

Synthèse et formulation d'un vernis polyuréthane bactéricide

Nadège Destais-Orvoën

Summary

Synthesis and formulation of a bactericide polyurethane varnish

Environmentally friendly paints are up to date due to the increase of toxicological regulations. This practical work will enable us to synthesize a polyurethane varnish (more simple than a paint) but with the advantage of being bactericide by contact with leaving organisms and not by release of toxic compounds as it is often carried out. The bactericide function is a quaternary ammonium salt which will be introduced into the oligomer by a synthesis in two steps (formation of a polyol). The last work consists in a formulation of this product as well as to obtain a polyurethane varnish with physical properties compatible with microbiological tests.

Mots-clés

Polyuréthane, bactéricide, époxyde, sel d'ammonium quaternaire.

Key-words

Polyurethane, bactericide, epoxide, quaternary ammonium salt.

Le but de ce travail est de permettre aux étudiants de réaliser, au cours d'un même projet, à la fois des synthèses organiques, de la synthèse macromoléculaire (par le biais d'une réticulation) et de la formulation, tout en développant différentes méthodes de caractérisation. Ce TP peut se dérouler, de façon variable, entre deux journées et demi et trois journées. Il s'adresse à des étudiants de second cycle d'université ou à des élèves ingénieurs. Les étapes de synthèses devront être guidées de façon précise afin d'obtenir les meilleurs rendements. Par contre, une certaine latitude pourra être laissée aux étudiants pour ce qui concerne la partie formulation.

Pourquoi s'intéresser aux peintures et vernis bactéricides ?

La nécessité d'obtenir des peintures « respectueuses de l'environnement » a conduit au développement d'une nouvelle famille de revêtements qualifiés d'« actifs par contact ». Ce concept est basé sur une activité biocide, par simple contact entre le revêtement et les micro-organismes et ceci sans relargage de produits toxiques. Dans ces conditions, si l'agent biocide n'est pas modifié au cours de son action, il y a conservation du principe actif et donc pérennité de l'efficacité.

Deux grandes familles de composés répondent à ces critères : les sels de phosphonium quaternaire ($R_4P^+ X^-$) et les sels d'ammonium quaternaire (AQ) ($R_4N^+ X^-$). Nous ne nous intéresserons ici qu'au second cas.

Les sels d'AQ sont connus depuis longtemps comme tensioactifs cationiques ayant des propriétés antiseptiques. Ils sont utilisés dans des applications diverses comme les détergents, les applications pharmaceutiques, etc. Il a été montré que l'un au moins des substituants de l'atome d'azote doit être une chaîne alkyle comportant au moins huit atomes de carbone [1], avec un maximum d'activité pour $C_{14}H_{29}$. Il a également été démontré qu'une fois introduit sur un polymère insoluble dans l'eau, ils conservaient leurs propriétés bactéricides [2-3].

Mode opératoire

Nous allons donc utiliser ce concept pour réaliser un vernis bactéricide. Pour cela, nous allons greffer un groupe ammonium quaternaire (avec une chaîne de 8 atomes de carbone) sur un oligomère, puis nous réticulerons cet oligomère afin d'obtenir un film, capable de subir ultérieurement des tests bactéricides et fongicides (tests que nous n'envisagerons pas dans ce TP).

Ce TP se déroule donc en deux grandes parties. Dans un premier temps, il faut synthétiser l'oligomère bactéricide par une modification chimique en deux étapes. Le composé de départ est le diglycidyléther de bisphénol-A que nous nommerons dans la suite de cet article DGEBA (*schéma 1*). C'est une résine époxyde commerciale, de degré de polymérisation proche de zéro (0,08 à 0,15), caractérisée par la présence d'une fonction époxyde à chaque bout de la molécule. La première étape de synthèse sera alors l'ouverture de ces fonctions époxyde par une amine secondaire suivie de la quaternisation, via un dérivé halogéné, de la fonction amine tertiaire ainsi formée. Après traitement et caractérisation précise, nous obtiendrons alors notre oligomère bactéricide (autrement appelé polyol quaternisé) (*schéma 1*). Dans un deuxième temps, il faut réticuler ce polyol afin d'obtenir un vernis. L'introduction des fonctions amine par ouverture des époxydes génère des fonctions hydroxyle que nous allons pouvoir utiliser pour la réticulation de notre vernis. Pour cela, nous ferons réagir l'oligomère quaternisé avec un polyisocyanate afin de former un réseau tridimensionnel de polyuréthane [4]. Une étude pourra être développée sur la formation du réseau tridimensionnel en faisant varier différents paramètres de formulation comme nous le verrons plus tard.

Matériel utilisé

Synthèses

- Tricol de 50 mL
- Réfrigérant surmonté d'une poche de gaz pour réaction en atmosphère inerte

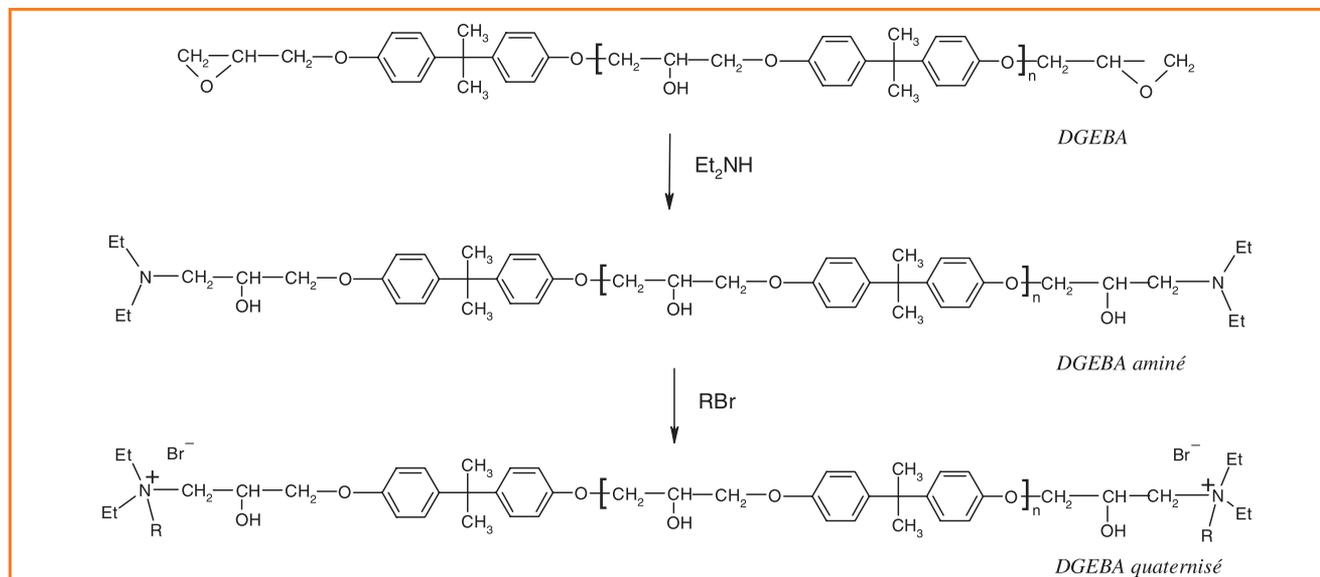


Schéma 1 - Synthèse d'un polyol quaternisé.

- Arrivée d'azote rodée munie d'un robinet
- Barreau aimanté
- Ampoule à décanter (100 mL)
- 2 erlenmeyers de 250 mL
- Ballon de rotavapor Büchi de 100 mL
- Évaporateur rotatif
- Bouteille de diazote

Formulation

- Pilluliers
- Pipettes pasteurs et poires
- Lames de verre (à microscope)
- Tire-film (applicateur à fente fixe)
- Balance précise au milligramme
- Étuve (éventuellement)

Produits utilisés**Synthèses**

- Poly(bisphénol A-co-epichlorhydrin), glycidyl end-capped ($M = 374 \text{ g.mol}^{-1}$) (dénomination du DGEBA chez Aldrich)
- Diéthylamine (Et_2NH)
- Perchlorate de lithium (LiClO_4)
- Iodure de n-octyle ($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{I}$)
- Hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO_3)
- Sulfate de magnésium anhydre
- Dichlorométhane

Dosages

- Pyridine
- Acide chlorhydrique (1 mol.L^{-1})
- Soude en pastille
- Méthanol
- Bleu de bromothymol (BBT)

Formulation

- Tolonate HDB® (Rhodia)
- Dichlorométhane

Méthodes de caractérisation

- Spectroscopie RMN ^1H (Bruker ACE 200, fréquences : 200 MHz pour le proton et 50 MHz pour le carbone)

- Spectroscopie IRTF (Perkin Elmer, Spectrum One) pour les produits liquides et, de préférence, muni d'un accessoire ATR (« attenuated total reflectance ») pour l'analyse des vernis
- Dosage d'époxyde
- Dosage d'indice d'hydroxyle

Synthèse de l'oligomère quaternisé**1^{ère} étape : ouverture des fonctions époxyde par une amine secondaire**

Dans un ballon rodé tricolore de 50 mL, muni d'un réfrigérant surmonté d'une poche de gaz remplie de diazote, 5 g de DGEBA (soit $2,9 \cdot 10^{-2}$ mol d'époxyde), 15 mL de diéthylamine (soit 0,145 mol d'amine, 5 éq./époxyde) et 30 mg de perchlorate de lithium (soit $2,9 \cdot 10^{-4}$ mol, 1 %/époxyde) sont introduits simultanément. Le mélange est ensuite porté à reflux de la diéthylamine (55 °C), sous agitation magnétique et sous atmosphère inerte (diazote) (photo 1).



Photo 1 - Montage de synthèse du DGEBA aminé et du DGEBA quaternisé.



Photo 2 - Évaporateur rotatif utilisé pour l'évaporation de la diéthylamine.

Après 30 minutes de réaction, un prélèvement est réalisé et analysé en **spectroscopie IRTF** afin de vérifier la disparition du signal caractéristique des fonctions époxyde, à savoir un pic vers 915 cm^{-1} . Si tel est bien le cas, la réaction est stoppée, la diéthylamine en excès est éliminée par évaporation à l'évaporateur rotatif (photo 2).

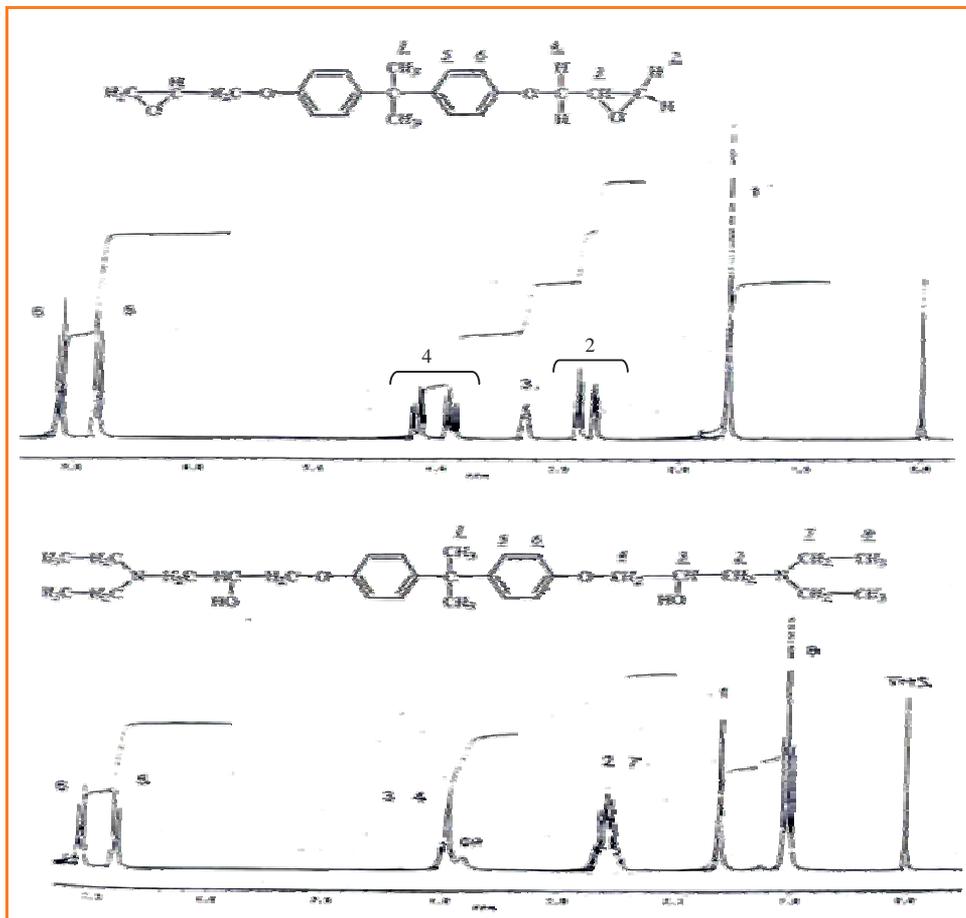


Figure 1 - Spectres RMN ^1H (200 MHz) du DGEBA (en haut) et du DGEBA aminé (en bas).

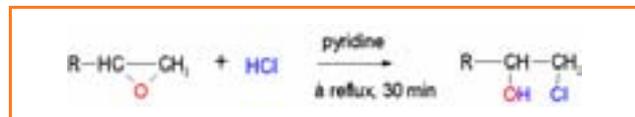


Schéma 2 - Réaction de dosage des groupes époxyde.

Le produit aminé peut ensuite être analysé par **spectroscopie RMN du proton** (figure 1). On peut, là encore, observer nettement la disparition des signaux des protons provenant des fonctions époxyde (2,7 ; 2,84 et 3,3 ppm) et voir l'apparition du signal du CH_3 de l'amine à 1,6 ppm. Le rendement pourra être calculé de façon précise grâce à la RMN ^1H (en prenant comme référence la hauteur d'intégration du signal des protons aromatiques (8H)).

Le rendement de la réaction peut également être déterminé par **dosage chimique des fonctions époxyde** selon le protocole suivant :

Dosage chimique des fonctions époxyde

- Préparation d'une solution de chlorure de pyridinium ($0,2\text{ mol.L}^{-1}$) (environ 50 mL d'HCl (1 mol.L^{-1}) dans 200 mL de pyridine),

- Préparation d'une solution d'hydroxyde de sodium dans le méthanol ($0,3\text{ mol.L}^{-1}$) (environ 2,5 g de NaOH dans 200 mL de méthanol), à titrer avant de faire le dosage.

Dans un ballon rodé monocol de 50 mL muni d'un réfrigérant, environ 250 mg de DGEBA aminé sont dissous dans 20 mL de la solution de chlorure de pyridinium. Le

mélange est porté au reflux de la pyridine ($110\text{ }^\circ\text{C}$) pendant 30 min (schéma 2). Le ballon est ensuite refroidi et le réfrigérant est rincé avec quelques millilitres d'eau distillée. La solution est ensuite titrée avec la solution d'hydroxyde de sodium dans le méthanol, soit à l'aide d'un indicateur coloré (BBT), soit par pH-métrie à l'aide d'une électrode de verre combinée (photo 3). De la même façon, un blanc, à savoir la solution de chlorure de pyridinium seule, est dosé.

Calcul du rendement

La quantité de matière exprimée en moles d'époxyde ($n_{\text{époxy}}$) dans la masse m de l'échantillon est calculée par la différence entre la quantité de matière exprimée en moles de H^+ titrées dans le blanc et la quantité de matière exprimée en moles de H^+ titrées dans le dérivé aminé :

$$n_{\text{époxy}} = n_{\text{H}^+, \text{ blanc}} - n_{\text{H}^+, \text{ produit}}$$

La concentration massique en époxyde dans l'échantillon est donc $C = n_{\text{époxy}}/m$ (mol/g).

Connaissant les concentrations massiques en époxyde des composés avant et après réaction (respectivement C_0 et C), le rendement de l'ouverture des

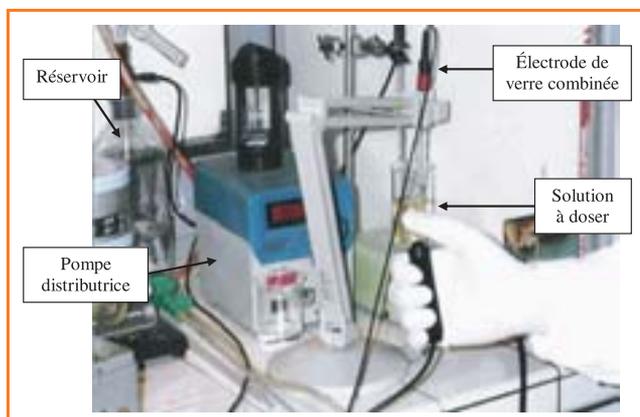


Photo 3 - Montage utilisé pour le dosage des groupes époxyde et de l'indice d'hydroxyle.

époxydes est calculé en introduisant les masses molaires (M_0 et M) :

- M_0 est la masse molaire de l'oligomère époxydé initial,
- M est la masse molaire de l'oligomère aminé final,
- n et n_0 sont les nombres de groupes époxyde par molécule ($n = MC = [M_0 + (n_0 - n) \times 73]C$ et $n_0 = M_0 C_0$).

La masse molaire du produit final (M) est exprimé en fonction des concentrations C_0 et C :

$$M = M_0 \times \frac{(1 + 73C_0)}{(1 + 73C)}$$

Il est alors possible de calculer n_0 et n , et le rendement de la réaction est donné par :

$$\text{Rendement} = \frac{(n_0 - n)}{n_0} \times 100$$

On obtient, en général, des rendements compris entre 90 et 100 %. Le produit est alors prêt à subir l'étape suivante.

2^e étape : quaternisation des fonctions amine tertiaire

Dans un ballon rodé tricol de 50 mL muni d'un réfrigérant surmonté d'une poche de gaz remplie de diazote, 5 g de DGEBA aminé (soit environ $2 \cdot 10^{-2}$ mol d'amine), 4 mL

d'iodooctane (soit $2,2 \cdot 10^{-2}$ mol de $C_8H_{17}I$, 1,1 éq./amine) sont introduits. Le mélange est ensuite porté à $120^\circ C$ sous agitation magnétique et sous atmosphère inerte (diazote) (photo 1). Après 4 heures de réaction, le produit final est dissout dans environ 25 mL de dichlorométhane, puis traité avec une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium. En effet, au cours de la réaction de quaternisation, une réaction secondaire se produit généralement, à savoir la formation d'un sel d'ammonium tertiaire ($^+NH_2Et_2$) (schéma 3). Ce traitement basique permet donc de retransformer ce sel en l'amine de départ et de remonter ainsi au rendement réel en sel d'ammonium quaternaire. Après ce traitement basique, la phase organique obtenue est extraite à l'eau, puis séchée sur sulfate de magnésium anhydre avant l'évaporation du dichlorométhane à l'évaporateur rotatif.

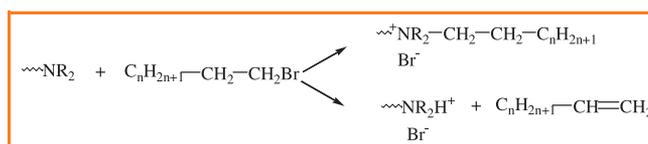


Schéma 3 - Substitution nucléophile et élimination concurrentes.

Remarque : on utilise dans ce TP l'iodooctane (plus coûteux) plutôt que le bromooctane pour une question de vitesse de réaction. Dans le second cas, il faudrait disposer d'un temps de réaction de 15 h pour aboutir au même rendement.

La réaction peut très difficilement être suivie par spectroscopie IRTF car il n'y a pas de pic significatif des groupes ammonium quaternaire et il est très difficile de voir celui des fonctions amine tertiaire. Le meilleur moyen de calculer le rendement est encore la **spectroscopie RMN ¹H** (figure 2). En effet, on peut utiliser les signaux des protons en α de l'amine restante (2,6 ppm) ou les CH_3 de l'octyle (0,85 ppm) pour remonter au rendement, si on est sûr que le produit ne contient plus d'iodure d'octyle libre.

En absence de RMN, on pourrait également effectuer un dosage acido-basique des amines en milieu non aqueux (ex : solution dans le toluène, titrage par HCl méthanolique suivi par potentiométrie ou indicateur coloré).

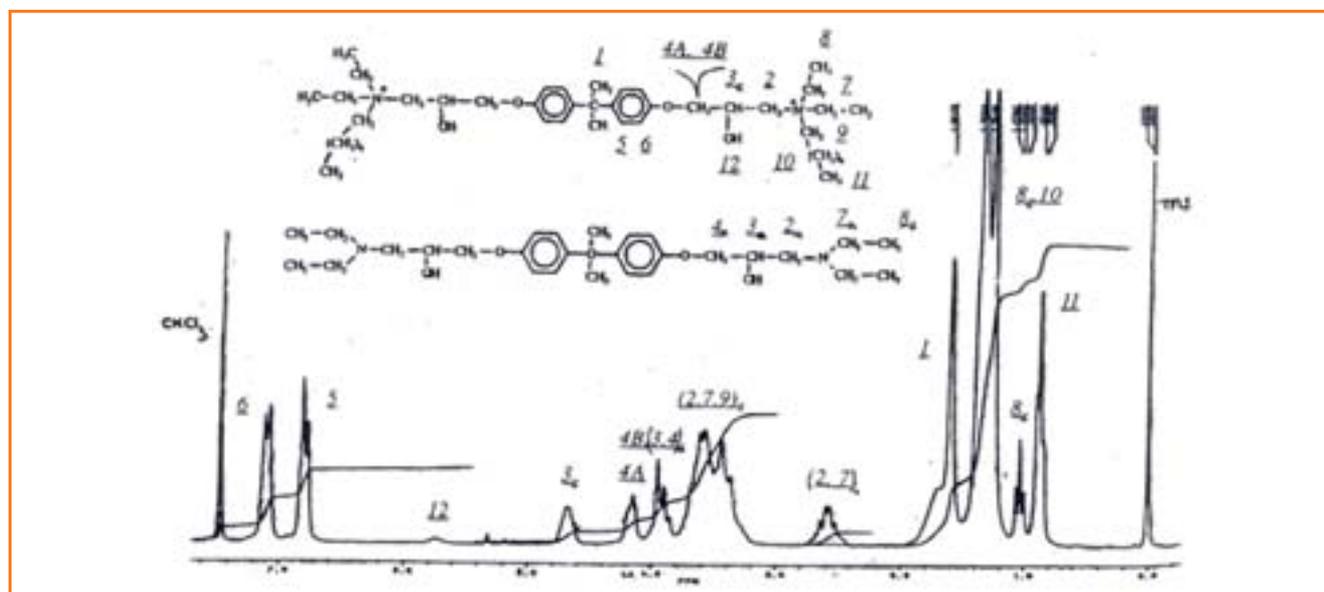


Figure 2 - Spectre RMN ¹H (200 MHz) du DGEBA partiellement quaternisé.

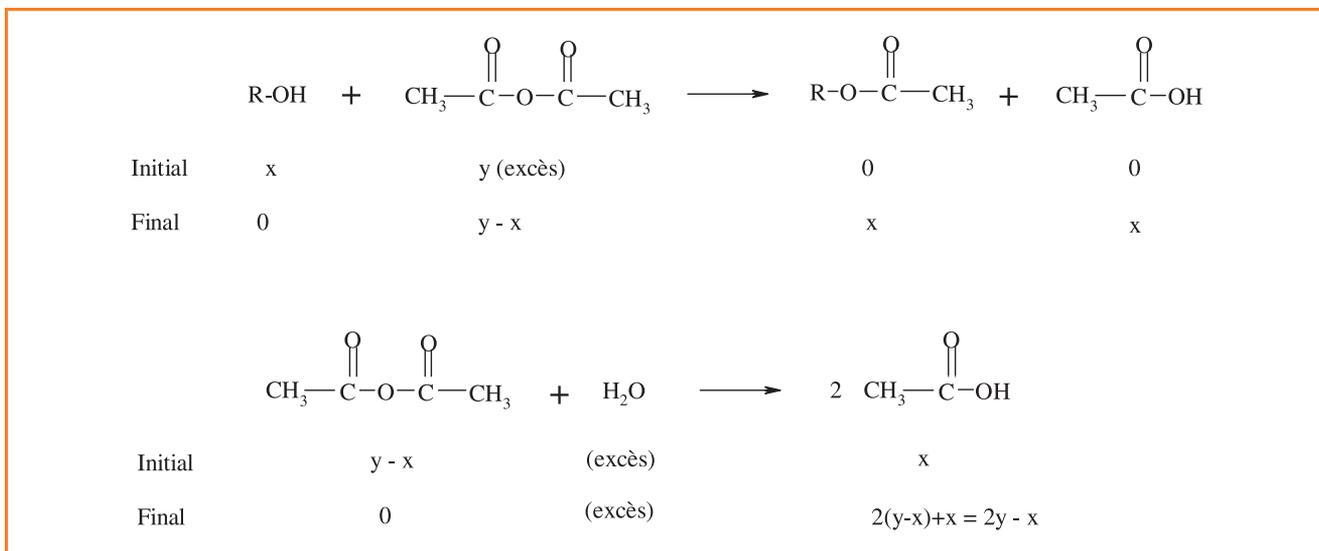


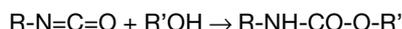
Schéma 4 - Réactions chimiques intervenant lors du dosage d'hydroxyles.

Nous disposons maintenant du polyol bactéricide qui va pouvoir être formulé afin d'obtenir un vernis.

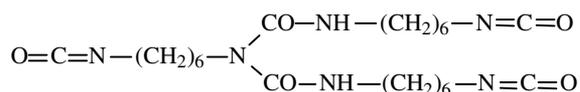
Formulation d'un vernis polyuréthane bactéricide

Les revêtements de polyuréthane (PU) sont utilisés dans de nombreuses applications pour la variété de leurs performances (résistance à l'abrasion, flexibilité ou dureté, résistance chimique, stabilité à la lumière et aux intempéries... [5]. Les vernis et peintures de polyuréthane, application qui nous intéresse tout particulièrement, sont utilisés essentiellement là où les contraintes d'environnement sont élevées (avions, bateaux, automobiles...).

D'une façon générale, un réseau de PU est obtenu par réaction entre un polyol et un polyisocyanate selon la réaction suivante :



Dans notre cas, nous utiliserons comme polyol le DGEBA quaternisé, ayant une fonctionnalité proche de 2. Par voie de conséquence, si on désire obtenir un réseau tridimensionnel de polyuréthane, il nous faudra utiliser un polyisocyanate de fonctionnalité supérieure à 2. De plus, pour une application en tant que vernis utilisable en milieu humide, il est recommandé de travailler avec des isocyanates aliphatiques, moins réactifs certes que les aromatiques, mais plus résistants à la température, à la lumière et surtout à l'humidité. Notre choix s'est donc porté sur le Tolonate HDB® (biuret de hexaméthylène diisocyanate) (Rhodia) de formule :



Protocole expérimental

L'oligomère quaternisé obtenu précédemment se présente sous la forme d'un « liquide » très visqueux. Afin de le

mélanger à l'isocyanate, nous n'aurons d'autre choix que l'utilisation d'un solvant. Le protocole envisagé pour la réticulation est une formulation bi-composant. Le polyol (DGEBA quaternisé) et le polyisocyanate (Tolonate) sont séparément dissous dans un solvant tel que le dichlorométhane (il faut bien entendu éviter tout solvant porteur de fonctions alcool qui réagirait avec l'isocyanate), puis les deux fractions sont rassemblées et mélangées le plus homogènement possible avant d'être déposées sur la plaque à vernir et étirées à l'aide du tire-film.

Calcul des proportions en réactifs

Les isocyanates sont habituellement caractérisés par leur pourcentage massique en fonction isocyanate (% NCO). Par exemple, dans le cas du Tolonate, Rhodia nous indique un % NCO de 21,9. **Les polyols** eux, sont généralement caractérisés par un indice d'hydroxyle (I_{OH}). Le protocole de ce dosage d'hydroxyle est le suivant :

Indice d'hydroxyle

Environ 200 à 300 mg de polyol sont dissous dans 10 mL d'une solution d'anhydride acétique dans la pyridine (5 % en volume d'anhydride acétique). Le mélange est porté à reflux de la pyridine pendant 3 h, puis hydrolysé avec environ 100 mL d'eau distillée. La solution hydrolysée est ensuite dosée en retour par une solution de soude à 1 mol.L⁻¹. Un « blanc », sans polyol, est également dosé par la même solution de soude (schéma 4).

On note :

- V_b : volume à l'équivalence du dosage de 10 mL de la solution d'anhydride acétique, après hydrolyse et sans ajout de polyol (dosage à blanc) par une solution de soude 1 mol.L⁻¹.

- V_e : volume à l'équivalence du dosage du polyol dans 10 mL de la solution d'anhydride acétique, après hydrolyse par une solution de soude 1 mol.L⁻¹.

Au vu de l'équation donnée dans le schéma 4, on obtient :

$$x = C_{\text{NaOH}} (V_b - V_e)$$

L'indice d'hydroxyle est défini comme la quantité de potasse (exprimée en mg) nécessaire pour saponifier l'ester obtenu

par estérification de 1 g du produit. L'indice d'hydroxyle expérimental est donc calculé selon la formule suivante :

$$I_{OH_{exp}} = \frac{C_{NaOH} * 56,11 * (V_b - V_e)}{m} \text{ en mg KOH/g}$$

avec m, (masse de l'échantillon) en g ; 56,11 représente la masse molaire de la potasse.

Dans le cas de notre polyol quaternisé, on obtient un I_{OH} environ 227.

L'industrie des polyuréthanes [6] définit des **poinds équivalents** NCO ou OH comme étant la masse de réactif correspondant à une mole de la fonction considérée, soit par conséquent :

$PE = M/F_n$, avec M, la masse molaire et F_n , la fonctionnalité moyenne.

Il en découle donc :

- $PE_{NCO} = (42.10^2)/\% \text{ NCO} = 191,8 \text{ g.mol}^{-1}$ pour le Tolonate. C'est une grandeur intrinsèque à chaque isocyanate, liée au % NCO.

- $PE_{OH} = (56,1.10^3)/I_{OH} = 247 \text{ g.mol}^{-1}$ pour le polyol.

C'est une grandeur intrinsèque à chaque polyol, car ne dépendant que de I_{OH} .

On définit également un **index d'isocyanate** correspondant à l'excès (ou le défaut) d'isocyanate utilisé par rapport à la stœchiométrie, i.e. le rapport $[NCO]_0/[OH]_0$.

Ex. : index = 110 signifie $[NCO]_0/[OH]_0 = 1,1$, soit un excès de 10 % d'isocyanate.

Dans notre cas, pour un index de 110, il faudrait donc faire réagir 247 g de polyol et $1,1 \times 191,8 = 211 \text{ g}$ de Tolonate.

Les paramètres de formulation qu'il est possible de faire varier pour cette étude sont :

- La présence d'un catalyseur (ex : triéthylamine),
- La présence d'un allongeur de chaîne (ex : 1,4-butanediol), qui a pour but « d'assouplir » le réseau. En trop grande quantité, il donnera un vernis collant,
- L'index d'isocyanate (rapport optimal de 1,1 d'après la littérature). Si on le diminue de trop (ex : 0,5), on aura là encore un vernis collant ; à l'inverse, pour un rapport supérieur à 2, on aura un vernis très dur,
- La température de réticulation qui n'a d'effet que sur la cinétique de réaction mais pas sur les caractéristiques du film.

Un suivi cinétique de la réaction de réticulation peut être réalisé à l'aide de la spectroscopie IRTF en mode ATR. Pour cela, il suffit de suivre la décroissance du signal caractéristique des fonctions NCO vers 2260 cm^{-1} .

Conclusion

Ce TP a permis de travailler dans différents domaines de la chimie (synthèse, caractérisation et formulation) afin d'aboutir à un produit concret, un vernis, ayant des propriétés bactéricides. Pour un projet plus complet, il serait bien évidemment possible de quantifier les propriétés bactéricides de ces produits par des tests bien précis, mais cela nous entraîne dans des techniques très différentes et surtout des équipements bien particuliers [4].

Références

- [1] Domagk G., *Deut. Med. Wochschr.*, **1935**, 61, p. 829.
- [2] Daudet E., Synthèse, caractérisation et propriétés biocides de polysiloxanes porteurs de fonctions ammonium quaternaire latérales, thèse de l'Université Paris XIII, **1997**.
- [3] Guyot J., Daudet E., Sauvet G., French Pat., 97-0363, **1997**.
- [4] Destais N., Synthèse et caractérisation de nouveaux polymères à propriétés biocides permanentes et leur utilisation pour des peintures marines anti-salissures, thèse de l'Université Paris XIII, **1999**.
- [5] Orsini L., Peinture et vernis polyuréthanes, *EREC*, **1980**.
- [6] Woods G., *The ICI polyurethanes book*, Wiley, **1987**.



Nadège Destais-Orvoën

est ATER au Laboratoire de chimie et génie des procédés de l'École Centrale Paris*.

* École Centrale Paris, Laboratoire de chimie et génie des procédés, Grande voie des vignes, 92295 Châtenay-Malabry Cedex.

Tél. : 01 41 13 11 35. Fax : 01 41 13 15 97.

E-mail : orvoen@cgp.ecp.fr