercuriel seul. Cela implique qu'il y a un échange rapide entre l'acide libre et le ligand. Si l'échange était lent (à l'échelle de l'analyse de RMN) ou inexistant, nous verrions 2 pics distincts aux déplacements chimiques 172,9ppm et 175,4ppm correspondant respectivement à l'acide acétique et au PMAc.



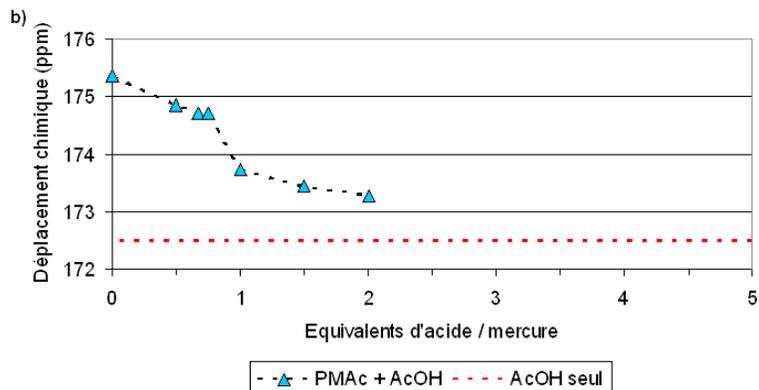


Figure 2.21 – Mise en évidence de l'échange de ligand pour le couple PMAc / AcOH : a) spectre de RMN ^{13}C et b) évaluation du déplacement chimique du signal du carbonyle en fonction de la quantité d'acide ; DMSO- d_6 , 300K

La Figure 2.21 b) présente les déplacements chimiques du carbone du carbonyle de l'acétate en fonction de la fraction molaire d'acide. Cette mise en forme permet de visualiser un décrochement centré sur 45%mol d'acide. Lorsque l'échange est régulier, l'évolution l'est aussi. Cette variation soudaine semble impliquer un changement dans l'environnement du mercure pour cette composition. Le lien entre cette observation et l'activité catalytique sera discuté au paragraphe suivant.

La même expérience a été effectuée avec du Thorcat 535 distillé et contenant 0,07% molaires d'AND libre, afin d'avoir des points proches de 0 équivalents d'acide et auquel nous avons ensuite ajouté des quantités précises d'AND (jusqu'à 9 équivalents).

La Figure 2.22 a) montre les spectres de RMN des différents mélanges. Les signaux des carbones aromatique ne sont pas influencés par la présence d'acide (variation de 0, 12ppm). Pour chaque fraction molaire d'AND, nous ne voyons aucun dédoublement du signal. Nous pouvons en conclure qu'il existe également un échange rapide entre le ligand et l'acide libre.

La Figure 2.22 b) présente l'évolution du déplacement chimique du signal de l'un des carbones de type carbonyle ayant une intensité suffisante pour le repérer : il est situé à 183,5ppm dans le mélange PMND + 0,08eq AND.

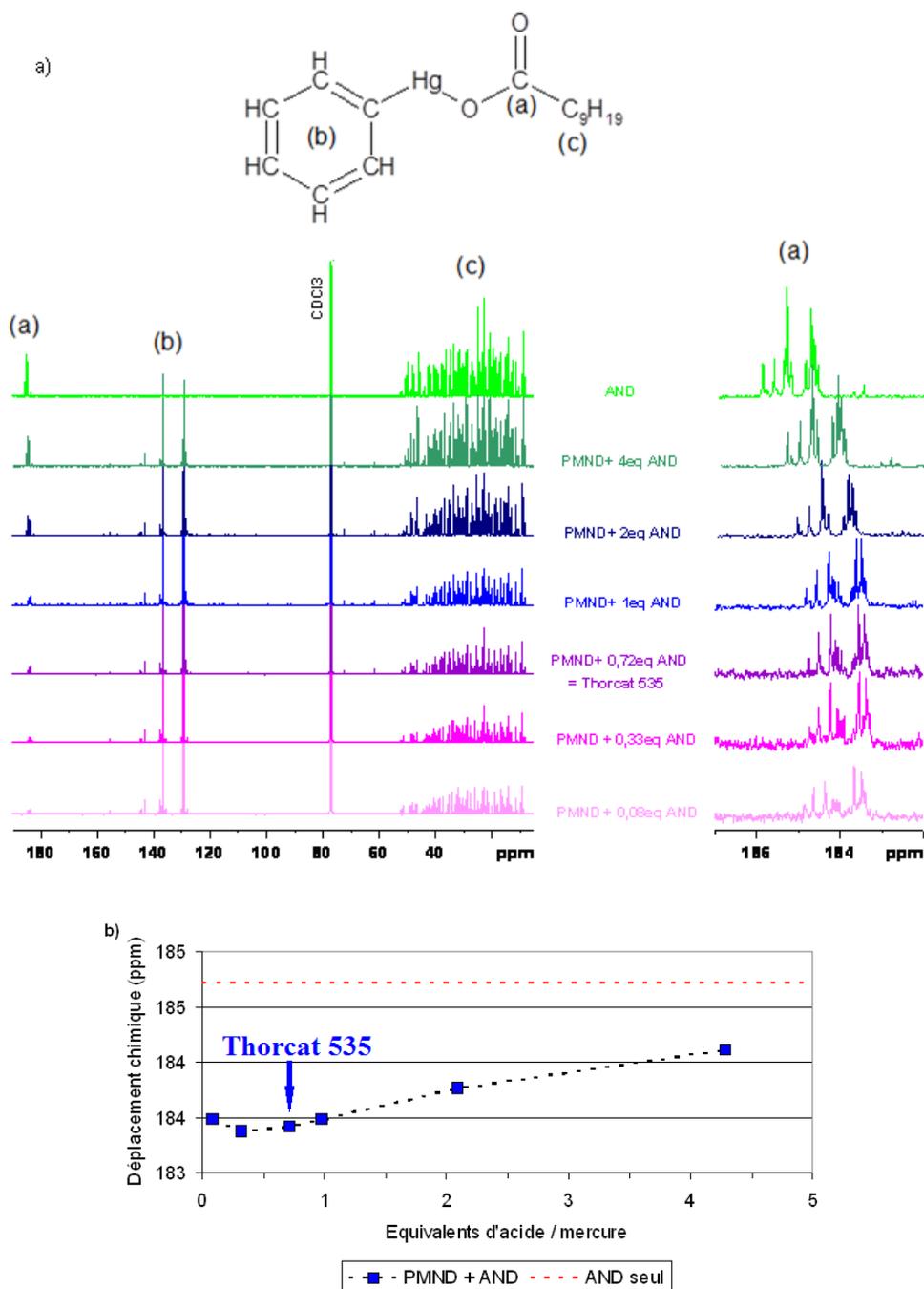


Figure 2.22 – Mise en évidence de l'échange de ligand pour le couple PMND / AND : a) spectre de RMN ^{13}C et b) évaluation du déplacement chimique du signal du carbonyle en fonction de la quantité d'acide ; CDCl_3 , 300K

L'allure des spectres et de la courbe est différente de celle obtenue avec le PMAc. Le signal suivi n'est pas impacté par l'AND jusqu'à une proportion de 1 équivalent, ce qui implique que l'ajout de petites quantités d'acide n'a pas d'effet majeur sur l'environnement de l'atome de mercure. Au-delà d'un équivalent d'AND ajouté, les

pics correspondant aux carbonyles se déblindent et tendent vers le déplacement chimique des carbonyles de l'AND seul.

Afin d'éliminer une simple contribution de l'acide à la stabilisation électronique du mercure via ses oxygènes, un essai de type qualitatif a été effectué.

Dans un pilulier rempli de chloroforme (environ 5mL) ont été introduits 0,5g de Thorcat 535 miscible avec ce solvant. De l'acide acétique glacial a ensuite été ajouté afin d'être en excès d'acide par rapport au PMND (environ 1mL soit 15eq). Nous voyons rapidement la formation d'un précipité blanc. Le PMND, l'AND et l'AcOH sont des composés solubles dans le chloroforme, le précipité est donc du PMAc insoluble dans ce solvant. L'échange entre ligands et acide libre est ainsi confirmé.

Nous avons alors tenté de ralentir cet échange ayant lieu pour le Thorcat 535 en refroidissant le système à -35°C . Ralentir suffisamment l'échange équivaldrait à séparer le signal des carbonyles en 2 groupes de pics, l'un décalé vers le signal des carbonyles de l'AND seul dans la zone spectrale de 185ppm à 187ppm et l'autre décalé vers le signal du néodécanoate de phénylmercure seul, probablement situé dans la zone spectrale de 182ppm à 184ppm (le produit n'étant pas disponible pur, nous n'avons pas cette donnée). Le spectre RMN ^{13}C obtenu est présenté sur la *Figure 2.23*. L'élargissement des pics est dû à la baisse de la température qui ralentit les mouvements de la molécule, mais le refroidissement n'est pas suffisant pour séparer les signaux de l'acide des signaux du carboxylate. La forme générale du multiplet est préservée et ses pics ne dépassent pas 185,4ppm, déplacement chimique à partir duquel les principaux signaux de l'AND apparaissent.

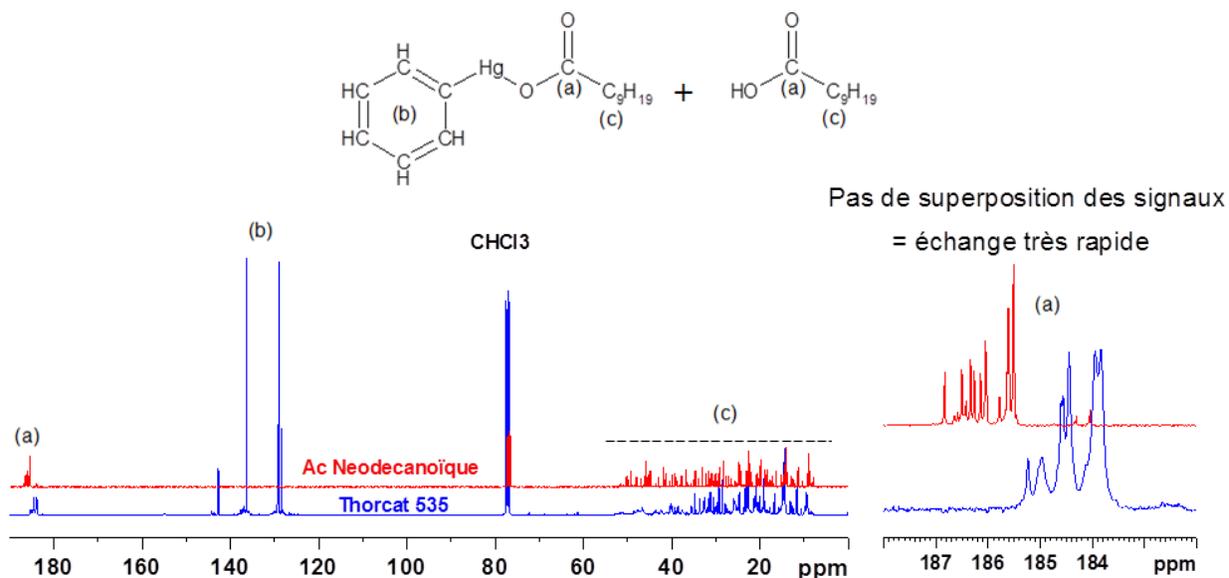


Figure 2.23 – Spectres de RMN ^{13}C à -35°C du Thorcat 535 et de l'acide néodécanoïque :
 Comparaison des signaux des carbonyles ; CDCl_3

Ceci confirme que l'échange est thermodynamiquement favorisé et qu'il faudrait probablement refroidir encore plus pour pouvoir espérer observer les intermédiaires impliqués dans cet échange.

Nous pouvons conclure de ces essais que les carboxylates liés au mercure s'échangent très facilement même à basse température et que la liaison oxygène-mercure est très fragile. Ce résultat peut expliquer la forte activité du Thorcat 535 lors des réactions à température ambiante mais il n'apporte pas de réponse quant au choix d'ajouter de l'AND au PMND. De plus, le fait que les échanges soient visibles avec de l'acide mais qu'ils n'aient pas pu être observés entre de l'alcool et de l'acide confirme que le mécanisme de type insertion proposé au paragraphe 3 puis écarté au paragraphe 4 n'a effectivement pas lieu.

On peut enfin remarquer que la composition du catalyseur commercial correspond à la fraction d'acide maximale pour laquelle le déplacement chimique des carbones des carbonyles reste le même que celui du PMND. Il s'agirait donc d'une composition optimale dans laquelle la viscosité et le taux de mercure sont minimaux.

6.2.2. Influence sur la cinétique

Nous avons ensuite mis en regard l'activité des catalyseurs avec les déplacements chimiques des signaux des carbonyles en fonction de la fraction molaire d'acide. Ceci a été effectué avec les couples PMAc / AcOH et PMND / AND.

La *Figure 2.24* compile les résultats obtenus avec le PMAc (voir *Figure 2.24b*) et le PMND (voir *Figure 2.24a*).

Deux comportements différents sont visibles. Le PMAc voit son activité augmentée par l'ajout d'acide. Le temps de demi-réaction passe de 180 minutes sans acide à une centaine de minutes (de 90min à 110min) en présence d'acide, quelle que soit la quantité d'acide introduite. La tendance pour le PMND est différente puisque la cinétique de la réaction reste approximativement stable. Ce comportement peut être causé par la présence d'acide avec le PMND, même après distillation. Peut-être que si l'on avait du PMND pur, nous observerions la même augmentation d'activité en présence d'acide.

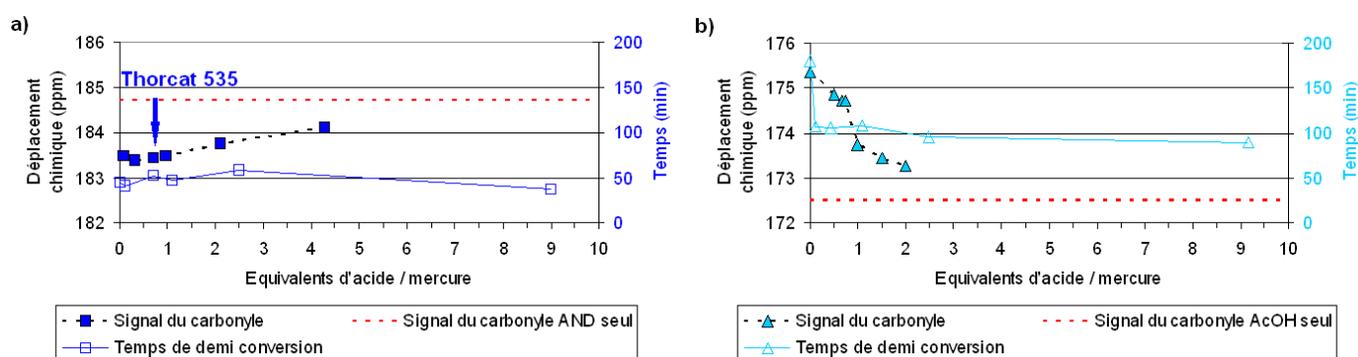


Figure 2.24 - Influence de la quantité d'acide libre du catalyseur sur le temps de demi-réaction, corrélation avec le déplacement chimique correspondant au groupement carbonyle du complexe mercuriel :

a) PMND + AND ; b) PMAc + AcOH

Il semble donc intéressant d'introduire de l'acide avec ce type de catalyseurs, mais la quantité d'acide ajoutée ne semble pas influencer l'activité du catalyseur. C'est un résultat intéressant qui ne permet cependant pas d'expliquer pourquoi la quantité d'acide présente dans le Thorcat 535 est aussi élevée.

6.2.3. Influence sur la stabilité du catalyseur

Une piste s'est ouverte à nous lorsque nous avons constaté que du Thorcat 535 distillé conservé sous air un mois dans un pilulier fermé à environ 20°C et à l'abri de la lumière a une activité plus faible qu'immédiatement après la distillation.

La *Figure 2.25* montre la différence d'activité, toutes conditions égales par ailleurs, entre le catalyseur fraîchement distillé et le « vieux » catalyseur. Il apparaît nettement que le « vieux » catalyseur est moins actif que le catalyseur « frais ».

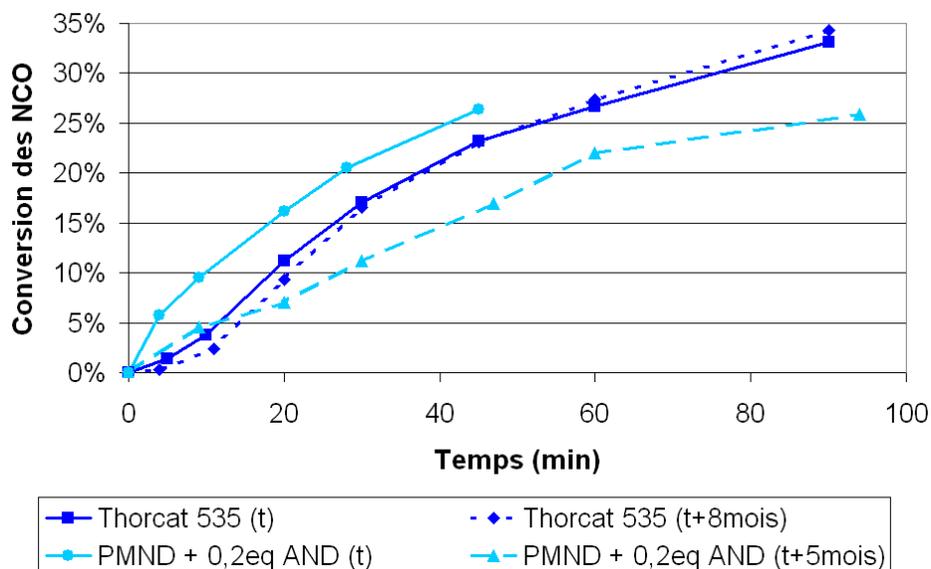


Figure 2.25 - Courbes des cinétiques de la réaction catalysée par du Thorcat 535 ou du Thorcat 535 distillé (contenant encore 0,2 équivalents d'acide néodécanoïque), avant et après vieillissement ; TDI - PPG, $[OH]/[NCO] = 0,49$, $45^{\circ}C$

Afin d'évaluer l'influence de l'eau et donc de l'hydrolyse du catalyseur, un premier essai qualitatif a été effectué. Il s'agissait de solubiliser du Thorcat 535 fraîchement distillé dans du chloroforme et d'ajouter ensuite de l'eau en excès. L'apparition rapide (environ une heure) d'un précipité blanc confirme l'hydrolyse car l'hydroxyde de phénylmercure n'est pas soluble dans le chloroforme, et aucune autre espèce ne peut se former dans ces conditions. Le même test a ensuite été effectué avec du Thorcat 535. Un précipité est également apparu mais de façon retardée, après une nuit. La présence d'acide semble retarder l'hydrolyse du néodécanoate de phénylmercure mais ne l'empêche pas lorsque l'eau est présente en grande quantité.

Nous avons voulu observer ce phénomène de manière plus précise par RMN. La Figure 2.26 montre les spectres de RMN du proton du Thorcat 535 distillé seul (spectre bleu), après ajout d'un équivalent d'eau (H_2O) (spectre rouge) et après ajout d'un excès d'eau deutérée (D_2O) (spectre vert). Les ajouts d'eau ont été faits dans le même tube afin de travailler avec des quantités de matière constantes. Le but est de montrer que suite à l'ajout d'eau dans le tube, un signal révélateur de l'hydrolyse apparaît. L'ajout d'eau deutérée a quant à lui pour effet de supprimer les signaux des protons échangeables (type OH, NH). La Figure 2.26 présente l'agrandissement de la zone spectrale entre 2,8ppm et 4,5ppm et révèle l'apparition d'un signal de la forme d'une bosse. La largeur de la bosse fait penser à des protons échangeables ce qui est validé par l'ajout d'eau deutérée qui supprime totalement le signal.

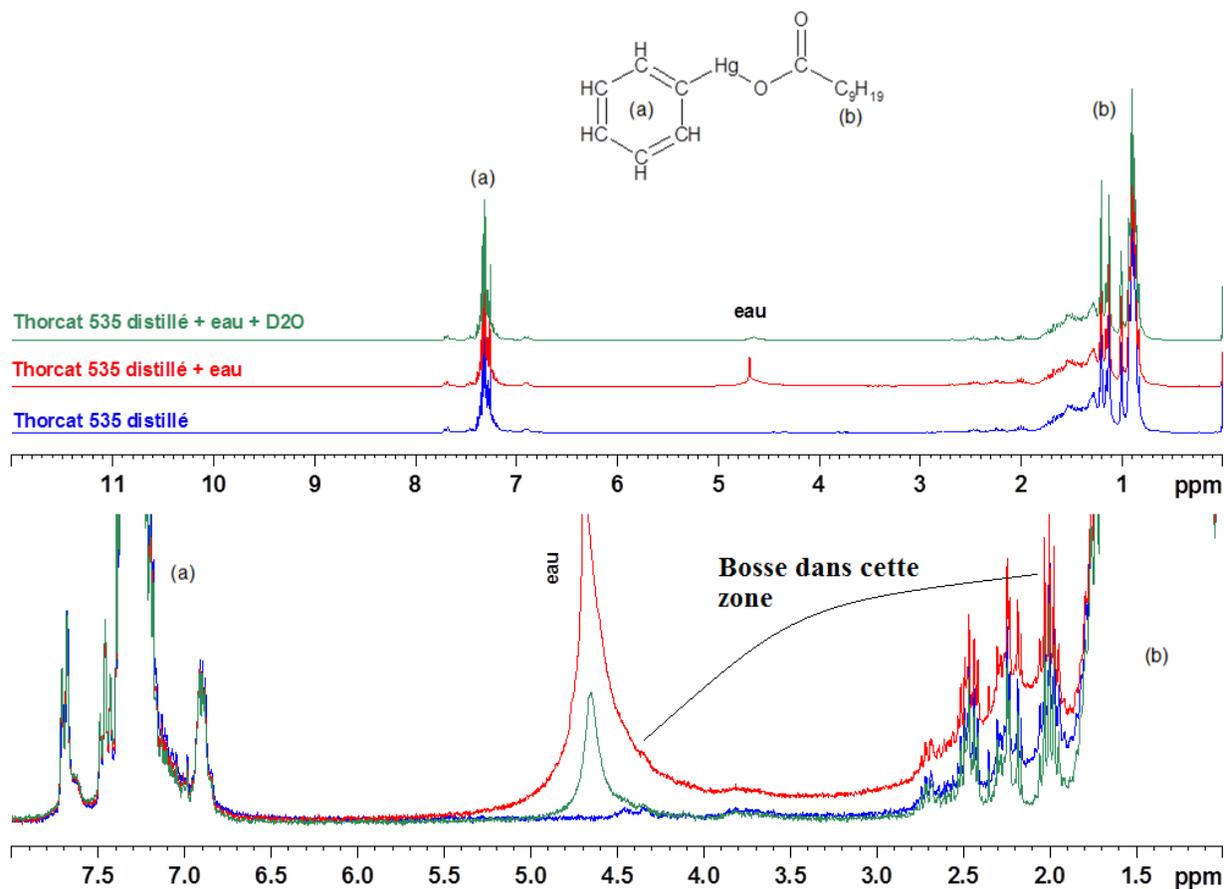


Figure 2.26 - Spectres de RMN ^1H du Thorcat 535 distillé seul (bleu), après ajout d'eau (rouge) et après ajout de D_2O (vert) dans ce même tube ; CDCl_3 , 300K

Comme le tube initial contient seulement du néodécanoate de phénylmercure, de l'eau et du chloroforme et comme le signal de l'eau est net et se situe à 4,7ppm, les seules autres espèces possédant un proton échangeable ne peuvent être que de l'hydroxyde de phénylmercure et de l'acide néodécanoïque résultant de l'hydrolyse du néodécanoate de phénylmercure. Ceci prouve que le néodécanoate de phénylmercure s'hydrolyse et réduit par la même occasion son activité.

La même expérience a été effectuée avec le Thorcat 535 non distillé. La Figure 2.27 montre les spectres de RMN obtenus selon le même protocole que précédemment. On observe que le signal dû aux protons labiles apparaît entre 3,5ppm et 7ppm malgré la présence de l'acide néodécanoïque. Le déblindage est dû à la présence d'acide néodécanoïque en quantités non négligeables provenant du Thorcat 535. Ce signal disparaît également lorsque l'on ajoute de l'eau deutérée.

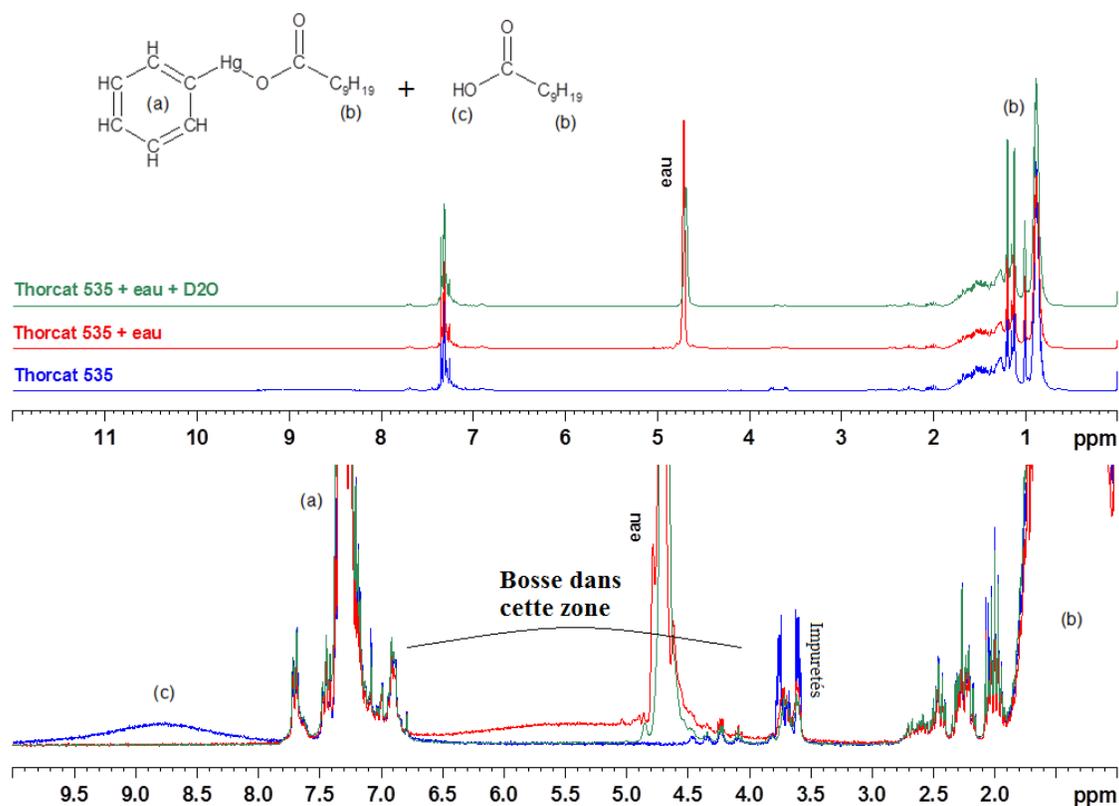


Figure 2.27 - Spectres de RMN du Thorcat 535 seul (bleu), après ajout d'eau (rouge) et après ajout de D2O (vert) dans ce même tube ; CDCl_3 , 300K

Cela signifie qu'en présence d'eau en grande quantité (au-delà d'un équivalent), le Thorcat 535 s'hydrolyse également.

A partir de toutes ces expériences, il est possible de proposer un scénario où la présence d'acide néodécanoïque protège le sel organomercuriel de l'hydrolyse. Ainsi le Thorcat 535 utilisé tout au long de la thèse n'a pas perdu d'activité durant 3 ans alors que quelques mois suffisent au Thorcat 535 distillé pour que son activité diminue et devienne inférieure à celle du produit commercial. Toutefois, l'acide libre n'empêche pas l'hydrolyse du catalyseur si les quantités d'eau mises en jeu sont trop importantes.

6.2.4. Influence sur la sélectivité du catalyseur

Comme énoncé plus tôt, ce catalyseur est difficile à remplacer car il défavorise fortement la formation de bulles dans le matériau. La sélectivité des catalyseurs est un aspect important pour pouvoir limiter la réaction isocyanate – eau impliquant le dégagement de CO_2 à l'origine de ces bulles. Certaines équipes ont évalué cette sélectivité par diverses méthodes : spectroscopie infrarouge [HE-99], données cinétiques [SEN-89], spectroscopie de RMN [SHI-08]. Le chapitre 4 détaille les travaux effectués dans cette optique et explique les raisons pour lesquelles nous avons opté

pour une méthode d'évaluation de la sélectivité différente de celles proposées dans la littérature tandis que le paragraphe 3.2 présente cette méthode. Elle possède l'avantage de ne s'appuyer que sur la quantité d'isocyanates n'ayant pas encore réagi en les dosant chimiquement par un protocole fiable et reconnu : la norme NF T53-132. En contrepartie, cette méthode d'évaluation de la sélectivité présente l'inconvénient de ne pas avoir les trois réactifs (IPDI, PPG2000 et eau) en présence simultanément, ce qui nous éloigne des formulations réelles.

Nous évaluons donc les temps de réaction à un taux de conversion fixé à 30% des fonctions isocyanate pour les réactions isocyanate – eau et isocyanate – alcool. Les formulations contiennent 2 fonctions isocyanate pour 1 fonction alcool. Le rapport

$$S = \frac{t_{30\%}(eau)}{t_{30\%}(alcool)}$$

donne la valeur de la sélectivité du catalyseur.

Nous avons alors testé la sélectivité du Thorcat 535 et du Thorcat 535 fraîchement distillé. La *Figure 2.28* ci-dessous représente les quatre courbes des cinétiques des réactions IPDI - PPG2000 et IPDI - eau à température ambiante.

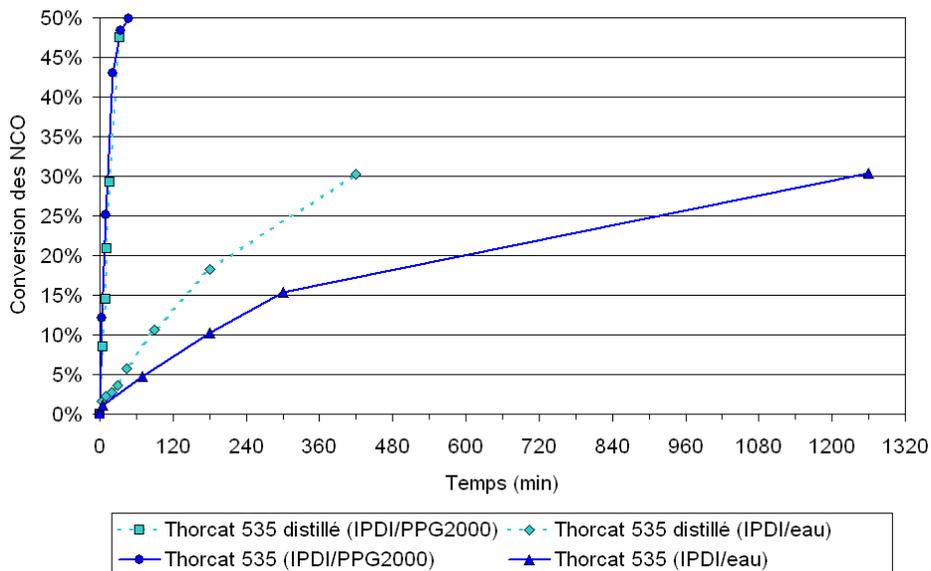


Figure 2.28 - Courbes de cinétiques des réactions catalysées par le Thorcat 535 (0,72eq d'AND) et le Thorcat 535 distillé (0,03eq d'AND) mettant en jeu les couples IPDI - PPG 2000 ou IPDI – eau

La cinétique de la réaction isocyanate – macrodiol catalysée par le Thorcat 535 est beaucoup plus rapide que celle avec l'eau. Les temps de conversion obtenus sont respectivement de 12 minutes et de 1240 minutes environ, ce qui donne une sélectivité du catalyseur valant $S \sim 100$.

La cinétique de la réaction isocyanate – macrodiol catalysée par le Thorcat 535 distillé est également rapide, avec un temps de conversion de 18 minutes, mais la différence la plus flagrante vient de la cinétique de réaction IPDI / eau qui atteint 30% de conversion en seulement 415 minutes. La sélectivité du Thorcat 535 distillé est donc $S \sim 23$, soit près de 4 fois plus faible que celle du catalyseur commercial. L'unique différence entre les deux catalyseurs provient de la quantité d'acide néodécanoïque présente. Cette remarque met en évidence l'importance de l'acide néodécanoïque dans le catalyseur.

Nous pouvons noter que le Thorcat 535, qu'il soit distillé ou non, conserve une bonne activité tout au long de la réaction isocyanate – eau malgré sa sensibilité à l'hydrolyse. La présence de liaisons éther dans le milieu réactionnel peut être à l'origine de cette conservation de l'activité du catalyseur également observée dans les formulations industrielles parfois sujettes à une reprise en eau lors de leur conservation et permettant tout de même une réaction rapide.

6.3. Conclusion

Cette étude aura permis de déterminer de manière précise le rôle de l'acide néodécanoïque. Pour résumer, nous avons mis en évidence que l'acide joue un rôle essentiel dans la conservation du catalyseur en empêchant son hydrolyse durant son stockage. Nous avons également montré que sans acide, le catalyseur est beaucoup plus actif vis-à-vis de l'eau, favorisant par la même occasion la formation de bulles dans le matériau final.

7. Conclusion

Ce chapitre devait permettre de comprendre le mécanisme réactionnel de la catalyse de la réaction isocyanate – alcool par les dérivés de type carboxylate de phénylmercure. Un autre objectif était de comprendre le rôle des constituants du Thorcat 535 - mélange de néodécanoate de phénylmercure et d'acide néodécanoïque - quant à son activité catalytique et sa sélectivité, définie par sa capacité à favoriser la réaction isocyanate – alcool au détriment de la réaction isocyanate – eau.

Des études de spectroscopie de RMN du carbone ¹³ appuyées par un raisonnement basé sur le principe HSAB de Pearson ont permis de conclure à l'existence d'un mécanisme de type acide de Lewis. Le mercure est complexé par

l'azote de l'isocyanate qui, une fois activé, peut réagir plus rapidement avec les alcools présents dans le milieu.

Des études comparatives entre l'acétate de phénylmercure et le néodécanoate de phénylmercure ont éclairé le choix du ligand néodécanoate par rapport à l'acétate : la solubilité du catalyseur est meilleure et son activité est plus importante.

La présence de 0,7 équivalents d'acide libre dans le Thorcat 535 a été justifiée. En premier lieu, l'acide libre a pour fonction de limiter l'hydrolyse du complexe mercuriel. Nous ne connaissons pas le mécanisme permettant cette protection, mais le Thorcat 535 peut être conservé durant trois ans sans perdre son activité alors que cinq mois suffisent au Thorcat 535 distillé pour perdre son activité (doublement du temps de demi-conversion). D'autre part, la présence de l'acide libre permet au néodécanoate de phénylmercure de ralentir la réaction isocyanate – eau tout en conservant une vitesse de réaction isocyanate – alcool très rapide. Nous avons repris cette stratégie visant à ajouter de l'acide néodécanoïque pour améliorer la sélectivité d'un catalyseur : ces expériences seront traitées au Chapitre 4.

Le premier Chapitre a mis en évidence que plusieurs sels métalliques connus comme catalyseurs pour la formation de polyuréthanes agissent selon un mode de catalyse de type insertion. Nous avons montré dans les paragraphes précédents que le type de catalyse des dérivés du mercure semble différent. Nous nous sommes par conséquent intéressé à des complexes métalliques plus originaux pour catalyser les formulations. Nous nous sommes également penché sur le cas des catalyseurs organiques car même s'ils semblent activer préférentiellement l'eau, notamment grâce à leur forte basicité, les mécanismes réactionnels sont différents de ceux mettant en jeu des métaux.

La suite de ce travail consistera donc à tester un ensemble de catalyseurs développés par les partenaires dans une formulation simplifiée afin de sélectionner les composés les plus prometteurs.

Chapitre 3 – Evaluation de l'activité de nouveaux catalyseurs pour la réaction isocyanate – alcool

1. Introduction

Le premier chapitre a mis en évidence les modes d'action de divers catalyseurs de la réaction isocyanate – alcool étudiés dans la littérature. Les catalyseurs organiques interagissent préférentiellement avec l'alcool. Les catalyseurs à base de métaux semblent majoritairement subir l'alcoolyse d'un de leurs ligands pour former un alcoolate de métal qui est l'espèce catalytique active. Cette constatation a pu être faite sur des complexes à base de métaux différents et possédant des ligands de type carboxylate ou β -dicétonate. Le dilaurate de dibutylétain (DBTDL), catalyseur à base d'étain à remplacer, a également montré une tendance à activer l'isocyanate grâce à son caractère acide de Lewis.

Le second chapitre a permis de comprendre le mode de fonctionnement du catalyseur à base de mercure, le Thorcat 535. Nous avons pu démontrer que l'espèce catalytique, le néodécanoate de phénylmercure (PMND), active préférentiellement la fonction isocyanate selon un mécanisme de type acide de Lewis. L'acide néodécanoïque (AND) présent dans le catalyseur permet quant à lui de ralentir la réaction isocyanate – eau, rendant le Thorcat 535 particulièrement adapté pour les applications où cette réaction doit être évitée.

Il est maintenant question de rechercher des catalyseurs pouvant permettre de remplacer le DBTDL et le Thorcat 535. Deux problématiques sont à considérer : l'activité des remplaçants devra être au moins équivalente à celle des catalyseurs à remplacer ; la sélectivité du remplaçant du Thorcat 535 devra au moins égaler celle du catalyseur mercuriel. En ce qui concerne la sélectivité, elle est évaluée à température ambiante et sera donc traitée au chapitre 4. Dans ce chapitre, nous nous baserons principalement sur l'activité catalytique pour la sélection des catalyseurs pouvant remplacer le DBTDL.

Les résultats d'analyses de chromatographie d'exclusion stérique (CES) et de spectroscopie infrarouge (IR) seront également présentés. La CES permet de vérifier

que le taux d'allongement induit par chaque catalyseur lors de la fonctionnalisation d'un macro-diol ou -triol reste inférieur ou égal à celui induit par le catalyseur de référence. Les analyses IR permettent quant à elles de s'assurer que les réactions secondaires présentées au chapitre 1 restent minoritaires.

Deux modes opératoires ont été utilisés et seront présentés. Ils diffèrent dans le choix du diisocyanate, de la température de la réaction et de la concentration en catalyseur. Le premier mode opératoire a été choisi pour des raisons pratiques : l'isocyanate est aromatique (2,4-diisocyanate de toluène ou TDI) et est donc très réactif, ce qui permet d'avoir des temps de réaction relativement courts. La température (45°C) et la concentration en catalyseur (6000NCO/cata, soit 0,017% molaires) sont telles que la plupart des réactions ont pu être achevées en quelques heures. Le second mode opératoire se rapproche de celui rencontré industriellement chez Juxta / Allrim lors de la préparation de prépolymère du point de vue de l'isocyanate utilisé (diisocyanate d'isophorone ou IPDI, composé cycloaliphatique), de la température de réaction (80°C) et de la concentration en catalyseur (18000NCO/cata soit 0,006% molaires).

Les catalyseurs ont été fournis par les partenaires du projet, principalement Bluestar Silicones. Des indications sur leur préparation et leur pureté seront données au §2. Ils sont *a priori* moins toxiques que les catalyseurs actuellement utilisés. Des catalyseurs organiques de la famille des guanidines ont été évalués, mais la littérature plus abondante en ce qui concerne la catalyse par des complexes métalliques nous a conduit à évaluer préférentiellement ce type de composés. Un essai réalisé avec un carbène est présenté dans l'Annexe B.

Ce chapitre est structuré de la manière suivante : la première partie présente les catalyseurs qui seront évalués dans la seconde partie en système TDI à 45°C après avoir présenté le mode opératoire utilisé pour les formulations. La troisième partie a pour but d'évaluer en système IPDI à 80°C les catalyseurs sélectionnés dans la seconde partie.

2. Présentation des catalyseurs étudiés

La structure de ces composés et l'abréviation utilisée pour chacun d'entre eux sont présentées dans ce paragraphe. Leur synthèse et leur pureté sont également précisées lorsque l'information est connue.

Pour chaque famille de catalyseurs étudiée, un composé commercial pouvant servir de référence a également été testé afin de pouvoir lui comparer les nouveaux catalyseurs proposés. Il est indiqué en gras dans chaque tableau associé à une famille particulière.

2.1. Catalyseurs de la famille des guanidines

Trois guanidines ont été testées dans cette étude (voir *Tableau 3.1*). La tétraméthylguanidine est commerciale. Elle est très basique et nucléophile. Les deux composés non commerciaux, en particulier la dicyclohexylméthylbutylguanidine (Cy₂MeBuG), se sont révélés très efficaces dans la catalyse des silicones.

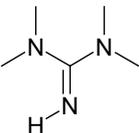
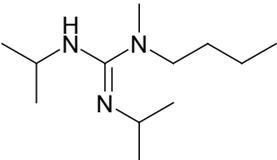
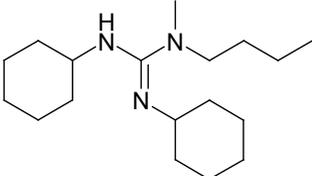
Nom complet	Abréviation	Formule	pKa
Tétraméthylguanidine CAS [80-70-6]	TMG		15,2 +/- 0,7^a
Diisopropylméthylbutylguanidine CAS [1188324-95-9]	iPr ₂ MeBuG		14,2 +/- 0,7 ^a
Dicyclohexylméthylbutylguanidine CAS [1192718-95-8]	Cy ₂ MeBuG		14,0 +/- 0,2 ^a

Tableau 3.1 – Catalyseurs de type guanidine étudiés ; ^a Scifinder (calculé avec le logiciel Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) V11.02 (© 1994-2013 ACD/Labs))

2.2. Catalyseurs à base de zinc

Les composés à base de zinc sont connus pour la catalyse des polyuréthanes depuis plusieurs décennies. Comme nous l'avons évoqué au chapitre 1, Imperial Chemical Industries Limited a breveté l'utilisation de carboxylates de zinc en cocatalyse avec d'autres catalyseurs organométalliques à base de plomb ou d'étain pour la synthèse de mousse polyuréthane [PER-65]. L'utilisation des complexes de zinc seuls ne permettait pas d'atteindre une vitesse de réaction suffisante.

Depuis, certains complexes ont pris une place importante dans le monde des polyuréthanes. Il s'agit par exemple de bis(2-éthylhexanoate) de zinc II. Ce catalyseur est commercialisé par exemple sous le nom de Coscat Z22 et contient également 1%

massique d'oxyde de zinc, pour une teneur massique en métal de 19,12% (déterminés par analyse élémentaire). Il servira de référence pour les complexes de zinc car Juxta / Allrim l'utilise déjà dans certaines formulations.

Le mélange de chlorure de zinc II et de ligands de type carboxylate (néodécanoate) et β -dicétonate (Rhodiastab50 = 60% molaires de benzoylstéaroylméthane et 40% molaires de benzoylpalmitoylméthane) a permis de produire des complexes de zinc pour la synthèse des polyuréthanes. Nous avons ensuite tenté de modifier l'activité de ces catalyseurs en changeant l'environnement électronique du zinc par complexation avec des amines afin d'observer l'impact sur l'activité. Ce type de complexes a déjà été créé et breveté comme agent anti-corrosion [MAR-88], mais également comme accélérateur de la vulcanisation du polyisoprène [MIL-66].

L'amine est simplement ajoutée à la stœchiométrie désirée dans une solution de complexe de zinc dans de l'éther isopropylique, ce dernier étant ensuite évaporé. La RMN permet de vérifier que la complexation est effective en suivant le signal du proton NH (quand c'est possible) et du (ou des) $-\text{CH}_2\text{-N}$ de l'amine. Pour le $\text{Zn}(\text{R50})_2$, le proton énolique et le CH_2 en α du carbonyle sont également observés.

Quatre types d'amines aliphatiques ont été testés pour complexer le $\text{Zn}(\text{R50})_2$. Il s'agit d'une amine primaire : l'octylamine (OA), d'une amine secondaire : la dibutylamine (DBA), d'une amine tertiaire : la diméthylbutylamine (DMBA), et d'une diamine secondaire : la diméthyléthylènediamine (DMED). Concernant le $\text{Zn}(\text{ND})_2$, des amines primaire (octylamine) et secondaire (dibutylamine) ont été testées à des teneurs de un et deux équivalents, ceci dans le but d'étudier l'influence de l'environnement électronique du zinc sur l'activité du catalyseur.

Le suivi de la complexation du $\text{Zn}(\text{R50})_2$ avec la dibutylamine est présenté afin d'illustrer la méthode d'analyse (voir *Figure 3.1*, *Tableau 3.2*). Le proton $-\text{CH}_2\text{-N}$ de l'amine est noté H_1 , les protons du CH_2 en α du carbonyle H_2 et le proton énolique H_3 .

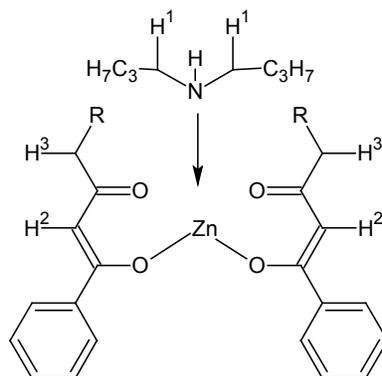


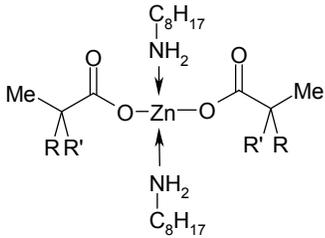
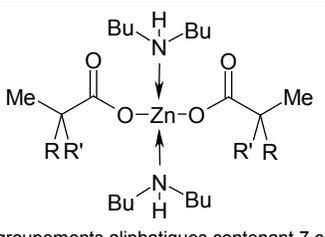
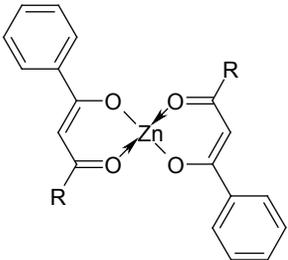
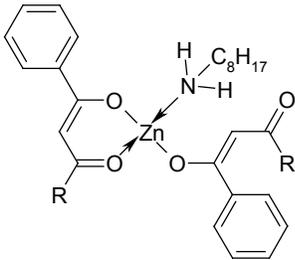
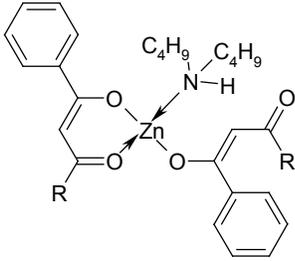
Figure 3.1 – Identification des protons suivis par RMN pour contrôler la formation d'un complexe entre l'amine et le $Zn(R50)_2$: exemple avec la dibutylamine

Composé, dans $CDCl_3$	DBA	$Zn(R50)_2$	
	δH^1 (ppm)	δH^2 (ppm)	δH^3 (ppm)
dibutylamine	2,517	-	-
$Zn(R50)_2$	-	6,122	2,379
$Zn(R50)_2(DBA)$	2,703 (+0,19)	5,967 (-0,16)	2,309 (-0,07)

Tableau 3.2 – Déplacements chimiques de la dibutylamine, du $Zn(R50)_2$ et du complexe : les modifications de déplacements chimiques prouvent qu'il y a bien complexation de l'amine

Le Tableau 3.3. présente les catalyseurs évalués.

Nom complet	Abréviation	Formule	Teneur en métal
bis(2-éthylhexanoate) de zinc + oxyde de zinc	Coscat Z22	+ ZnO	19,1% ^a
bis(2-éthylhexanoate) de zinc	$Zn(EtHexO)_2$		18,6% ^b
bis(néodécanoate) de zinc	$Zn(ND)_2$	R + R' = groupements aliphatiques contenant 7 carbones	16,0% ^b
bis(néodécanoate) de zinc + 1 équivalent d'octylamine	$Zn(ND)_2 + OA$	R + R' = groupements aliphatiques contenant 7 carbones	12,2% ^b
bis(néodécanoate) de zinc + 1 équivalent de dibutylamine	$Zn(ND)_2 + DBA$	R + R' = groupements aliphatiques contenant 7 carbones	12,2% ^b

bis(néodécanoate) de zinc + 2 équivalents d'octylamine	$Zn(ND)_2 + (OA)_2$	 <p>R + R' = groupements aliphatiques contenant 7 carbones</p>	9,8% ^b
bis(néodécanoate) de zinc + 2 équivalents de dibutylamine	$Zn(ND)_2 + (DBA)_2$	 <p>R + R' = groupements aliphatiques contenant 7 carbones</p>	9,8% ^b
bis(Rhodiastab50) de zinc	$Zn(R50)_2$	 <p>R = C₁₇H₃₅ (60%) ou C₁₅H₃₁ (40%)</p>	7,8% ^b
bis(Rhodiastab50) de zinc + 1 équivalent d'octylamine	$Zn(R50)_2 + OA$	 <p>R = C₁₇H₃₅ (60%) ou C₁₅H₃₁ (40%)</p>	6,8% ^b
bis(Rhodiastab50) de zinc + 1 équivalent de dibutylamine	$Zn(R50)_2 + DBA$	 <p>R = C₁₇H₃₅ (60%) ou C₁₅H₃₁ (40%)</p>	6,8% ^b

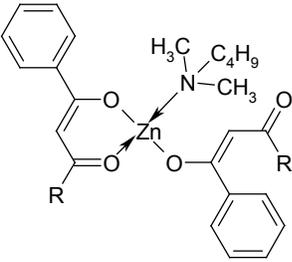
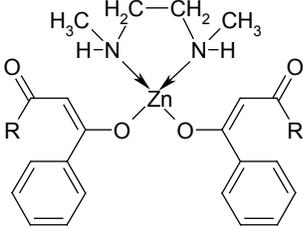
bis(Rhodiastab50) de zinc + 1 équivalent de diméthylbutylamine	Zn(R50) ₂ + DMBA	 <p>R = C₁₇H₃₅ (60%) ou C₁₅H₃₁ (40%)</p>	7,0% ^b
bis(Rhodiastab50) de zinc + 1 équivalent de N,N'-diméthyléthylène diamine	Zn(R50) ₂ + DMED	 <p>R = C₁₇H₃₅ (60%) ou C₁₅H₃₁ (40%)</p>	7,1% ^b

Tableau 3.3 - Catalyseurs à base de zinc étudiés ; ^a mesuré par analyse élémentaire, ^b donnée fournie par Bluestar Silicones

Le catalyseur commercial est un liquide visqueux. Certains nouveaux catalyseurs sont également des liquides visqueux (série néodécanoate), d'autres sont plutôt cireux (série R50). Dans ce dernier cas, une dissolution dans 1mL de toluène est effectuée avant utilisation.

2.3. Catalyseurs à base de fer

Les catalyseurs à base de fer présentent un avantage majeur puisque ce métal n'est pas toxique. Selon les ligands sélectionnés, il est donc possible de synthétiser un catalyseur très « propre ». La bibliographie a mis en évidence que carboxylates et β-dicétonates sont les ligands les plus fréquemment utilisés pour obtenir des catalyseurs métalliques actifs pour la réaction isocyanate – alcool (voir *Chapitre 1*). Le tris(acétylacétonate) de fer^{III} est choisi comme référence commerciale permettant d'évaluer l'intérêt des nouveaux catalyseurs par rapport à un tris(β-dicétonate) de fer disponible sur le marché. Les nouveaux catalyseurs à base de fer développés par nos partenaires sont des espèces mixtes (carboxylate)₂(β-dicétonate). Leur environnement électronique est particulièrement favorable car en comparaison d'un tris(β-dicétonate) de fer III dont l'environnement électronique est [Ar] 4s² 3d¹⁰ 4p⁵, le remplacement de deux β-dicétonates par deux carboxylates permet au métal d'avoir un environnement électronique [Ar] 4s¹ 3d¹⁰ 4p³, dont les spins des électrons 4s et 4p sont tous

parallèles. C'est pourquoi nous n'avons testé que des complexes mixtes. Ils sont présentés dans le *Tableau 3.4*.

Nom complet	Abréviation	Formule	Teneur en métal
tris(acétylacétonate) de fer ^{III}	Fe(AcAc) ₃		15,8% ^a
Bis(octanoate) rhodiastab50 de fer ^{III}	Fe(OctO) ₂ (R50)		7,7% ^b
Bis(octanoate) (2,4-undécanedionate) de fer ^{III}	Fe(OctO) ₂ (UDD)		10,6% ^b

Tableau 3.4 - Catalyseurs à base de fer étudiés ; ^a pureté = 99,9% (Sigma Aldrich), ^b donnée fournie par Bluestar Silicones

Ces 3 catalyseurs sont cireux et doivent être dissous dans 1mL de solvant inerte : le toluène.

2.4. Catalyseurs à base de molybdène

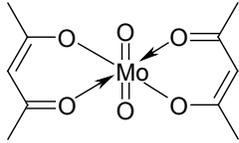
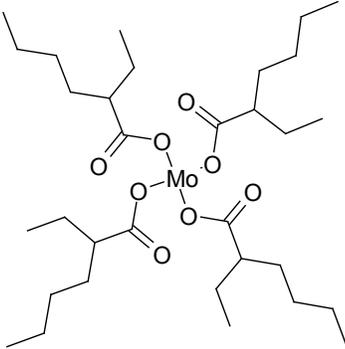
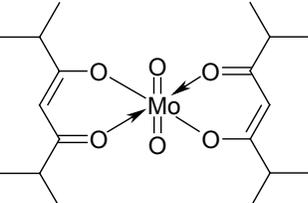
Le molybdène est un métal dont la toxicité n'a pas été avérée¹. C'est pourquoi il a été choisi pour l'élaboration d'une série de nouveaux catalyseurs.

Le catalyseur commercial pris comme référence est ici le dioxobis(acétylacétonate) de molybdène VI. A partir de celui-ci, des nouveaux complexes ont été produits (voir *Tableau 3.5*). La formation des carboxylates de

¹ Le molybdène est un oligoélément naturellement présent dans les aliments et sa toxicité n'a pas été démontrée par l'Agence Nationale de Sécurité Sanitaire de l'Alimentation, de l'Environnement et du Travail (ANSES, anciennement Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments) [AFS-01]

molybdène est très difficile, tandis que l'échange de β -dicétones est extrêmement long. Par contre, il s'est avéré que la substitution du ligand acétylacétonate du catalyseur par un diol était aisée, d'où l'essai de ce type de catalyseurs. L'environnement électronique du métal dans ces dialcoolates est identique à celui des dicétonates : $[\text{Kr}] 5s^2 4d^{10} 5p^4$. Ces deux types de ligand interagissent avec le molybdène *via* une liaison covalente et une liaison dative par ligand, mais l'hydrogène porté par la fonction alcool permet de former une liaison hydrogène avec le ligand oxo, rendant le métal plus électrophile donc plus susceptible d'interagir avec les réactifs lors de la réaction (voir formules du *Tableau 3.5*).

Le $\text{Mo}(\text{EtHexO})_4$ ne possède pas le même degré d'oxydation que les autres catalyseurs. Il a été testé suite à l'observation d'une coloration brune des formulations après 20 à 30 minutes de réaction, corrélée à une accélération de la cinétique. Le molybdène IV étant caractérisé par sa couleur brune, il a semblé judicieux de vérifier que les catalyseurs à base de Mo^{VI} ne se réduisaient pas pour devenir des composés du Mo^{IV} plus actifs que le catalyseur initial. Ce catalyseur est également commercial.

Nom complet	Abréviation	Formule	Teneur en métal
Dioxobis(acétylacétonate) de molybdène VI	$\text{MoO}_2(\text{AcAc})_2$		29,4%^a
Tétrakis(2-éthylhexanoate) de molybdène IV	$\text{Mo}(\text{EtHexO})_4$		15%^b
dioxobis(2,6-diméthyl-3,5-heptanedionate) de molybdène VI	$\text{MoO}_2(\text{DMHD})_2$		21,9%^c

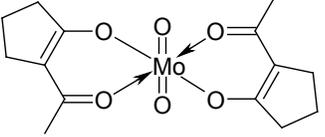
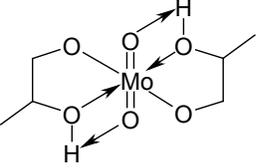
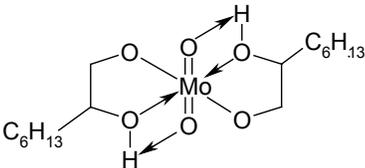
dioxobis(2-acétylcyclopentanone) de molybdène VI	$\text{MoO}_2(2\text{-ACP})_2$		25,4% ^c
dioxobis(1,2-propanediolate) de molybdène VI	$\text{MoO}_2(\text{prop})_2$		34,5% ^c
dioxobis(1,2-octanediolate) de molybdène VI	$\text{MoO}_2(\text{oct})_2$		22,9% ^c

Tableau 3.5 - Catalyseurs à base de molybdène étudiés ; ^a donnée Sigma Aldrich, ^b spécification ABCR, ^c donnée fournie par Bluestar Silicones

Tous les catalyseurs à base de molybdène VI sont solides et nécessitent une étape de dissolution dans 5 mL de toluène. Celle-ci s'est révélée longue. Le catalyseur à base de molybdène IV est liquide et est utilisé tel quel.

3. Méthodologie analytique

Des analyses systématiques sont effectuées lors de chaque essai. Les isocyanates résiduels sont dosés selon la méthode décrite dans l'Annexe A : Paragraphe 2.2. Une courbe représentant la proportion d'isocyanates consommés est alors tracée. Pour le screening, nous avons choisi de comparer le temps mis pour atteindre 25% de conversion des isocyanates, ce qui correspond à la moitié de la conversion maximale théorique possible de 49% , afin de limiter la durée des expériences (détermination du temps de demi-conversion). Lors de l'évaluation des meilleurs candidats, l'important est d'atteindre la conversion maximale en moins de 90 minutes, c'est donc cela qui sera vérifié.

En même temps qu'est effectué chaque prélèvement pour le dosage, un échantillon est bloqué avec de la dibutylamine en excès pour l'empêcher d'évoluer. Il est ensuite analysé en Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES). La méthode utilisée permet d'évaluer, entre deux systèmes catalytiques, lequel favorise le plus l'allongement : il s'agit donc d'une méthode comparative. Ces analyses sont effectuées dans le tétrahydrofurane (THF) et la détection se fait par réfractométrie différentielle.

Une fois la réaction terminée, un échantillon du produit formé est analysé en spectroscopie infrarouge en transmission (IRTF), une goutte de la formulation étant placée entre deux pastilles de bromure de potassium (KBr). Cette analyse est effectuée uniquement lors du screening afin de vérifier que le catalyseur ne favorise pas la formation d'un produit indésirable.

4. Screening des catalyseurs

4.1. Conditions opératoires

Pour ces premiers essais, le poly(oxypropylène) α,ω -dihydroxylé PPG2000 (masse molaire $2000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) et le 2,4-diisocyanate de toluène (TDI) ont été utilisés. Cela permet d'avoir des réactions relativement rapides appropriées à ce type d'essais effectués à moyenne température (45°C).

Nous avons utilisé le mode opératoire décrit dans l'Annexe A mettant en jeu le TDI (Paragraphe 1.2.1). La réaction a lieu dans les conditions suivantes : la température de l'huile de chauffe est réglée à 45°C mais le milieu réactionnel peut s'écarter de cette température selon l'exothermie de la réaction, un ciel d'azote empêche l'humidité atmosphérique d'intervenir dans la réaction. La quantité de réactifs est ajustée en fonction de l'indice d'isocyanate du TDI, dosé au maximum 5 jours plus tôt, et de l'indice d'hydroxyle du PPG2000 pour obtenir un rapport $\frac{[OH]}{[NCO]}$ de 0,49. La concentration en catalyseur sera indiquée sous la forme :

$$(\text{nombre de fonctions isocyanate})/(\text{centre actif du catalyseur})$$

Le centre actif correspond soit au motif guanidine, soit au centre métallique. Pour cette série d'expériences, elle est de 6000NCO/cata environ (soit 0,017% molaires). Si une autre concentration est utilisée, elle est précisée.

4.2. Etude des références

Dans un premier temps, l'activité des composés à remplacer est évaluée. Cela permet d'avoir une référence pour pouvoir juger de l'activité catalytique respective des nouveaux catalyseurs, donc de l'intérêt qu'ils présentent.

Les cinétiques de référence sont celles des réactions catalysées avec le DBTDL et le Thorcat 535. La cinétique de la réaction non catalysée a également été évaluée.

4.2.1. Cinétiques

La *Figure 3.2* présente le suivi de la conversion des isocyanates en fonction du temps de réaction pour une formulation catalysée par le DBTDL. L'écart type maximal a été déterminé grâce à deux réactions effectuées dans des conditions identiques. La mesure de la quantité de fonctions isocyanate consommées est précise à 1% près. L'erreur sur la valeur des dosages calculée est quant à elle de 3% environ, ce qui indique qu'en pratique, l'erreur commise est plus faible que l'erreur calculée.

Le profil de température du milieu réactionnel est présenté. La température varie beaucoup dans les premières minutes de réaction. Cela est dû au mode opératoire utilisé qui consiste à introduire les réactifs à température ambiante dans le réacteur chaud, mais également à l'exothermie de la réaction qui provoque une montée en température atteignant 55°C dans l'exemple de la catalyse par le DBTDL. La température de la formulation se stabilise une fois que la réaction est terminée. Il est par conséquent impossible d'évaluer la constante cinétique de la réaction qui nécessite un milieu isotherme.

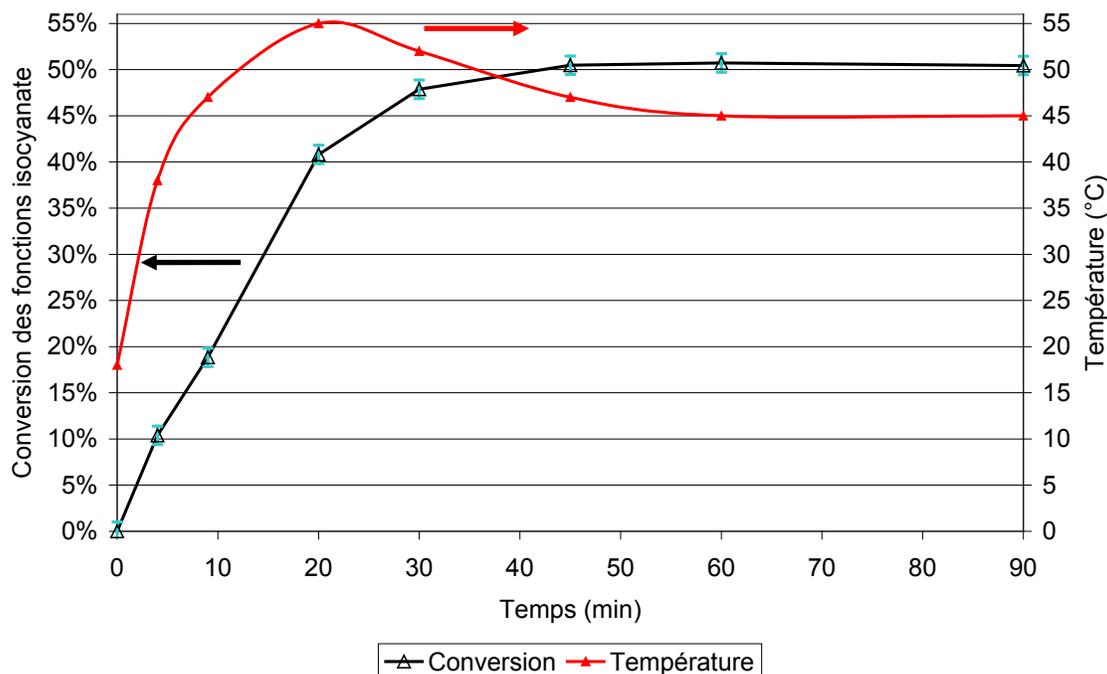


Figure 3.2 - Courbe de conversion des fonctions isocyanate pour la réaction TDI - PPG2000 en présence de DBTDL et profil de température de la formulation lorsque l'huile de circulation est réglée à 45°C, 6000NCO/métal

La *Figure 3.3* présente les courbes des suivis cinétiques des trois systèmes de référence et visualise nettement la différence entre eux. La demi-conversion est atteinte

en près de 3 heures (170 minutes) sans catalyseur. La présence de Thorcat 535 abaisse ce temps à 53 minutes, et l'utilisation de DBTDL permet une demi-conversion en seulement 12 minutes.

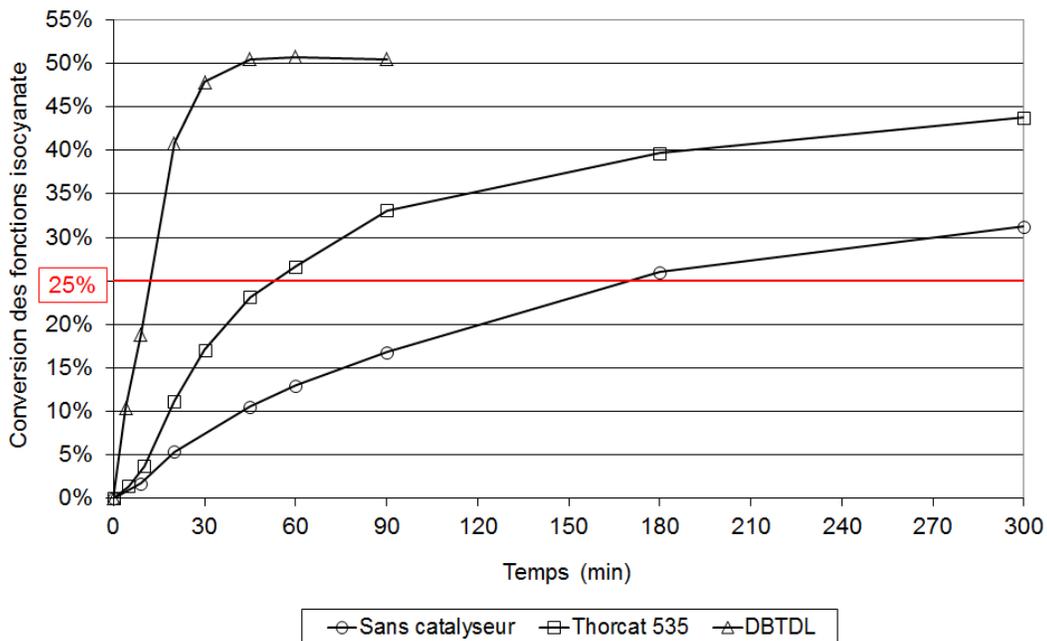


Figure 3.3 - Courbes représentant les cinétiques de la réaction non catalysée (\ominus), catalysée par du Thorcat 535(\boxplus) et catalysée par du DBTDL(\triangle), 45°C, 6000NCO/métal

Les catalyseurs à retenir préférentiellement seront ceux permettant d'obtenir des temps de demi-réaction inférieurs ou égaux à celui obtenu en utilisant le Thorcat 535, l'idéal étant de s'approcher ou dépasser l'activité du DBTDL.

4.2.2. Distribution des masses molaires

La Figure 3.4 présente un chromatogramme type obtenu avec le produit de la réaction TDI – PPG2000 catalysée par le DBTDL. Les pics centrés sur (1) 23,9mL, (2) 19,4mL et (3) ceux apparaissant à moins de 18,5mL correspondent respectivement au TDI non greffé au macrodiol, au PPG2000 fonctionnalisé ou non – la séparation du PPG2000, TDI-PPG2000 et TDI-PPG2000-TDI n'est pas possible dans nos conditions d'analyse – et aux enchaînements de type TDI-(PPG2000-TDI)_nPPG2000-TDI où $n \geq 1$. L'intégration de l'aire de ces 3 signaux ou groupes de signaux permet ensuite de comparer la proportion de chaque composé par rapport à l'aire totale. Cette méthode n'est pas quantitative – il aurait fallu tracer une courbe d'étalonnage pour chaque composé et oligomère – mais elle permet de comparer qualitativement le taux d'allongement à une même conversion.

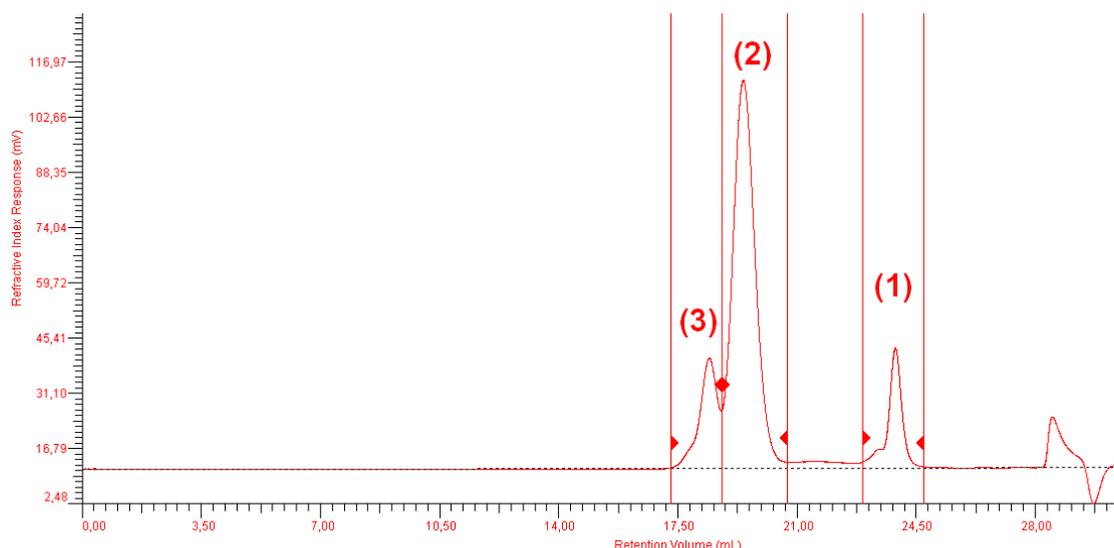


Figure 3.4 - Chromatogramme d'un échantillon prélevé après 44 minutes d'une réaction TDI - PPG2000 catalysée par le DBTDL à 45°C : (1) signal du TDI, (2) signal du PPG2000 non réagi ou mono- ou di-fonctionnalisé, (3) signal des oligomères (enchaînements TDI-(PPG2000-TDI)_nPPG2000-TDI où n ≥ 1) ; détecteur : réfractomètre différentiel

L'évaluation de la proportion de l'aire du signal correspondant aux oligomères est notée P(3). Elle se trouve en intégrant chacun des trois signaux puis en effectuant le

$$\text{calcul } P(3) = \frac{A(3)}{A(1) + A(2) + A(3)} .$$

Le *Tableau 3.6* regroupe les résultats obtenus par CES pour les formulations de référence. La conversion à laquelle toutes les valeurs font référence est 25% des isocyanates réagis, soit la demi-conversion. Puisque l'on s'intéresse uniquement aux oligomères, seule P(3) est notée. On observe une forte variation entre les différentes formulations. La formulation non catalysée présente un chromatogramme dont l'aire du signal (3) représente seulement 1% de l'aire totale des signaux alors que la formulation contenant le Thorcat 535 présente un signal (3) totalisant 3% de l'aire totale. Le DBTDL, quant à lui, favorise beaucoup plus l'allongement puisque la formulation qu'il a catalysée présente une aire du signal (3) atteignant 11%.

Système catalytique	P(3) à demi conversion	Temps de demi-conversion
Aucun catalyseur	1%	170 min
Thorcat 535	3%	53 min
DBTDL	11%	12 min

Tableau 3.6 - Rapport de l'aire du signal (3) correspondant aux oligomères sur l'aire totale des signaux des composants de la formulation obtenu par CES pour les formulations de référence non catalysées et catalysées avec du Thorcat 535 ou du DBTDL

Cette analyse permet de mettre en évidence la différence de comportement des catalyseurs vis-à-vis de l'allongement. Celle-ci est due au catalyseur qui favorise préférentiellement les réactions les plus lentes. Le 2,4-TDI est asymétrique, aussi ses deux isocyanates ne sont pas équivalents. La présence du catalyseur va donc équilibrer les réactivités des deux isocyanates et ainsi permettre à un diisocyanate ayant déjà réagi une fois de réagir une seconde fois avec une vitesse proche, d'où l'augmentation du taux d'allongement [DEG-10].

Nous resterons donc vigilant quant à l'allongement engendré par les nouveaux catalyseurs car un allongement plus important n'est pas nécessairement rédhibitoire. Il faut néanmoins que l'augmentation reste modérée puisque ce phénomène s'accompagne d'une augmentation de la viscosité néfaste lors de l'utilisation du prépolymère et également d'une augmentation de la proportion de diisocyanate « libre » le plus souvent très toxique.

4.2.3. Analyses infrarouge

Les spectres infrarouge normalisés des trois produits formés sont présentés *Figure 3.5*.

La *Figure 3.5.a* présente les 3 spectres décalés en ordonnées, la *Figure 3.5.b* les présente de manière superposée en agrandissant la région caractéristique des vibrations de valence des carbonyles (1600cm^{-1} - 1800cm^{-1}).

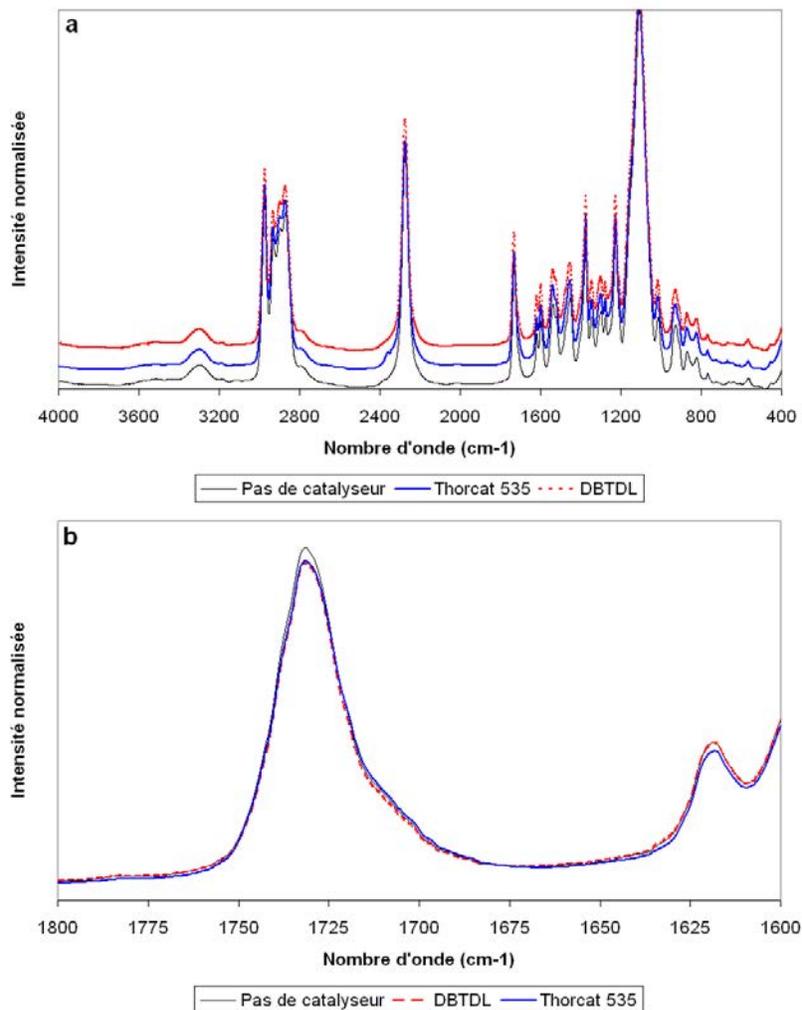


Figure 3.5 - Spectres IR des PU de référence a) décalés (de bas en haut : Pas de catalyseur, Thorcat 535 et DBTDL) ou b) superposés et agrandis sur la zone des carbonyles : $1600-1800\text{cm}^{-1}$

Cette disposition permet de voir que les 3 spectres se superposent bien. Un signal unique à 1731cm^{-1} indique qu'il n'y a pas de produit secondaire portant un carbonyle formé en quantité importante : le *Tableau 3.7* répertorie les nombres d'ondes des fonctions que l'on pourrait observer [FOR-99]. Le signal centré sur 1618cm^{-1} correspond au noyau benzénique du TDI.

Fonction considérée (isocyanate aromatique : TDI ou MDI)	Nombre d'ondes correspondant (cm ⁻¹)
Uréthane	1739 - 1709
Urée	1695 - 1639
Allophanate & Biuret	N-CO-O : 1751 – 1709
Urétidione	1780
Urétimine	1739
Isocyanurate	1709 – 1689
Noyau benzénique	1614

Tableau 3.7 - Bandes d'absorption infrarouge utiles pour la détermination de la structure des polyuréthanes [FOR-99]

4.3. Résultats

Chaque famille de catalyseurs précédemment décrite peut maintenant être comparée à ces références.

4.3.1. Catalyseurs de la famille des guanidines

4.3.1.1. Cinétiques de réaction

Les cinétiques de réaction obtenues en utilisant des guanidines comme catalyseurs sont toutes lentes (voir *Figure 3.6*) malgré le fait que les concentrations utilisées lors de ces essais soient plus importantes que la concentration des références (4500NCO/guanidine (0,022% molaires) pour la TMG et la iPr₂MeBuG, 3200NCO/guanidine (0,031% molaires) pour la Cy₂MeBuG contre 6000NCO/Métal (0,017% molaires) pour les références).

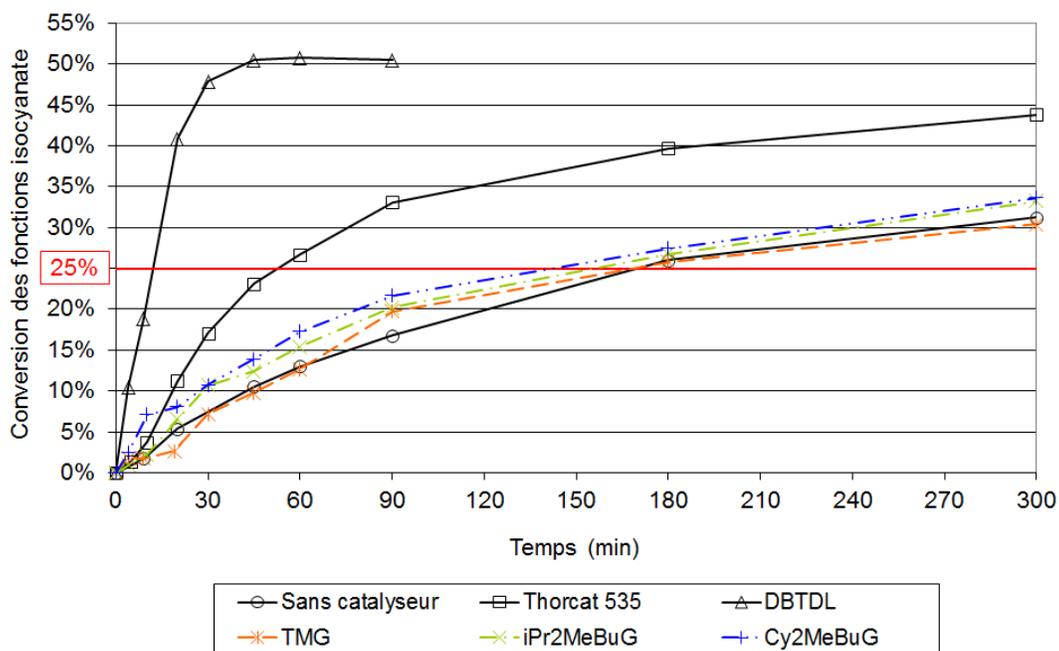


Figure 3.6 - Courbes représentant les cinétiques des réactions de référence ainsi que les cinétiques obtenues par l'utilisation des dérivés guanidiniques, 45°C, 4500NCO/guanidine pour la TMG et la *iPr₂MeBuG*, 3200NCO/guanidine pour la *Cy₂MeBuG*, 6000NCO/métal

Etant donné la faible activité de ces composés, nous avons fait le choix de ne pas continuer leur étude. La publication d'Alsarraf [ALS-12] parue au cours de notre étude a suggéré que la concentration utilisée était insuffisante : elle est 30 à 50 fois plus faible que celle de 1% utilisée dans l'article en question. De plus, Alsarraf a fait réagir l'IPDI avec des alcools primaires pour ses essais (poly(oxyde d'éthylène) ou poly(oxyde de tétraméthylène)), qui sont par nature plus réactifs que les alcools secondaires, et la réaction avait lieu à 60°C, à plus haute température que celle à laquelle nous avons travaillé. Nous avons toutefois travaillé avec un isocyanate aromatique qui est très réactif. Néanmoins, nos conditions étaient plutôt défavorables et il n'est pas anormal, au regard de cet article, que l'activité se soit révélée très faible. Nous avons toutefois décidé de ne pas refaire ces essais, préférant nous concentrer sur l'étude des catalyseurs plus actifs, notamment leur sélectivité.

4.3.1.2. Distribution des masses molaires

Logiquement, l'allongement correspond à celui évalué dans la réaction non catalysée (voir *Tableau 3.8*).

Système catalytique	P(3) à demi-conversion	Temps de demi-conversion
Aucun catalyseur	1%	170 min
Thorcat 535	3%	53 min
DBTDL	11%	12 min
TMG	1%	168 min
Cy2G	1%	142 min
iPr2G	1%	156 min

Tableau 3.8 - Rapport de l'aire du signal correspondant aux oligomères sur l'aire totale des signaux des composants de la formulation, obtenu par CES pour les formulations de référence et pour les formulations catalysées avec les guanidines

4.3.1.3. Analyses infrarouge

L'étude par spectroscopie infrarouge montre que les spectres IR des composés ont la même allure avec le signal principal centré sur 1731cm^{-1} (voir *Figure 3.7*). Ceci indique qu'aucune réaction secondaire n'a lieu de manière significative :

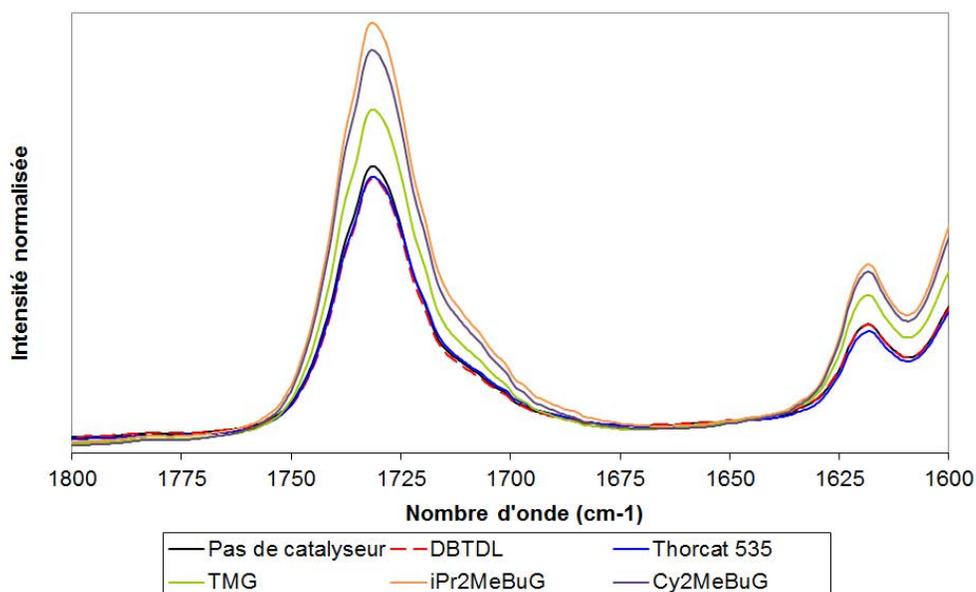


Figure 3.7 - Spectres IR des PU de référence et catalysés par les guanidines agrandis sur la zone des carbonyles : $1600\text{-}1800\text{cm}^{-1}$

4.3.2. Catalyseurs à base de zinc

Les résultats obtenus avec les sels de zinc seuls et ceux complexés avec une ou plusieurs amines seront présentés séparément.

4.3.2.1. Cinétiques de réaction

La *Figure 3.8* montre les courbes cinétiques des réactions des systèmes catalysés avec les différents sels de zinc.

Dans les conditions opératoires considérées, l'activité de ces catalyseurs est supérieure à celle du Thorcat 535 mais inférieure à celle du DBTDL.

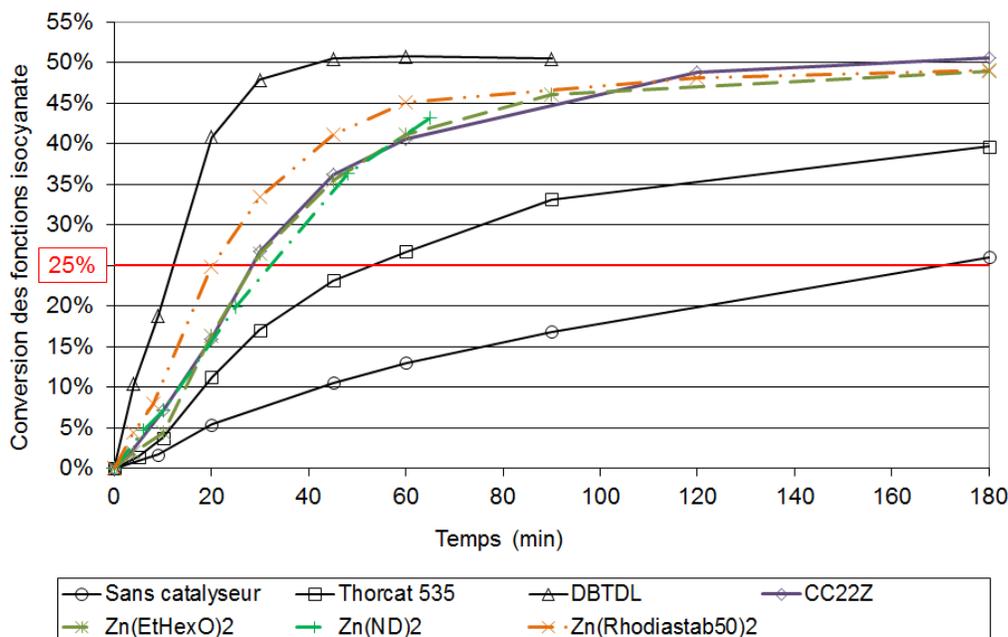


Figure 3.8 - Courbes représentant les cinétiques des réactions de référence ainsi que les cinétiques obtenues par l'utilisation des dérivés du zinc, 45°C, 6000NCO/métal

Ces catalyseurs peuvent être regroupés par familles selon leur activité vis-à-vis de la réaction TDI / PPG2000 : les carboxylates de zinc ont un temps de demi-conversion de 30 minutes environ et le Zn(R50)₂, qui est un β-dicétonate de zinc, possède une activité supérieure et permet à la réaction d'atteindre la demi-conversion en 20 minutes.

Le Tableau 3.9 ci-dessous permet de comparer cette activité en détaillant les temps de demi-conversion pour chaque réaction.

Système catalytique	Temps de demi-conversion (min)
Aucun catalyseur	170
Thorcat 535	53
Zn(ND) ₂	32
Zn(EtHexO) ₂	29
Coscat Z22	28
Zn(R50) ₂	20
DBTDL	12

Tableau 3.9 - Temps de demi-conversion des réactions catalysées par les complexes de zinc, comparaison avec les temps des réactions de référence

Le Coscat Z22 est, comme cela a été dit plus tôt, un mélange de $\text{Zn}(\text{EtHexO})_2$ avec 1% environ de ZnO . Le $\text{Zn}(\text{EtHexO})_2$ pur a été évalué afin de vérifier que la faible quantité d'oxyde de zinc n'avait pas d'impact sur la cinétique, ce qui est le cas : les temps de demi-conversion obtenus en utilisant ces deux catalyseurs sont quasiment identiques (28 minutes pour le Coscat Z22 et 29 minutes pour le $\text{Zn}(\text{EtHexO})_2$).

Suite à ces premiers essais, il semble que remplacer sur le zinc un ligand de type carboxylate par un autre carboxylate n'ait que peu d'influence sur l'activité du catalyseur. Par contre, utiliser une β -dicétone comme ligand, par exemple le Rhodiastab50, permet d'augmenter l'activité du catalyseur.

L'étude de l'environnement électronique permet, comme dans le chapitre 1, d'expliquer cette différence d'activité. La configuration électronique du zinc II est $[\text{Ar}] 3d^{10}$. La présence de deux ligands β -dicétonate apporte 8 électrons au zinc qui est donc entouré de 18 électrons, c'est-à-dire qu'il acquiert la configuration électronique $[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^6$ équivalente au gaz rare suivant dans la classification périodique des éléments : le krypton.

Les dicarboxylates de zinc II sont moins stables car l'environnement électronique du métal a un déficit de 4 électrons. L'environnement électronique du zinc est donc $[\text{Ar}] 4s^1 3d^{10} 4p^3$, ce qui dans l'absolu est une configuration plutôt favorable puisque les sous-couches 4s et 4p sont à moitié remplies par des électrons possédant tous des spins parallèles. Mais puisque le zinc va chercher à s'entourer de 18 électrons, les complexes vont s'associer et former des oligomères. Ainsi, le catalyseur est moins mobile et disponible pour interagir avec les réactifs, ce qui peut expliquer son pouvoir catalytique plus faible.

4.3.2.2. Influence de la complexation du zinc par des amines sur la cinétique

La complexation de catalyseurs avec des amines a été faite seulement sur les deux nouveaux catalyseurs : $\text{Zn}(\text{ND})_2$ et $\text{Zn}(\text{R50})_2$.

Le catalyseur non complexé est utilisé comme référence afin de déterminer si l'ajout d'amine pour complexer le zinc présente un intérêt du point de vue de l'activité catalytique.

4.3.2.2.1. Complexation du $\text{Zn}(\text{R50})_2$ par des amines

La *Figure 3.9* permet de voir que l'utilisation d'amine n'induit pas une augmentation de l'activité du catalyseur. Les cinétiques de réaction observées en

présence de $Zn(R50)_2$ modifié sont très proches de la cinétique de réaction obtenue en utilisant le $Zn(R50)_2$ seul. Le catalyseur complexé avec la DBA présente même une activité catalytique réduite, la réaction atteignant la demi-conversion en 29 minutes au lieu de 20 à 23 minutes pour les autres études cinétiques.

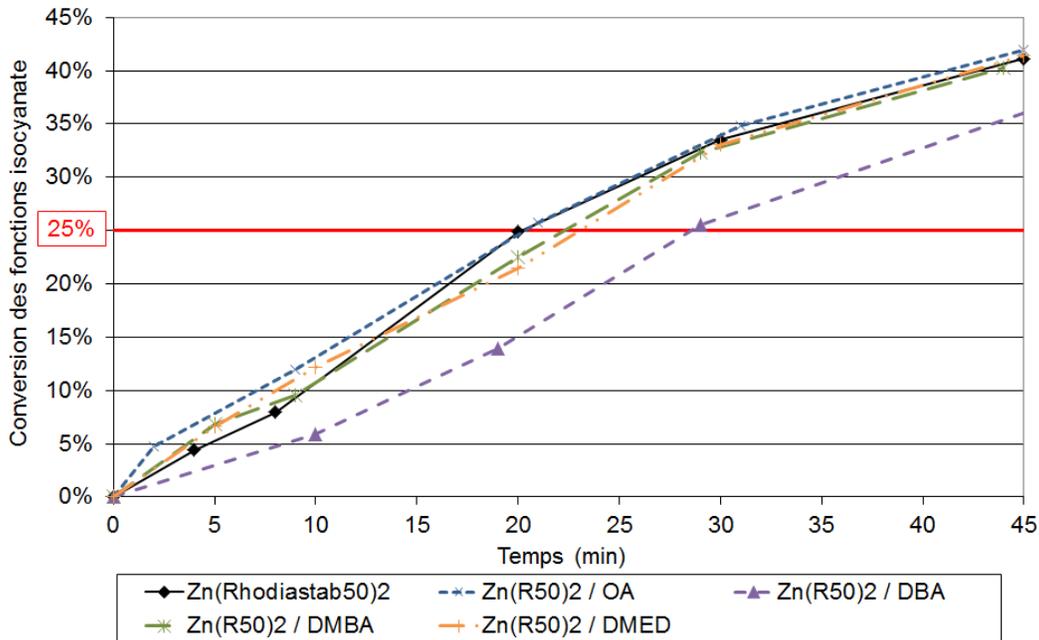


Figure 3.9 - Courbes représentant les cinétiques de réactions catalysées par le $Zn(R50)_2$ seul ou complexé avec 1 équivalent de diverses amines (OA = octylamine, DBA = dibutylamine, DMBA = diméthylbutylamine, DMED = diméthyléthylènediamine), 45°C, 6000NCO/Zn

Si l'on considère cette complexation d'un point de vue électronique, le doublet non liant de l'amine prend la place d'un doublet non liant du carbonyle de l'un des ligands β -dicétonate. L'ajout d'une diamine a cet effet sur les deux ligands qui se retrouvent liés au métal par seulement un oxygène. L'environnement électronique du zinc n'est donc pas modifié par cette complexation. Il peut donc être logique que l'activité du $Zn(R50)_2$ ne soit que peu affectée.

Nous pouvons donc conclure que complexer une amine au $Zn(R50)_2$ n'a pas d'intérêt si le but est d'augmenter son activité catalytique. Celle-ci peut même diminuer selon l'amine utilisée.

4.3.2.2.2. Complexation du $Zn(ND)_2$ par des amines

La Figure 3.10 permet de constater qu'il est intéressant de complexer une amine au $Zn(ND)_2$ d'un point de vue cinétique puisque le temps de demi-conversion diminue de 32 minutes sans amine à 27 minutes avec un équivalent d'amine, peu importe qu'elle soit primaire ou secondaire. Complexer un équivalent supplémentaire diminue de

seulement deux minutes supplémentaires le temps de demi-conversion, ce qui n'est pas significatif.

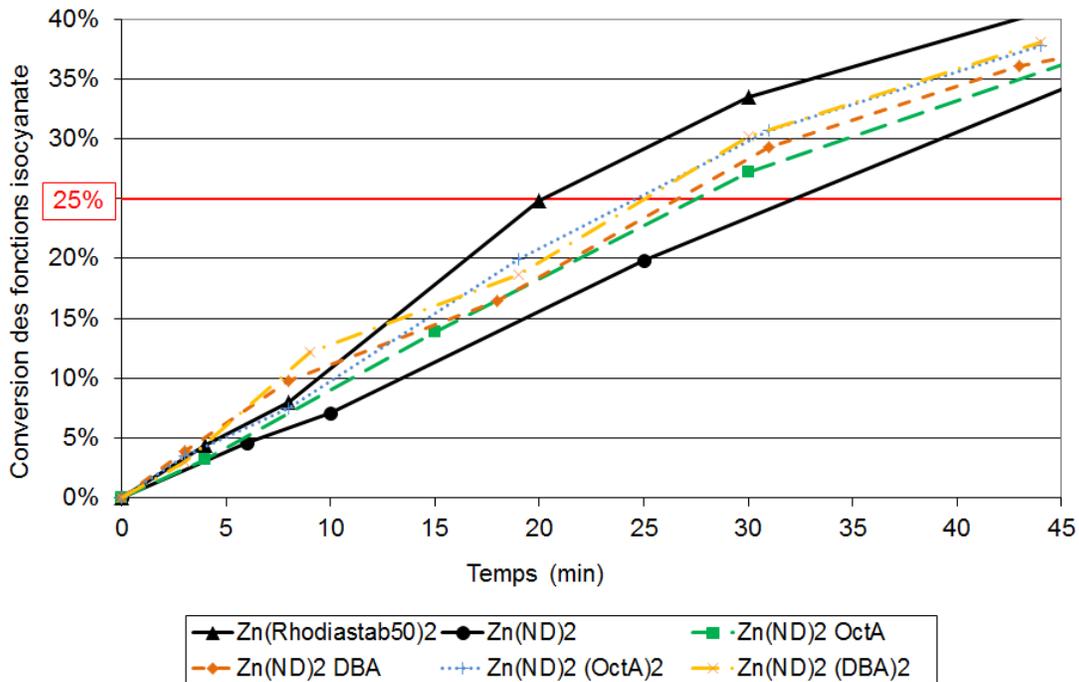


Figure 3.10 - Courbes représentant les cinétiques de réactions catalysées par le $Zn(ND)_2$ seul ou complexé avec 1 ou 2 équivalents de diverses amines (OA = octylamine, DBA = dibutylamine) ainsi que par le $Zn(R50)_2$ utilisé comme référence, 45°C, 6000NCO/Zn

Nous avons vu au paragraphe précédent que l'environnement électronique du zinc entouré de ligands de type carboxylate présente des lacunes électroniques conduisant le catalyseur à s'associer sous forme d'oligomères. La complexation d'une amine permet de combler une lacune. Les associations impliqueront par conséquent moins de molécules, leur taille sera donc plus petite, augmentant d'autant la disponibilité du catalyseur dans le milieu ainsi que sa mobilité. La complexation d'un second équivalent d'amine permet au zinc d'être entouré de 18 électrons : le complexe existe alors sous sa forme monomère. L'augmentation de son activité est toutefois faible. Cela signifie que les oligomères courts de ce catalyseur, probablement des dimères lorsqu'ils sont complexés par une seule amine (voir Figure 3.11), agissent aussi facilement que le catalyseur sous sa forme monomère, c'est-à-dire que cette association en oligomère n'est pas pénalisante pour sa mobilité ni sa disponibilité dans le milieu réactionnel.

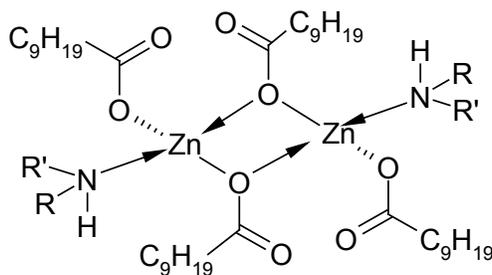


Figure 3.11 – Proposition, de la structure du dimère du $Zn(ND)_2$ complexé à une amine

4.3.2.2.3. Conclusion sur la complexation d'amines

La complexation d'amines semble présenter peu d'intérêt. L'accélération de la cinétique grâce aux amines complexées au $Zn(ND)_2$ reste faible et le $Zn(R50)_2$ reste un catalyseur plus actif.

L'ion Zn^{2+} a un comportement frontière entre acide dur et mou. Il est donc impossible de prédire son affinité avec des bases. Toutefois, au vu des résultats obtenus, il semble que le zinc ait plus d'affinités avec les bases molles. En effet, un ligand carboxylate est considéré comme une base dure, mais un dicétonate, sous sa forme énolate lorsqu'il est lié à un métal, voit sa charge répartie entre les deux oxygènes, ce qui le rend plus mou (voir Figure 3.12).

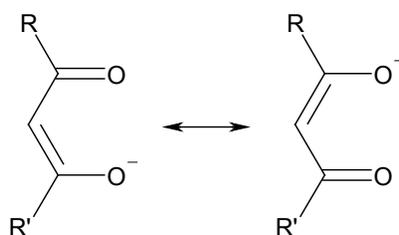


Figure 3.12 – Délocalisation de la charge dans un ligand dicétonate

Nous avons déjà dit qu'une amine est plus molle qu'un carboxylate. Or l'ajout d'une amine n'influence pas l'activité du $Zn(R50)_2$, ce qui implique que la complexation ne modifie pas significativement l'environnement du métal. On peut raisonnablement en déduire que la dureté d'une amine est proche de celle du dicétonate.

Ainsi, complexer une amine au bis(néodécanoate) de zinc permet non seulement de remplir la couche électronique de valence du zinc mais également de le faire interagir avec des ligands avec lesquels il possède plus d'affinités, d'où une augmentation de son activité, ne permettant tout de même pas d'atteindre l'activité du $Zn(R50)_2$.

Nous n'avons par ailleurs pas vérifié que lors de l'utilisation de complexes à base d'amines primaires et secondaires portant un hydrogène labile, celles-ci restent bien

complexées et ne réagissent pas avec le diisocyanate. Si des travaux étaient de nouveau conduits avec de tels composés, il faudrait répondre à cette question.

4.3.2.3. Distribution des masses molaires

L'étude par CES des macrodiols difonctionnalisés permet de constater qu'aucun des catalyseurs testés n'induit plus d'allongement que le DBTDL. Les nouveaux catalyseurs au zinc semblent même plus intéressants que le DBTDL de ce point de vue, puisque ce dernier favorise la formation d'oligomères à hauteur de 11% de l'aire totale du signal CES contre seulement 2% de l'aire totale en utilisant le $Zn(ND)_2$ et le $Zn(R50)_2$ (voir *Figure 3.13*).

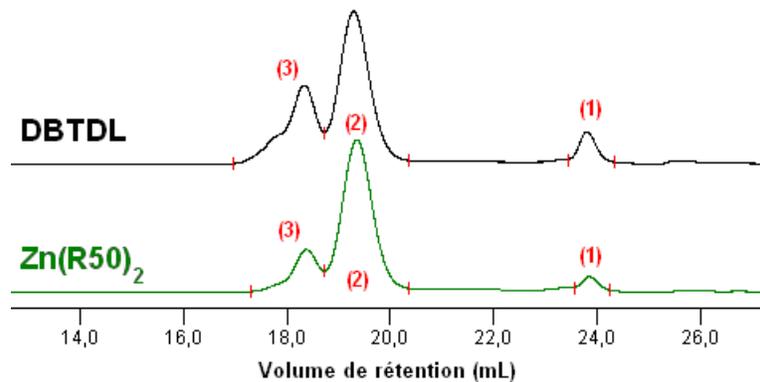


Figure 3.13 – Extraits des chromatogrammes des formulations catalysées avec le DBTDL ou le $Zn(R50)_2$ après 180 minutes de réaction à 45°C : le $Zn(R50)_2$ induit moins d'allongement que le DBTDL (signal (3))

L'ensemble des résultats permettant d'évaluer l'allongement est compilé dans le *Tableau 3.10*.

Système catalytique	P(3) à demi-conversion	Temps de demi-conversion
Aucun catalyseur	1%	170 min
Thorcat 535	3%	53 min
DBTDL	11%	12 min
Coscat Z22	2%	28 min
Zn(EtHexO) ₂	2%	29 min
Zn(ND) ₂	2%	32 min
Zn(ND) ₂ / OA	1%	27 min
Zn(ND) ₂ / (OA) ₂	0%	25 min
Zn(ND) ₂ / DBA	1%	27 min
Zn(ND) ₂ / (DBA) ₂	1%	25 min
Zn(R50) ₂	1%	20 min
Zn(R50) ₂ / OA	1%	20 min
Zn(R50) ₂ / DBA	2%	29 min
Zn(R50) ₂ / DMBA	1%	22 min
Zn(R50) ₂ / DMED	2%	23 min

Tableau 3.10 - Rapport de l'aire du signal correspondant aux oligomères sur l'aire totale des signaux des composants de la formulation obtenu par CES pour les formulations de référence et pour les formulations catalysées avec les sels de zinc seuls ou complexés par une ou deux amines

4.3.2.4. Analyses infrarouge

L'étude par spectroscopie infrarouge des produits formés ne permet pas d'identifier des produits secondaires. Les spectres IR des composés se superposent bien. La *Figure 3.14* montre uniquement le cas des catalyseurs Coscat Z22, Zn(R50)₂ et Zn(R50)₂ DBA comparés aux références, mais les spectres des formulations catalysées par les autres complexes du zinc ont la même allure.

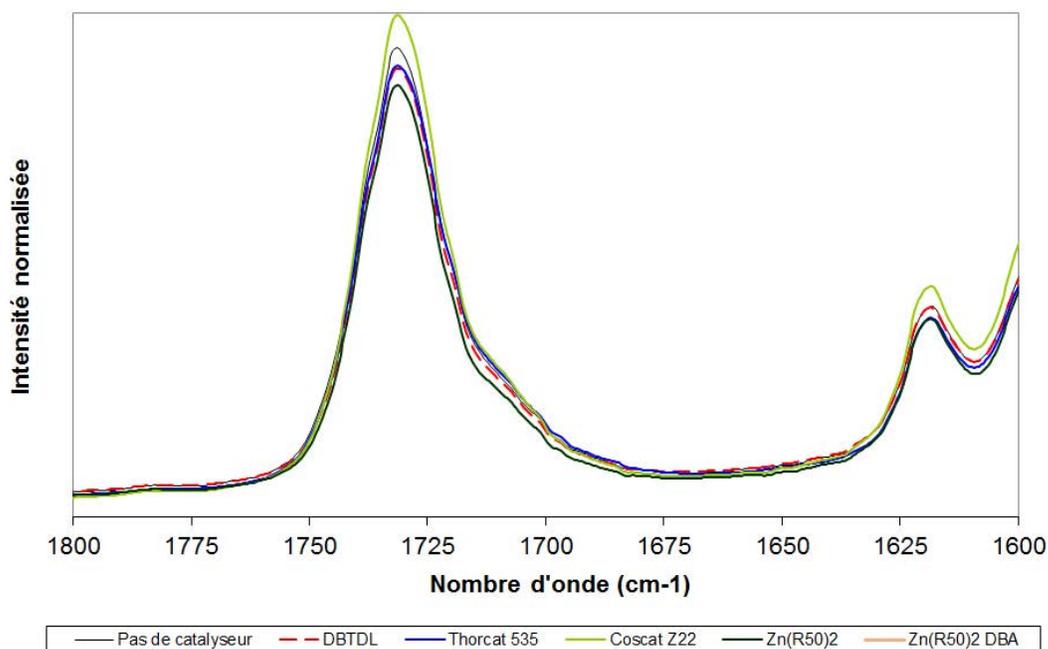


Figure 3.14 - Spectres IR des PU de référence et catalysés par les complexes de zinc agrandis sur la zone des carbonyles : $1600-1800\text{cm}^{-1}$

Ces résultats permettent de conclure que les nouveaux catalyseurs à base de zinc sont appropriés pour remplacer le DBTDL et le Thorcat 535 d'un point de vue activité catalytique. Le $\text{Zn}(\text{R50})_2$ a notamment attiré notre attention car il est le catalyseur le plus actif parmi ceux testés et car il induit très peu d'allongement.

4.3.3. Catalyseurs à base de fer

La même démarche a été utilisée pour évaluer les catalyseurs à base de fer. Les cinétiques des réactions sont tout d'abord évaluées, puis l'allongement et les réactions secondaires sont contrôlés.

4.3.3.1. Cinétiques de réaction

Les catalyseurs à base de fer testés présentent une activité très importante, comme le montre la Figure 3.15. En effet, leur temps de demi-conversion s'approche de celui du DBTDL. Le $\text{Fe}(\text{OctO})_2(\text{UDD})$ (13 minutes) semble légèrement moins actif que le $\text{Fe}(\text{OctO})_2(\text{R50})$ (10 minutes), ce qui est confirmé en regardant le temps de conversion totale : 20 minutes pour le $\text{Fe}(\text{OctO})_2(\text{R50})$ contre 30 minutes pour le $\text{Fe}(\text{OctO})_2(\text{UDD})$.

Le $\text{Fe}(\text{AcAc})_3$, référence commerciale, présente un temps de demi-conversion proche de celui des nouveaux catalyseurs à base de fer. Cependant, la cinétique ralentit ensuite et alors que les deux nouveaux catalyseurs atteignent la conversion maximale théorique en 20 à 30 minutes, 45 minutes n'ont pas suffi au $\text{Fe}(\text{AcAc})_3$ pour l'atteindre.

L'exothermie de ces catalyseurs a été déterminée expérimentalement et est semblable à celle observée avec le DBTDL.

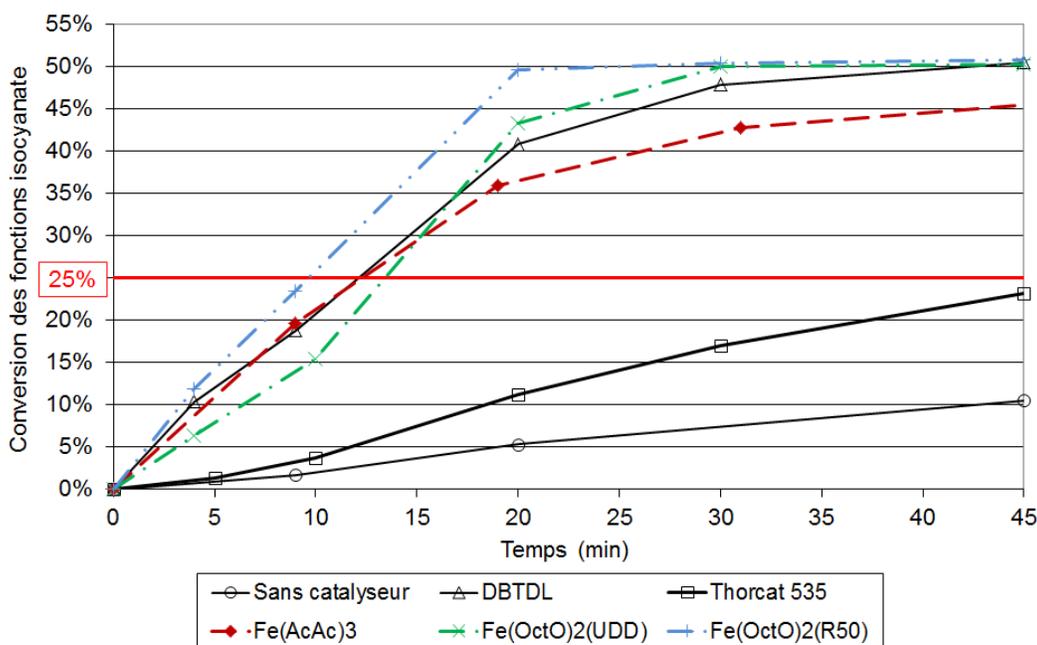


Figure 3.15 - Courbes représentant les cinétiques des réactions de référence ainsi que les cinétiques obtenues par l'utilisation des dérivés du fer, 45°C, 6000NCO/métal

Les environnements électroniques du fer dans ces deux types de composés ne permettent pas de comprendre cette différence d'activité : dans le complexe mixte, le fer est dans une configuration $[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^1$ alors pour le tris(β -dicétonate), le fer est dans une configuration $[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^5$. Nous avons pu voir que pour ce dernier, un mécanisme de type insertion impliquant l'alcoolyse d'un ligand permet de stabiliser le fer en remplissant à moitié la sous-couche 4p, induisant des spins électroniques parallèles, donc favorables. Avec l'avancement de la réaction, de moins en moins d'alcool est disponible, l'équilibre est donc déplacé en défaveur de la forme alcoolate, induisant inévitablement un ralentissement de la cinétique. Pour le complexe mixte cependant, on peut supposer que le mécanisme sera préférentiellement du type acide de Lewis car la complexation d'un isocyanate apporte deux électrons supplémentaires au fer, permettant à celui-ci de retrouver l'état stabilisant qu'apporte la sous-couche 4p à demi remplie. L'isocyanate étant en excès, l'impact de l'avancement de la réaction sur la formation d'un complexe fer – isocyanate sera plus faible. D'autre part, l'encombrement stérique peut également jouer un rôle dans l'approche des réactifs vers le catalyseur. En effet, le fer est hexacoordiné dans le $\text{Fe}(\text{AcAc})_3$ tandis qu'il n'est que tétra coordiné dans les complexes mixtes. Le noyau métallique est donc plus accessible dans ce type de

complexes. Ces divers éléments peuvent expliquer les différences d'activité des catalyseurs testés.

Ces nouveaux catalyseurs sont plus actifs pour la catalyse de la réaction isocyanate – alcool que d'autres complexes possédant le même centre métallique et disponibles sur le marché.

4.3.3.2. Distribution des masses molaires

Le contrôle de l'allongement et des réactions secondaires a été effectué. Un chromatogramme obtenu avec le $\text{Fe}(\text{OctO})_2(\text{R50})$ est comparé à celui du DBTDL (voir *Figure 3.16*).

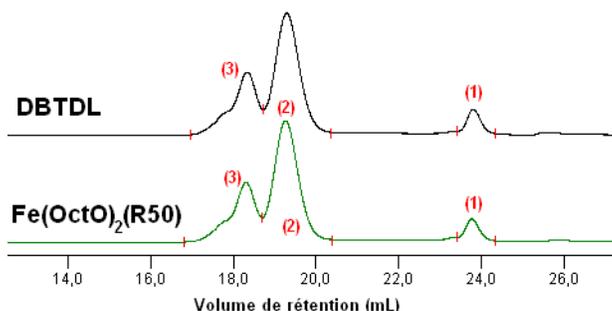


Figure 3.16 - Extraits des chromatogrammes des formulations catalysées avec le DBTDL ou le $\text{Fe}(\text{OctO})_2(\text{R50})$ après 180 minutes de réaction à 45°C : les deux catalyseurs induisent autant d'allongement (signal (3))

Les catalyseurs à base de fer induisent autant d'allongement que le DBTDL (voir *Tableau 3.11*), ce qui reste acceptable même si l'on préférerait réduire le taux d'oligomères en utilisant le remplaçant du DBTDL.

Système catalytique	P(3) à demi-conversion	Temps de demi-conversion
Aucun catalyseur	1%	170 min
Thorcat 535	3%	53 min
DBTDL	11%	12 min
$\text{Fe}(\text{AcAc})_3$	8%	12 min
$\text{Fe}(\text{OctO})_2(\text{R50})$	12%	11 min
$\text{Fe}(\text{OctO})_2(\text{UDD})$	11%	13 min

Tableau 3.11 - Rapport de l'aire du signal correspondant aux oligomères sur l'aire totale des signaux des composants de la formulation obtenu par CES pour les formulations de référence et pour les formulations catalysées avec les complexes de fer

4.3.3.3. Analyses infrarouge

Comme précédemment, l'analyse IR ne met en évidence aucun signal correspondant à un produit issu d'une réaction secondaire (voir *Figure 3.17*).

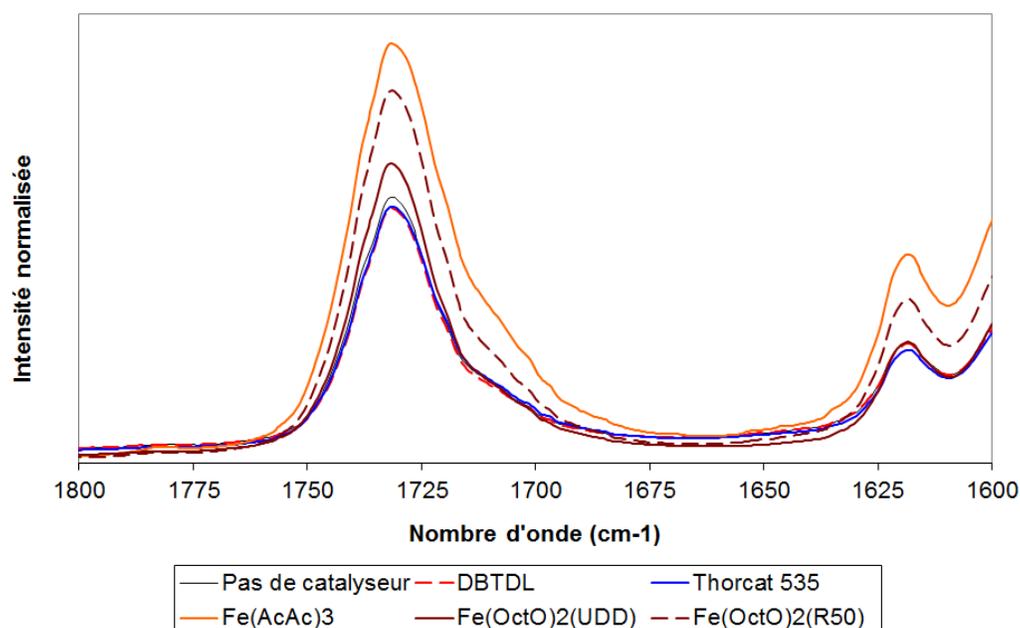


Figure 3.17 - Spectres Infrarouge superposés des formulations de référence et des formulations catalysées par les complexes de fer

Les nouveaux catalyseurs à base de fer sont donc plus actifs que la référence commerciale testée. Ce sont des candidats intéressants pour remplacer le DBTDL. Il faut toutefois noter que ces composés sont rouges et qu'ils induisent une coloration de la formulation (voir Figure 3.18).

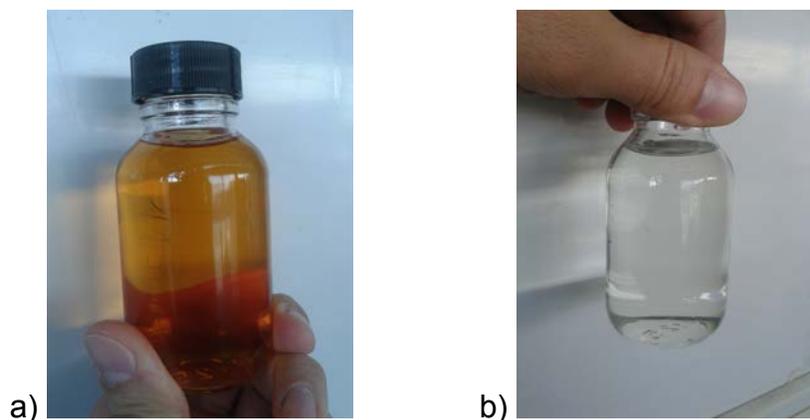


Figure 3.18 – Coloration d'un prépolymère préparé à l'aide a) de $\text{Fe}(\text{OctO})_2(\text{R50})$ ou b) de DBTDL ;
[catalyseur] = 6000NCO/métal

4.3.4. Catalyseurs à base de molybdène

4.3.4.1. Cinétiques de réaction

L'étude de la Figure 3.19 conduit à plusieurs observations. La première constatation est le comportement du catalyseur commercial $\text{MoO}_2(\text{AcAc})_2$: la

conversion maximale théorique est de 49%, or 55% des isocyanates sont consommés. Cela implique que des réactions secondaires doivent avoir lieu.

Nous pouvons ensuite noter la faible activité du $\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{EtHexO})_4$ en comparaison des sels de molybdène VI testés. Les temps de demi-conversion de ces derniers sont un peu plus longs que celui du DBTDL (entre 14 et 16 minutes contre 12 minutes respectivement) mais l'activité du $\text{Mo}(\text{EtHexO})_4$ est beaucoup plus faible, la réaction catalysée avec ce composé atteignant la demi-conversion en seulement deux heures.

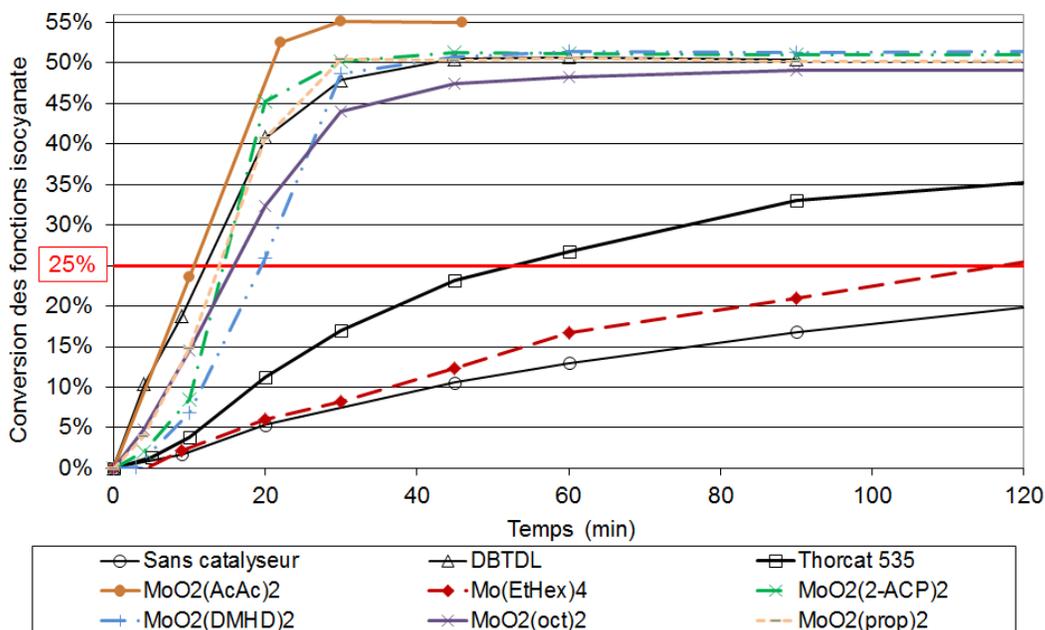


Figure 3.19 - Courbes représentant les cinétiques des réactions de référence ainsi que les cinétiques obtenues par l'utilisation des dérivés du molybdène, 45°C, 6000NCO/Mo

Malgré le fait que les temps de demi-conversion des composés à base de molybdène VI soient légèrement plus longs que celui du DBTDL, ces catalyseurs atteignent la conversion maximale en même temps que le DBTDL (en environ 30 minutes). Seul le $\text{MoO}_2(\text{oct})_2$ semble se désactiver au cours de la réaction : sa conversion maximale est atteinte en 3 heures. Nous n'avons cependant pas étudié ce phénomène car d'autres catalyseurs sont plus actifs.

4.3.4.2. Distribution des masses molaires

Le comportement de ces catalyseurs vis-à-vis de l'allongement est fortement dépendant du ligand. Les trois β -dicétonates de molybdène présentent des aires de signaux correspondant aux oligomères allant du simple au quintuple et les aires varient du simple à plus du double pour les deux alcoolates de molybdène.

La Figure 3.20 présente les chromatogrammes des deux cas extrêmes de cette série de catalyseurs à base de molybdène VI : $\text{MoO}_2(\text{DMHD})_2$ et $\text{MoO}_2(\text{AcAc})_2$.

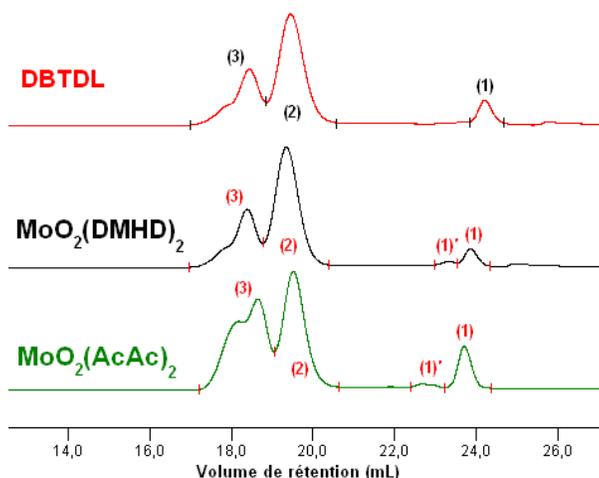


Figure 3.20 - Extraits des chromatogrammes des formulations catalysées avec le $\text{MoO}_2(\text{AcAc})_2$ ou le $\text{MoO}_2(\text{DMHD})_2$ après 90 minutes de réaction à 45°C : le $\text{MoO}_2(\text{AcAc})_2$ induit beaucoup plus d'allongement (signal (3)) que le $\text{MoO}_2(\text{DMHD})_2$

On peut remarquer que ces catalyseurs semblent favoriser les réactions entre isocyanates puisque le signal (1) centré sur 23,9mL est précédé d'un (cas du $\text{MoO}_2(\text{DMHD})_2$) ou deux (cas du $\text{MoO}_2(\text{AcAc})_2$) signaux (1)' à des volumes d'élution plus faibles, c'est-à-dire des masses molaires plus élevées. Ces signaux sont toutefois faibles (1% et 4% de l'aire totale du signal, respectivement).

Le Tableau 3.12 regroupe les résultats pour chaque catalyseur testé ainsi que ceux obtenus avec les références.

Système catalytique	P(3) à demi-conversion	Temps de demi-conversion
Aucun catalyseur	1%	170 min
Thorcat 535	3%	53 min
DBTDL	11%	12 min
$\text{MoO}_2(\text{AcAc})_2$	22%	21 min
$\text{Mo}(\text{EtHexO})_4$	2%	117 min
$\text{MoO}_2(2\text{-ACP})_2$	13%	14 min
$\text{MoO}_2(\text{DMHD})_2$	4%	20 min
$\text{MoO}_2(\text{prop})_2$	18%	14 min
$\text{MoO}_2(\text{oct})_2$	7%	16 min

← Eliminés car ils induisent trop d'allongement

Tableau 3.12 - Rapport de l'aire du signal correspondant aux oligomères sur l'aire totale des signaux des composants de la formulation obtenu par CES pour les formulations de référence et pour les formulations catalysées avec les complexes de molybdène

Les catalyseurs $\text{MoO}_2(\text{AcAc})_2$ et $\text{MoO}_2(\text{prop})_2$ n'ont pas été considérés plus avant à cause de l'allongement trop important qu'ils induisent.

4.3.4.3. Analyses infrarouge

L'analyse IR des produits obtenus ne montre pas d'apparition de nouveaux signaux correspondant aux produits issus de réactions secondaires. On s'attendrait pourtant à observer des signaux différents dans le cas de la formulation catalysée par $\text{MoO}_2(\text{AcAc})_2$. Leur absence laisse penser que ces signaux se superposent à ceux habituellement présents (voir *Figure 3.21*).

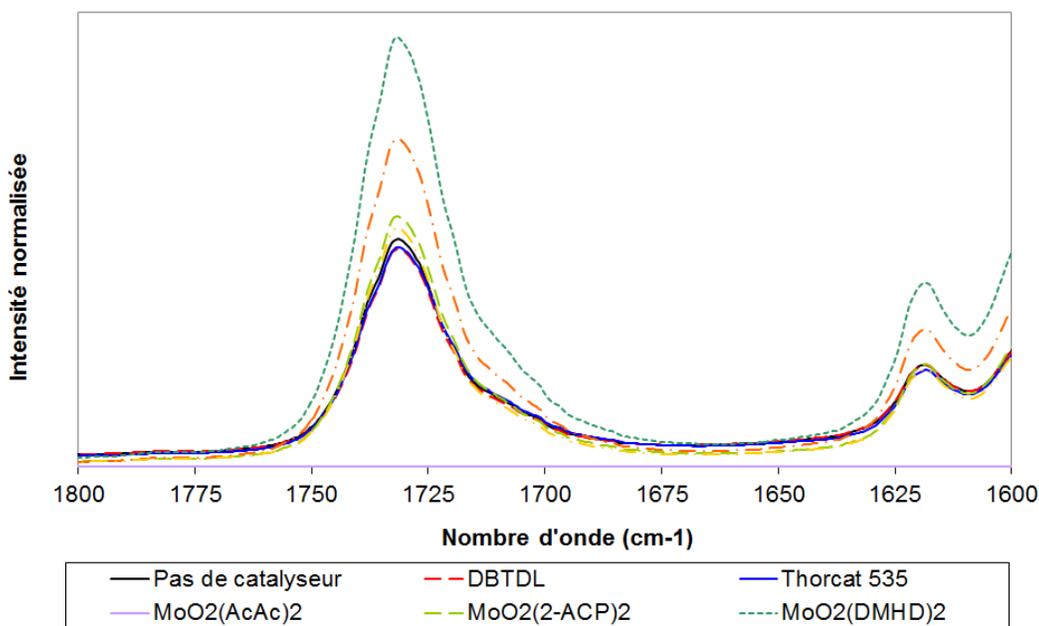


Figure 3.21 - Spectres Infrarouge superposés des formulations de référence et des formulations catalysées par les complexes de molybdène VI

Les nouveaux catalyseurs sont légèrement moins actifs que le $\text{MoO}_2(\text{AcAc})_2$ commercial, mais deux d'entre eux induisent moins d'allongement que le DBTDL : ils présentent donc un intérêt par rapport aux composés existants.

Il faut noter que toutes les formulations catalysées avec un composé à base de Mo^{VI} se colorent au cours de la réaction (voir *Figure 3.22*).

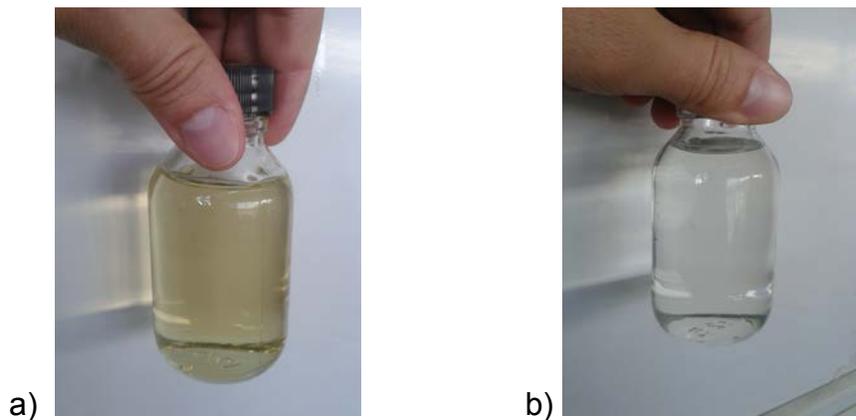


Figure 3.22 – Coloration d'un prépolymère préparé à l'aide a) de $\text{MoO}_2(\text{DMHD})_2$ ou b) de DBTDL ;
[catalyseur] = 6000NCO/métal

4.3.5. Conclusion sur la catalyse du système PPG / TDI à 45°C

Les guanidines testées n'ont pas montré une bonne efficacité dans les conditions opératoires de ces essais. Leur étude nécessiterait des tests plus approfondis qui n'ont pas été privilégiés dans le cadre de ce travail.

Concernant les nouveaux catalyseurs inorganiques, ils se sont tous révélés plus actifs que le Thorcat 535, et certains possèdent même une activité qui égale celle du DBTDL. Les analyses infrarouge ont suggéré qu'aucun de ces catalyseurs ne semblait favoriser de manière importante la formation de produits secondaires, mais le cas du $\text{MoO}_2(\text{AcAc})_2$ atteignant 110% de la conversion maximale théorique laisse penser que les analyses infrarouge ne sont pas complètement adaptées à ces observations. La spectroscopie de RMN (notamment ^{13}C) aurait peut-être permis 1) d'observer et 2) d'identifier les produits de ces réactions secondaires, nous avons cependant préféré nous concentrer sur l'étude des catalyseurs susceptibles de remplacer le DBTDL.

Nous avons ainsi supposé que les catalyseurs les moins actifs en système TDI ne seraient pas suffisamment efficaces pour la catalyse de la réaction en système isocyanate aliphatique.

Les catalyseurs suivants ont ainsi été sélectionnés pour la suite de cette étude grâce aux observations faites sur leur activité et à leur propension à ne pas favoriser l'allongement : le $\text{Zn}(\text{R50})_2$, le $\text{Fe}(\text{Oct})_2(\text{R50})$ et le $\text{MoO}_2(\text{DMHD})_2$.

Le choix de conserver le $\text{Zn}(\text{R50})_2$ est sans appel : c'est le catalyseur le plus actif parmi ceux de la famille des catalyseurs à base de zinc. Le $\text{Fe}(\text{OctO})_2(\text{R50})$ a été retenu plutôt que le $\text{Fe}(\text{OctO})_2(\text{UDD})$ grâce à la bonne disponibilité commerciale du ligand R50 en comparaison du ligand UDD. Le $\text{MoO}_2(\text{DMHD})_2$ a été sélectionné pour représenter la

famille des catalyseurs à base de molybdène car il présente une très forte activité catalytique tout en favorisant peu l'allongement.

5. Evaluation des catalyseurs en système IPDI à chaud

Ce paragraphe a pour but de tester les catalyseurs dans des conditions proches de celles utilisées par Juxta / Allrim pour fabriquer leurs prépolymères. Le PPG2000 est conservé comme macrodiol modèle, mais le TDI est remplacé par le diisocyanate d'isophorone (IPDI), composé cycloaliphatique fréquemment utilisé pour concevoir les prépolymères pour PU transparents bicomposants (Voir Chapitre 1 pour plus de détails sur ces prépolymères). Dans ces nouvelles conditions, les critères de sélection de cette expérience sont multiples : il s'agit d'atteindre la conversion maximale en moins de 90 minutes tout en limitant l'allongement et en obtenant un produit transparent incolore.

5.1. Conditions opératoires

L'activité des trois nouveaux catalyseurs précédemment sélectionnés est donc testée dans ces nouvelles conditions : la température du milieu réactionnel est de 80°C, un ciel d'azote empêche l'humidité atmosphérique d'intervenir dans la réaction. La quantité de réactifs est ajustée en fonction de l'indice d'isocyanate de l'IPDI dosé chaque semaine et de l'indice d'hydroxyle du PPG2000 pour obtenir un rapport $\frac{[OH]}{[NCO]}$ de 0,49. La quantité de catalyseur utilisée est variable et sera précisée pour chaque catalyseur. Le mode opératoire utilisé est celui décrit dans l'Annexe « Méthodes expérimentales » au Paragraphe 1.2.2.

La concentration standard en catalyseur est maintenant de 18000NCO/métal (0,006% molaires). Cette concentration correspond à la concentration en DBTDL utilisée par Juxta / Allrim pour la fabrication de prépolymères PPG / IPDI à 80°C. Mais puisque l'objectif principal de cette expérience est d'atteindre la conversion maximale après 90 minutes de réaction, la concentration en catalyseur est adaptée si celui-ci se révèle trop peu actif.

L'allongement ainsi que la coloration des produits obtenus sont contrôlés.

5.2. Référence

Seul le DBTDL est utilisé ici comme référence. Il permet d'atteindre la conversion maximale en seulement 45 minutes.

La proportion de l'aire du signal correspondant aux oligomères formés à demi-conversion est alors de 5%. On peut noter que l'utilisation de l'IPDI à la place du TDI défavorise la formation d'oligomères malgré l'augmentation de la température de la réaction, peut-être en raison d'une plus grande différence de réactivité entre les deux fonctions NCO. Il est en effet connu que l'isocyanate secondaire de l'IPDI réagit 11,5 fois plus vite que l'isocyanate primaire avec du butanol lorsque le DBTDL est utilisé comme catalyseur [LOM-97], alors que le rapport de réactivité entre les isocyanates en position para et ortho du 2,4-TDI vaut 9,9 lors d'une réaction également catalysée par le DBTDL [WIC-07].

5.3. Résultats

5.3.1. Cinétiques de réaction

Le $Zn(R50)_2$, le $Fe(Oct)_2(R50)$ et le $MoO_2(DMHD)_2$ utilisés à des concentrations permettant d'atteindre l'objectif sont ici comparés au DBTDL. La *Figure 3.23* permet de visualiser les cinétiques des réactions catalysées par ces différents composés. Leur concentration est indiquée afin de se rendre compte de leur activité.

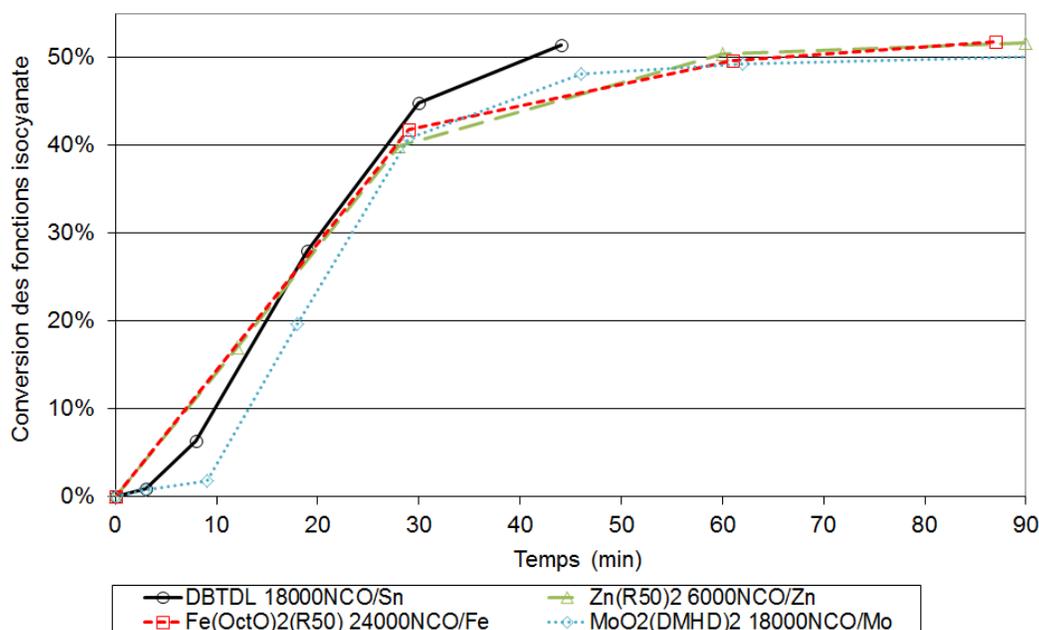


Figure 3.23 - Courbes représentant la cinétique de réaction de la référence ainsi que les cinétiques obtenues par l'utilisation des candidats sélectionnés précédemment ; 80°C, concentration variable

Le $Zn(R50)_2$ est bien moins actif que le DBTDL. Il a donc été nécessaire d'augmenter sa concentration dans la formulation pour obtenir une cinétique adéquate.

Il doit être concentré à 6000NCO/Zn (0,017% molaires), soit 3 fois plus que le DBTDL, pour obtenir la cinétique désirée.

Les deux autres catalyseurs sont en revanche plus actifs : le $\text{MoO}_2(\text{DMHD})_2$ peut être utilisé à la même concentration que le DBTDL et le $\text{Fe}(\text{Oct})_2(\text{R50})$ a été étudié à une concentration plus faible (24000NCO/Fe \Leftrightarrow 0,0042% molaires). Dans ces conditions, la conversion maximale est atteinte en une heure environ pour ces deux catalyseurs.

5.3.2. Distribution des masses molaires

L'évaluation de l'allongement met en évidence une tendance des nouveaux catalyseurs à davantage favoriser l'allongement que le DBTDL. L'aire correspondant aux oligomères double quel que soit le nouveau catalyseur utilisé. La *Figure 3.24* présente le chromatogramme des formulations catalysées par le DBTDL et le $\text{Zn}(\text{R50})_2$.

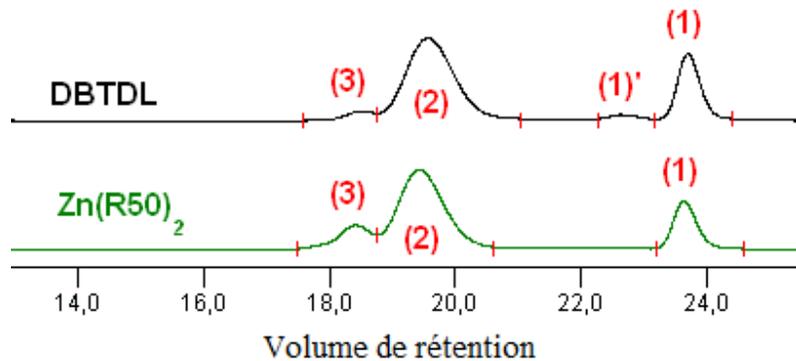


Figure 3.24 - Extraits des chromatogrammes des formulations catalysées avec le DBTDL ou le $\text{Zn}(\text{R50})_2$ après 45 minutes de réaction à 80°C : la proportion du signal (3) pour la formulation catalysée au $\text{Zn}(\text{R50})_2$ est plus importante que pour celle catalysée au DBTDL. Le comportement est semblable avec les autres nouveaux catalyseurs testés.

Le *Tableau 3.13* ci-dessous donne la proportion de l'aire du signal CES correspondant aux oligomères formés à demi conversion.

Système catalytique	Concentration (NCO/cata)	P(3) à demi-conversion	P(1)' à demi-conversion	Temps de demi-conversion
DBTDL	18000	5%	3%	17 min
$\text{Zn}(\text{R50})_2$	6000	12%	1%	25 min
$\text{MoO}_2(\text{DMHD})_2$	18000	11%	1%	21 min
$\text{Fe}(\text{OctO})_2(\text{R50})$	24000	10%	Non mesuré	17 min

Tableau 3.13 - Rapport de l'aire du signal correspondant aux oligomères sur l'aire totale des signaux des composants de la formulation, obtenu par CES pour la formulation de référence et pour les formulations catalysées avec les complexes de molybdène

Les catalyseurs à base de molybdène ou de fer présentent une activité très importante, mais leur coloration, bien que légère à cette concentration, reste un problème important pour les applications visées. Ils pourraient toutefois convenir pour des produits dont la couleur n'a pas d'importance.

Le $Zn(R50)_2$ est quant à lui incolore. Il possède une activité correcte mais induit de l'allongement dans ces conditions. Il semble donc capable de remplacer le DBTDL pour la formation des prépolymères, sous réserve que l'allongement ne pose pas de problème lors de la mise en œuvre.

6. Conclusion

Ce chapitre a permis, grâce à un test rapide mené à basse température avec un isocyanate aromatique, de sélectionner parmi un panel de catalyseurs les composés les plus susceptibles de pouvoir remplacer les catalyseurs toxiques.

La stratégie consistant à complexer une ou plusieurs amines pour augmenter l'activité des catalyseurs à base de zinc n'a pas montré un grand intérêt.

Les catalyseurs les plus efficaces pour la réaction considérée sont le $Zn(R50)_2$, qui est incolore et présente une bonne activité catalytique, ainsi que le $Fe(Oct)_2(R50)$ et le $MoO_2(DMHD)_2$ qui sont tous deux des catalyseurs très actifs mais qui colorent la formulation même à très faible concentration.

Ces trois composés ont été évalués lors de la catalyse de la réaction entre le PPG2000 et un diisocyanate aliphatique, l'IPDI, à 80°C. Les deux candidats à base de fer et de molybdène ont été écartés à cause de leur coloration, rédhibitoire pour la préparation d'élastomères transparents. Ils pourraient cependant convenir à d'autres applications où la coloration ne serait pas un problème. Cette étude, dans des conditions proches de celles utilisées par la société Juxta / Allrim pour la formation de prépolymères, a donc permis de sélectionner le $Zn(R50)_2$.

Ce catalyseur a depuis été évalué dans les conditions industrielles par la société Juxta / Allrim qui a confirmé son intérêt pour le remplacement du DBTDL lors de la fabrication de prépolymère destiné à la production d'élastomères transparents. Il permet même d'obtenir des produits de meilleure qualité que lorsque son prédécesseur était utilisé, en évitant davantage la formation de bulles dans le matériau.

La fabrication du prépolymère ne constitue toutefois que la première partie du processus de fabrication d'un élastomère polyuréthane. C'est pourquoi le chapitre

suivant va s'orienter vers l'étude de la sélectivité des catalyseurs afin d'évaluer parmi les candidats retenus dans ce chapitre lesquels semblent les plus aptes à remplacer le Thorcat 535 utilisé pour la réticulation de PUR transparents.

Chapitre 4 – Etude de la sélectivité alcool / eau des nouveaux catalyseurs

1. Introduction

Le chapitre 3 a permis de sélectionner des nouveaux catalyseurs efficaces pour catalyser la réaction de formation d'un polyuréthane. Trois complexes métalliques ont ainsi été retenus grâce à leur activité importante et leur toxicité non avérée.

Pour le remplacement du DBTDL, le choix s'est appuyé sur des considérations cinétiques et de distribution de masses molaires. Les raisons de ces considérations viennent de l'application visée par le remplacement de ce catalyseur : la formation de prépolymères destinés aux élastomères PU transparents. Le $Zn(R50)_2$ s'est révélé tout à fait approprié pour substituer le DBTDL malgré son activité plus faible.

Le remplacement du mercure est également basé sur des considérations cinétiques puisque la réaction à température ambiante entre un alcool secondaire de type poly(oxypropylène) α,ω -dihydroxylé et un isocyanate aliphatique comme l'IPDI est peu favorable (plusieurs mois). Le catalyseur doit donc être actif à température ambiante, afin d'obtenir un temps de gel de 15 minutes. L'activité du catalyseur n'est toutefois qu'une partie de la problématique de son remplacement.

Parfois, une contrainte extrêmement forte peut concerner l'apparence du matériau final en fonction de l'application visée. Dans notre cas, le matériau doit être transparent et incolore. Il est évident, suite aux observations faites dans le chapitre précédent, que les catalyseurs à base de molybdène et de fer vont poser problème par rapport à la coloration. En ce qui concerne la transparence, le problème principal rencontré dans ce type de formulations est la formation de bulles suite à la réaction entre les fonctions isocyanate et l'eau. Cette dernière peut être contenue dans la partie polyol qui peut capter de grandes quantités d'eau lors de sa conservation, mais l'eau peut également provenir de l'atmosphère dans laquelle a lieu la réticulation du matériau ou même du support selon les conditions de mise en œuvre.

Ne pouvant contrôler les conditions de stockage et de mise en œuvre de tous les transformateurs produisant des élastomères PU transparents, notamment en termes

d'hygrométrie, le moyen le plus efficace pour empêcher la formation de bulles de CO₂ est simplement de prévenir sa formation, c'est-à-dire d'éviter au maximum que la réaction isocyanate – eau n'ait lieu.

Cette capacité à favoriser une réaction au détriment d'une autre est appelée sélectivité. Dans ce chapitre, nous utiliserons ce terme de la même manière qu'au Chapitre 2 : la sélectivité du catalyseur caractérise sa capacité à favoriser la réaction isocyanate – alcool au détriment de la réaction isocyanate – eau.

Il est donc apparu nécessaire de trouver une méthode pour évaluer la sélectivité des catalyseurs. Ce chapitre présente tout d'abord une étude bibliographique répertoriant les méthodes décrites dans la littérature qui permettraient d'évaluer la sélectivité des catalyseurs. L'une d'elle a semblé très appropriée au système étudié et a donc été testée, mais certains résultats n'ont par la suite pas permis de valider cette méthode avec les réactifs industriels utilisés. Une autre méthode plus simple a donc été développée. Celle-ci est également détaillée, ainsi que les résultats des mesures de sélectivité obtenus pour des nouveaux catalyseurs puis pour des catalyseurs commerciaux testés en présence d'un acide carboxylique, afin d'étudier l'impact de sa présence sur la sélectivité.

2. Méthodes de caractérisation permettant de déterminer la sélectivité des catalyseurs

La principale technique décrite met en jeu l'analyse par spectroscopie infrarouge. Elle a été utilisée en remplacement d'une autre méthode comparant les constantes cinétiques de réaction. La spectroscopie de RMN du proton est également abordée.

Le présent paragraphe a pour but d'explicitier les principes de ces méthodes ainsi que leurs avantages avant de définir leurs limites. Le paragraphe 3 replacera ces méthodes dans le contexte de l'étude.

2.1. Utilisation des constantes cinétiques de réaction

2.1.1. Généralités

Plusieurs méthodes permettent de déterminer la constante cinétique d'une réaction. L'Annexe C les présente dans le cas particulier des polyuréthanes.

Une fois les constantes cinétiques déterminées, l'évaluation de la sélectivité d'un catalyseur devient alors très simple : il suffit de comparer la constante cinétique de la

réaction isocyanate – alcool à celle de la réaction isocyanate – eau. Il est par exemple possible de faire un rapport de la première sur la deuxième (voir *Figure 4.1*). Un rapport de 1 implique que le composé catalyse de la même manière les deux réactions. Plus le rapport est grand, plus le catalyseur est sélectif envers la réaction isocyanate – alcool. Au contraire, un rapport s’approchant de 0 traduit une tendance à favoriser la réaction isocyanate – eau.

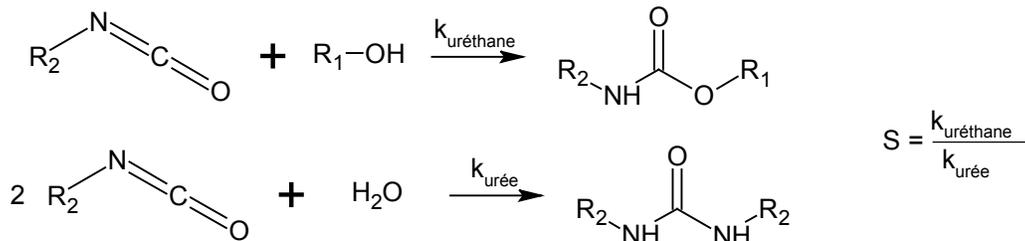


Figure 4.1 – Mesure de la sélectivité par comparaison des constantes cinétiques pour les réactions isocyanate – alcool et isocyanate – eau

2.1.2. Exemples

Cette méthode ne semble pas très répandue. Seneker *et al.* l’ont utilisée pour évaluer la sélectivité du DBTDL et du dichlorure de di butylétain (DBTDC) en milieu solvant [SEN-89]. La sélectivité $S = k_{\text{uréthane}}/k_{\text{urée}}$ varie de 1,8 à 3,8 selon le solvant pour le DBTDL. Le DBTDC ne montre quant à lui aucune influence du solvant. C’est la seule publication trouvée qui traite de l’utilisation des constantes cinétiques pour l’évaluation de la sélectivité. He ne la cite que pour lui opposer sa propre méthode qui utilise la spectroscopie infrarouge [HE-99].

Malgré l’abondance des études cinétiques sur les réactions isocyanate – alcool et isocyanate – eau, aucune publication n’a été trouvée qui confronte les résultats obtenus dans le système correspondant isocyanate – alcool à d’autres obtenus dans un système isocyanate – eau. D’autre part, la diversité des composés utilisés (nature des isocyanates, des alcools et des catalyseurs), des concentrations mises en jeu (concentration des réactifs en solutions, quantité de catalyseur) et des conditions opératoires (température, formulation en masse ou en milieu solvant, nature du solvant) rend difficile une telle comparaison en recoupant les données obtenues par diverses équipes.

2.1.3. Limites de la méthode

Le premier inconvénient de cette méthode vient de la nécessité d'étudier deux cinétiques – l'une pour la réaction isocyanate – alcool et l'autre pour la réaction isocyanate – eau. Outre que cela peut ne pas être représentatif du comportement des catalyseurs dans des formulations réelles où alcool et eau sont en compétition, il est obligatoire de multiplier les expériences. Toutefois, il est toujours intéressant de connaître le comportement de ces composés vis-à-vis de l'alcool en l'absence d'eau, et vice-versa, ce qui atténue ce premier désavantage.

Un point à ne pas négliger vient de la dépendance de la cinétique – et donc de la constante associée – au milieu réactionnel. Thiele et Becker ont notamment montré que les fonctions uréthane catalysent la réaction isocyanate – alcool [THI-93]. Il est alors légitime d'affirmer qu'elles catalysent également la réaction isocyanate – eau, tout comme les fonctions urée peuvent catalyser les réactions précédemment citées. En effet, l'activation de l'alcool par les uréthanes a lieu grâce aux liaisons hydrogène formées entre le carbonyle de l'uréthane et le proton de l'alcool ou entre l'oxygène de l'alcool et le proton de l'uréthane. Les urées possèdent également des protons ainsi qu'un carbonyle capables de former des liaisons hydrogène. Les associations possibles sont représentées sur la *Figure 4.2*.

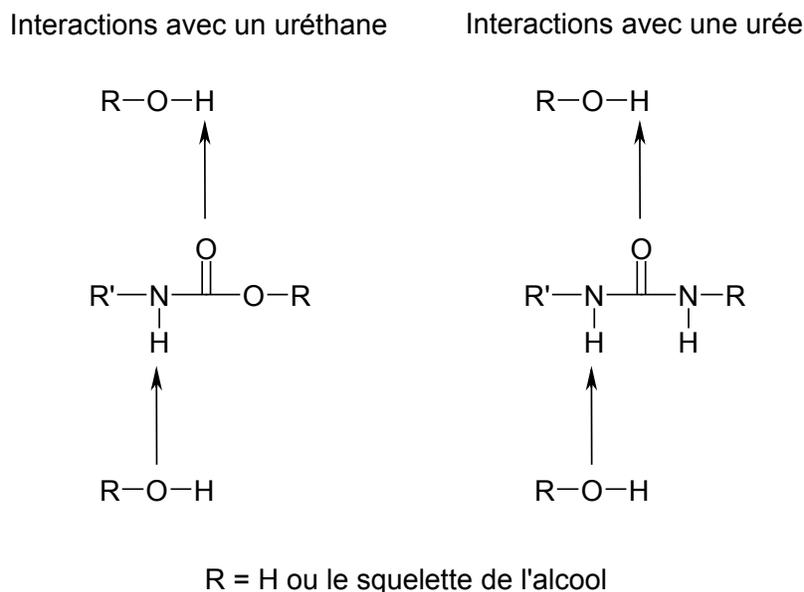


Figure 4.2 – Interactions entre un alcool et un uréthane décrites par Thiele [THI-93], extension de ce comportement aux couples alcool / urée, eau / uréthane et eau / urée

Ainsi, l'influence sur la cinétique des produits formés durant la réaction peut modifier son ordre et donc fausser les valeurs des constantes cinétiques.

Devant cette forte dépendance des constantes cinétiques vis-à-vis des conditions opératoires, se baser sur l'observation des produits finaux semble plus judicieux car les risques d'erreur de mesure paraissent moins nombreux.

2.2. Utilisation de la spectroscopie infrarouge

2.2.1. Généralités

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse rapide et efficace donnant des informations sur la structure chimique d'un composé. La réaction d'un isocyanate et d'un alcool conduit à un uréthane tandis qu'avec l'eau, une urée est finalement obtenue. S'il est possible de distinguer une bande caractéristique des uréthanes d'une bande caractéristique d'une urée, il devient alors possible de déterminer le ratio de liaisons uréthane formées par rapport aux liaisons urée après avoir effectué un étalonnage pour chacune de ces liaisons. Toutefois, ceci est en général compliqué par le fait que chacune des deux liaisons peut exister sous forme libre ou liée, d'où finalement au moins 4 signaux, voire plus.

Il s'agit donc de préparer un mélange contenant l'isocyanate, l'alcool, l'eau et le catalyseur puis de laisser réagir un certain temps. Une fois que tous les isocyanates ont réagi – le contrôle de leur consommation peut être effectué par spectroscopie infrarouge en suivant la bande des NCO centrée par exemple sur 2260cm^{-1} dans le cas de l'IPDI – l'observation de l'aire des bandes des carbonyles des fonctions uréthane et urée sont comparées et permettent de savoir si le catalyseur est sélectif ou tend à favoriser la réaction isocyanate – eau.

La sélectivité est alors définie comme le rapport de l'aire des signaux correspondant aux uréthanes à celle des signaux correspondant aux urées.

2.2.2. Exemples

S'appuyant sur des travaux antérieurs montrant qu'il était possible de distinguer les signaux uréthane et urée dans des polyuréthanes catalysés par le DBTDL et le tétrakis(acétylacétonate) de zirconium [BLA-99], He a proposé l'évaluation de la sélectivité grâce à cette méthode d'analyse [HE-99].

Les réactifs utilisés sont les suivants : n-butylisocyanate / 2-éthylhexanol / eau dans des proportions 1/1/2 en présence de 0,005% à 0,05% massique de catalyseur, la quantité étant ajustée pour obtenir une conversion totale de l'isocyanate en cinq heures. Cette réaction a lieu dans un tube à essai, en solution dans du tétrahydrofurane (THF).

La solution d'isocyanate est ajoutée à la solution contenant l'alcool et l'eau en même temps que la solution de catalyseur. Le tube est ensuite agité vigoureusement jusqu'à disparition totale de la bande des isocyanates sur le spectre IR (signal à 2276cm^{-1}). Après évaporation du THF, le produit est analysé par spectroscopie infrarouge.

Les bandes correspondant aux uréthanes (1730cm^{-1} et 1698cm^{-1} (C=O) et 1539cm^{-1} (NH)) et aux urées (1647cm^{-1} (C=O) et 1570cm^{-1} (NH)) sont intégrées et les valeurs d'aires obtenues sont comparées aux courbes d'étalonnage (voir *Figure 4.3*).

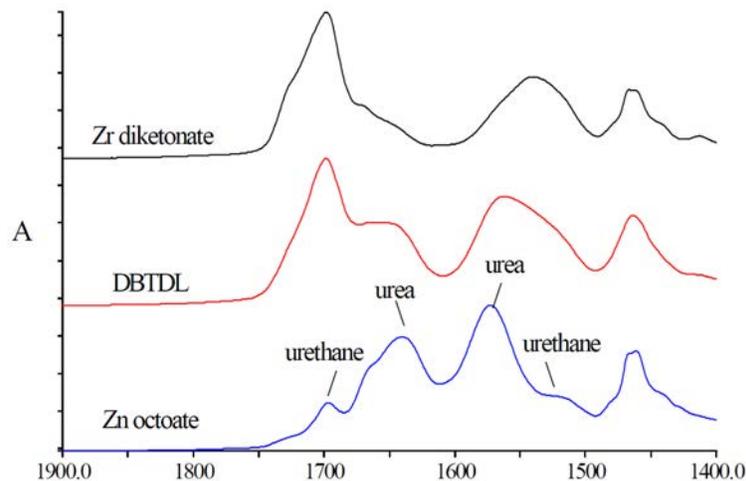


Figure 4.3 – Spectre IR typique de la formation catalysée d'uréthanes et d'urées : agrandissement de la zone des carbonyles ; n-BuNCO / 2-éthylhexanol / H₂O = 1,0 / 1,0 / 2,0 [HE-99]

Deux courbes d'étalonnage ont été tracées au préalable en utilisant un uréthane de référence fait à partir de n-butylisocyanate et de 2-éthylhexanol et une urée de référence faite à partir de n-butylisocyanate et de n-butylamine.

La sélectivité de nombreux complexes métalliques a été évaluée. Un classement a ainsi été établi en fonction de la sélectivité de ces composés (voir *Figure 4.4*).

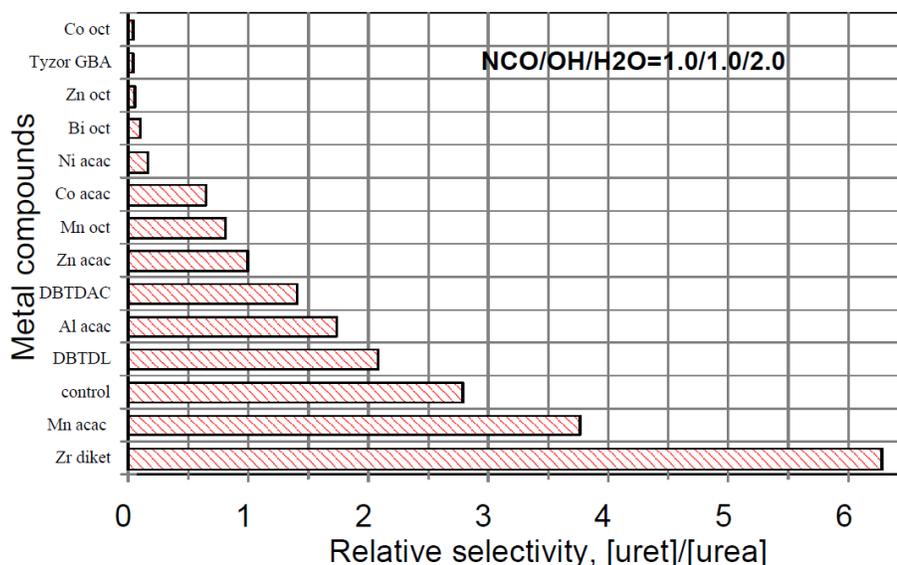


Figure 4.4 – Comparaison de la sélectivité des catalyseurs métalliques. Acac : acétylacétonate, diket : dicétonate, oct : octoate, DBTDAC : diacétate de dibutylétain, Tyzor GBA : chélate de titane de type acétylacétonate [HE-99]

Tout d’abord, le classement des métaux possédant la meilleure sélectivité parmi ceux testés est, par ordre décroissant : Zr > Mn > Sn > Al > Zn. Comme cela a été dit au Chapitre 1, le ligand joue également un rôle prépondérant. Chaque catalyseur de type β -dicétonate de métal présente une sélectivité bien supérieure à son homologue de type carboxylate. Par exemple, le $\text{Mn}(\text{AcAc})_2$ est presque 5 fois plus sélectif que le $\text{Mn}(\text{Octoate})_2$ tandis que la sélectivité du $\text{Zn}(\text{AcAc})_2$ est au moins 10 fois supérieure à celle du $\text{Zn}(\text{Octoate})_2$.

L’équipe de la faculté de Technologie de Leskovac (Serbie), s’inspirant des travaux effectués par Blank et He, a mis en évidence la forte sélectivité de complexes de manganèse de type $(\text{acétylacétonate})_2$ (dérivés d’acide maléique), ce dernier ligand étant modifié par un substituant portant une amine primaire ou secondaire et un groupement sulfonyle ou par un substituant de type hydroxylamine [STA-03]. La Figure 4.5 permet de visualiser la structure de ces complexes.

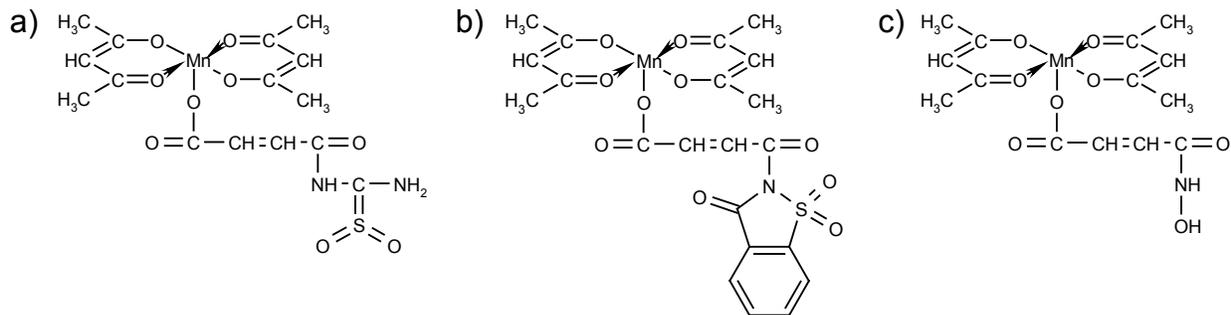


Figure 4.5 – Complexes de manganèse utilisés par Stamenković pour catalyser sélectivement la réaction isocyanate – alcool [STA-03]

La sélectivité de ces dérivés du manganèse dépasse celle du dicétonate de zirconium développé par King Industries. Comme l'indique Cakić [CAK-06], le principal facteur dans le contrôle de la sélectivité de la catalyse dans les systèmes PU aqueux est la nature du ligand acide et son impact sur l'équilibre Mn^{II} / Mn^{III} . Ces complexes ont par exemple permis d'obtenir des peintures aqueuses à base de PPG et d'IPDI possédant une dureté supérieure à celle de peintures mettant en jeu le complexe de zirconium développé par King Industries [CAK-07].

Dans le cadre d'une étude sur le renforcement et la conservation d'objets en pierre, par exemple pour l'archéologie, Cocca *et al.* ont été amenés à utiliser la spectroscopie infrarouge pour étudier l'influence de la sélectivité du catalyseur sur les propriétés du polyuréthane obtenu *in situ* par polyaddition d'un mélange IPDI – PPG [COC-05].

Ils ont ainsi mis en évidence la meilleure sélectivité du $Zr(AcAc)_4$ en comparaison de $Al(AcAc)_3$, lui-même étant plus sélectif que le catalyseur de référence utilisé : $Sn(2\text{-éthylhexanoate})_2$. Le principe de la méthode a toutefois été modifié : l'auteur s'est affranchi de l'étalonnage. Mais afin d'éviter de faire des erreurs de mesure sur l'aire des signaux, il a utilisé un logiciel de déconvolution. Ainsi, en se basant sur l'existence de 4 bandes d'absorption des carbonyles libres ($\bar{\nu}(C=O)_{ur\acute{e}thane} = 1714\text{cm}^{-1}$ et $\bar{\nu}(C=O)_{ur\acute{e}e} = 1665\text{cm}^{-1}$) et liés par liaison hydrogène ($\bar{\nu}(C=O)_{ur\acute{e}thane} = 1687\text{cm}^{-1}$ et $\bar{\nu}(C=O)_{ur\acute{e}e} = 1640\text{cm}^{-1}$), il a pu séparer les 4 bandes et déterminer la contribution de chacune, ce qui lui a permis de mesurer le ratio uréthane / urée afin de le comparer aux propriétés du poly(uréthane-urée) obtenu. Même si le but de cette équipe n'était pas d'évaluer la sélectivité des catalyseurs, cette dernière était importante afin d'obtenir des matériaux de qualité pour l'application visée.

2.2.3. Limites

Malgré les avantages indéniables que présente cette méthode de mesure – une formulation unique dans laquelle l'eau et l'alcool sont en compétition directe et une méthode d'analyse simple et rapide, elle possède des limites.

Premièrement, les signaux des bandes étudiées sont larges et se recouvrent entre eux. Même si pour leur système modèle, l'étalonnage effectué par He *et al.* [HE-99] semble conduire à des résultats fiables, la plupart des systèmes applicatifs sont composés de réactifs plus complexes (polyéthers, polyesters, polycarbonates, prépolymères terminés isocyanate) et les signaux IR de certaines fonctions peuvent interférer entre eux ($\bar{\nu}(C=O)_{ester} = 1700-1740\text{cm}^{-1}$). Ils sont généralement di- ou trifonctionnels (IPDI, trimère du diisocyanate d'hexaméthylène, macrodiol ou macrotriols) et parfois asymétriques (des diisocyanates asymétriques tels que le 2,4-TDI ou l'IPDI sont fréquemment utilisés). Cela engendre d'autant plus de signaux qu'il faudrait isoler et attribuer avant toute exploitation de spectre.

La technique de déconvolution effectuée par l'équipe de Cocca présente des approximations : le spectre permet de distinguer les deux signaux des produits liés par liaisons hydrogène, mais les deux autres signaux ne sont que des épaulements et celui correspondant à l'urée non liée ($\bar{\nu}(C=O)_{urée} = 1665\text{cm}^{-1}$) est à peine visible (voir *Figure 4.6*).

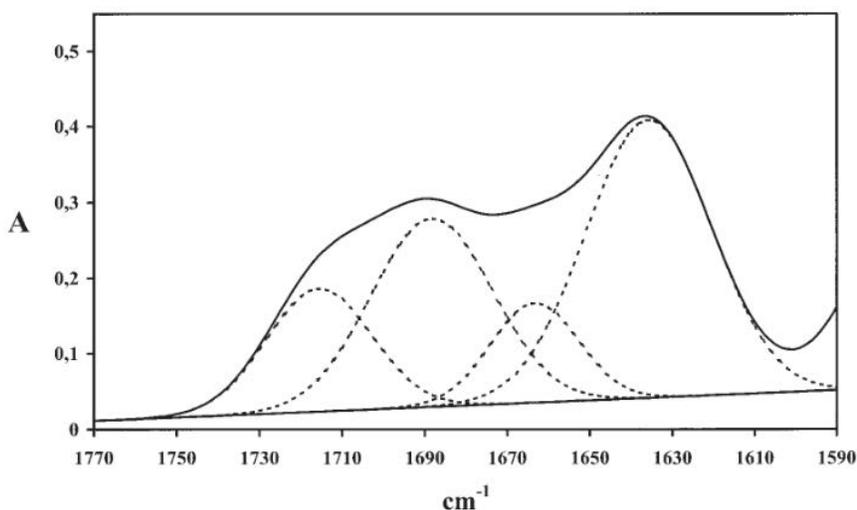


Figure 4.6 – Spectre infrarouge d'un produit obtenu à partir d'IPDI et de PPG en présence de catalyseur : agrandissement de la zone des carbonyles et déconvolution des signaux des carbonyles libres

$(\bar{\nu}(C=O)_{ur\acute{e}thane} = 1714cm^{-1}$ et $\bar{\nu}(C=O)_{ur\acute{e}e} = 1665cm^{-1}$) et li\’es par liaison hydrog\’ene

$(\bar{\nu}(C=O)_{ur\acute{e}thane} = 1687cm^{-1}$ et $\bar{\nu}(C=O)_{ur\acute{e}e} = 1640cm^{-1}$) [COC-05]

La d\’econvolution souffre donc des m\’emes limites : il est n\’ecessaire de conna\’itre *a priori* pr\’ecis\’ement le nombre de signaux qui appara\’itront ainsi que leur nombre d’ondes et la fonction \’a laquelle ils correspondent.

Des travaux effectu\’es par Irusta et son \’equipe au d\’ebut des ann\’ees 2000 ont montr\’e que les signaux des carbonyles des ur\’ethanes observ\’es par spectroscopie infrarouge sont influenc\’es par la concentration en fonctions ur\’ethane dans le milieu [IRU-00], par la pr\’esence de liaisons \’ether [IRU-01] et le cas \’ech\’eant par la pr\’esence ou non de solvant et sa nature (le cyclohexane et le t\’etrachlorom\’ethane ont \’et\’e utilis\’es) [IRU-05]. Ces param\’etres influencent l’\’etablissement de liaisons hydrog\’ene entre les compos\’es, g\’en\’erant plusieurs signaux pour un m\’eme type d’ur\’ethane. La *Figure 4.7* (a) [IRU-00] met en \’evidence la pr\’esence de 4 signaux uniquement pour le carbonyle de l’\’ethylur\’ethane (EU) en solution dans le cyclohexane : $\bar{\nu}_{monom\grave{e}re}(C=O) = 1737cm^{-1}$ pour l’ur\’ethane libre, c’est-\’a-dire non impliqu\’e dans une liaison hydrog\’ene, $\bar{\nu}_{terminal}(C=O) = 1731cm^{-1}$ pour un ur\’ethane impliqu\’e dans une liaison hydrog\’ene par l’hydrog\’ene et non par le carbonyle (ur\’ethane donneur d’hydrog\’ene uniquement), $\bar{\nu}_{dim\grave{e}re}(C=O) = 1718cm^{-1}$ pour un ur\’ethane impliqu\’e dans une liaison hydrog\’ene par son carbonyle uniquement (ur\’ethane accepteur d’hydrog\’ene) et enfin $\bar{\nu}_{multim\grave{e}re}(C=O) = 1700-1705cm^{-1}$ pour un ur\’ethane impliqu\’e dans deux liaisons hydrog\’ene (donneur et accepteur). La *Figure 4.7* (b) repr\’esente les diff\’erentes associations correspondantes.

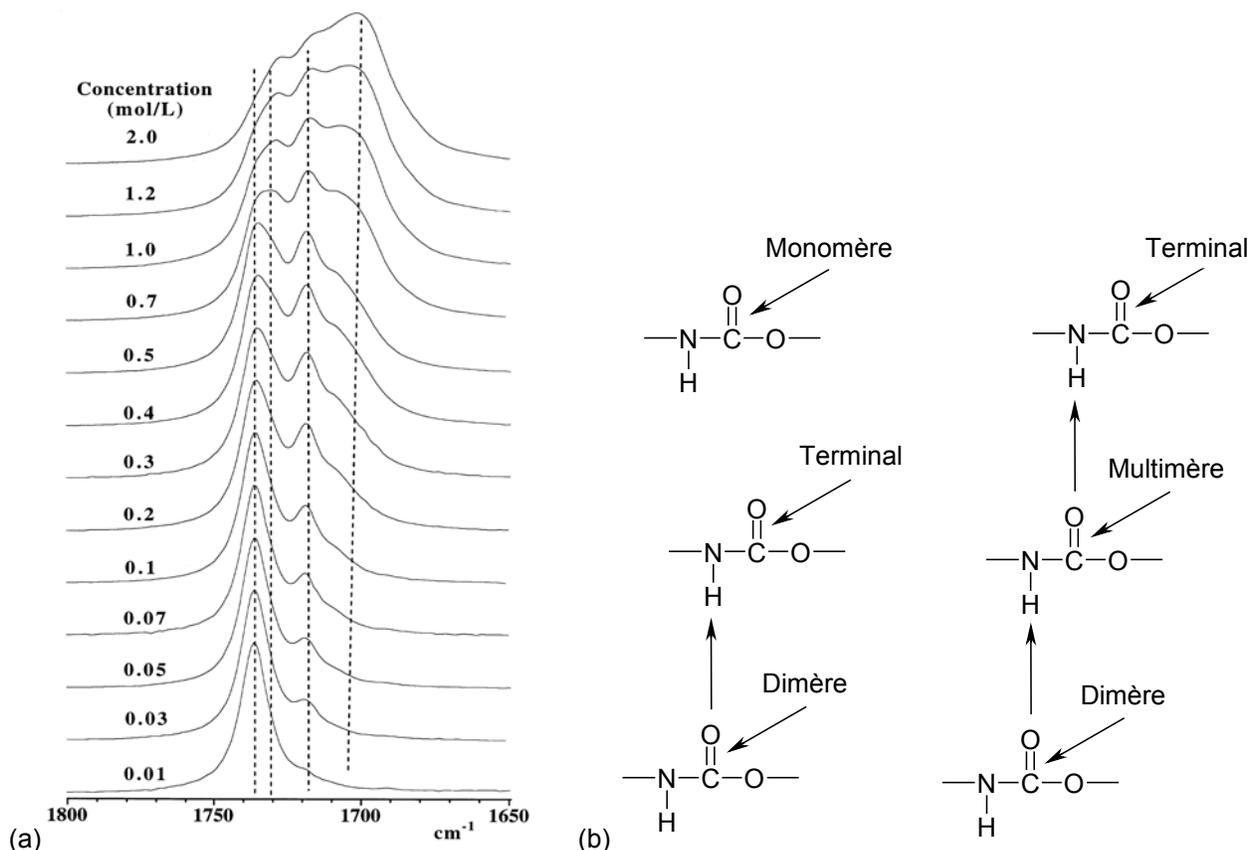


Figure 4.7 – (a) Agrandissement des spectres infrarouge dans la zone spectrale caractéristique de l'élongation des carbonyles pour les solutions d'éthylcarbamate dans le cyclohexane (le spectre IR du solvant a été soustrait de ces spectres) [IRU-00] ; (b) identification de chaque liaison carbonyle créant un nouveau signal

L'obtention d'un si grand nombre de signaux pour un seul composé laisse présager une multiplication importante de ces signaux dans le cas d'un mélange de deux uréthanes, et l'ajout d'urées supplémentaires à ce système va encore accroître le nombre de signaux.

Cette méthode n'est par conséquent pas applicable à n'importe quel système et semble plutôt adaptée à l'utilisation de molécules modèles.

2.3. Utilisation de la RMN du proton

2.3.1. Principe

Il s'agit d'observer le produit de la réaction isocyanate / alcool / eau par spectroscopie de RMN du proton. En parvenant à séparer les signaux des protons de type urée de ceux de type uréthane puis en les intégrant, l'intégration des signaux étant généralement quantitative pour ce type d'analyse, il est possible de connaître la

proportion d'uréthanes par rapport aux urées en faisant le rapport des intégrales. La

sélectivité peut alors être définie par $S = \frac{\int H_{ur\acute{e}thane}}{\int H_{ur\acute{e}e}}$.

2.3.2. Exemples

La spectroscopie de RMN a souvent été utilisée pour identifier les fonctions de type uréthane ou urée.

Neffgen [NEF-96] et Rokicki [ROK-02] ont tous deux montré qu'il était possible de distinguer les protons uréthane aliphatique (zone spectrale autour de 7 ppm pour les systèmes décrits par Neffgen, signal à 6,84 ppm pour ceux décrits par Rokicki) des protons urée (zone spectrale de 5 ppm à 6 ppm) par RMN dans le diméthylsulfoxyde deutéré (DMSO-d6).

L'équipe de Lu a étudié le devenir de 4,4'-dibutylcarbamate de diphenylméthylène (BMB) et de 4,4'-dioctylcarbamate de diphenylméthylène (OMO) suite à un traitement à 200°C durant 5 et 60 minutes, seuls ou en présence de divers composés (alcools, amines, anhydrides par exemple) [LU-02]. Une partie des fonctions carbamate, cette fois aromatique, sont transformées en fonctions urée et la spectroscopie de RMN ^1H dans le DMSO-d6 s'est encore une fois révélée être un outil puissant pour les doser.

En 2004, Prabakar a étudié par spectroscopie de RMN les produits de la réaction entre un macrodiol de type polypropylène glycol α,ω -hydroxylé de masse molaire moyenne $1000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et du diisocyanate d'isophorone [PRA-04]. Les analyses ont été effectuées dans l'acétone deutérée et ont permis à l'auteur de déterminer les proportions de fonctions uréthane formées à partir de l'isocyanate primaire et secondaire de l'IPDI. Les auteurs ont ainsi mis en évidence la plus grande réactivité de l'isocyanate secondaire en l'absence de catalyseur pour le système isocyanate alcool étudié.

Plus récemment, Shi [SHI-08] a étudié la sélectivité des catalyseurs pour la formation d'uréthanes au détriment des urées, mais il n'a utilisé la RMN que pour calibrer les courbes obtenues par spectroscopie infrarouge afin d'être certain du caractère quantitatif des données obtenues. Il a pour cela utilisé les signaux des uréthanes et des urées, observables en RMN du proton de manière bien distincte dans le DMSO-d6. Sa procédure a été de faire réagir de l'IPDI et du butanediol, puis d'ajouter de l'eau et attendre 2h que la réaction soit terminée. Pour un équivalent de butanediol,

des quantités d'IPDI allant de 5 à 1,2 équivalents ainsi que des quantités d'eau allant de 2 à 0,1 équivalents ont été utilisées. Le principe de cette étude peut donc conduire à une méthode d'analyse très intéressante.

Cette méthode d'analyse semble donc être appropriée au dosage des fonctions uréthane et urée. Par conséquent, elle devrait pouvoir être utilisée pour évaluer la sélectivité des catalyseurs vis-à-vis de la réaction isocyanate – alcool.

2.3.3. Limites et précautions à prendre

Un inconvénient de la spectroscopie de RMN est la disponibilité de l'appareil et le coût d'une analyse, bien plus élevé que pour une analyse par spectroscopie infrarouge par exemple. La préparation de l'échantillon est également plus complexe et la durée d'analyse plus longue en comparaison de l'IR.

Il faut d'autre part être vigilant vis-à-vis du solvant utilisé. Par exemple, Nasar *et al.* ont préparé des polymères hyperramifiés à base de prépolymères polyuréthane terminés isocyanate et de polyamides hyperramifiés terminés par des amines [NAS-03]. Cela conduit à un polymère contenant des fonctions amide, uréthane et urée. La RMN effectuée dans le chloroforme deutéré - solvant couramment utilisé - ne permet pas de séparer les signaux des $\text{NH}_{\text{uréthane}}$ et $\text{NH}_{\text{urée}}$, contrairement au DMSO-d6.

Il faut également noter que les isocyanates peuvent continuer à réagir dans un milieu solvant. Anzuino *et al.* [ANZ-75] ont montré que la présence d'isocyanate et d'uréthane dans du diméthylacétamide pouvait conduire à la formation de liaisons allophanate, le solvant catalysant cette réaction par son caractère basique. Matsui *et al.* [MAT-91] ont mis en évidence que le MDI pouvait trimériser pour former un cycle isocyanurate dans ce même solvant. Lors d'analyses RMN dans le DMSO-d6, Lapprand a observé la dégradation de liaisons allophanate obtenues par réaction entre l'OMO et du MDI conduisant à la formation de cycles isocyanurate [LAP-05]. Certains solvants peuvent donc favoriser des réactions qui n'ont pas lieu lors de la préparation en masse du produit analysé et ainsi conduire à des conclusions erronées quant aux composés résultants de la réaction.

2.4. Conclusion

La littérature ne décrit à notre connaissance que deux méthodes destinées à évaluer la sélectivité des catalyseurs : la comparaison de l'aire des signaux en spectroscopie infrarouge et la comparaison des constantes cinétiques de réaction. La

RMN n'a pas encore été directement utilisée dans ce but bien qu'elle semble convenir pour évaluer la sélectivité.

3. Choix de la méthode d'évaluation de la sélectivité

Connaissant les techniques ayant été utilisées pour évaluer la sélectivité des catalyseurs, il a fallu sélectionner la méthode la plus adaptée aux systèmes utilisés lors de ce travail.

La comparaison des constantes cinétiques ne nous a pas paru appropriée car la présence de catalyseur peut faire varier l'ordre de la réaction, ce qui ne permettrait pas de comparer les constantes cinétiques entre elles. De plus, le travail en milieu isotherme aurait nécessité un appareillage plus sophistiqué qu'un bain cryothermostaté. Cette méthode a donc été écartée.

L'utilisation de la spectroscopie infrarouge pourrait être une solution intéressante. En effet, cette méthode très rapide permet d'évaluer en une seule formulation la quantité de liaisons urée et uréthane formées. Toutefois, un grand nombre de signaux appartenant aux uréthanes libres et liés peuvent exister, et il en va de même pour les urées.

La méthode utilisée par Shi et son équipe [SHI-08] pour doser la quantité de liaisons urée et uréthane nous a par contre semblé adaptée à notre étude. Pour pouvoir évaluer la sélectivité des catalyseurs, il devrait suffire d'enregistrer un seul spectre de RMN du proton du produit formé et de comparer la quantité de protons appartenant aux fonctions uréthane ou urée. Il a d'autre part paru pertinent d'exploiter la méthode afin de pouvoir doser à tout instant la quantité de chaque constituant de la formulation, ce qui est possible en effectuant quelques calculs peu complexes. Cela devrait fournir un moyen rapide et précis pour évaluer la consommation des réactifs et l'apparition des produits de la réaction, permettant entre autre de connaître la sélectivité d'un catalyseur. La démarche théorique et les aspects pratiques sont détaillés dans le paragraphe suivant.

3.1. Evaluation de la sélectivité par RMN

3.1.1. Principe

Au cours d'une réaction ayant lieu à 20°C à partir d'un macrodiol, d'un diisocyanate et d'eau en présence d'un catalyseur donné, six composés majoritaires

peuvent être présents : l'alcool, l'eau et l'isocyanate résiduels, des uréthanes formés par réaction entre une fonction alcool et une fonction isocyanate, des amines formées par réaction entre une molécule d'eau et une fonction isocyanate et des urées formées par réaction entre une fonction amine et une fonction isocyanate.

La relation suivante rend compte de cette situation :



En effectuant la série de calculs décrits ci-après, il devient alors théoriquement possible de quantifier chaque composé dans la formulation, qu'il s'agisse des réactifs ou des produits formés durant la réaction. Nous pouvons ainsi avoir accès à la sélectivité du catalyseur à n'importe quel temps de réaction ou pour n'importe quel taux de conversion.

3.1.2. Calculs

La relation ci-dessus peut être traduite par l'équation suivante :

$$a + b + c \longrightarrow \alpha + \beta + \gamma + \delta + \lambda + \varepsilon$$

Où :

a = nombre de fonctions alcool initial

b = nombre de molécules d'eau initial

c = nombre de fonctions isocyanate initial

α = nombre de fonctions alcool au temps t

β = nombre de molécules d'eau au temps t

γ = nombre de fonctions isocyanate au temps t

δ = nombre de fonctions uréthane formées au temps t

λ = nombre de fonctions urée formées au temps t par réaction avec l'eau

ε = nombre de fonctions amine formées au temps t.

Des relations existent entre ces différents paramètres :

La quantité initiale de fonctions alcool correspond à la quantité de fonctions alcool résiduelles au temps t plus la quantité de fonctions uréthane formées, soit $a = \alpha + \delta$.

La quantité initiale d'eau correspond à la quantité d'eau résiduelle au temps t plus la quantité de fonctions amine formées plus la quantité de fonctions urée formées, soit $b = \beta + \varepsilon + \lambda$.

La quantité initiale de fonctions isocyanate correspond à la quantité de fonctions isocyanate résiduelle au temps t plus la quantité de fonctions uréthane formées plus la

quantité de fonctions amine formées plus deux fois la quantité de fonctions urée formées, soit $c = \gamma + \delta + \varepsilon + 2 * \lambda$.

Cependant, ces relations conduisent à un système de 3 équations à 6 inconnues (a, b et c sont connus ; α , β , γ , δ , ε et λ sont inconnus car ils varient tout au long de la cinétique). En l'état, il est donc impossible à résoudre.

$$\left\{ \begin{array}{l} a = \alpha + \delta \\ b = \beta + \varepsilon + \lambda \\ c = \gamma + \delta + \varepsilon + 2 * \lambda \end{array} \right.$$

Nous avons alors émis l'hypothèse que la quantité de fonctions amine ε est négligeable puisque celles-ci réagissent très rapidement avec les isocyanates. D'autre part, la quantité de fonctions isocyanate γ est déterminée au cours de la réaction par dosage afin de suivre l'évolution de la réaction.

Un système de 3 équations à 4 inconnues (α , β , λ et δ) est alors obtenu :

$$\left\{ \begin{array}{l} a = \alpha + \delta \\ b = \beta + \lambda \\ c = \gamma + \delta + 2 * \lambda \end{array} \right.$$

Afin d'éviter tout problème d'instabilité des fonctions isocyanate dans le solvant d'analyse, les échantillons sont systématiquement « bloqués » au préalable par réaction avec un excès de dibutylamine. Ces fonctions isocyanate se retrouvent donc sous forme d'urée. L'utilisation de l'analyse par RMN du proton permet alors de créer une relation entre la quantité de protons uréthane et urée formés, selon la relation suivante entre γ , δ et λ .

$$R = \frac{\int_{ur\acute{e}thane}}{\int_{ur\acute{e}e}} = \frac{\delta}{2\lambda + \gamma}$$

R correspond au rapport des intégrales des signaux uréthane sur les signaux urée ; R est donc obtenu suite à l'interprétation du spectre de RMN d'un échantillon. Dans cette formule, λ et γ se trouvent au dénominateur. La présence de λ précédée d'un facteur 2 est évidente car chaque fonction urée formée par réaction entre deux isocyanates et une molécule d'eau contient deux protons. Pour ce qui est de γ , chaque fonction isocyanate bloquée forme une fonction urée supplémentaire, contribuant à hauteur de un proton par isocyanate n'ayant pas encore réagi, soit une quantité γ . La *Figure 4.8* représente la formation de ces urées.

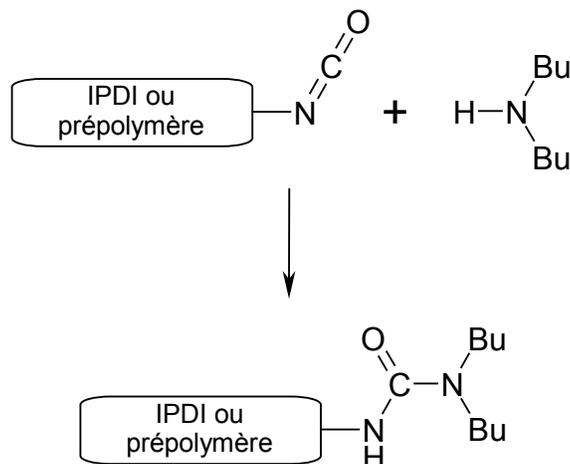


Figure 4.8 – Réaction de blocage des isocyanates avant l'analyse par RMN : apparition d'un proton urée supplémentaire à prendre en compte

Le solvant de RMN utilisé est le DMSO-d6. Ce choix a été guidé par les observations faites dans la littérature sur la capacité de ce solvant à séparer les signaux des protons uréthane et urée. Il présente de plus l'avantage de ralentir fortement les échanges de protons habituellement qualifiés d'échangeables, grâce à sa capacité à créer des liaisons hydrogène. Cela permet d'utiliser les intégrales des signaux des protons liés aux azotes des urées et des uréthanes. Les analyses sont faites à 300K (27°C).

Dans le DMSO-d6, les signaux des protons N-H des uréthanes se situent dans la zone spectrale de déplacements chimiques 6,3ppm à 7,1ppm. La zone spectrale correspondant aux urées se situe de 5,3ppm à 6,1ppm. En intégrant l'une et l'autre zone, le rapport R est obtenu.

Grâce à cette dernière relation, le système se compose de 4 équations à 4 inconnues :

$$\begin{cases} a = \alpha + \delta \\ b = \beta + \lambda \\ c = \gamma + \delta + 2 * \lambda \\ \delta = R(2\lambda + \gamma) \end{cases}$$

Après réarrangement, il devient aisé à résoudre en utilisant les équations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \lambda = \frac{c - \gamma(R+1)}{2(R+1)} \\ \beta = b - \lambda \\ \delta = \frac{c}{1 + \frac{1}{R}} \\ \alpha = a - \delta \end{array} \right.$$

3.1.3. Conditions opératoires

Le mode opératoire est détaillé dans l'Annexe A expérimentale, §1.2.3.3.

Seuls sont rappelés ici les principaux paramètres : la température du milieu réactionnel est réglée à 20°C, un ciel d'azote empêche l'humidité atmosphérique de modifier la stœchiométrie de la réaction. La quantité de réactifs est ajustée en fonction de l'indice d'isocyanate de l'IPDI, dosé au maximum 5 jours plus tôt, et de l'indice d'hydroxyle du PPG2000 pour obtenir un rapport $[OH]/[NCO]$ de 0,49. De l'eau est mélangée au PPG2000 afin que la formulation complète en contienne 1,39 équivalents par rapport aux isocyanates (2% en masse). La concentration en catalyseur est de 500NCO/cata environ.

3.1.4. Validation de la méthode avec un alcool modèle

Nous avons choisi de vérifier la fiabilité de cette méthode en utilisant un système simplifié dans lequel l'alcool utilisé n'est pas un poly(oxypropylène) dihydroxylé commercial mais le 1-méthoxypropan-2-ol (PGME pour Propylène Glycol monoMethyl Ether, voir *Figure 4.9*). Cet alcool secondaire a été choisi pour sa similarité avec une extrémité de chaîne PPG.

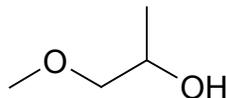


Figure 4.9 - Structure du 1-méthoxypropan-2-ol ou PGME

La formulation ne contient que de l'IPDI et du PGME, ce qui doit permettre d'obtenir un produit dont les quantités de liaisons uréthane et urée sont connues. Un équivalent d'IPDI est donc mis à réagir avec 0,492 équivalents de PGME en présence du catalyseur de référence, le Thorcat 535, à une teneur de 500NCO/Hg (0,2% molaires). Cette concentration est typique dans les formulations industrielles pour

obtenir une cinétique de réticulation du matériau compatible avec les contraintes de mise en œuvre. La température est réglée à 20°C et la réaction a lieu sous ciel d'azote jusqu'à ce que l'indice NCO de la formulation n'évolue plus.

Près de la moitié des isocyanates est donc consommée par les alcools et conduit à des uréthanes.

Le PGME contient 0,015% massiques d'eau (Certificat d'analyse du fournisseur Sigma Aldrich). Elle peut évoluer après ouverture et il faut donc contrôler cette teneur avant chaque utilisation. Une formulation contenant 0,492 équivalents de P GME contient par conséquent $(0,492 \times 90,1) \cdot 0,015\% = 0,0066g$ d'eau, soit $3,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ d'eau, c'est-à-dire $3,7 \cdot 10^{-4}$ équivalents d'eau par rapport aux isocyanates. Puisqu'une molécule d'eau consomme deux fonctions isocyanate, $7,4 \cdot 10^{-4}$ équivalents d'isocyanate supplémentaires seront consommés.

La quantité d'isocyanates résiduels, c'est-à-dire 0,507 équivalents, est ensuite bloquée par un excès de di butylamine, générant autant de fonctions urée supplémentaires.

La *Figure 4.10* rend compte de la réaction et des quantités de réactifs mises en jeu.

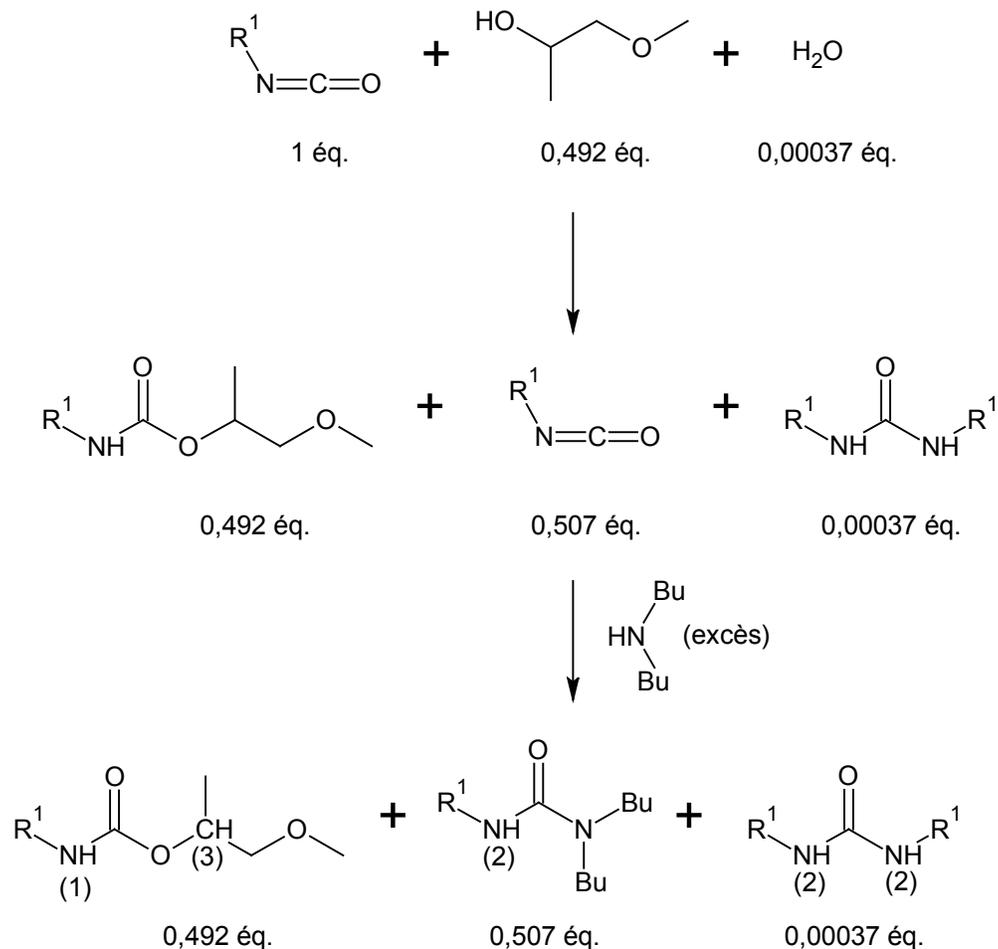


Figure 4.10 – Produits de la réaction IPDI / PGME / H₂O et quantités th\u00e9oriques obtenues

En RMN ¹H, nous devrions donc observer 0,492 protons ur\u00e9thane et 0,507 + 2 x 0,00037 = 0,5077 protons ur\u00e9e, soit un rapport R = 0,969 tel que d\u00e9fini au \u00a33.1.2.

Le spectre de RMN ¹H de la Figure 4.11 correspond au produit de la r\u00e9action d\u00e9crite ci-dessus.

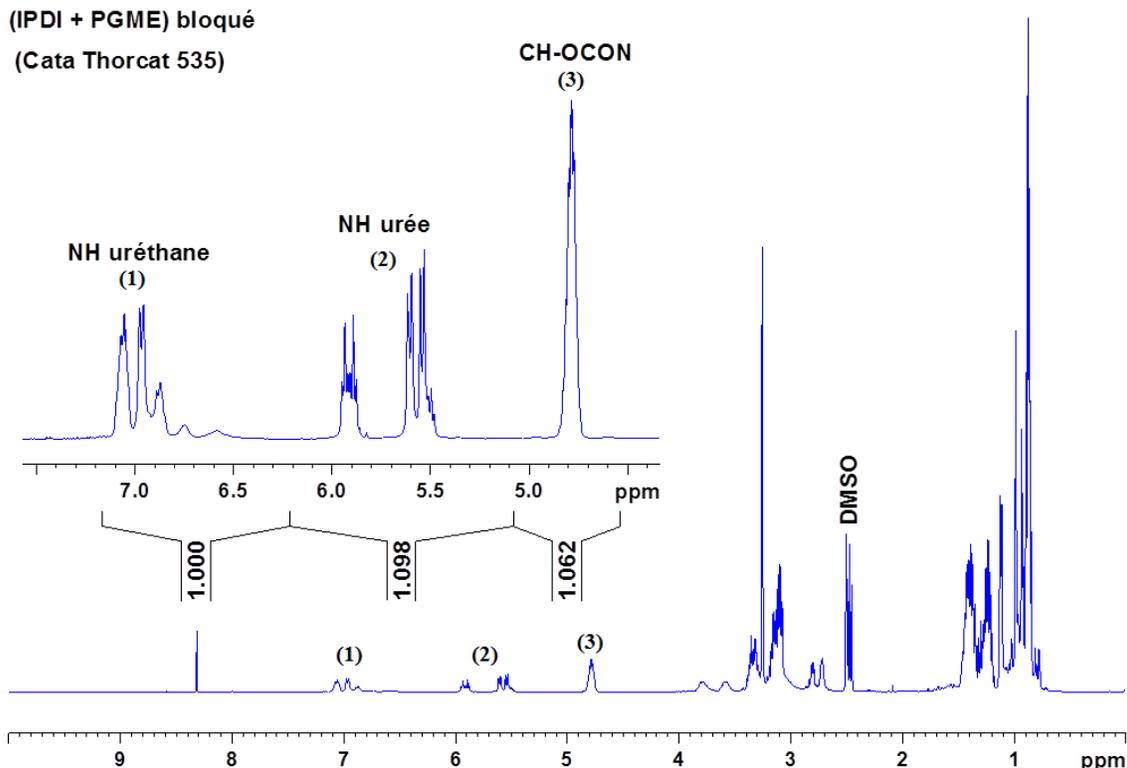


Figure 4.11 – Spectre de RMN ^1H du produit de la réaction entre un équivalent d'IPDI et un équivalent de PGME catalysée avec du Thorcat 535. L'indexation des signaux (1) (2) et (3) fait référence aux protons identifiés Figure 4.10

La comparaison entre les protons NH et le proton CH du PGME permet de confirmer la fiabilité des signaux. En effet, comme cela a été évoqué plutôt, le DMSO- d_6 possède la propriété de créer des liaisons hydrogène avec les composés à hydrogène labile de sorte que les protons habituellement échangeables perdent un peu de cette capacité. Dans le système présent, cependant, la présence de la dibutylamine utilisée en excès pour bloquer les isocyanates résiduels pourrait interférer avec le DMSO- d_6 et ainsi permettre aux protons de type uréthane ou urée de s'échanger. On vérifie donc que les intégrales des signaux que nous utilisons ne sont pas faussées en comparant les rapports théoriques et mesurés des intégrales des protons NH de type uréthane et

urée sur celles du proton CH du PGME. Pour les uréthanes, le rapport $\frac{\int(\text{NH}_{\text{uréthane}})}{\int(\text{CH})}$

attendu vaut 1, il est en réalité de 0,942. De la même manière, un rapport $\frac{\int(\text{NH}_{\text{urée}})}{\int(\text{CH})}$ de

1,032 est attendu pour les urées et vaut en réalité 1,035. L'erreur est plus importante sur l'intégrale des signaux uréthane (6%) que sur celle des signaux urée (0,3%) mais

reste comprise dans la marge d'erreur des valeurs des intégrales en RMN (~5%). Les signaux NH utilisés sont donc fiables.

Le rapport R obtenu en utilisant les signaux correspondant aux protons NH des urées et des uréthanes vaut 0,911, ce qui correspond à une erreur de près de 5% par rapport à la valeur attendue (0,965) comprise dans la marge d'erreur des valeurs des intégrales en RMN.

Puisque le rapport R obtenu expérimentalement est proche de celui attendu, la méthode va être confrontée à un système à base de poly(oxypropylène) dihydroxylé.

3.1.5. Réaction avec un poly(oxypropylène) industriel sans eau

3.1.5.1. Description du produit attendu

Pour ce premier essai, une étude sur un prépolymère de référence préparé à partir de PPG2000 et d'IPDI sans eau a été effectuée. Comme dans le système modèle, on s'attend à trouver une quantité de protons de type urée environ égale à la quantité de protons de type uréthane puisque l'on introduit dans le milieu réactionnel près de deux fois plus de fonctions isocyanate que de fonctions alcool. Une fois la réaction terminée, les isocyanates résiduels (environ 1 équivalent) sont bloqués par de la dibutylamine en excès (voir *Figure 4.12*).

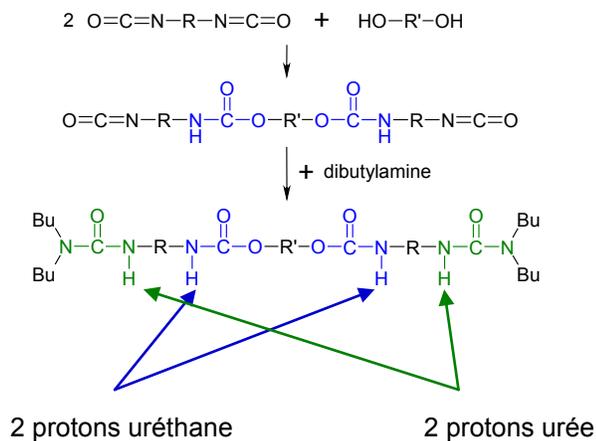


Figure 4.12 - Fonctionnalisation du diol puis blocage des isocyanates résiduels par la dibutylamine : obtention d'un nombre équivalent de protons urée et uréthane

Un dosage par la méthode de Karl Fischer a permis de déterminer que le macrodiol contient 0,14% massiques d'eau après séchage (3 heures, 100°C, sous vide). Les quantités exactes de fonctions isocyanate et alcool introduites dans la formulation sont respectivement 1,000 équivalent et 0,489 équivalents, ce qui implique la présence

de 0,037 équivalents d'eau (qui consommeront le double de fonctions isocyanate). Le

rapport théorique attendu est donc $R = \frac{{}^1H_{ur\acute{e}thane}}{{}^1H_{ur\acute{e}e}} = 0,957$ (voir *Tableau 4.1*).

		nombre d'équivalents
fonctions	Isocyanate	1,000
	Alcool	0,489
molécule	Eau	0,037
Proton	urée(DBA)	0,436
	urée(H ₂ O)	0,075
	uréthane	0,489

$$R_{th\acute{e}o} = \frac{0,489}{0,361 + 0,150} = 0,957$$

Tableau 4.1 – Détermination du rapport théorique de l'intégrale des protons uréthane sur celle des protons urée

3.1.5.2. Caractérisation du produit obtenu

La *Figure 4.13* présente le spectre de RMN ¹H du prépolymère formé à partir d'IPDI et de PPG2000 séché et catalysé par le Thorcat 535. Un agrandissement de la zone spectrale allant de 4,3ppm à 7,3ppm est présenté afin d'observer aisément les signaux permettant de quantifier les uréthanes et les urées.

Le signal (3) centré sur 4,7ppm correspond au proton CH du bout de chaîne du poly(oxypropylène) terminé par une fonction uréthane, c'est-à-dire après réaction de l'alcool terminal avec un isocyanate. Les deux doublets (4) situés entre 5,1ppm et 5,3ppm correspondent aux protons du CH₂ allylique présent en tant qu'impureté dans le PPG (bout de chaîne de type allyle CH₂=CH-CH₂-O). Le proton du CH de ce bout de chaîne possède un signal (5) entre 5,8ppm et 5,9ppm, intégrant bien évidemment pour la moitié des protons des deux doublets (4). Les protons de type urée donnent des signaux (2) se situant entre 5,3ppm et 6,1ppm. La contribution des signaux du CH allylique, c'est-à-dire la moitié de la valeur de l'intégrale des deux doublets, devra être retirée de la valeur de l'intégrale des signaux urée pour obtenir uniquement la valeur de l'intégrale des protons de type urée. Enfin, les protons de type uréthane sont visibles dans la zone spectrale (1) allant de 6,3ppm à 7,1ppm.

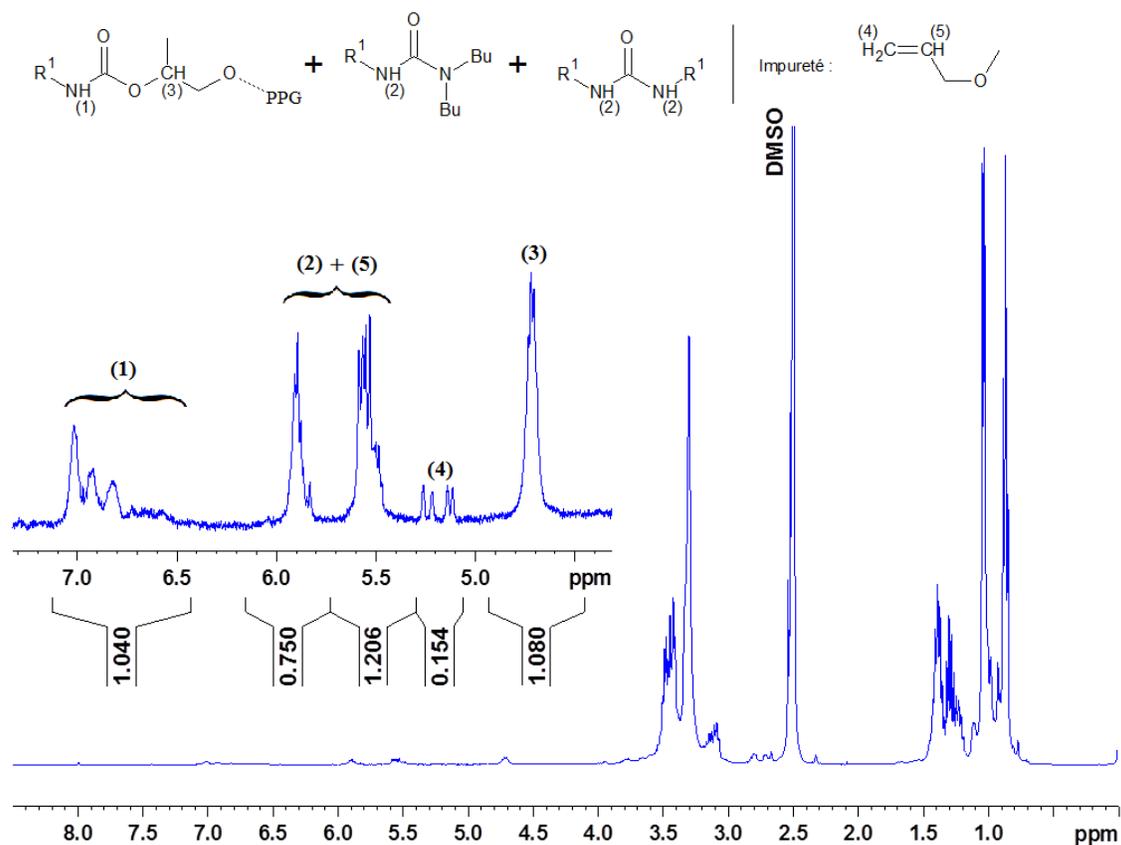


Figure 4.13 – Spectre de RMN du proton d'un prépolymère formé à partir d'IPDI, de PPG2000 et catalysé par le Thorcat 535 puis bloqué par la dibutylamine : intégration de la zone spectrale des urées et uréthanes ; DMSO-d6, 300K

Comme le montre le spectre de RMN ^1H ci-dessus, le rapport attendu est loin d'être vérifié. Il est de $\frac{1,040}{0,750 + 1,206 - \frac{0,154}{2}} = 0,553$ au lieu de 0,957.

La formulation ne contenait qu'une faible quantité d'eau qui est connue et a été prise en compte dans le rapport théorique attendu. L'écart ne vient donc pas de là. Les isocyanates auraient pu réagir avec les fonctions uréthane, formant alors des allophanates. Ce ne semble toutefois pas être le cas car cela conduirait en RMN ^{13}C à deux signaux d'intensités égales dans la zone spectrale 150ppm à 156ppm caractéristique des allophanates formés à partir de l'IPDI [DES-97] qui ne sont observés. Les isocyanates n'ont donc pu réagir qu'avec l'alcool. Pourtant, un excès de fonctions urée a été formé par rapport aux uréthanes. Le rapport obtenu en utilisant le signal (3) du proton CH du bout de chaîne PPG au lieu du signal (1) des NH uréthane vaut 0,575, ce qui est également très éloigné du rapport attendu.

3.1.5.3. Vérification de l'absence d'alcool résiduel

Nous avons tout d'abord voulu contrôler que tous les alcools introduits initialement ont bien été consommés. La RMN du carbone 13 a été utilisée afin de vérifier que le signal du carbone portant l'alcool en bout de chaîne du macrodiol a disparu (voir *Figure 4.14*).

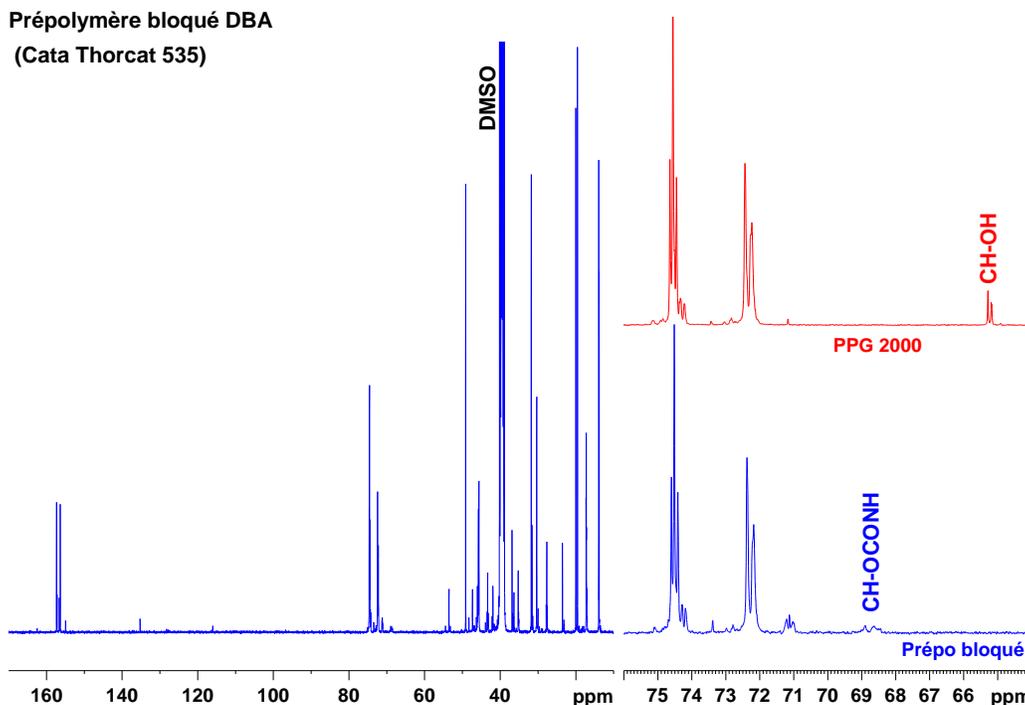


Figure 4.14 – Confirmation de l'absence d'alcool résiduel grâce à la RMN du carbone 13, aucun signal à 65ppm correspondant aux $\underline{C}H-OH$ du bout de chaîne du polyol n'est observé ; DMSO- d_6 , 300K

L'absence de signal à 65ppm dans le spectre de RMN du prépolymère bloqué ci-dessus montre bien qu'il ne reste pas d'alcool non réagi dans le milieu. Cela implique que tout l'alcool a été consommé et qu'il n'y a pas eu de réaction d'échange uréthane + amine \rightarrow urée + alcool. La question de la fiabilité des signaux utilisés a alors été soulevée.

3.1.5.4. Vérification de la fiabilité des signaux utilisés

Il est relativement peu commun de s'appuyer sur l'intégrale de protons liés à un atome d'azote pour quantifier des espèces en RMN. Shi n'ayant pas démontré qu'il était possible de se fier à ces signaux dans sa publication [SHI-08], il a paru indispensable d'effectuer cette étude.

Nous avons déjà montré que les signaux des protons NH des uréthanes étaient cohérents avec les signaux du proton CH (3) non échangeable mais il faut également le prouver pour les urées. Cela est plus compliqué puisqu'aucun signal caractéristique des

urées n'est isolé dans le spectre RMN ^1H du prépolymère bloqué. Nous avons donc été contraint d'utiliser la RMN quantitative du carbone 13.

Un nouveau prépolymère, toujours à base de PPG2000 et d'IPDI, a été préparé sans catalyseur, toutes les autres conditions étant égales par ailleurs (quantités de réactifs, température, ciel d'azote). Il a fallu attendre deux mois pour que la réaction atteigne sa conversion maximale.

Des rapports d'intégrales de signaux caractéristiques des uréthanes et des urées sont calculés pour les deux noyaux afin de vérifier que la valeur de ce rapport reste constante. La *Figure 4.15* présente les deux spectres obtenus ainsi que les signaux intégrés utilisés pour ces calculs.

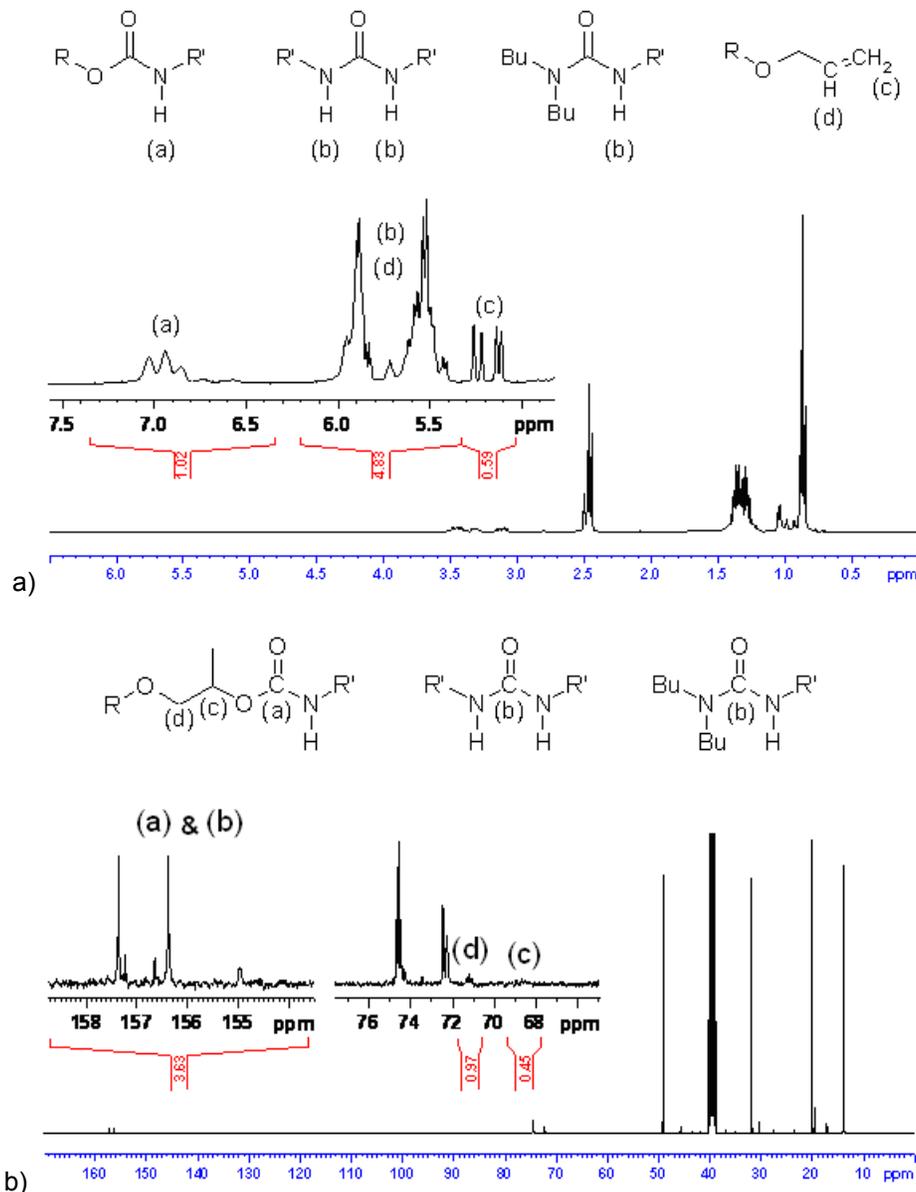


Figure 4.15 – Comparaison du rapport de l'intégrale des signaux des uréthanes sur celle des urées d'un même prépolymère bloqué afin de vérifier la fiabilité des intégrales obtenues par RMN du proton : (a) spectres de RMN du proton et (b) Spectre de RMN quantitative du carbone 13 ; DMSO-d6, 300K

Le *Tableau 4.2* présente les valeurs utilisées pour obtenir les rapports d'intégrales des signaux uréthane / urée.

Les signaux utilisés afin d'évaluer la quantité relative des divers composés sont les suivants :

Uréthanes : signaux correspondant aux N-H, situés entre 6,3ppm et 7,1ppm pour la RMN du proton, la moyenne des signaux correspondant aux CH et CH₂ du bout de chaîne polyol centrés respectivement sur 68,7ppm et 71,2ppm pour la RMN ¹³C.

Urées : signaux correspondant aux N-H, situés entre 5,3ppm et 6,1ppm pour la RMN du proton. Les signaux de type urée ne sont pas différenciables aisément des signaux correspondant aux uréthanes en RMN du carbone. Nous avons donc retranché du signal des $\underline{\text{C}}=\text{O}$ (comprenant les C=O des uréthanes et des urées dont les signaux apparaissent entre 154ppm et 158ppm) la valeur de l'intégrale des CH-O utilisés pour calculer la quantité d'uréthane présente puisque tous les carbonyles qui n'appartiennent pas à un uréthane appartiennent forcément à une urée.

Rapports des intégrales utilisées	RMN Proton	RMN Carbone 13 quantitative	Erreur
$\frac{\int_{uréthanes}}{\int_{urées}} (= R)$	$\frac{1,02}{4,53} = 0,23$	$\frac{0,71}{2,92} = 0,24$	4,3%

Tableau 4.2 – Calcul de l'erreur de mesure entre les rapports des intégrales des signaux uréthane sur urée obtenus par RMN ^1H et ^{13}C

L'erreur observée entre les rapports obtenus par RMN du proton et RMN du carbone 13 est de 4,3%, ce qui est compris dans la marge d'erreur de l'outil utilisé (environ 5%).

Nous pouvons conclure que les signaux des protons liés aux azotes des fonctions uréthane et urée peuvent *a priori* être utilisés pour évaluer le rapport urée / uréthane.

On peut également noter que cet essai réalisé sans catalyseur a favorisé la formation d'urées : pour une même quantité d'uréthanes, il y en a deux fois plus que lors de l'essai de la formulation catalysée par le Thorcat 535.

3.1.6. Conclusion

L'évaluation de la sélectivité par la spectroscopie de RMN du proton, bien qu'elle permette d'obtenir des résultats fiables avec des systèmes modèles, a montré sa limite lorsqu'un polyéther α,ω -hydroxylé industriel est utilisé comme alcool. Nous n'avons pas pu déterminer l'origine de la quantité excessive de protons NH de type urée observée, ce qui nous a contraint à utiliser une méthode d'évaluation de la sélectivité différente, qui est détaillée ci-après.

3.2. Evaluation de la sélectivité par comparaison des temps de conversion

La sélectivité des catalyseurs sera finalement évaluée en utilisant les temps de conversion des isocyanates pour deux formulations par catalyseur : la première à base d'IPDI et d'alcool et la seconde à base d'IPDI et d'eau en milieu éther.

C'est malheureusement un retour en arrière car il existe des inconvénients à l'évaluation en deux temps de l'avancement des réactions à suivre. Nous avons estimé que la méthode décrite ci-après était cependant adaptée à l'évaluation de la sélectivité des catalyseurs.

3.2.1. Principe

Il s'agit dans un premier temps de mesurer la conversion des isocyanates en fonction du temps pour une réaction mettant en jeu un alcool et un isocyanate. L'opération est ensuite répétée en utilisant cette fois de l'eau et un isocyanate. En faisant le rapport du temps mis pour atteindre une conversion donnée dans la réaction isocyanate – eau sur le temps mis pour atteindre cette même conversion dans la réaction isocyanate – alcool (la conversion en question est choisie arbitrairement mais doit rester la même afin de pouvoir comparer les résultats), il est possible de définir une valeur de sélectivité.

L'équation suivante traduit le rapport utilisé pour définir cette sélectivité :

$$S = \frac{t_{x\%}(\text{eau})}{t_{x\%}(\text{alcool})}. S \text{ doit être le plus grand possible si l'on désire être très sélectif et}$$

empêcher la réaction avec l'eau. Comme dans le Chapitre 2, la conversion a été fixée à 30%, valeur permettant d'obtenir des résultats dans des temps raisonnables.

3.2.2. Conditions opératoires

Les modes opératoires sont décrits en détail dans l'Annexe A §1.2.3.1 et §1.2.3.2.

Les principaux paramètres sont rappelés ci-après : la température du milieu réactionnel est régulée à 20°C, un ciel d'azote empêche l'humidité atmosphérique de modifier la stœchiométrie de la réaction. La quantité de réactifs est ajustée en fonction de l'indice d'isocyanate de l'IPDI, dosé au maximum 5 jours plus tôt, et de l'indice d'hydroxyle du PPG2000 ou de l'eau pour obtenir un rapport $\frac{[OH]}{[NCO]}$ de 0,49. Pour la

réaction avec l'eau, du bis(propylène glycol)diméthyléther est ajouté pour que la réaction isocyanate – eau ait lieu en milieu éther, comme lorsque le PPG est présent. Les concentrations en isocyanates et en OH dans la formulation sont similaires afin que les résultats ne soient pas influencés par des questions de dilution. La concentration en catalyseur est de 500NCO/cata environ.

3.2.3. Evaluation des catalyseurs de référence

La sélectivité du Thorcat 535 et du DBTDL a été mesurée grâce à cette méthode. La *Figure 4.16* présente les courbes de conversion des fonctions isocyanate pour chacune de ces deux formulations. Le graphique (a) correspond au suivi de la réaction entre l'IPDI et l'alcool, le graphique (b) au suivi de la réaction entre l'IPDI et l'eau.

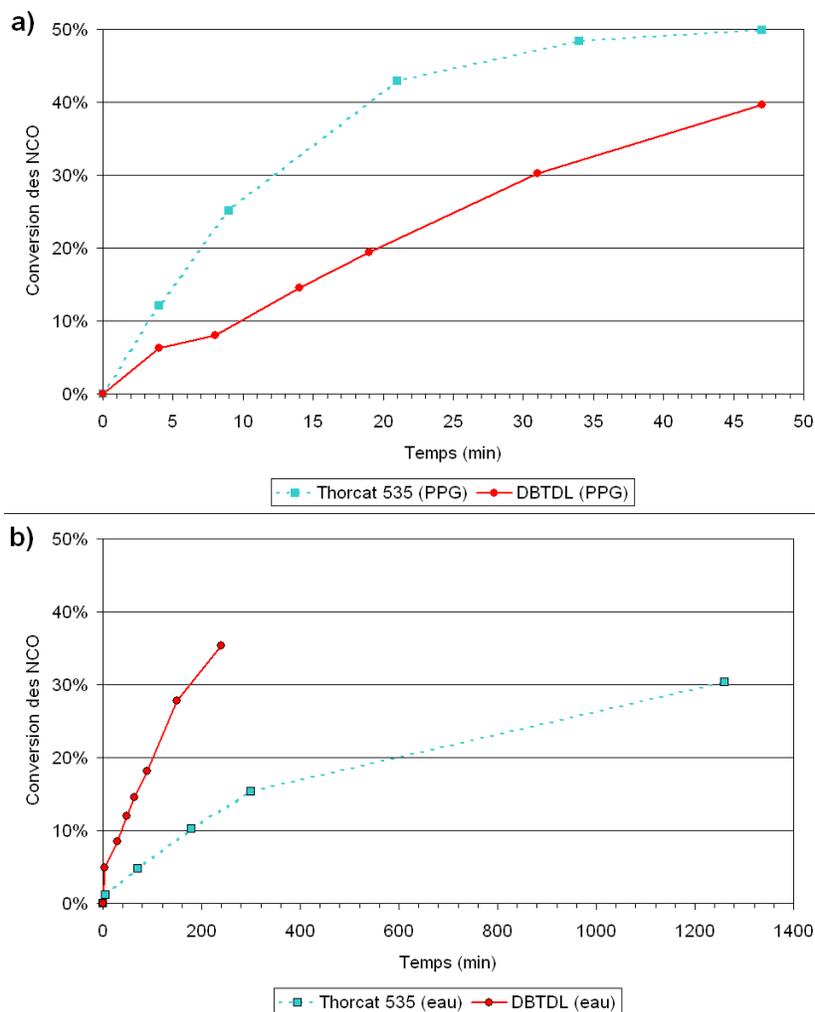


Figure 4.16 - Suivi de la réaction (a) entre l'IPDI et l'alcool et (b) entre l'IPDI et l'eau pour des formulations catalysées au Thorcat 535 et au DBTDL ; 20°C, 500NCO/(Hg ou Sn)

Tout d'abord, on observe que les deux catalyseurs testés favorisent préférentiellement la réaction isocyanate – alcool par rapport à la réaction isocyanate –

eau. Ce résultat était prévisible car le Thorcat 535 est connu pour sa sélectivité et le DBTDL, couramment utilisé pour la production de mousse polyuréthane, est décrit comme « catalyseur de gélification ». Seneker a montré qu'il favorisait la réaction isocyanate – alcool [SEN-89]. C'est d'ailleurs pour cela qu'une amine tertiaire lui est toujours associée, dont le caractère basique catalyse plutôt la réaction isocyanate – eau. Ce cocktail de catalyseurs permet un gonflement de la mousse suffisant avant que le matériau ne se fige.

Le catalyseur à base de mercure est plus actif que celui à base d'étain pour la réaction de formation des uréthanes dans ces conditions de synthèse. Il est par contre moins actif que le DBTDL pour la réaction isocyanate – eau. Cela implique que le Thorcat 535 possède une sélectivité plus élevée que le DBTDL. Le tableau récapitule les valeurs de sélectivité obtenues à 30% de conversion.

Catalyseur	Valeur de sélectivité à 30% de conversion
Thorcat 535	103 (1239 / 12)
DBTDL	5,7 (176 / 31)

Tableau 4.3 – Sélectivité des catalyseurs de référence à 20°C. Les rapports des temps de conversion utilisés sont donnés entre parenthèses en minutes

La sélectivité du DBTDL n'est que de 5,7, c'est-à-dire 18 fois plus faible que celle du Thorcat 535 ($S = 103$).

Ce comportement du DBTDL vient probablement de son caractère hydrolysable. En effet, il a été montré que lors de la synthèse des silicones par condensation ($\text{Si-OH} + \text{Si-OR} \rightarrow \text{Si-O-Si} + \text{ROH}$), la première étape est la formation de l'espèce catalytique active hydroxyde-laurate de dibutylétain par hydrolyse du DBTDL [MUN-97]. Cette hydrolyse peut également avoir lieu lors de la formation d'un polyuréthane en présence d'eau.

La littérature concernant la catalyse de la formation des polyuréthanes s'accorde à dire que le mécanisme de catalyse de type insertion présenté au Chapitre 1 joue un rôle important pour la réaction entre un alcool et un isocyanate. Nous pouvons proposer un mécanisme équivalent pour la réaction entre l'eau et un isocyanate.

L'hydrolyse du DBTDL aurait ainsi pour conséquence la formation d'acide carbamique se décomposant pour conduire à un étain dont un ligand serait une amine. Ce nouveau complexe pourrait réagir avec un second isocyanate pour conduire, après

hydrolyse de la liaison Sn-N, à une urée et à la régénération de l'hydroxyde d'étain. La *Figure 4.17* présente le schéma de la réaction qui pourrait avoir lieu selon un type insertion où l'alcoolate d'étain serait remplacé par l'hydroxyde d'étain.

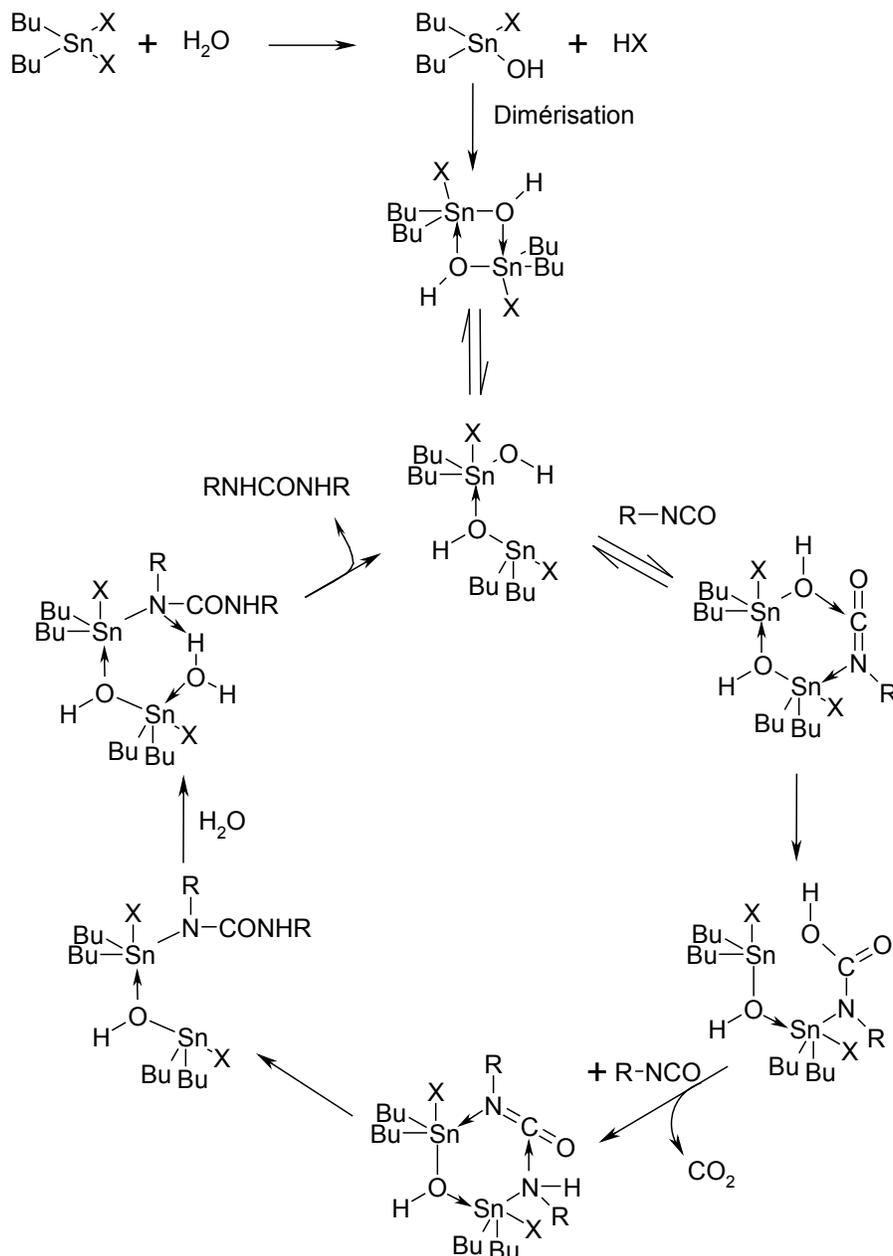


Figure 4.17 – Proposition du cycle catalytique de la réaction isocyanate – eau par le DBTDL

3.2.4. Influence de la présence d'acide néodécanoïque sur la sélectivité

Le chapitre 2 a mis en évidence le rôle de l'acide néodécanoïque (AND) dans le Thorcat 535 : la sélectivité du complexe organométallique est multipliée par 4 en présence d'AND. Nous avons par conséquent utilisé notre méthode d'évaluation pour

tester l'influence de l'ajout d'AND à quelques catalyseurs disponibles sur le marché sur leur sélectivité.

Les sélectivités du DBTDL, du Coscat Z22 (bis(2-éthylhexanoate) de zinc + ZnO) et du tris(néodécanoate) de bismuth $\text{Bi}(\text{ND})_3$ ont ainsi été évaluées pour ces catalyseurs seuls et en présence d'AND. Le $\text{Bi}(\text{ND})_3$ a été testé en raison de ses ligands néodécanoate similaires au ligand de l'espèce active du Thorcat 535, le néodécanoate de phénylmercure (PMND).

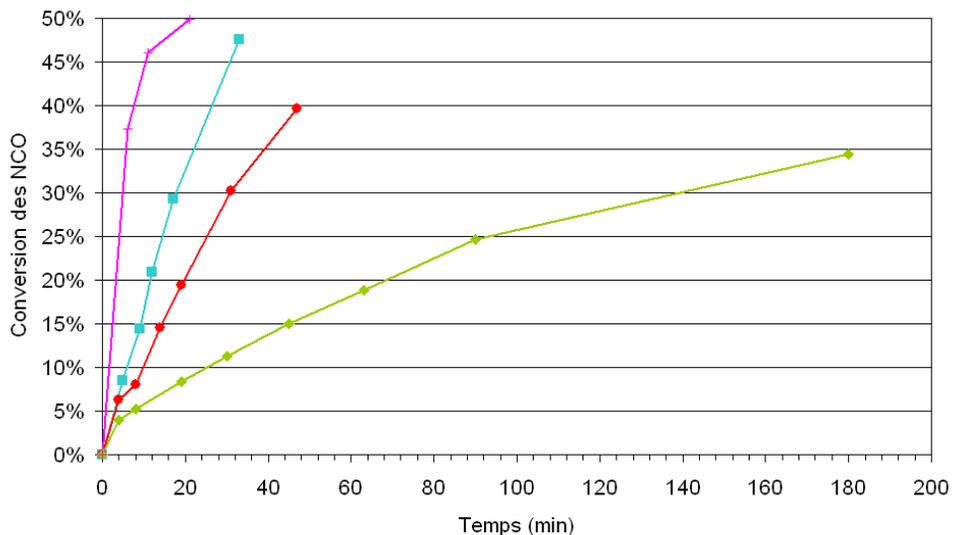
3.2.4.1. Evaluation de la sélectivité des catalyseurs sans acide

La *Figure 4.18* présente les courbes de suivi d'avancement de r réactions catalysées avec les composés sans AND. Le Thorcat 535 contenant déjà de l'AND a ici été distillé. Les détails de cet essai ont déjà été présentés au chapitre 2. Le Thorcat 535 distillé contient encore 0,04 équivalents d'AND.

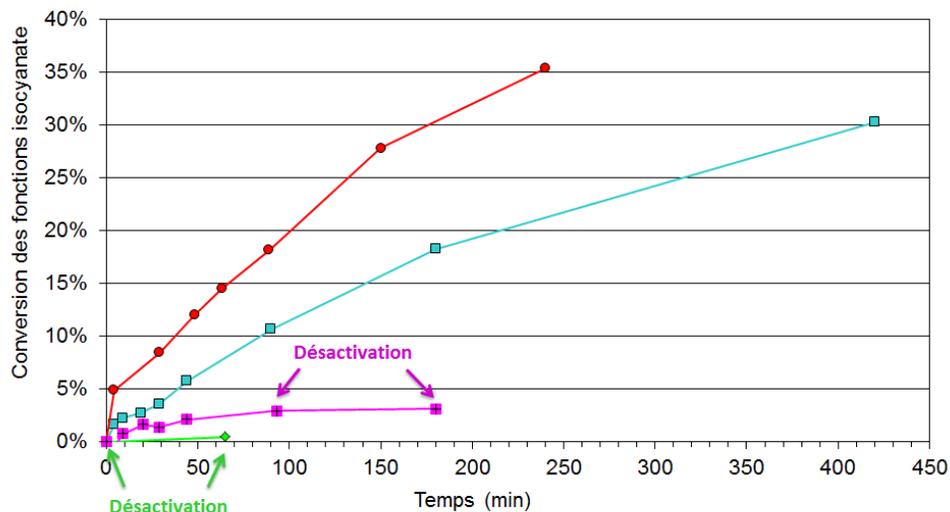
Pour la réaction isocyanate – alcool, le sel de bismuth est le plus actif, puis vient le Thorcat 535 distillé, le DBTDL et enfin le Coscat Z22. En ce qui concerne la réaction isocyanate – eau, les catalyseurs peuvent être classés par ordre d'activité décroissante : DBTDL > Thorcat 535 distillé > $\text{Bi}(\text{ND})_3$ > Coscat Z22 .

Les essais de catalyse de la réaction isocyanate – eau avec le Coscat Z22 et le $\text{Bi}(\text{ND})_3$ n'ont pas permis d'atteindre 30% de conversion dans un temps raisonnable. Un précipité blanc est apparu dans la formulation catalysée avec le sel de bismuth. Il n'a pas pu être analysé mais l'apparition de cette substance concorde avec le ralentissement de la vitesse de conversion dû à la dégradation du tris(néodécanoate) de bismuth par hydrolyse. Ces deux catalyseurs se désactivent donc, au moins partiellement et probablement par hydrolyse, ce qui expliquerait la lenteur de la réaction.

Nous pouvons affirmer que la lenteur de la réaction ne vient pas d'une sélectivité élevée car des élastomères transparents ont été préparés en utilisant ces deux produits comme catalyseurs. L'apparition de myriades de bulles au sein du matériau formé indique que la réaction isocyanate – eau a bien lieu.



— Thorcat 535 distillé (PPG) — DBTDL (PPG) — Coscat Z22 (PPG) — Bi(ND)3 (PPG)



— Thorcat 535 distillé (eau) — DBTDL (eau) — Coscat Z22 (eau) — Bi(ND)3 (eau)

Figure 4.18 – Courbes de conversion des isocyanates de l'IPDI lors de sa réaction avec le PPG (en haut) et l'eau (en bas) ; 20°C, les catalyseurs sont utilisés sans AND

Le Tableau 4.4 présente les valeurs de sélectivité déterminées pour les catalyseurs testés ainsi que les temps mis pour atteindre 30% de conversion des isocyanates pour la réaction isocyanate – eau et pour la réaction isocyanate – alcool, respectivement.

Catalyseur	Valeur de sélectivité à 30% de conversion
Thorcat 535 distillé	23 (415 / 18)
DBTDL	5,7 (176 / 31)
Coscat Z22	Non mesurable *
Bi(ND) ₃	Non mesurable *

Tableau 4.4 - Sélectivité des catalyseurs testés sans AND ; 20°C, les rapports des temps de conversion utilisés sont indiqués entre parenthèses en minutes

* catalyseur dégradé avant d'atteindre la conversion de référence

Comme expliqué précédemment, les catalyseurs à base de zinc et de bismuth testés sont hydrolysés au cours de la réaction. Faire le rapport des temps de demi-conversion dans ces conditions – une partie au moins du catalyseur s'est dégradé – n'est pas représentatif de la sélectivité réelle. Toutefois, leur dégradation prouve que ces composés ne sont pas stables en présence d'eau et leur utilisation dans des formulations qui peuvent en contenir n'est pas judicieuse si l'on désire obtenir une conversion rapide.

En comparant les deux autres catalyseurs testés, le Thorcat 535 distillé est 4 fois plus sélectif que le DBTDL ($S_{\text{Thorcat 535}} = 23$; $S_{\text{DBTDL}} = 5,7$). Cela démontre l'importance du complexe métallique utilisé, indépendamment d'un quelconque ajout de composé pour augmenter sa sélectivité. Le néodécanoate de phénylmercure est donc par nature plus sélectif que le DBTDL. Les ligands carboxylate de ces complexes organométalliques sont très ressemblants, ce qui implique que le noyau métallique joue un rôle important. Les ligands de type butyle ou phényle liés au noyau métallique peuvent également jouer un rôle. Pour le mettre en évidence, il faudrait évaluer et comparer à ces résultats la sélectivité du dilaurate de diphénylétain et / ou celle du néodécanoate de butylmercure. Dans le cadre de ce projet, il n'était pas pertinent de prendre du temps pour effectuer ces essais puisque les composés organométalliques possèdent généralement une toxicité plus élevée que les sels de métal correspondants.

3.2.4.2. Evolution de la sélectivité en présence d'acide néodécanoïque

Les mêmes expériences ont ensuite été effectuées en utilisant cette fois les espèces catalytiques en présence de 0,5 équivalents d'AND, à l'exception du Thorcat 535 qui en contient déjà 0,72 équivalents. La *Figure 4.19* présente les courbes des cinétiques de réaction obtenues.

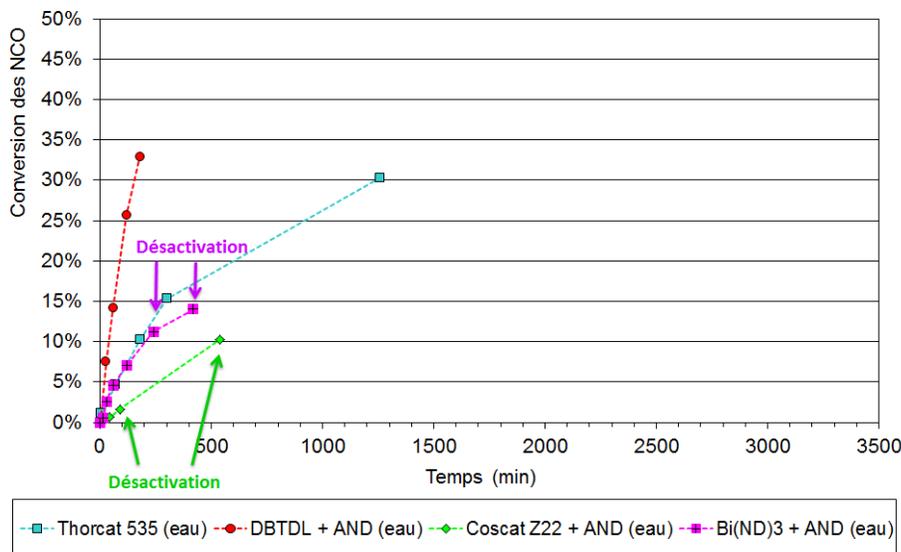
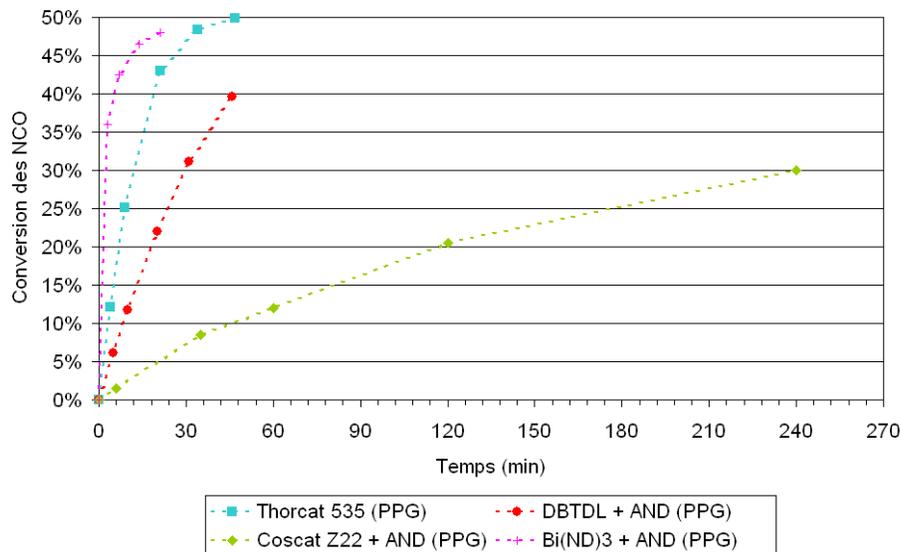


Figure 4.19 - Courbes de conversion de l'IPDI lors de sa réaction avec le PPG (en haut) et l'eau (en bas) ; 20°C, les catalyseurs sont utilisés en présence de 0,5 équivalents d'AND (0,72 équivalents pour le Thorcat 535)

Le classement des catalyseurs en fonction de leur activité pour la réaction isocyanate – alcool est le même que précédemment. Cela donne, par ordre décroissant : $\text{Bi(ND)}_3 + \text{AND} > \text{Thorcat 535} > \text{DBTDL} + \text{AND} > \text{Coscat Z22} + \text{AND}$.

L'ordre d'activité des catalyseurs pour la réaction isocyanate – eau n'est pas impacté par la présence d'AND. Si l'on compare ces activités, le sel de bismuth semble avoir le même comportement que le Thorcat 535 en début de réaction. Toutefois, comme précédemment pour la formulation sans AND, un précipité blanc apparaît dans la formulation après trois heures de réaction, ce qui correspond au moment où la cinétique ralentit car le catalyseur est hydrolysé. La formulation catalysée avec le

Coscat Z22 n'a pas atteint 30% de conversion dans un temps raisonnable. Comme pour les catalyseurs sans acide, ce n'est pas dû à une forte sélectivité mais bien à une hydrolyse des espèces catalytiques, ce qui signifie que 0,5 équivalents d'AND ne protègent pas complètement ces catalyseurs de l'hydrolyse. En comparant les données de la *Figure 4.19 haut* avec celles de la *Figure 4.19 bas*, on constate que l'hydrolyse est retardée en présence d'acide. Ainsi la conversion atteint 15% avec le bismuth et 10% avec le Coscat Z22 alors que sans acide, on ne dépassait pas 4% et 1% respectivement.

Les valeurs de sélectivité obtenues grâce à cette série d'expériences sont récapitulées dans le *Tableau 4.5*. Les valeurs de sélectivité en absence d'AND sont rappelées pour comparaison.

Catalyseur	Valeur de la sélectivité en présence d'AND à 30% de conversion	Rappel : Valeur de la sélectivité des catalyseurs sans AND à 30% de conversion
Thorcat 535 = PMND + 0,7 éq AND	103 (1239 / 12)	23 (415 / 18)
DBTDL + 0,5 éq AND	5,2 (156 / 30)	5,7 (176 / 31)
Coscat Z22 + 0,5 éq AND	Non mesurable *	Non mesurable *
Bi(ND) ₃ + 0,5 éq AND	Non mesurable *	Non mesurable *

Tableau 4.5 - Sélectivité des catalyseurs testés en présence d'AND ; 20°C, les rapports des temps de conversion utilisés sont indiqués entre parenthèses (en minutes)

** catalyseur dégradé avant d'atteindre la conversion de référence*

Comme précédemment, la conversion des réactions catalysées avec le Coscat Z22 et le Bi(ND)₃ lors de la réaction isocyanate – eau n'atteint pas 30%, il est donc impossible d'évaluer la sélectivité de ces catalyseurs de cette manière. Cependant, si on regarde celle-ci à 10% de conversion pour la formulation catalysée au bismuth (avant que le catalyseur ne précipite), on trouve une sélectivité valant plus de 200, alors qu'elle n'était même pas mesurable sans acide.

La présence d'AND permet au PMND d'être 4 fois plus sélectif vis-à-vis de la réaction isocyanate – alcool. Par contre la présence d'AND n'a pas d'effet sur la sélectivité du DBTDL qui reste entre 5 et 6. Les laurates du DBTDL possédant déjà une

chaîne carbonée conséquente, les échanges ayant lieu entre les ligands et l'acide libre n'ont donc pas d'effet sur sa sélectivité : le DBTDL devait déjà être sélectif de lui-même.

3.2.4.3. Conclusion

La stratégie utilisée pour rendre le PMND plus sélectif n'est pas applicable à tous les catalyseurs. Le noyau métallique joue un rôle prédominant dans la sélectivité, et l'ajout d'un acide carboxylique à longue chaîne alkyle n'est pas une solution universelle pour augmenter la sélectivité d'un catalyseur. C'est ainsi que la sélectivité du DBTDL n'a pas été modifiée en présence d'AND. Pour les catalyseurs à base de zinc et de bismuth, la présence d'acide permet de retarder la dégradation de l'espèce catalytique et donc d'atteindre des conversions plus importantes que sans acide. La quantité d'AND utilisée n'était probablement pas suffisante pour limiter l'hydrolyse, mais il est possible que l'utilisation de 1 voire 2 équivalents d'AND permette de mesurer la sélectivité de ces catalyseurs, et que celle-ci ne soit pas mauvaise. Il s'agit toutefois d'un problème de formulation qui n'était pas la priorité de ce travail. Nous avons donc préféré nous concentrer sur l'étude de la sélectivité de nouveaux catalyseurs.

3.2.5. Evaluation de la sélectivité du $Zn(R50)_2$ et de l'un de ses dérivés aminés

La littérature a montré l'intérêt de l'utilisation de ligands de type dicétonate plutôt que carboxylate pour obtenir des catalyseurs sélectifs (voir *Figure 4.20*) [HE-99].

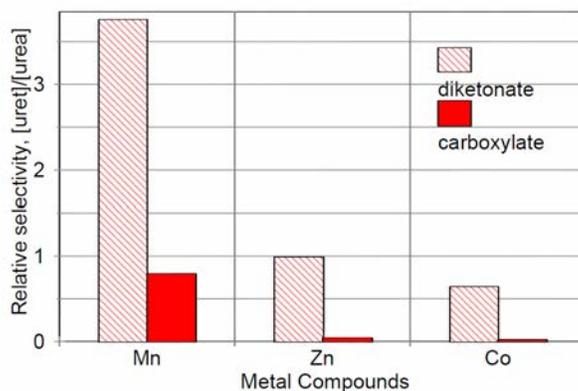


Figure 4.20 – Comparaison de la sélectivité de carboxylates de métaux et de dicétonates de métaux : les ligands dicétonate permettent une meilleure sélectivité pour les complexes testés [HE-99]

La sélectivité du $Zn(R50)_2$, candidat retenu suite aux essais effectués lors du chapitre précédent, va être mesurée. Il s'agit d'un dicétonate de zinc qui devrait logiquement être plus sélectif que le Coscat Z22 (carboxylate). Un de ses complexes aminés a également été évalué : le $Zn(R50)_2$ + DiMéthylButylAmine (DMBA), afin

d'observer l'impact de la présence d'une amine sur la sélectivité du complexe. Le choix de ce complexe mettant en jeu une amine tertiaire permet, tout en influençant peu la vitesse de la réaction (voir Chapitre 3), d'être certain que l'amine ne réagira pas avec l'isocyanate. Mais il faut éviter de perdre l'amine tertiaire qui catalyserait la réaction avec l'eau.

La Figure 4.21 présente les courbes de conversion des isocyanates pour les réactions catalysées par ces nouveaux catalyseurs, celle obtenue avec le Thorcat 535 faisant office de référence.

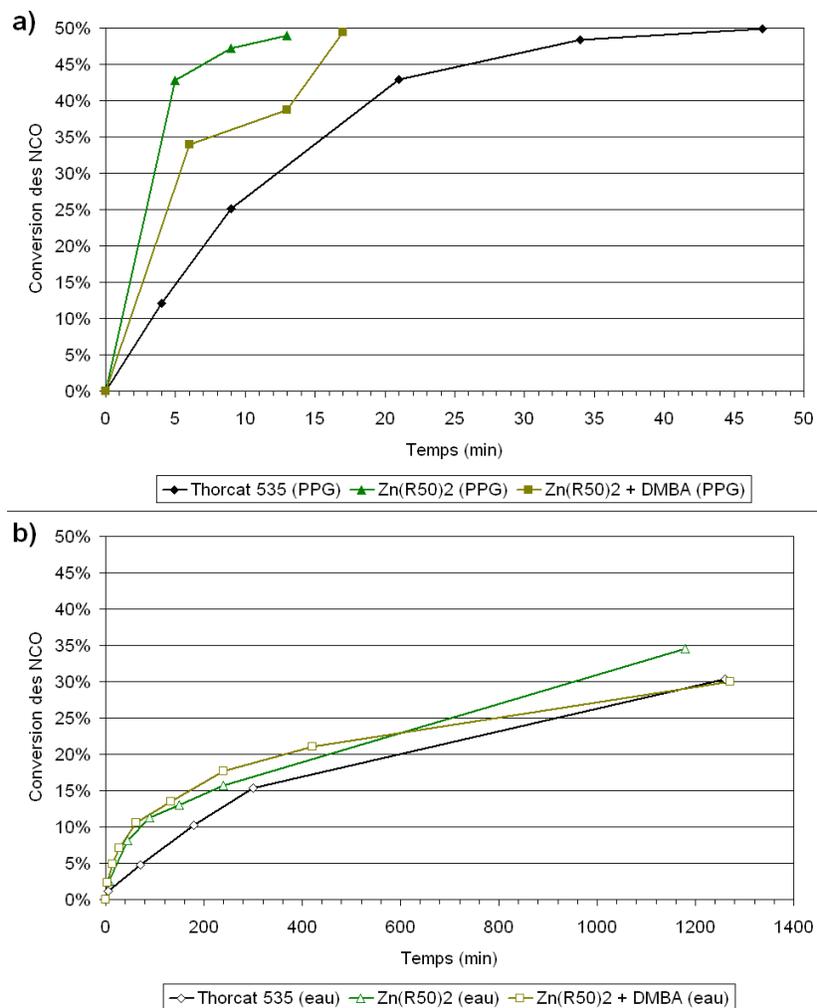


Figure 4.21 - Courbes de conversion de l'IPDI lors de sa réaction avec le PPG (a) et l'eau (b)

Les complexes de zinc testés sont plus actifs que le Thorcat 535, que ce soit pour catalyser le système isocyanate – alcool ou isocyanate – eau. Les deux cinétiques isocyanate – alcool obtenues avec les catalyseurs à base de zinc sont assez proches, bien que la présence d'amine semble ralentir un peu la réaction. La même constatation

peut être faite pour les cinétiques isocyanate – eau. Le *Tableau 4.6* présente la sélectivité de ces catalyseurs en regard avec celle du Thorcat 535.

Catalyseur	Valeur de la sélectivité
Thorcat 535	103 (1239 / 12)
Zn(R50) ₂	272 (953 / 3,5)
Zn(R50) ₂ + DMBA	239 (1270 / 5,3)

Tableau 4.6 - Sélectivité des nouveaux catalyseurs en comparaison de celle du Thorcat 535 ; 20°C, les rapports des temps de conversion utilisés sont indiqués entre parenthèses

Les deux complexes de zinc testés possèdent une sélectivité bien plus élevée que celle du Thorcat 535 qui est de 103.

Si l'on compare les sélectivités de ces deux candidats, 272 pour le Zn(R50)₂ et 239 pour le Zn(R50)₂ + DMBA, la complexation d'une amine sur les β-dicétonates de zinc utilisés diminue la sélectivité du Zn(R50)₂. Ces complexes aminés n'ont donc pas d'intérêt particulier pour la catalyse de la formation des polyuréthanes, tant sur le plan de leur activité (voir Chapitre 3) que sur le plan de leur sélectivité.

Le Zn(R50)₂ est près de deux fois et demi plus sélectif que le Thorcat 535 et est donc un candidat de choix pour le remplacer. Cette sélectivité peut s'expliquer par le fait que le zinc et le mercure sont deux métaux de transitions situés dans la même colonne de la classification périodique des éléments. Leurs propriétés électroniques sont donc censées être proches. La différence de ligands permet toutefois de modifier ces propriétés puisque l'ion Zn²⁺ entouré de deux ligands dicétonate possède sa couche de valence remplie, ce qui est très favorable. L'ion Hg²⁺ a quant à lui sa couche de valence à moitié complète, ce qui est moins favorable. C'est pourquoi l'activité du Zn(R50)₂ est plus importante. Mais cela n'explique pas la différence de sélectivité.

La dureté de ces acides de Lewis ne peut pas être invoquée seule pour l'expliquer puisque l'ion Zn²⁺ est plus dur que l'ion Hg²⁺, ce qui le rend plus oxophile donc plus enclin à réagir avec l'eau [PAR-83]. Mais d'un autre côté, il est également plus fortement lié aux ligands, qui plus est par le biais de deux oxygènes par ligand. Il est par conséquent difficile d'évaluer la contribution de ces effets antagonistes. Des considérations stériques pourraient compléter ce raisonnement pour permettre d'expliquer la bonne sélectivité de ce composé. En effet, le Rhodiastab50 est une molécule de type R-CH₂-R' où R est un groupement benzoyle et R' est un groupement stéaroyle (octadécanoyle) ou palmitoyle (hexadécanoyle), c'est-à-dire que

l'encombrement stérique du zinc est très important et peut le protéger de l'hydrolyse. Le groupement aromatique que l'on trouve également dans le PMND, pourrait jouer un rôle dans cette hydrophobie, et des chercheurs désireux de trouver ce qui influence la sélectivité d'un catalyseur du point de vue des substituants de la dicétone devraient se pencher sur cette question.

3.2.6. Conclusion

Cette méthode d'évaluation de la sélectivité a des limites qui sont rapidement apparues. La désactivation du catalyseur ayant lieu avec le Coscat Z22 et le Bi(ND)₃ est un problème car rien ne permet d'affirmer que ces mêmes catalyseurs se désactivent dans une formulation contenant de l'IPDI, de l'alcool et de l'eau. A l'inverse, il est possible d'imaginer que les catalyseurs testés soient également en partie hydrolysés, mais pas suffisamment pour que ce soit remarqué dans ces expériences. Il faudrait tester avec plus d'AND ajouté, au moins avec le tris(néodécanoate) de bismuth. La nécessité d'effectuer ces mesures en deux formulations est donc un inconvénient non négligeable.

Toutefois, cette méthode a permis de confirmer le classement de certains catalyseurs connus en fonction de leur sélectivité. Le caractère sélectif du Thorcat 535 observé en pratique a ainsi été confirmé, la réaction isocyanate – alcool étant près de 100 fois plus rapide que la réaction isocyanate – eau. En comparaison, le DBTDL est apparu bien moins sélectif bien qu'il catalyse aussi préférentiellement la réaction isocyanate – alcool.

Il a ainsi été possible de mettre en évidence la grande sélectivité du Zn(R50)₂. Il est plus sélectif que le Thorcat 535, ce qui a fait de lui le candidat de choix proposé à Juxta / Allrim pour le remplacement du Thorcat 535.

4. Conclusion

Ce chapitre avait trois objectifs. Le premier consistait à rechercher dans la littérature des méthodes d'évaluation de la sélectivité déjà utilisées afin de considérer leur intérêt avec les réactifs utilisés. Le second était d'étudier si l'ajout d'acide néodécanoïque à quelques catalyseurs commerciaux actifs pour la production d'uréthanes aurait un impact sur la sélectivité du système catalytique obtenu. Le dernier objectif était de mesurer la sélectivité de nouveaux catalyseurs.

Les deux méthodes déjà employées par le passé pour comparer la sélectivité de catalyseurs ont ainsi été décrites. Elles n'ont malheureusement pas semblé appropriées en raison de différences de protocoles (exothermie plus importante en masse empêchant une évaluation des constantes cinétiques de réaction) et de matières premières (utilisation de composés difonctionnels et asymétriques impliquant de trop nombreux signaux à suivre en spectroscopie infrarouge).

Des travaux mettant en œuvre la spectroscopie de RMN ont paru intéressants pour suivre la quantité d'uréthanes et d'urées produits au cours de la réaction. Toutefois, nous avons été confronté à un problème lié à l'utilisation d'un macrodiol industriel et aucune explication n'a pu être donnée quant à l'observation d'un trop grand nombre de fonctions urée.

Ce résultat est à l'origine du développement d'une autre méthode d'évaluation de la sélectivité. Certes, elle possède des inconvénients : il est nécessaire d'effectuer deux réactions pour tester un seul catalyseur et il existe un risque de confondre la forte sélectivité du catalyseur et sa désactivation. Cette méthode a toutefois montré qu'elle était représentative de la réalité : le DBTDL est légèrement plus sélectif envers la réaction isocyanate – alcool qu'envers la réaction isocyanate – eau et le Thorcat 535 possède une sélectivité très élevée.

L'ajout d'acide néodécanoïque à quelques catalyseurs commerciaux n'a pas permis d'atteindre une sélectivité suffisante pour pousser plus avant les essais. Il serait tout de même intéressant d'effectuer des essais supplémentaires en augmentant les quantités d'AND afin de peut-être obtenir un effet semblable à celui observé sur le néodécanoate de phénylmercure (espèce active du Thorcat 535).

L'intérêt du bis(Rhodiastab50) de zinc ($Zn(R50)_2$) a de nouveau été démontré : ce catalyseur possède une sélectivité de plus de deux fois supérieure à celle du Thorcat 535. Il semble toutefois que son activité soit différente de celle du complexe mercuriel. En effet, lors d'essais applicatifs, l'introduction de ce catalyseur dans des quantités égales au Thorcat 535 induit une réaction trop rapide et le matériau est formé en moins de 3 minutes, ne laissant pas un temps de travail suffisant, nécessaire par exemple pour recouvrir un support. Mais lorsque la concentration en catalyseur est diminuée pour obtenir un temps de gel adéquat de 15 minutes, quelques bulles apparaissent dans le matériau et celui-ci reste poisseux plusieurs jours, laissant supposer une désactivation du catalyseur au cours du temps ou de l'avancement de la réaction. Utilisé tel quel, il ne

permet donc pas de remplacer le Thorcat 535. Toutefois, sa forte sélectivité a permis de comprendre les observations faites à la fin du chapitre précédent. En effet, le DBTDL était auparavant utilisé pour catalyser la formation du prépolymère à la base des élastomères transparents. Son remplacement par du $Zn(R50)_2$ a permis d'améliorer le comportement de ces formulations en défavorisant la formation de bulles dans les produits de Juxta / Allrim. Ce résultat démontre une nouvelle fois que la sélectivité telle qu'évaluée dans ce chapitre traduit le comportement effectif des catalyseurs en conditions réelles.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif initial de ce travail était de trouver des remplaçants pour les catalyseurs à base d'étain ou de mercure utilisés pour la réaction isocyanate – alcool lors de la fabrication de polyuréthanes. Ces remplaçants devaient posséder une toxicité plus faible que celle des catalyseurs actuellement utilisés mais des activités catalytiques équivalentes. Plus spécifiquement, deux problématiques ont été traitées. La première a consisté à remplacer le dilaurate de dibutylétain, DBTDL, utilisé pour la préparation des prépolymères destinés à la fabrication d'élastomères transparents ; la seconde a concerné le remplacement du Thorcat 535, catalyseur à base de mercure utilisé lors de la réticulation de ces élastomères transparents. Le problème a plus particulièrement été posé dans le cas très défavorable combinant un diisocyanate aliphatique (IPDI) et des polyols porteurs de fonctions alcool secondaires (PPG), tous très peu réactifs et devant cependant réagir rapidement à température ambiante.

Le premier chapitre a permis d'identifier, grâce à la littérature, un grand nombre de composés capables de catalyser la réaction isocyanate – alcool. Leur nature : organique ou inorganique, influence leur mode d'action. Ainsi, un catalyseur organique basique agit en activant préférentiellement l'alcool par des interactions avec le proton, bien que certains composés puissent activer l'isocyanate grâce à leur nucléophilie. Les complexes métalliques semblent également agir selon deux mécanismes. La catalyse de type acide de Lewis a uniquement été identifiée avec le DBTDL. Elle permet d'activer la fonction isocyanate en formant un complexe métal – oxygène ou métal – azote. Le mécanisme de type insertion, où l'isocyanate s'insère dans la liaison métal – oxygène d'un alcoolate de métal, a été observé pour des catalyseurs à base de métaux tels que l'étain, le cuivre ou encore le zirconium. Le passage par l'un ou l'autre de ces mécanismes est conditionné par l'environnement électronique du métal et par l'affinité relative des ligands et des réactifs envers le métal du catalyseur. Chaque système alcool / isocyanate / catalyseur est donc unique, ce qui rend difficile la prédiction de l'activité d'un catalyseur. Il apparaît toutefois que plus l'environnement électronique du métal est stable, plus l'activité du catalyseur est forte.

Le second chapitre a concerné l'étude du Thorcat 535, catalyseur à base de mercure à remplacer. Une étude basée sur la spectroscopie de RMN a montré que l'espèce catalytique active néodécanoate de phénylmercure semble agir selon un mécanisme de type acide de Lewis avec les réactifs utilisés. Ce résultat concorde avec le principe HSAB énoncé par Pearson. La présence de longues chaînes alkyle dans le catalyseur conduit à une activité élevée en comparaison d'homologues mercuriels à chaînes carbonées courtes. Nous avons également mis en évidence l'intérêt de combiner l'acide néodécanoïque à l'espèce catalytique organométallique : la tenue à l'hydrolyse du complexe métallique est améliorée et sa sélectivité est multipliée par cinq.

A partir des conclusions du Chapitre 1 et des résultats du Chapitre 2, de nouveaux catalyseurs ont été choisis pour être évalués dans une formulation modèle. Seuls les catalyseurs les plus actifs pour la réaction isocyanate – alcool ont été sélectionnés. Les catalyseurs organiques testés (guanidines et carbène) n'ont pas montré une activité suffisante pour être retenus. Parmi les complexes métalliques évalués, un composé a été sélectionné pour chaque famille testée. Les essais sur les catalyseurs à base de zinc ont conduit à la sélection du bis(Rhodiastab50) de zinc II, dont le ligand dicétonate confère une activité supérieure à ce métal. Pour la famille du fer, un complexe mixte du fer III a été sélectionné grâce à son activité très forte et à la disponibilité de ses ligands : il s'agit du bis(octanoate)(Rhodiastab50) de fer III. Enfin, concernant la série des catalyseurs à base de molybdène, ce sont pour la plupart des composés très actifs. Le dioxobis(2,6-diméthylheptanedionate) de molybdène VI a été choisi par rapport au faible allongement induit en comparaison des autres complexes testés.

Les trois candidats sélectionnés ont été évalués dans une formulation mettant en jeu un isocyanate aliphatique plus représentatif des applications visées. Il en est ressorti que chacun de ces catalyseurs possède une activité suffisante pour remplacer le catalyseur à base d'étain, malgré la nécessité d'ajuster leur concentration pour obtenir une conversion totale dans le temps désiré. Le complexe de zinc a finalement été retenu car il ne colore pas la formulation, contrairement aux deux autres candidats.

Le dernier chapitre s'est enfin intéressé à la problématique de la sélectivité des catalyseurs vis-à-vis des réactions isocyanate–alcool et isocyanate – eau. Après une

étude bibliographique, nous avons choisi d'utiliser la spectroscopie de RMN du proton pour suivre simultanément la consommation des réactifs et la formation des liaisons urée et uréthane. Cette méthode originale a été validée avec un système simplifié, mais s'est révélée inopérante, malgré une étude poussée, dans le cas du polyol industriel.

Une nouvelle méthode d'évaluation de la sélectivité a alors été mise en place. Elle a consisté à évaluer séparément les temps mis pour atteindre une même conversion, mesurée par dosage chimique, pour les deux formulations à base d'isocyanate et d'alcool et à base d'isocyanate et d'eau. Le rapport de ces temps a permis de déterminer la sélectivité de plusieurs catalyseurs ou systèmes catalytiques. Grâce à cette méthode, l'impact de l'ajout d'acide néodécanoïque sur la sélectivité de catalyseurs commerciaux a été étudié, comparativement à son rôle mis en évidence pour le catalyseur Thorcat 535. Ainsi, il a été clairement démontré que la présence de l'acide néodécanoïque protège certains catalyseurs à base de zinc et de bismuth d'une hydrolyse qui les rend inefficaces. Nous avons également montré que la sélectivité du nouveau catalyseur bis(Rhodiastab50) de zinc II retenu précédemment est deux fois et demie supérieure à celle du Thorcat 535.

Des essais applicatifs réalisés par notre partenaire Juxta / Allrim ont permis de tester ce catalyseur dans les systèmes réels. Il apparaît que le bis(Rhodiastab50) de zinc II possède les qualités requises pour remplacer le DBTDL lors de la préparation des prépolymères. Le remplacement du Thorcat 535 est plus complexe et nécessite un ajustement de la formulation afin d'atteindre les cinétiques de réticulation spécifiques aux applications visées.

La suite logique de ce travail consisterait à rendre valide la méthode de mesure de sélectivité par RMN. Pour y parvenir, il faudrait simplifier la procédure de traitement du prélèvement, par exemple en ne bloquant pas l'échantillon. Il serait alors judicieux de travailler sur la méthode de RMN pour diminuer le temps d'acquisition. Nous pourrions également envisager d'effectuer un suivi RMN en temps réel dans le spectromètre.

Il serait d'autre part intéressant de réaliser des essais de formulation afin de mettre au point un système catalytique à base de bis(Rhodiastab50) de zinc II adapté aux applications visées. La co-catalyse avec un ou plusieurs autres composés devrait être privilégiée. L'ajout d'acide néodécanoïque au système catalytique de manière

systematique est également une voie à explorer, notamment dans le cas du catalyseur au bismuth $\text{Bi}(\text{ND})_3$.

A court terme, il serait judicieux de compléter cette étude en abordant de nouveau la partie catalyse organique, mais en utilisant cette fois des concentrations en catalyseur plus élevées. Comme l'a montré la bibliographie, ces composés exempts de métal ont un potentiel qu'il faudrait évaluer.

Enfin, à plus long terme, l'utilisation de méthodes combinatoires haut débit croisant métaux et ligands pourrait conduire à de nouveaux complexes métalliques dont l'évaluation au moyen d'un test simplifié pourrait augmenter les probabilités de découvrir de nouvelles espèces catalytiques actives pour la réaction isocyanate – alcool.

Références bibliographiques

- [ABB-69] Abbate F. W., Ulrich H. *Urethanes .I. Organometallic catalysis of the reaction of alcohols with isocyanates . Journal of Applied Polymer Science*, **1969**, Vol. 13, pp. 1929-1936
- [AFS-01] DGCCRF. *Rapport du Comité d'experts spécialisé « Nutrition Humaine » de l'Afssa sur l'enrichissement des aliments courants en vitamines et minéraux : conditions pour un enrichissement satisfaisant pour la nutrition et la sécurité des consommateurs . AFSSA - CES Nutrition Humaine . Numéro saisine : 2000-SA-0239 [en ligne] . 2001 . disponible sur : <http://www.bdsp.ehesp.fr/Fulltext/340523/> (consulté le 19.09.2013)*
- [ALS-12] Alsarraf J., Ait Ammar Y., Robert F., *et al. Cyclic Guanidines as Efficient Organocatalysts for the Synthesis of Polyurethanes . Macromolecules*, **2012**, Vol. 45, pp. 2249-2256
- [ANZ-75] Anzuino G., Pirro A., Rossi O., *et al. Reaction of Diisocyanates with Alcohols. I. Uncatalyzed reactions . Journal of Polymer Science : Polymer Chemistry Edition*, **1975**, Vol. 13, n°7, pp. 1657-1666
- [BAG-92] Baghdachi J., Mahoney K. H. *Fast-Cure Polyurethane Sealant Composition Containing Silyl-Substituted Guanidine Accelerators . Brevet US5097053 . 17 mars 1992*
- [BAN-09a] Bantu B., Pawar G. M., Wurst K., *et al. CO₂, Magnesium, Aluminum, and Zinc Adducts of N-Heterocyclic Carbenes as (Latent) Catalysts for Polyurethane Synthesis . European Journal of Inorganic Chemistry*, **2009**, Vol. 13, pp. 1970-1976
- [BAN-09b] Bantu B., Pawar G. M., Decker U., *et al. CO₂ and Sn^{II} Adducts of N-Heterocyclic Carbenes as Delayed-Action Catalysts for Polyurethane Synthesis . Chemistry - A European Journal*, **2009**, Vol. 15, n°13, pp. 3103-3109
- [BER-05] Bertoldo M., Cappelli C., Catanorchi S., *et al. Understanding the Accelerating Effect of ϵ -Caprolactam on the Formation of Urethane Linkages . Macromolecules*, **2005**, Vol. 38, pp. 1385-1394
- [BLA-99] Blank W. J., He Z. A., Hessell E. T. *Catalysis of the isocyanate-hydroxyl Reaction by non-tin catalyst . Progress in organic coatings*, **1999**, Vol. 35, pp. 19-29
- [BLA-02] Blank W. J. *New Developments in Catalysis . Macromolecular Symposia*, **2002**, Vol. 187, pp. 261-270
- [BLO-65] Bloodworth A. J., Davies A. G. *975. Organometallic Reactions. Part I : The addition of tin alkoxides to isocyanates . Journal of the Chemical Society*, **1965**, pp. 5238-5244
- [BLO-73] Bloodworth A. J., Serlin J. *Organometallic Oxides, Alkoxides, and Peroxides. Part IV. Reaction of Phenylmercury(II) Alkoxides, Oxide, and Hydroxide with Organic Isocyanates . Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, **1973**, pp. 261-267
- [BOM-11] Bomholt N., Filichev V. V., Pedersen E. B. *Cationic Modified Nucleic Acids for use in DNA Hairpins and Parallel Triplexes . Organic & Biomolecular Chemistry*, **2011**, Vol. 9, n°12, pp. 4527-4534

- [BOU-00] Bourissou D., Guerret, O., Gabbaï F. P., *et al. Stable Carbenes* . Chemical Reviews, **2000**, Vol. 100, pp. 39-91
- [BRI-62] Britain J. W. *Behavior of Isocyanate-Terminated Prepolymers in the Presence of Various Catalysts* . Industrial & engineering chemistry product research and development, **1962**, Vol.1, n°4, pp. 261-264
- [BRI-81] Brizgys B., Gallagher J. A. *Synergistic polyurethane co-catalysts which are a combination of an organo-mercuric compound and a zinc salt of an alkyl carboxylic acid* . Brevet US4256848 . **17 mars 1981**
- [BRU-01] Bruckner R. *Advanced organic chemistry : Reaction mechanisms* . United States of America : Academic Press, **2001**, 636 p.
- [CAK-05] Cakić S., Lačnjevac Č., Rašković L. *Determination of some Physico-Mechanical Properties of Aqueous Two-Component Varnish Paints by Use of Non-Tin Catalysts* . Facta Universitatis, Series : Working and Living Environmental Protection, **2005**, Vol. 2, n°5, pp. 393-400
- [CAK-06] Cakić S., Lačnjevac C., Nikolic G., *et al. Spectroscopic Characteristics of Highly Selective Manganese Catalysis in Aqueous Polyurethane Systems* . Sensors, **2006**, Vol. 6, pp. 1708-1720
- [CAK-07] Cakić S., Lačnjevac C., Stamenkovic J., *et al. Effects of the Acrylic Polyol Structure and Selectivity of the Employed Catalyst on the Performance of Two-Component Aqueous Polyurethane Coatings* . Sensors, **2007**, Vol. 7, pp. 308-318
- [CAS-01] Casati F. M., Sonney J. M., Misprouve H., *et al. Elimination of Amine Emissions from Polyurethane Foams : Challenges and Opportunities* . The API 2001 Proceedings, **2001**, pp. 1-12
- [CHA-51] Chatt J., *The addition compounds of olefins with mercury salts* . Chemical Reviews, **1951**, Vol. 48, n°1, pp. 7-43
- [CHE-13] Chemexper.net . *Neodecanoic acid* [en ligne]. Disponible sur : <http://www.chemexper.net/specification_d/chemicals/supplier/cas/Neodecanoic%20acid.asp> (consulté le 19.09.2013)
- [CHR-84] Christman D. L., Merkl B. *Trimerization catalysts and organo-mercury compounds as co-catalysts for the preparation of non cellular polyurethane elastomers* . Brevet US4438248 . **20 mars 1984**
- [CLA-01] Clark A. J., Echenique J., Haddleton D. M., *et al. A Nonisocyanate Route to Monodisperse Branched Polyurethanes* . Journal of Organic Chemistry, **2001**, Vol. 66, pp. 8687-8689
- [COC-05] Cocca M., D'Arienzo L., D'Orazio L., *et al. Synthesis of poly(urethane urea) by in situ polymerization inside stone* . Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics, **2005**, Vol. 43, pp. 542-552
- [COU-12] Coutelier O., El Ezzi M., Destarac M., *et al. N-Heterocyclic carbene-catalysed synthesis of polyurethanes* . Polymer Chemistry, **2012**, Vol. 3, pp. 605-608
- [DAV-65] Davies A. G., Peddle J. D. *N-Mercuricarbamates* . Chemical Communications (London), **1965**, n°5, p. 96

[DEG-10] Dégoué E. *Contrôle de la toxicité dans la synthèse des polyuréthanes : optimisation des réactions et nouvelles stratégies de masquage par des composés à réactivité orthogonale*. Thèse Matériaux Polymères. Villeurbanne : INSA LYON, **2010**, 301p.

[DEP-04] Deppisch R., Dietrich R., Beck W., *et al.* *Biocompatible Polymer*. Brevet EP1626750B1. **21 juillet 2010**

[DES-97] Désilets S., Villeneuve S., Laviolette M., *et al.* *¹³C-NMR Spectroscopy study of polyurethane Obtained from Azide Hydroxyl-Terminated Polymer Cured with Isophorone Diisocyanate (IPDI)*. Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry, **1997**, Vol. 35, n°14, pp. 2991-2998

[DUO-04] Duong H. A., Cross M. J., Louie J. *N-Heterocyclic Carbenes as Highly Efficient Catalysts for the Cyclotrimerization of Isocyanates*. Organic Letters, **2004**, Vol. 6, n°25, pp. 4679-4681

[EPH-58] Ephraim S., Woodward A. E., Mesrobian R. B. *Kinetic Studies of the Reaction of Phenyl Isocyanate with Alcohols in Various Solvents*. Journal of the American Chemical Society, **1958**, Vol. 80, n°6, pp. 1326-1328

[EVA-00] Evans S. D., Houghton R. P. *On the Mechanism of the Copper(II) Catalysis of the formation of Urethanes from Alcohols and Isocyanates*. Journal of Molecular Catalysis A : Chemical, **2000**, Vol. 164, pp. 157-164

[FAR-68] Farrissey W. J. Jr., Ricciardi R. J., Sayigh A. A. *Reactions of 1,3-Diphenyl-4-(phenylimino)-2-uretidinone*. The Journal of Organic Chemistry, **1968**, Vol. 33, n°5, pp. 1913-1917

[FOR-99] Forest M. J. *Chemical characterization of polyurethanes*. United Kingdom : Smithers Rapra Publishing, **1999**, 139 p.

[FUL-10] Fulmer G. R., Miller A. J., Sherden N. H., *et al.* *NMR Chemical Shifts of Trace Impurities : Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist*. Organometallics, **2012**, Vol. 29, n°9, pp. 2176-2179

[GAL-82] Gallagher J. A., Brizgys B. *Zirconium and mercury compounds as co-catalysts for the preparation of noncellular polyurethanes*. Brevet US4312971. **26 janvier 1982**

[GER-85] Gérard J.-F. *Etude de la synthèse de polyuréthanes de basses masses porteurs de groupements alcoyles et sulfobetainiques utilisés comme agents collants et de quelques propriétés mécaniques des matériaux composites obtenus*. Thèse Matériaux. Villeurbanne : INSA LYON. **1985**

[GER-97] Gerkin R. M., Robinson K. K. *Process for the synthesis of polyurethane using reactive amine catalysts*. Brevet EP0799821. **08 octobre 1997**

[GOL-94] Goldstein S. L., Hamer A. D., Katz L. E., *et al.* *Process for producing uretidione dimers of isocyanates using catalysts which are bound to inorganic matrices*. Brevet US5315004. **24 mai 1994**

[HAI-85] Haiduc I., Zuckerman J. J. *Basic Organometallic Chemistry*. New York : De Gruyter, **1985**, 488p.

[HAK-11] Hakimelahi R., *Stability and molecular structure of some vanadium complexes effective in biological systems : a quantum mechanical study*. IJCEE, **2011**, Vol. 2, n°1, pp. 76-80

- [HAN-75] Hansen R. L. *Carbodiimide catalysts and processes* . Brevet US3862989 . **28 janvier 1975**
- [HE-99] He Z. A., Blank W. J., Picci M. E. *A Selective Catalyst for Two Component Waterborne Polyurethane Coatings* [en ligne] . International Waterborne, High-Solids, and Powder Coatings Symposium, **1999**, Disponible sur : <http://www.wernerblank.com/pdffiles/paper19.pdf> (consulté le 10/09/2012)
- [HEP-92] Hepburn C. *Chemistry and Basic Intermediates* . In : *Polyurethane Elastomers . Second Edition* . London & New York : Elsevier Applied Science, **1992**, 441p.
- [HOU-96a] Houghton R. P., Mulvaney A. W. *The Role of μ -Hydroxy and μ -Alkoxy Binuclear Complexes in Tin(IV)-Catalysed Urethane Formation* . Journal of Organometallic Chemistry, **1996**, Vol. 517, pp. 107-113
- [HOU-96b] Houghton R. P., Mulvaney A. W. *Mechanism of Tin(IV)-Catalysed Urethane Formation* . Journal of Organometallic Chemistry, **1996**, Vol. 518, pp. 21-27
- [HUN-95] Huntsman . *Amine applications and properties data* [en ligne]. **2009** . disponible sur : http://www.huntsman.com/portal/page/portal/performance_products/Media%20Library/a_MC348531CFA3EA9A2E040EBCD2B6B7B06/Products_MC348531D0B9FA9A2E040EBCD2B6B7B06/Amines_MC348531D0BECA9A2E040EBCD2B6B7B06/files/amine_applications_and_properties_data_2009.pdf (consulté le 19.09.2013)
- [IRU-00] Irusta L., Iruin J. J., Fernández-Berridi M. J., *et al.* *Infrared spectroscopic studies of the self-association of ethyl urethane* . Vibrational Spectroscopy, **2000**, Vol. 23, pp. 187-197
- [IRU-01] Irusta L., L'Abée M., Iruin J. J., *et al.* *Infrared spectroscopic studies of the urethane/ether inter-association* . Vibrational Spectroscopy, **2001**, Vol. 27, pp. 183-191
- [IRU-05] Irusta L., Iruin J. J., Mendikute G., *et al.* *Infrared spectroscopic studies of the self-association of aromatic urethanes* . Vibrational Spectroscopy, **2005**, Vol. 39, pp. 144-150
- [JAN-07] Jana S., Berger R. J., Fröhlich R., *et al.* *Oxygenation of Simple Zinc Alkyls: Surprising Dependence of Product Distributions on the Alkyl Substituents and the Presence of Water* . Inorganic Chemistry, **2007**, Vol. 46, pp. 4293-4297
- [KAL-04] Kaljurand I., Kütt A., Sooväli L., *et al.* *Extension of the Self-Consistent Spectrophotometric Basicity Scale in Acetonitrile to a Full Span of 28 pK_a Units : Unification of Different Basicity Scales* . Journal of Organic Chemistry, **2005**, Vol. 70, pp. 1019-1028
- [KAP-45] Kaplan J. F., Mellick C. *Method of Preparing Phenyl Mercuric Acetate and Nitrate* . Brevet US2502222 . **28 mars 1950**
- [KUZ-99] Kuzumaki Y., Moriyama I., Okabe J. *Acrylic Elastomer Composition* . Brevet EP0905163A1 . **31 mars 1990**
- [LAA-02] Laas H.-J., Halpaap R., Mager D. *Process for the production of uretdione polyisocyanates with improved monomer stability* . Brevet US6444778 . **03 septembre 2002**

- [LAA-98] Laas H.-J., Halpaap R., Pedain J., *et al.* *Uretdione diisocyanates and a process for their production* . Brevet US5750629 . **12 mai 1998**
- [LAM-74] Lammiman S. A., Satchell R. S. *Kinetics and Mechanisms of the Carboxylic Acid Catalysed Ethanolysis of p-Chlorophenyl Isocyanate in Diethyl Ether* . Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2, **1974**, Vol. 8, pp. 877-883
- [LAP-05] Lapprand A., Boisson F., Delolme F., *et al.* *Reactivity of isocyanates with urethanes : Conditions for allophanate formation* . Polymer Degradation and Stability, **2005**, Vol. 90, pp. 363-373
- [LIM-10] De Lima V., da Silva Pelissoli N., Dullius J., *et al.* *Kinetic Study of Polyurethane Synthesis Using Different Catalytic Systems of Fe, Cu, Sn, and Cr* . Journal of Applied Polymer Science, **2010**, Vol. 115, pp. 1797-1802
- [LOM-97] Lomölder R., Plogmann F., Speier P. *Selectivity of Isophorone Diisocyanate in the Urethane Reaction Influence of Temperature, Catalysis, and Reaction Partners* . Journal of Coatings Technology, **1997**, Vol. 69, n°868, pp. 51-57
- [LU-02] Lu Q.-W., Hoyer T. R., Macosko C. W. *Reactivity of common functional groups with urethanes : models for reactive compatibilization of thermoplastic polyurethane blends* . Journal of Polymer Science : Part A : Polymer Chemistry, **2002**, Vol. 40, pp. 2310-2328
- [LUO-97] Luo S.-G., Tan H.-M., Zhang J.-G., *et al.* *Catalytic Mechanisms of Triphenyl Bismuth, Dibutyltin Dilaurate, and Their Combination in Polyurethane-Forming Reaction* . Journal of Applied Polymer Science, **1997**, Vol. 65, n°6, pp. 1217-1225
- [MAJ-00] Majumdar K. K., Kundu A., Das I., *et al.* *Efficient Organotin Catalyst for Urethanes : Kinetic and Mechanistic Investigations* . Applied Organometallic chemistry, **2000**, Vol. 14, pp. 79-85
- [MAL-11] Maliverney C., Saint-Jalmes L. *Novel Catalysts for Reaction between an Isocyanate and an Alcohol* . Brevet US2011/0263743A1 . **27 octobre 2011**
- [MAR-67] Marchenko G. N., Goldobin S. F. *Catalytic activity of organomercury compounds in polyurethane synthesis* . Vysokomolekulyarnye Soedineniya Seriya A, **1967**, Vol. 9, n°9, pp. 1963-1966
- [MAR-88] Martins E., Slepetyts R. A. *Complex zinc salts, their production, and coating compositions containing them* . Brevet EP0257156 . **03 février 1988**
- [MAT-91] Matsui T., Kamatani H., Arimatsu Y., *et al.* *Side reactions of phenylisocyanate in N,N-dimethylacetamide* . Journal of Applied Polymer Science, **1991**, Vol. 42, n°9, pp. 2443-2452
- [MCG-93] McGhee W. D., Riley D. P., Christ M. E., *et al.* *Palladium-Catalyzed Generation of O-Allylic Urethanes and Carbonates from Amines/Alcohols, Carbon Dioxide, and Allylic Chlorides* . Organometallics, **1993**, Vol. 12, pp. 1429-1433
- [MCG-95] McGhee W., Riley D., Christ K., *et al.* *Carbon Dioxide as a Phosgene Replacement : Synthesis and Mechanistic Studies of Urethanes from Amines, CO₂, and Alkyl Chlorides* . Journal of Organic Chemistry, **1995**, Vol. 60, pp. 2820-2830

- [MIL-66] Milligan B. *Vulcanization Accelerator and Activator Complexes. 2. Chemistry of Amine and Zinc Carboxylate Complexes of Zinc and Cadmium Benzothiazolyl Mercaptides* . Rubber Chemistry and Technology, **1966**, Vol. 39, n°4, pp. 1115-1125
- [MUN-97] Munteanu D. *Moisture cross-linkable silane-modified polyolefins* . In : *Reactive Modifiers for Polymers* . 1st Ed. Birmingham : Al-Malaika S. **1997** . 400 p.
- [NAS-03] Nasar A. S., Jikei M., Kakimoto M. *Synthesis and properties of polyurethane elastomers crosslinked with amine-terminated AB₂-type hyperbranched polyamides* . European Polymer Journal, **2003**, Vol. 39, pp. 1201-1208
- [NEF-96] Neffgen S., Keul H., Höcker H. *Ring-opening polymerization of cyclic urethanes and ring-closing depolymerization of the respective polyurethanes* . Macromolecular Rapid Communications, **1996**, Vol. 17, pp. 373-382
- [PAR-83] Parr R. G., Pearson R. G. *Absolute Hardness : Companion Parameter to Absolute Electronegativity* . Journal of the American Chemical Society, **1983**, Vol. 105, pp. 7512-7516
- [PEA-93] Pearson R. G. *Chemical Hardness – An Historical Introduction* . In : *Structure and Bonding vol. 80 : Chemical Hardness* . Springer-Verlag . **1993** . 268 p.
- [PER-65] Perry P. D., Wild J. H., *Improvements In or Relating to the Manufacture of Polyurethane Foams* . Brevet UK980139 . **13 janvier 1965**
- [PLA-12] Plastics Europe . *Plastics – the Facts 2012 : An analysis of European plastics production, demand and waste data for 2011* [en ligne] . 2012 . Disponible sur : <http://www.plasticseurope.org/Document/plastics-the-facts-2012.aspx?Page=DOCUMENT&FoIID=2> (consulté le 10/06/2013)
- [PLI-99] Pliego J. R. Jr., De Almeida W. B. *A New Mechanism for the Reaction of Carbenes with OH Groups* . Journal of Physical Chemistry A, **1999**, Vol. 103, pp. 3904-3909
- [PRA-04] Prabhakar A., Chattopadhyay D. K., Jagadeesh B., *et al. Structural investigations of polypropylene glycol (PPG) and isophorone diisocyanate (IPDI)-based polyurethane prepolymer by 1D and 2D NMR spectroscopy* . Journal of Polymer Science : Part A : Polymer Chemistry, **2005**, Vol. 43, pp. 1196-1209
- [RAS-98] Raspoet G., Nguyen M. T., *The Alcoholysis Reaction of Isocyanates Giving Urethanes : Evidence for a Multimolecular Mechanism* . Journal of Organic Chemistry, **1998**, Vol. 63, pp. 6878-6885
- [REE-83] Reed R., Chan M. L. *Propellant Binders Cure Catalyst* . Brevet US4379903 . **12 avril 1983**
- [REE-92] Reed R., Chan M. L. *Glycidyl Azide Propellant with Antigassing Additives* . Brevet US5092945 . **03 mars 1992**
- [RIC-68] Richter R. *Über Additionen von Isocyanaten an N-Substituierte Guanidine* . Tetrahedron Letters, **1968**, Vol. 48, pp. 5037-5039

- [ROK-02] Rokicki G., Piotrowska A. *A new route to polyurethanes from ethylene carbonate, diamines and diols* . Polymer, **2002**, Vol. 43, pp. 2927-2935
- [SCH-95] Schwetlick K., Noack R. *Kinetics and Catalysis of Consecutive Isocyanate Reactions. Formation of Carbamates, Allophanates and Isocyanurates* . Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2, **1995**, Vol. 2, pp. 395-402
- [SCH-97] Scheffee R. S., Larimer M. W. *Molded Gas Generating Compositions Containing a Quick Cure Hydroxyl-Terminated Binder System and Process for Producing the Same* . Brevet EP0853603B1 . **22 juillet 1998**
- [SEN-89] Seneker S. D., Potter T. A. *Solvent and catalyst effects in the reaction of aliphatic isocyanate with alcohols and water*, In : Nelson G. L., Hoyle C. E. *Proceedings of the sixteenth Water-Borne, Higher Solids Coatings Symposium*, février 1989, New Orleans, Hattiesburg : The University of Southern Mississippi, **1989**, pp. 369-376
- [SES-99] Seshadri S. R., Honnick E., Gitlitz M. H. *Organotin sulfonate catalysts and their manufacture* . Brevet US5981685 . **09 novembre 1999**
- [SHI-08] Shi Y., Zhan X., Luo Z., *et al.* *Quantitative IR characterization of urea groups in waterborne polyurethanes* . Journal of Polymer Science : Part A : Polymer Chemistry, **2008**, Vol. 46, pp. 2433-2444
- [SPE-81] Spector R. J. *Rigid Polyurethane Foam Process using Lithium/Zinc Catalyst* . Brevet US4256847 . **17 mars 1981**
- [STA-03] Stamenković J. V., Cakić S. M., Nikolić G. S. *Studija katalitičke selektivnosti vodenih dvokomponentnih poliuretanskih sistema FTIR spektroskopijom* . Hemijska Industrija, **2003**, Vol. 57, n°11 : pp. 559-562
- [TAN-11a] Tang D., Noordover B. A. J., Sablong R. J., Koning C. E. *Metal-Free Synthesis of Novel Biobased Dihydroxyl-Terminated Aliphatic Polyesters as Building Blocks for Thermoplastic Polyurethanes* . Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, **2011**, Vol. 49, pp. 2959-2968
- [TAN-11b] Tang D., Mulder D. J., Noordover B. A., *et al.* *Well-defined biobased segmented polyureas synthesis via a TBD-catalyzed isocyanate-free route* . Macromolecular Rapid Communications, **2011**, Vol. 32, pp. 1379-1385
- [THI-93] Thiele L., Becker R. *Catalytic Mechanisms of Polyurethane Formation* . Advances in Urethane : Science and Technology, **1993**, Vol. 12, pp. 59-85
- [THO-94] Thompson C. M., Taylor S. G., McGee W. W. *Gel permeation chromatographic analysis of polyurethane prepolymer synthesis kinetics II. The effects of stoichiometry and type of diisocyanate* . Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry, **1994**, Vol. 32, pp. 113-120
- [TUL-10] Tulloch A. A. D., Jenkins D., Atkinson J. *Water-stable Catalysts for Polyurethane Manufacture* . Brevet US2010/0249359 A1 . **30 septembre 2010**

- [ULR-68] Ulrich H., Tucker B., Sayigh A. A. R., *Cycloaddition von Isocyanaten und Isothiocyanaten an Amidine und Guanidine* . *Angewandte Chemie*, **1968**, Vol. 80, n°7, pp. 281-282
- [VAN-05] Van Maris R. *Polyurethane Catalysis by Tertiary Amines* . *Journal of Cellular Plastics*, **2005**, Vol. 41, pp. 305-322
- [VIG-09] Vignolle J., Cattoën X., Bourissou D. *Stable Noncyclic Singlet Carbenes* . *Chemical Reviews*, **2009**, Vol. 109, pp. 3333-3384
- [WAN-09] Wang Z., *Hofmann-Sand Reaction* . In : *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents, Vol. 2*, John Wiley & Sons, Inc., **2009**, 987 p.
- [WAR-09] Warkentin J. *2,5-Dihydro-1,3,4-oxadiazoles and Bis(heteroatom-substituted)carbenes* . *Accounts of Chemical Research*, **2009**, Vol. 42, n°1, pp. 205-212
- [WIC-07] Wicks Z. W., Jones F. N., Pappas S. P., *et al. Organic coatings : Science and technology*, 3^e édition. John Wiley and Sons, **2007**, 746 p.
- [WIL-81] Williams A., Ibrahim I. T., *Carbodiimide Chemistry : Recent Advances* . *Chemical Reviews*, **1981**, Vol. 81, pp. 589-636
- [ZAB-09] Zabicky J. *The chemistry of metal enolates* . John Wiley & Sons, **2009**, 1250 p.
- [ZUM-99] Zumdahl S., *Chimie des solutions*, 2^e édition, De Boeck Supérieur, **1999**, 442 p.

Annexe A – Méthodes expérimentales

1. Réaction isocyanate – (alcool ou eau)

1.1. Réacteur

Toutes les cinétiques sont effectuées avec le même montage (voir *Figure A.1*).

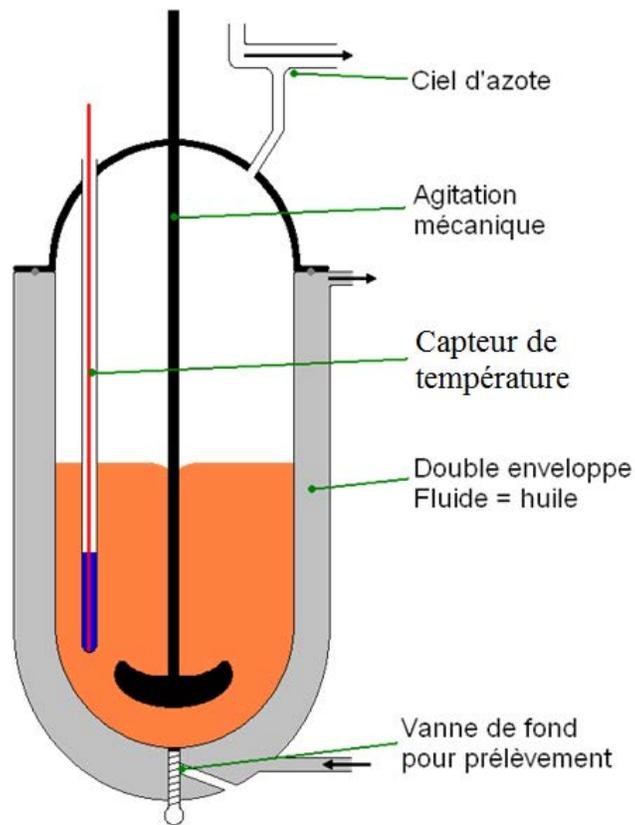


Figure A.1 - Réacteur double-enveloppe utilisé pour effectuer les réactions

Un réacteur à double-enveloppe constitue le centre du montage. Il est relié à un bain à circulation régulant la température de l'huile. Selon le mode opératoire utilisé, seule la température de l'huile de la double enveloppe est fixée et régulée à une certaine température, ou bien la température de la formulation elle-même est régulée, permettant de limiter la montée en température du mélange suite à l'exothermie de la réaction. Cela est possible grâce à la sonde de température qui est reliée au bain cryothermostaté.

Le réacteur dispose d'une vanne de fond afin de pouvoir prélever des échantillons dans le milieu en cours de réaction sans rompre le confinement. Le couvercle permet d'introduire les réactifs et de placer le réacteur sous un ciel d'azote afin que l'humidité de l'air ne vienne pas fausser les résultats en modifiant la stœchiométrie. Un système d'agitation mécanique situé au-dessus du réacteur permet une bonne homogénéité du mélange et une agitation constante.

1.2. Mode opératoire

1.2.1. Système TDI

Introduire dans un ballon monocol de 500mL environ 320g de PPG2000. Ajouter un barreau aimanté en forme d'olive et mettre le ballon sous vide.

Agiter énergiquement en chauffant à 100°C jusqu'à ce que plus aucune bulle ne soit visible (environ 3h). Laisser refroidir à température ambiante après avoir cassé le vide avec de l'azote. Cette étape a pour but de sécher le PPG.

Dans un b écher, peser 350g d'un mélange de 2, 4-TDI et de PPG2000 (respectivement environ 55g et 295g), en quantités telles que le rapport $\frac{[OH]}{[NCO]} = 0,49$.

Introduire en premier lieu le TDI puis ajouter la masse nécessaire de polyol. Agiter vigoureusement à l'aide d'un agitateur mécanique (environ 500tr/min) pour homogénéiser les deux réactifs. Le diisocyanate est introduit en premier afin que lors du mélange on soit à chaque instant en large excès d'isocyanate et que les réactions d'allongement soient ainsi défavorisées au maximum.

Ajouter le catalyseur si besoin pour que la formulation contienne 6000 fonctions isocyanate par équivalent de catalyseur (cette concentration sera abrégée 6000NCO/cata). Un équivalent de catalyseur correspond à une molécule pour les composés organiques et un centre métallique pour les composés inorganiques ou organométalliques.

Homogénéiser de nouveau la formulation et la verser dans le réacteur préalablement chauffé à 45°C. La température du bain est réglée à 45°C, la sonde permet de constater la température réelle de la formulation. Brancher l'arrivée de gaz pour que la réaction ait lieu sous ciel d'azote.

Des prélèvements sont effectués à divers temps afin de pouvoir effectuer les analyses nécessaires.

1.2.2. Système IPDI à chaud

Introduire dans un ballon monocol de 500mL environ 320g de PPG2000. Ajouter un barreau aimanté en forme d'olive et mettre le ballon sous vide.

Agiter énergiquement en chauffant à 100°C jusqu'à ce que plus aucune bulle ne soit visible (environ 3h). Laisser refroidir à température ambiante après avoir cassé le vide avec de l'azote.

Dans un bécher, peser 350g d'un mélange d'IPDI et de P PG2000 (respectivement environ 66g et 284g), en quantités telles que le rapport $\frac{[OH]}{[NCO]} = 0,49$.

Introduire en premier lieu l'IPDI puis ajouter la masse nécessaire de polyol. Agiter vigoureusement à l'aide d'un agitateur mécanique (environ 500tr/min) pour homogénéiser les deux réactifs.

Ajouter le catalyseur si besoin pour que la formulation contienne 18000NCO/cata.

Homogénéiser de nouveau la formulation et la verser dans le réacteur préalablement chauffé à 80°C. La température du bain est réglée à 80°C, la sonde permet de constater la température réelle de la formulation. La réaction a lieu sous ciel d'azote. Un thermomètre doit contrôler la température du milieu réactionnel.

Des prélèvements sont effectués à divers temps afin de pouvoir effectuer les analyses nécessaires.

1.2.3. Système IPDI à froid

1.2.3.1. Réaction IPDI – PPG2000

Introduire dans un ballon monocol de 500mL environ 320g de PPG2000. Ajouter un barreau aimanté en forme d'olive et mettre le ballon sous vide.

Agiter énergiquement en chauffant à 100°C jusqu'à ce que plus aucune bulle ne soit visible (environ 3h). Laisser refroidir à température ambiante après avoir cassé le vide avec de l'azote.

Dans un bécher, peser 350g d'un mélange d'IPDI et de P PG2000 (respectivement environ 66g et 284g), en quantités telles que le rapport $\frac{[OH]}{[NCO]} = 0,49$.

Introduire en premier lieu l'IPDI puis ajouter la masse nécessaire de polyol. Agiter vigoureusement à l'aide d'un agitateur mécanique (environ 500tr/min) pour homogénéiser les deux réactifs.

Ajouter le catalyseur si besoin pour que la formulation contienne 500NCO/cata.

Homogénéiser de nouveau la formulation et la verser dans le réacteur préalablement conditionné à 20°C. Brancher l'arrivée de gaz pour que la réaction ait lieu sous ciel d'azote. Un thermomètre doit contrôler la température du milieu réactionnel et la réguler en cas d'exothermie afin de limiter les variations de température.

Des prélèvements sont effectués à divers temps afin de pouvoir effectuer les analyses nécessaires.

1.2.3.2. Réaction IPDI – eau

Peser 290g de di(propylène glycol)diméthyléther (DPGDME, teneur en eau : 0,14% en masse) et environ 2g d'eau. Homogénéiser en mélangeant une nuit sous agitation vigoureuse.

Dans un béc her, peser 60g d'IPDI. Ajouter une quantité du m élange DPGDME/eau telle que le rapport $\frac{[OH]}{[NCO]} = 0,49$. Agiter vigoureusement à l'aide d'un agitateur mécanique (environ 500tr/min) pour homogénéiser les divers composants.

Ajouter le catalyseur si besoin pour que la formulation contienne 500NCO/cata (0,2% molaires).

Homogénéiser de nouveau la formulation et la verser dans le réacteur préalablement conditionné à 20°C. Brancher l'arrivée de gaz pour que la réaction ait lieu sous ciel d'azote. Un thermomètre doit contrôler la température du milieu réactionnel et la réguler en cas d'exothermie afin de limiter les variations de température.

Des prélèvements sont effectués à divers temps afin de pouvoir effectuer les analyses nécessaires.

1.2.3.3. Réaction IPDI – PPG2000 – eau

Introduire dans un ballon monocol de 500mL environ 320g de PPG2000. Ajouter un barreau aimanté en forme d'olive et mettre le ballon sous vide.

Agiter énergiquement en chauffant à 100°C jusqu'à ce que plus aucune bulle ne soit visible (environ 3h). Laisser refroidir à température ambiante après avoir cassé le vide avec de l'azote.

Dans un bécher, peser 350g d'un mélange d'IPDI et de P PG2000 (respectivement environ 66g et 284g), en quantités telles que le rapport $\frac{[OH]}{[NCO]} = 0,49$.

Introduire en premier lieu l'IPDI puis ajouter la masse nécessaire de polyol. Ajouter ensuite de l'eau pour que la formulation en contienne 2% (soit 7g, prendre en compte

l'eau contenue dans le polyol). Agiter vigoureusement à l'aide d'un agitateur mécanique (environ 500tr/min) pour homogénéiser les réactifs.

Ajouter le catalyseur pour que la formulation contienne 500NCO/métal.

Homogénéiser de nouveau la formulation et la verser dans le réacteur préalablement conditionné à 20°C. Brancher l'arrivée de gaz pour que la réaction ait lieu sous ciel d'azote. Un thermomètre doit contrôler la température du milieu réactionnel et la réguler en cas d'exothermie afin de limiter les variations de température.

Des prélèvements sont effectués à divers temps afin de pouvoir effectuer les analyses nécessaires.

Bien veiller à vider le réacteur avant que tous les isocyanates aient réagi car la viscosité augmente fortement avec le temps.

1.2.4. Répétabilité des cinétiques

Deux réactions ont été faites dans des conditions identiques afin de vérifier que les courbes cinétiques obtenues sont répétables. La *Figure A.2* représente les deux essais effectués, le catalyseur utilisé étant le DBTDL. Le graphique a) représente les deux courbes cinétiques obtenues tandis que le graphique b) représente la moyenne des points obtenus dans les deux courbes précédentes en faisant apparaître les barres d'erreur.

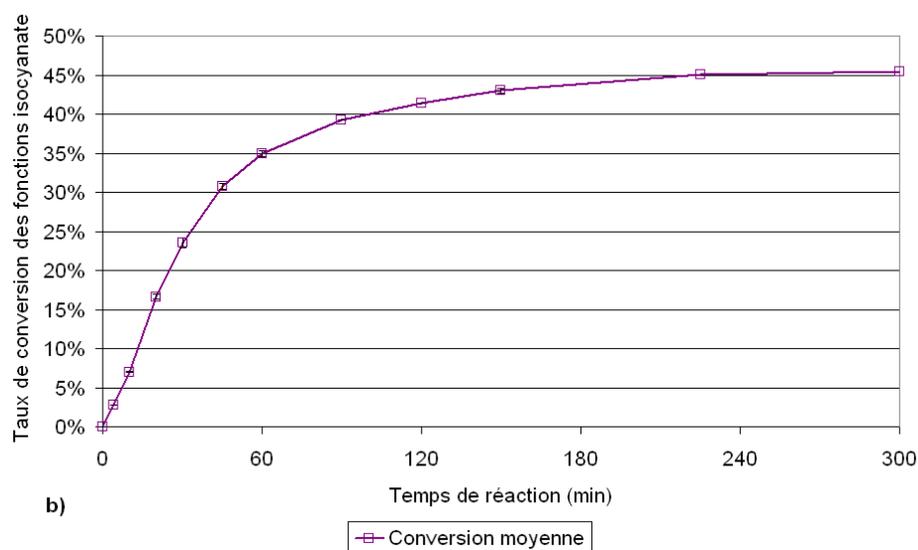
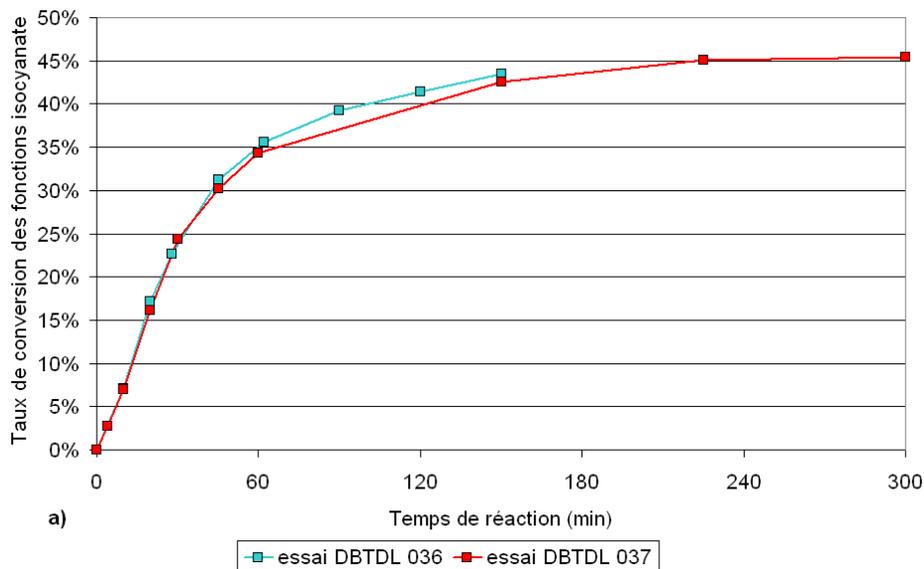


Figure A.2 – Suivi de la conversion des isocyanates pour deux réactions effectuées dans les mêmes conditions montrant une bonne répétabilité de ces réactions ; TDI – PPG2000 – DBTDL (6000NCO/Sn) ; 45°C, $[OH]/[NCO] = 0,49$

Cette figure met en évidence la bonne répétabilité des manipulations puisque l'erreur maximale est de 2,6%, soit une erreur du taux de conversion de 0,6%.

2. Analyses effectuées

2.1. Dosage des hydroxyles

2.1.1. Principe

Il s'agit de faire réagir les hydroxyles avec de l'anhydride acétique et de doser les acides résultant de cette réaction. Pour que ce dosage soit correct, cependant, il faut

prendre en compte la quantité de fonctions acide carboxylique présentes en tant qu'impureté dans le polyol.

2.1.2. Détermination de l'indice d'acide

Le dosage de l'Indice d'acide, noté I_A , s'effectue selon la norme NF T 52-114

Préparer 2 jours avant le dosage une solution d'hydroxyde de potassium (KOH) à 0,05N dans l'éthanol : peser 2,8g de KOH, les introduire dans une fiole jaugée de 1L et compléter avec de l'éthanol absolu. Dosier la normalité N_{KOH} de la solution ainsi préparée à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique 1N : $N_{KOH} = \frac{N_{HCl} \cdot V_{HCl}}{V_{KOH}}$, en utilisant

la solution de phénolphthaléine comme indicateur coloré.

Préparer une solution de phénolphthaléine en dissolvant 0,5g de phénolphthaléine dans 50mL d'éthanol absolu.

Dans un erlenmeyer, introduire $m = \frac{0,75}{I_{A\text{présumé}}}$ (environ 3-5g pour le PPG2000)

de polyol et 50mL d'éthanol. Ajouter quelques gouttes de la solution de phénolphthaléine.

Dosier avec la solution de KOH. N_{KOH} s'exprime en $\text{mmol} \cdot \text{mL}^{-1}$, V_{KOH} en mL, m_{polyol} en g et M_{KHO} vaut $56,1 \text{mg} \cdot \text{mmol}^{-1}$. L'indice d'acide s'obtient en faisant le calcul suivant :

$$I_A = \frac{M_{KOH} \cdot N_{KOH} \cdot V_{KOH}}{m_{\text{polyol}}} \text{mg}_{KOH} / \text{g}_{\text{polyol}}$$

2.1.3. Détermination de l'indice d'hydroxyle

Le dosage de l'indice d'hydroxyle s'effectue selon la norme ISO 2554-1997.

Préparer 2 jours avant le dosage une solution d'hydroxyde de potassium (KOH) à 0,5N dans l'éthanol : peser 28g de KOH, les introduire dans une fiole jaugée de 1L et compléter avec de l'éthanol absolu. Dosier la normalité N_{KOH} de la solution ainsi préparée à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique 1N : $N_{KOH} = \frac{N_{HCl} \cdot V_{HCl}}{V_{KOH}}$, en utilisant

la solution de phénolphthaléine comme indicateur coloré.

Préparer une solution d'anhydride acétique en introduisant 11,8mL d'anhydride acétique dans une fiole jaugée et compléter à 100mL avec du toluène anhydre.

Préparer un mélange acétone / toluène dans des proportions volumiques 60/30.

Introduire 0,5g de polyol dans un erlenmeyer, ajouter 4mL de N,N-diméthylformamide et 4mL de N-méthylimidazole. Ajouter 5mL de la solution d'anhydride acétique et laisser 20min sous agitation.

Ajouter ensuite 5mL d'eau afin de neutraliser l'anhydride acétique en excès. Ajouter également 20mL du mélange Acétone / Toluène et quelques gouttes de phénolphthaléine.

Doser avec la solution de KOH : cela conduit à la valeur V_1 . Un blanc est effectué avant chaque série de mesures en suivant ce protocole sans introduire le polyol : on obtient V_0 . N_{KOH} s'exprime en mmol.mL^{-1} , V_0 et V_1 en mL, m_{polyol} en g et M_{KHO} vaut $56,1\text{mg.mmol}^{-1}$. L'indice d'hydroxyle est obtenu en effectuant le calcul suivant :

$$I_{OH} = \frac{(V_0 - V_1) \cdot N_{KOH} \cdot M_{KOH}}{m_{\text{polyol}}} - I_A \text{ mg}_{KOH} / \text{g}_{\text{polyol}}$$

2.2. Dosage des isocyanates

2.2.1. Principe

Il s'agit de mesurer la quantité d'isocyanates n'ayant pas encore réagi avec les alcools afin de déterminer l'avancement de la réaction. Puisqu'il n'est pas possible de mesurer directement la quantité d'isocyanates dans l'échantillon. La méthode consiste en réalité à effectuer un dosage en retour.

Les isocyanates prélevés vont réagir avec une quantité connue de dibutylamine en excès. C'est en réalité la dibutylamine résiduelle qui va être dosée par un acide (voir *Figure A.3*).

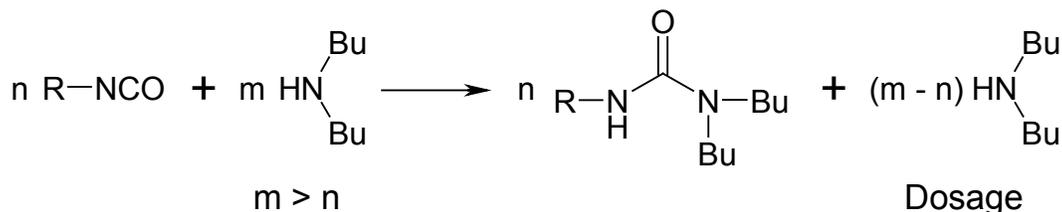


Figure A.3 - Principe du dosage en retour

2.2.2. Détermination de l'indice NCO

Préparer au préalable une solution de dibutylamine (DBA, 32g) dans du toluène anhydre (250mL) et une solution de vert de bromocrésol à 1g.L^{-1} dans l'acétone.

Dans un erlenmeyer de 250mL, peser la masse m_{NCO} (en grammes) d'isocyanate contenant 15 ± 5 milliéquivalents de fonctions isocyanate :

$$m_{NCO} = \frac{15 \cdot I_{NCO}}{42,02} \pm \frac{5 \cdot I_{NCO}}{42,02}$$

Dans cette formule, l'indice NCO (I_{NCO}) doit être exprimé en nombre décimal (ex : 0,30 si $I_{NCO} = 30\%$). Il correspond à la fraction massique des fonctions isocyanate dans le produit dosé. Par exemple, l'indice NCO théorique de l'IPDI est de

$$I_{NCO} = \frac{M_{NCO} * 2}{M_{IPDI}} = \frac{42,02 * 2}{222,3} = 37,8\% = 0,378$$

où M correspond à la masse molaire des composés (groupement -NCO ou IPDI).

Ajouter ensuite 25mL de la solution de DBA et 10mL de toluène anhydre. Agiter vigoureusement 15 minutes sur un agitateur magnétique, à température ambiante, en bouchant l'erlenmeyer afin d'éviter que l'humidité atmosphérique n'intervienne pour fausser les résultats.

Ajouter 150mL d'acétone ainsi que quelques gouttes de vert de bromocrésol, puis doser avec une solution d'acide chlorhydrique (HCl) de normalité $N_{HCl} = 1N$. Le volume obtenu est noté V_1 . Effectuer un blanc (même protocole sans mettre d'isocyanate) pour chaque série de dosages, donnant un volume d'HCl V_0 .

L'indice NCO de l'échantillon s'obtient par la formule suivante :

$$I_{NCO} = 100 \cdot \frac{(V_0 - V_1) \cdot N_{HCl} \cdot 42,02}{1000 \cdot m_{NCO}} \%$$

La formule suivante permet, à partir de l'indice NCO, d'obtenir le nombre de fonctions isocyanate dans l'échantillon :

$$n_{NCO} = \frac{I_{NCO} \cdot m_{éch}}{M_{NCO}}$$

Nous pouvons ainsi suivre la conversion des isocyanates tout au long de la réaction.

2.3. Chromatographie d'exclusion stérique

L'appareil utilisé est un Shimadzu. Toutes les analyses ont été effectuées à l'aide du même jeu de colonnes adaptées aux petites masses : des Waters Styragel. La séparation est optimale pour des composés allant de $100 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ à quelques dizaines de milliers de $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Le détecteur (réfractomètre différentiel) a pour référence Shimadzu RID-10A.

Le traitement a été effectué à l'aide du logiciel OmniSEC™ Version 4.5.

2.4. Infrarouge

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre NICOLET iS10 en transmission entre des pastilles de bromure de potassium (KBr). Le traitement a été effectué à l'aide du logiciel Omnic™, Version 8.1.

2.5. Résonance Magnétique Nucléaire

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre Bruker Avance II 250 ou Bruker Avance III 400. Le tableau ci-dessous regroupe les fréquences de résonance des noyaux étudiés dans les champs magnétiques générés par ces appareils.

	Bruker Avance II 250	Bruker Avance III 400
^1H	250,1MHz	400,1MHz
^{13}C	62,9MHz	100,6MHz

Les déplacements chimiques sont donnés par rapport au signal du tétraméthylsilane (TMS) calibré à 0ppm. Le logiciel Topspin Version 1.3 (Bruker Avance II 250) ou Version 2.1 (Bruker Avance III 400) a été utilisé pour le traitement des spectres.

Annexe B – Evaluation de l'activité d'un carbène en système 2,4-TDI – PPG2000 à 45°C

1. Présentation du catalyseur

Un seul composé de la famille des carbènes a été testé : il s'agit du N,N'-di(cyclohexyl)imidazol-2-ylidène (voir *Tableau B.1*). Il a été fourni par l'équipe de Bluestar Silicones qui l'a préparé par déprotonation du sel d'imidazolium correspondant grâce à du tert-butoxyde de potassium dans le méthanol. La solution de carbène obtenue a ensuite été mélangée à du PPG400 (poly(oxypropylène) α,ω -dihydroxylé de masse $400\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), puis le méthanol a été évaporé.

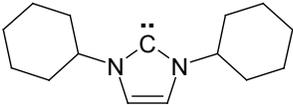
Nom complet	Abréviation	Formule
N,N'-di(cyclohexyl)imidazol-2-ylidene CAS [181422-81-1]	iCy	

Tableau B.1 - Catalyseur de type carbène

2. Cinétiques de réaction

Le seul carbène testé pour former un polyuréthane n'a pas montré une activité atteignant l'objectif fixé. En effet, la réaction a bien lieu, mais elle n'est pas plus rapide que la référence non catalysée (voir *Figure B.1*). Ainsi, la demi-conversion est atteinte en 140 minutes (pour rappel : $t_{1/2}(\text{DBTDL}) = 12 \text{ min}$, $t_{1/2}(\text{Thorcat 535}) = 53 \text{ min}$ et $t_{1/2}(\text{sans catalyseur}) = 170 \text{ min}$). Il faut noter que des paillettes apparaissent en suspension dans la formulation après environ 60 minutes de réaction. Nous avons supposé qu'il s'agissait du carbénium formé après déprotonation de l'alcool. Toutefois, aucune analyse plus poussée n'a été effectuée pour identifier la nature de ces paillettes car le carbène a été rapidement écarté des catalyseurs remplaçants potentiels à cause de son activité trop faible.

La *Figure B.1* présente les courbes de conversion des isocyanates des réactions de référence ainsi que celle de la réaction catalysée avec le carbène.

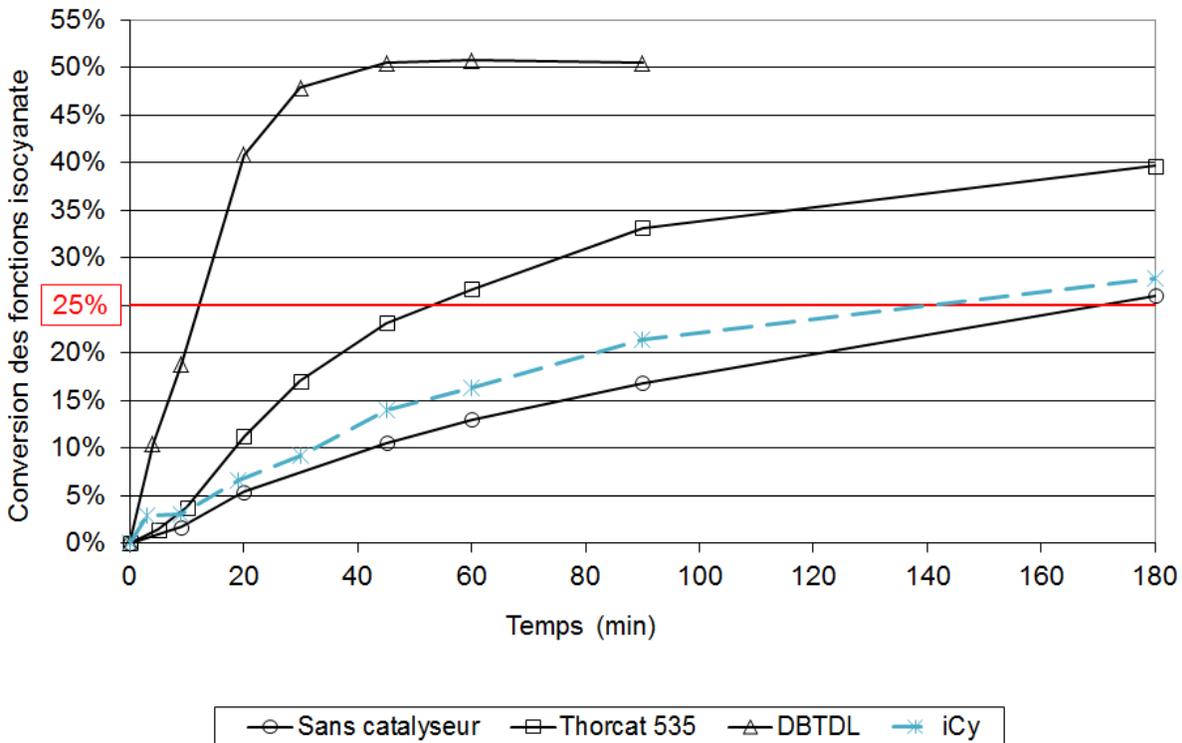


Figure B.1 - Courbes représentant les cinétiques des réactions de référence ainsi que la cinétique obtenue par l'utilisation du carbène, 45°C, 6000NCO/cata

3. Analyses de CES et IR

De même que pour les essais avec les guanidines, le détail des résultats des analyses IR et CES ne sera pas présenté. Pour information, aucun signal appartenant à des produits issus de réactions secondaires n'apparaît en IR, et le chromatogramme n'indique pas que des oligomères sont formés en quantité importante : la proportion de l'aire correspondant à ceux-ci est la même que pour la réaction non catalysée, dix fois moins importante que l'aire de référence obtenue avec le DBTDL.

L'étude du chromatogramme permet de constater que le carbène n'induit que très peu d'allongement, tout comme pour la réaction non catalysée (voir *Tableau B.2*).

Système catalytique	Proportion de l'aire du signal (3)	Temps de demi-conversion
Aucun catalyseur	1%	170 min
Thorcat 535	3%	53 min
DBTDL	11%	12 min
iCy	2%	140 min

Tableau B.2 - Rapport de l'aire du signal correspondant aux oligomères sur l'aire totale des signaux des composants de la formulation obtenu par CES pour les formulations de référence et pour les formulations catalysées avec le carbène

Le spectre infrarouge ne présente pas de signal laissant penser que des réactions secondaires ont lieu en quantité importante : la superposition des spectres IR des formulations de référence et de celle catalysée avec le carbène se superposent (voir *Figure B.2*).

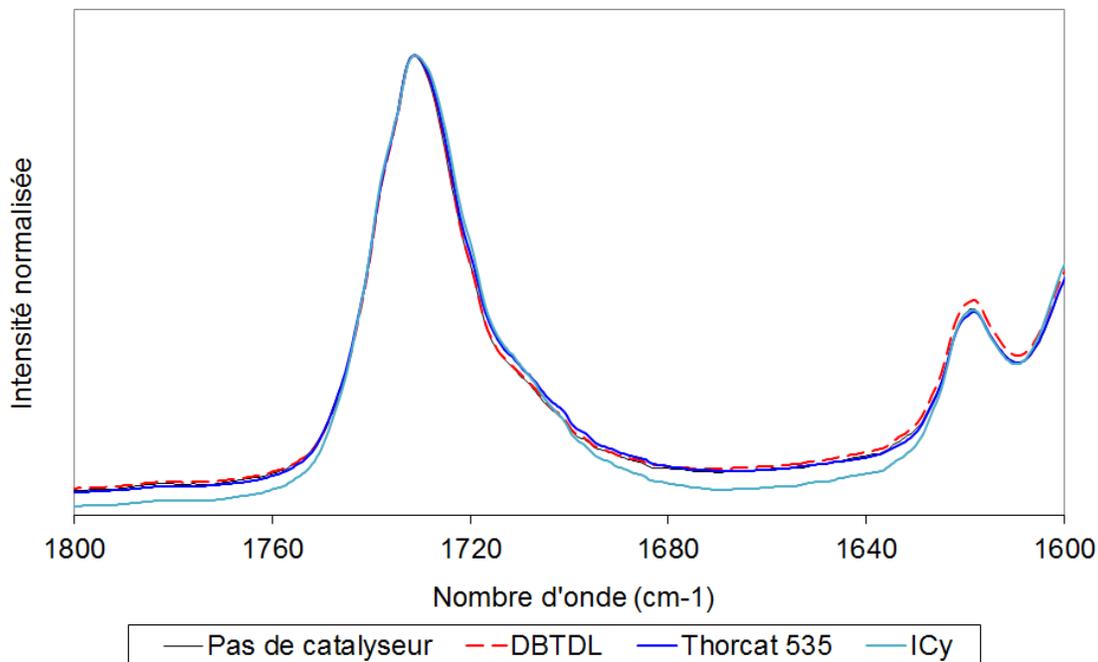


Figure B.2 - Spectres Infrarouge superposés des formulations de référence et de la formulation catalysée par le carbène

4. Conclusion

Comme dans le cas de la guanidine, l'étude de ce type de composés a été arrêtée suite à cet essai. La publication de Coutelier [COU-12] durant notre étude nous a montré que les carbènes peuvent être actifs pour cette réaction dans des conditions différentes : utilisation d'un alcool primaire court, le 1,4-butanediol et surtout concentration du catalyseur de 1% molaire. Nous avons toutefois choisi de ne pas retenter l'expérience, laissant l'étude de ce type de catalyseurs pour le stage post-doctoral en cours dédié à l'aspect catalyse organique.

Annexe C – Cinétique de réaction générale et cas des polyuréthanes

1. Définition de la vitesse de réaction

Soit la réaction $aA + bB \rightarrow dD + eE$. Le suivi de l'évolution des concentrations des constituants (réactifs A ou B ou produits D ou E) en fonction du temps permet d'obtenir des courbes telles que présentées sur la *Figure C.1*.

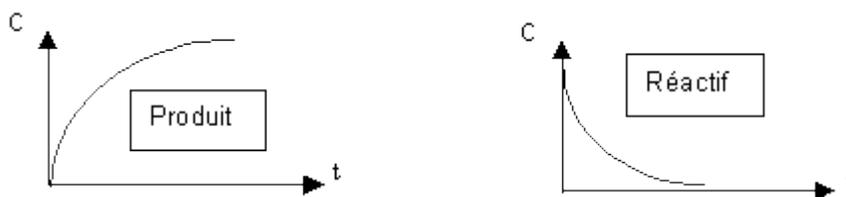


Figure C.1 – Profils typiques de l'évolution de la concentration des produits (gauche) et des réactifs (droite) au cours d'une réaction chimique

La vitesse de la réaction est alors définie comme la dérivée par rapport au temps de la concentration des composés. Cette dérivée est normalisée en la divisant par le coefficient stœchiométrique du réactif correspondant.

La vitesse de la réaction est donc définie pour tout réactif ou produit, par $V = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dC_i}{dt}$ avec :

ν_i : coefficient stœchiométrique (positif pour un produit et négatif pour un réactif)

C_i : Concentration du composé $i = [i]$

$$\text{Ici, } V = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} = \frac{1}{e} \frac{d[E]}{dt}$$

L'expérience montre que la plupart des réactions ont une vitesse instantanée pouvant s'écrire sous la forme $V = k[A]^\alpha [B]^\beta$. Cette écriture est appelée équation de vitesse de la réaction, avec

- k = constante cinétique de réaction
- α = ordre partiel par rapport à A
- β = ordre partiel par rapport à B

- $\alpha + \beta =$ ordre global de la réaction

La constante cinétique s'exprime de la manière suivante : $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$. C'est la traduction de la loi d'Arrhenius en émettant l'hypothèse que l'énergie d'activation ne dépend pas de la température. Cette expression implique que la constante cinétique est dépendante du type de réaction ainsi que des réactifs et du catalyseur utilisé (si présent) à travers l'énergie d'activation de la réaction E_a (en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$), mais aussi de la température absolue T à laquelle a lieu la réaction (en Kelvin). A correspond au facteur de fréquence de la réaction qui tient compte de la fréquence des collisions des réactifs et des facteurs stériques. R est la constante des gaz parfaits et vaut $8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

2. Détermination de la constante cinétique de réaction

2.1. Réactions à un seul réactif

L'exemple $A \rightarrow B + C$ sera utilisé afin d'étudier les méthodes de détermination de la constante de vitesse pour cette réaction simplifiée.

La vitesse peut être définie de deux manières différentes :

$$V = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} \text{ et } V = k[A]^\alpha .$$

2.1.1. Réaction d'ordre 1

Par hypothèse, $\alpha = 1$. On obtient donc la relation $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$. Elle devient $\frac{d[A]}{[A]} = -k \cdot dt$ après séparation des variables et elle s'intègre en $\ln[A] = -kt + Cte$. En utilisant la condition aux limites $[A] = [A]_0$ à $t = 0$, la constante vaut $\ln[A]_0$.

On obtient donc $\ln[A] = -kt + \ln[A]_0$

En traçant $\ln[A]$ en fonction du temps, une droite d'ordonnée à l'origine $\ln[A]_0$ et de pente $-k$ est obtenue (voir *Figure C.2*).

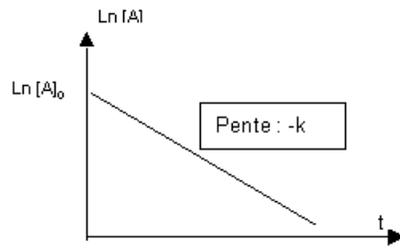


Figure C.2 – Droite obtenue pour une réaction d'ordre 1 en traçant $\ln[A] = f(t)$, la pente a pour coefficient directeur l'opposé de la constante cinétique de la réaction, exprimée en $(\text{temps})^{-1}$

Dans ce cas, k a pour unité l'inverse d'un temps (s^{-1} par exemple) car $\ln[A] = -k.t + \ln[A]_0 \Leftrightarrow \ln[A] - \ln[A]_0 = -k.t \Leftrightarrow \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k.t$: le logarithme n'a pas d'unité.

2.1.2. Réaction d'ordre 2

Par hypothèse, $\alpha = 2$. On obtient donc la relation $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$. Elle devient $\frac{d[A]}{[A]^2} = -k.dt$ après séparation des variables et elle s'intègre en $\frac{-1}{[A]} = -kt + Cte$. En utilisant la condition aux limites $[A] = [A]_0$ à $t = 0$, la constante vaut $-\frac{1}{[A]_0}$.

On obtient donc $\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$.

En traçant $1/[A]$ en fonction du temps, une droite d'ordonnée à l'origine $1/[A]_0$ et de pente k est obtenue (voir Figure C.3).

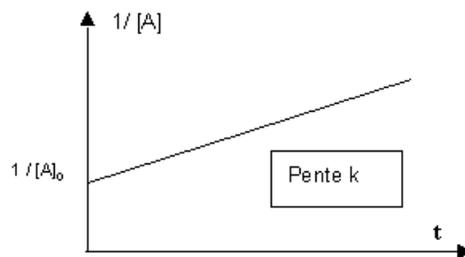


Figure C.3 - Droite obtenue pour une réaction d'ordre 2 en traçant $\frac{1}{[A]} = f(t)$, la pente a pour coefficient directeur la constante cinétique de la réaction, exprimée en $\text{L.mol}^{-1}.\text{(temps)}^{-1}$

Dans ce cas, kt s'exprime en L.mol^{-1} , donc k a pour unité $\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ si le temps est exprimé en secondes.

2.1.3. Réaction d'ordre 3

Par hypothèse, $\alpha = 3$. On obtient donc la relation $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^3$. Elle devient $\frac{d[A]}{[A]^3} = -k.dt$ après séparation des variables et elle s'intègre en $-\frac{1}{2[A]^2} = -kt + Cte$. En utilisant la condition aux limites $[A] = [A]_0$ à $t = 0$, la constante vaut $-\frac{1}{2[A]_0^2}$.

On obtient donc $\frac{1}{[A]^2} = 2kt + \frac{1}{[A]_0^2}$.

En traçant $1/[A]^2$ en fonction du temps, une droite d'ordonnée à l'origine $1/[A]_0^2$ et de pente $2k$ est obtenue (voir *Figure C.4*).

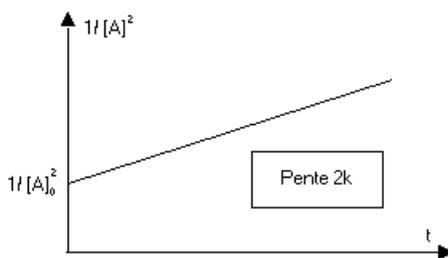


Figure C.4 - Droite obtenue pour une réaction d'ordre 3 en traçant $\frac{1}{[A]^2} = f(t)$, la pente a pour coefficient directeur le double de la constante cinétique de la réaction, exprimée en $L^2.mol^{-2}.(temps)^{-1}$

Dans ce cas, kt s'exprime en $L^2.mol^{-2}$, donc k a pour unité $L^2.mol^{-2}.s^{-1}$ si le temps est exprimé en secondes.

2.2. Réactions à plusieurs réactifs : cas des polyuréthanes

Le cas $A + B \rightarrow C$ correspond à la réaction d'addition d'un alcool (A) et d'un isocyanate (B) pour former un uréthane (C).

2.2.1. Grand excès de l'un des réactifs

La méthode d'isolement d'Ostwald permet de déterminer la constante cinétique en plusieurs étapes.

A partir de $V = k[A]^\alpha[B]^\beta$, on se ramène aux cas précédents en utilisant l'un des réactifs en grand excès par rapport à l'autre. Dans ces conditions la concentration du

réactif en excès peut être considérée comme constante. Il y a dégénérescence de l'ordre et des constantes cinétiques apparentes k' et k'' sont utilisées.

Si A est en excès, $[A]^\alpha = Cte$ et $V = k'[B]^\beta$ avec $k' = k[A]_0^\alpha$

Si B est en excès, $[B]^\beta = Cte$ et $V = k''[A]^\alpha$ avec $k'' = k[B]_0^\beta$

Il faut alors procéder à deux expériences différentes dans lesquelles on détermine successivement β et k' puis α et k'' . On peut alors en déduire l'ordre global

$$n = \alpha + \beta \text{ et la constante cinétique } k = \frac{k'}{[A]_0^\alpha} = \frac{k''}{[B]_0^\beta}.$$

2.2.2. Réactifs en quantités stœchiométriques

Il est aussi possible de déterminer la constante cinétique de la même manière que pour un système à un réactif, en introduisant les réactifs en quantités stœchiométriques. En effet, si la réaction $A + B \rightarrow C$ a lieu, et que $[A]_0 = [B]_0$, alors $[A] = [B]$ à tout instant. Il devient possible d'écrire la loi de vitesse $V = k[A]^\alpha [B]^\beta = k[A]^\alpha [A]^\beta = k[A]^{\alpha+\beta}$. Il suffit de vérifier expérimentalement si le terme $\alpha + \beta$ vaut 1, 2 ou 3 en traçant les courbes associées $\ln[A] = f(t)$, $1/[A] = f(t)$ et $1/[A]^2 = f(t)$, respectivement. La constante cinétique est alors déterminée graphiquement selon la pente de la droite obtenue.

2.2.3. Cas général

Il est également possible d'utiliser des quantités différentes de réactifs, mais les équations obtenues seront plus complexes [DEG-10]. Dans le cas de la formation des uréthanes, il est admis que l'ordre global de la réaction est de 2 ou 3, selon que le modèle choisi prenne en compte l'intervention d'une ou deux molécules d'alcool lors de la réaction.

Pour une cinétique d'ordre 2, la vitesse de la réaction $NCO + OH \rightarrow$ Uréthane s'exprime $-\frac{d[NCO]}{dt} = k[NCO][OH]$. Puisque les quantités de réactifs initiales ne sont pas égales, il faut trouver un moyen de lier $[NCO]$ et $[OH]$. Si $[NCO]_0$ et $[OH]_0$ sont respectivement les concentrations initiales en fonctions isocyanate et en fonctions alcool, et que l'on définit $[U]$ comme la concentration en fonctions uréthane, alors

$[NCO] = [NCO]_0 - [U]$, $[OH] = [OH]_0 - [U]$ et $-\frac{d[NCO]}{dt} = \frac{d[U]}{dt}$. On obtient donc l'équation :

$$\frac{d[U]}{dt} = k([NCO]_0 - [U])([OH]_0 - [U])$$

Celle-ci s'intègre en :

$$\frac{1}{([OH]_0 - [NCO]_0)} \ln \left(\frac{[NCO]_0 ([OH]_0 - [U])}{[OH]_0 ([NCO]_0 - [U])} \right) = kt$$

En posant $X = \frac{[NCO]_0 - [NCO]}{[NCO]_0} = \frac{[U]}{[NCO]_0}$ la conversion en fonctions isocyanate et $r = \frac{[NCO]_0}{[OH]_0}$, cette équation devient :

$$\frac{1}{[OH]_0(1-r)} \ln \left(\frac{1-rX}{1-X} \right) = kt$$

Si la cinétique est d'ordre 3, la vitesse se traduit par l'équation $-\frac{d[NCO]}{dt} = k[NCO][OH]^2$, qui peut s'écrire, selon les mêmes conditions que précédemment, $\frac{d[U]}{dt} = k([NCO]_0 - [U])([OH]_0 - [U])^2$. L'intégrer conduit à la formule suivante :

$$\frac{1}{[OH]_0^2(1-r)} \left(\frac{1}{1-r} \ln \left(\frac{1-rX}{1-X} \right) + 1 \right) + \frac{1}{[OH]_0(1-rX)(r-1)} = kt$$

Il faudra donc déterminer l'ordre de la réaction en traçant $\frac{1}{[OH]_0(1-r)} \ln \left(\frac{1-rX}{1-X} \right)$ et $\frac{1}{[OH]_0^2(1-r)} \left(\frac{1}{1-r} \ln \left(\frac{1-rX}{1-X} \right) + 1 \right) + \frac{1}{[OH]_0(1-rX)(r-1)}$ en fonction du temps. L'équation qui donnera une droite permettra de déterminer l'ordre de la réaction. Le coefficient directeur de la droite correspondra à la constante cinétique.