

N° d'ordre :

# THÈSE



*Présentée à*

**L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX 1**

**ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES**

*Par* **Aurélié BOYER**

*Pour obtenir le grade de*

**DOCTEUR**

*Spécialité :* **POLYMERES**

.....  
**Design de nouveaux synthons dérivés de l'acide oléique :  
application à la synthèse de polyuréthanes**  
.....

*Soutenue le 10 Décembre 2010*

*Devant la commission d'examen formée de :*

Mme C. Farcet  
M E. Fleury  
M JJ. Robin  
M E. Cloutet  
M H. Cramail  
M Y. Landais  
Mme C. Alfos  
M T. Tassaing

Docteur, L'Oréal  
Professeur, Université Lyon 1  
Professeur, Université Montpellier 2  
Chargé de recherche, CNRS  
Professeur, Université Bordeaux 1  
Professeur, Université Bordeaux 1  
Directrice ITERG  
Chargé de recherche, CNRS

*Examineur*  
*Rapporteur*  
*Rapporteur*  
*Examineur*  
*Examineur*  
*Examineur*  
*Invité*  
*Invité*

# INTRODUCTION GENERALE

## CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

---

<b>1. PRESENTATION DES HUILES VEGETALES .....</b>	<b>12</b>
1.1. Composition d'une huile végétale.....	12
1.1. Réactivité des triglycérides .....	14
1.2. Applications classiques de la modification des huiles végétales .....	16
1.2.1. Production de biodiesel.....	16
1.2.2. Synthèse de lubrifiants.....	18
<b>2. LES TRIGLYCERIDES COMME PRECURSEURS DE MATERIAUX POLYMERES ...</b>	<b>19</b>
2.1. Les premiers matériaux biosourcés .....	19
2.2. Synthèse de polyols à partir de triglycérides.....	21
2.2.1. Les polyols biosourcés : source de matériaux polymères.....	21
2.2.2. Oxydation des insaturations.....	22
2.2.3. Hydroformylation des insaturations.....	22
2.2.4. Ozonolyse des insaturations.....	23
2.2.5. Epoxydation des insaturations .....	24
2.2.6. Hydroxylation par ouverture de la fonction époxyde .....	26
2.2.7. Réactions de transestérification .....	27
<b>3. SYNTHONS DE STRUCTURE CONTROLEE ISSUS DE DERIVES D'ACIDES GRAS..</b>	<b>29</b>
3.1. Synthèse de polyols et de diols .....	30
3.1.1. Synthèse de polyols.....	30
3.1.2. Synthèse de diols linéaires par dimérisation et polycondensation.....	34
3.1.3. Synthèse de diols linéaires par réaction thiol-ène.....	35
3.2. Synthèse et polymérisation par métathèse de précurseurs $\alpha,\omega$ bis-insaturés .....	37
3.2.1. Réaction de métathèse de l'oléate de méthyle .....	37
3.2.2. Synthèse de polymères issus de précurseurs bis-insaturés .....	39
3.3. Polycondensation par catalyse enzymatique de synthons hydroxyacides.....	43
3.4. Autre exemple de réaction utilisant la polymérisation cationique .....	48
<b>4. AUTRES SYNTHONS PRECURSEURS DE POLYURETHANES .....</b>	<b>49</b>
4.1. La carbonatation des huiles végétales .....	49
4.2. Les isocyanates biosourcés.....	50

## TABLE DES MATIÈRES

---

<b>1. SYNTHÈSE DE DIOLS ORIGINAUX ISSUS DE L'HUILE DE TOURNESOL.....</b>	<b>62</b>
1.1. Choix du synthon de départ et des techniques de synthèses .....	62
1.2. Analyse structurale de l'oléate de méthyle .....	64
1.2.1. Etude de la structure par RMN <sup>1</sup> H .....	64
1.2.2. Etude de la structure par spectroscopie infrarouge .....	65
1.2.3. Etude de la composition de l'oléate de méthyle par chromatographie d'exclusion stérique.....	66
1.3. Synthèse des diols C18-R-C18.....	66
1.3.1. Etape de transestérification.....	67
1.3.2. Etape d'époxydation .....	72
1.3.3. Etape d'ouverture de la fonction époxyde .....	76
1.4. Synthèse de diesters C18-R-C18 porteurs de fonctions alcool primaire.....	81
1.4.1. Synthèse par amorçage thermique .....	83
1.4.2. Synthèse par amorçage photochimique .....	83
1.4.3. Analyse du diester de pentanediol porteur de fonctions alcool primaire.....	84
<b>2. SYNTHÈSE DE POLYURETHANES .....</b>	<b>87</b>
2.1. Suivi cinétique de la polymérisation par ATR.....	87
2.1.1. Méthodologie .....	87
2.1.2. Influence de la nature de fonctions alcools sur la cinétique de polymérisation.....	89
2.2. Analyse des masses molaires des polyuréthanes.....	90
2.3. Analyse thermique des polyuréthanes.....	93
2.4. Analyse rhéologique des polyuréthanes.....	94

## TABLE DES MATIÈRES

---

### **1. ETUDE DE L'AUTO-ASSEMBLAGE DES DIESTERS PEGYLES DANS L'EAU .....109**

1.1. Détermination de la concentration micellaire critique .....	109
1.2. Etude de l'auto-assemblage par diffusion de la lumière et par MET.....	112
1.2.1. Rappel des principes de la diffusion dynamique .....	112
1.2.2. Auto-assemblage du diester C18-PEG <sub>600</sub> -C18 porteur de fonctions alcool secondaire .....	113
1.2.3. Auto-assemblage du diester C18-PEG <sub>2000</sub> -C18 porteur de fonctions alcool secondaire. ....	118

### **2. SYNTHÈSE DE PARTICULES DE POLYURETHANES BIOSOURCÉES AUTO-STABILISÉES .....120**

2.1. Stratégie de synthèse .....	121
2.2. Influence de la longueur du bloc hydrophile sur la stabilité des particules .....	123
2.3. Influence de la nature des fonctions alcool sur la masse molaire des particules .....	123
2.4. Influence de l'excès de fonctions isocyanate sur la masse molaire des particules ..	125
2.5. Influence de la concentration en diester PEG <sub>600</sub> sur la stabilité des particules .....	126

# CHAPITRE IV: ETUDE DE LA CARBONATATION D'HUILES VEGETALES, VERS LA SYNTHÈSE DE POLYURETHANES SANS ISOCYANATES

---

<b>1. SYNTHÈSE DES BISEPOXYDES BIOSOURCES.....</b>	<b>135</b>
1.1. Présentation de la stratégie de synthèse .....	135
1.2. Analyse des bisépoxydes par RMN <sup>1</sup> H .....	136
<b>2. ETUDE DE LA MISCIBILITE DU CO<sub>2</sub> AVEC LES SYNTHONS EFAD.....</b>	<b>138</b>
2.1. Présentation du dispositif expérimental .....	138
2.2. Analyse des spectres infrarouge des EFAD .....	140
2.3. Traitement des données pour la détermination de la miscibilité mutuelle des EFAD et du CO <sub>2</sub> .....	142
2.4. Solubilité des EFAD dans la phase riche en CO <sub>2</sub> .....	143
2.5. Gonflement de la phase riche en EFAD.....	146
2.6. Absorption du CO <sub>2</sub> dans la phase huileuse .....	147
<b>3. ETUDE CINÉTIQUE DE LA RÉACTION DE CARBONATATION DES EFAD .....</b>	<b>148</b>
3.1. Validation de la formation de carbonates cycliques par spectroscopie infrarouge et RMN <sup>1</sup> H .....	151
3.2. Influence de la température sur la cinétique de carbonatation.....	153
3.3. Influence de la pression sur la cinétique de carbonatation.....	153
<b>4. SYNTHÈSE DE POLYURETHANES A PARTIR DES PRECURSEURS BISCARBONATES .....</b>	<b>154</b>
4.1. Etude du suivi cinétique par spectroscopie infrarouge.....	155
4.2. Influence de la diamine sur la polymérisation .....	157
4.3. Caractérisation des polyuréthanes obtenus .....	161
4.3.1. Analyse des masses molaires des polyuréthanes .....	161
4.3.2. Analyse thermomécanique des polyuréthanes .....	162

# CHAPITRE V: NOUVEAUX POLYURETHANES ISSUS DE L'ACIDE OLEIQUE GLYCOSIDE

---

<b>1. SYNTHÈSE DE POLYURETHANES A PARTIR DE L'ACIDE OLEIQUE GLYCOSIDE</b>	<b>168</b>
1.1. Analyse spectrale de l'AOG.....	168
1.2. Méthodologie .....	170
1.3. Polymérisation dans le THF.....	171
1.4. Polymérisation dans le DMF.....	176
<b>2. SYNTHÈSE DE COPOLYMERES ISSUS DE L'AOG ET DE L'OLEATE DE PENTANOL</b>	<b>177</b>
2.1. Synthèse de réseaux a partir de copolymères AOG/OPH.....	178
2.2. Synthèse de copolymères linéaires.....	180

## CONCLUSION ET PERSPECTIVES

## LISTE DES ABREVIATIONS

---

ADMET : réaction de métathèse des diènes acycliques

AED: Analyse Enthalpique Différentielle

AIBN : 4,4'-Azobis(isobutyronitrile)

APTS : acide paratoluène sulfonique

SEC: Chromatographie d'exclusion stérique (« size exclusion chromatography »)

CFAD : Carbonated Fatty Acid Diester

DBTDL: dibutyltindilaurate

DLS: dynamic light scattering

DMF : diméthylformamide

DMSO : diméthylsulfoxyde

EDA : éthylène diamine

EFAD : Epoxidized Fatty Acid Diester

EO : oxyde d'éthylène (ethylene oxide)

IPDA : isophorone diamine

IPDI : isophorone diisocyanate

m-CPBA : acide métachloroperbenzoïque

$\overline{M}_n$  : masse molaire moyenne en nombre

$\overline{M}_w$  : masse molaire moyenne en masse

PEG : poly(éthylène glycol)

PS : polystyrène

ROMP : polymérisation par métathèse par ouverture de cycle (« ring-opening metathesis polymerization »)

TEFAD : Terminal Epoxidized Fatty Acid Diester

TCFAD: Terminal Carbonated Fatty Acid Diester

MET: Microscopie Electronique à Transmission

THF : tétrahydrofurane

## INTRODUCTION GENERALE

---

L'utilisation des ressources renouvelables en chimie des matériaux est une démarche qui relève du concept de développement durable, souvent considéré comme étant « *un développement qui répond aux besoins des générations du présent sans compromettre la capacité des générations futures à répondre aux leurs.* » (Définition proposée en 1987 par la Commission mondiale sur l'environnement). Face à l'épuisement annoncé des réserves de pétrole et l'augmentation avérée des gaz à effets de serre, l'utilisation de ressources renouvelables non fossiles apparaît donc comme une véritable nécessité. Selon l'importance que prendront les ressources végétales pour la chimie, le paysage agricole pourrait évoluer sensiblement. Aux États-Unis, les estimations du *National Research Council* (2000) évaluent qu'un quart de la production chimique organique proviendra de ressources renouvelables en 2020 et 90% en 2090. En France, plus de 95% des produits chimiques sont aujourd'hui d'origine pétrochimique. L'utilisation de matières premières « biosourcées » pour l'ensemble de la chimie est devenue une des priorités nationales avec un objectif affiché de 15% de produits biosourcés dès 2015.

La cellulose, la lignine, les huiles végétales et les sucres constituent les principales matières premières biosourcées pour le développement d'une nouvelle industrie chimique, tous

secteurs confondus ; des marchés de masse tels ceux de l'énergie (en particulier le biodiesel), aux intermédiaires chimiques employés en chimie fine. Les biolubrifiants par exemple représentent déjà aujourd'hui 20% des lubrifiants. D'autres dérivés biosourcés sont également valorisés dans des domaines à haute valeur ajoutée tels la pharmacie, les cosmétiques ou dans l'alimentaire (films d'emballage comestibles et/ou biodégradables).

L'utilisation de ressources naturelles végétales pour produire des monomères et des polymères capables de satisfaire les besoins de notre société moderne constitue un enjeu qui paraît aujourd'hui réaliste. Cet enjeu suppose cependant que les molécules d'origine végétale possèdent une structure et une fonctionnalité contrôlées et reproductibles, qu'elles soient synthétisées par la plante dans des conditions agronomiques et de rendement acceptables, qu'elles puissent être fractionnées par des procédés simples et éco-compatibles, et tout cela sans concurrencer exagérément la chaîne alimentaire !

L'objectif de ce travail de thèse s'inscrit dans ce contexte et vise le design de nouveaux synthons issus d'huile de tournesol pour une utilisation de ces précurseurs dans la synthèse de nouveaux polymères biosourcés. Cette approche passe par l'incorporation de fonctions réactives sur des dérivés d'acides gras, comme des fonctions oxirane, alcool ou carbonate, au moyen de méthodes douces et de procédés 'verts'. Cette étude a été réalisée en partenariat avec l'ITERG, centre technique industriel en lipochimie.

La première partie de ce mémoire est un état de l'art sur la synthèse de nouveaux synthons issus des triglycérides et des dérivés d'acides gras. A noter que le nombre de publications qui traitent de nouveaux précurseurs biosourcés est en constante augmentation depuis ces dix dernières années. Le second chapitre décrit la synthèse de diols possédant des structures bien définies de type  $(HO)C_{18}-R-C_{18}(OH)$  où R est un groupement variable apporté par une étape de transestérification de l'oléate de méthyle avec un diol HO-R-OH. Cette partie décrit ensuite les deux voies possibles visant l'incorporation des fonctions hydroxyle sur la chaîne grasse. La préparation de polyuréthanes thermoplastiques biosourcés a été étudiée ainsi que l'analyse des propriétés thermomécaniques et rhéologiques de ces matériaux. Le troisième chapitre se focalise sur l'étude du comportement en solution aqueuse de certains diols précédemment synthétisés, où R est un groupement poly(éthylène glycol) de taille variable. Ces synthons ont ensuite été utilisés dans la préparation de particules de polyuréthane auto-stabilisées en dispersion aqueuse. Le quatrième chapitre étudie une nouvelle approche d'obtention de polyuréthanes sans l'utilisation d'un comonomère diisocyanate, mais selon une

voie faisant appel à la réaction entre des biscarbonates biosourcés et des diamines. Cette partie décrit l'optimisation de la réaction de carbonatation en présence de CO<sub>2</sub>, puis la synthèse des polyuréthanes. Enfin, un cinquième chapitre est dédié à l'étude et la valorisation d'un nouveau précurseur polyol, l'acide oléique glycoside, dont la réactivité peut varier en fonction de la nature du solvant et qui présente des propriétés très originales. Les techniques analytiques et les méthodes de polymérisation sont présentées dans le dernier chapitre.

## INTRODUCTION GENERALE

# **CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

---



## TABLE DES MATIÈRES

---

<b>1. PRESENTATION DES HUILES VEGETALES .....</b>	<b>12</b>
1.1. Composition d'une huile végétale .....	12
1.1. Réactivité des triglycérides.....	14
1.2. Applications classiques de la modification des huiles végétales.....	16
1.2.1. Production de biodiesel .....	16
1.2.2. Synthèse de lubrifiants .....	18
<b>2. LES TRIGLYCERIDES COMME PRECURSEURS DE MATERIAUX POLYMERES ...</b>	<b>19</b>
2.1. Les premiers matériaux biosourcés .....	19
2.2. Synthèse de polyols à partir de triglycérides .....	21
2.2.1. Les polyols biosourcés : source de matériaux polymères .....	21
2.2.2. Oxydation des insaturations .....	22
2.2.3. Hydroformylation des insaturations .....	22
2.2.4. Ozonolyse des insaturations .....	23
2.2.5. Epoxydation des insaturations.....	24
2.2.6. Hydroxylation par ouverture de la fonction époxyde.....	26
2.2.7. Réactions de transestérification.....	27
<b>3. SYNTHONS DE STRUCTURE CONTROLEE ISSUS DE DERIVES D'ACIDES GRAS .</b>	<b>29</b>
3.1. Synthèse de polyols et de diols.....	30
3.1.1. Synthèse de polyols.....	30
3.1.2. Synthèse de diols linéaires par dimérisation et polycondensation .....	34
3.1.3. Synthèse de diols linéaires par réaction thiol-ène .....	35
3.2. Synthèse et polymérisation par métathèse de précurseurs $\alpha,\omega$ bis-insaturés.....	37
3.2.1. Réaction de métathèse de l'oléate de méthyle .....	37
3.2.2. Synthèse de polymères issus de précurseurs bis-insaturés.....	39
3.3. Polycondensation par catalyse enzymatique de synthons hydroxyacides .....	43
3.4. Autre exemple de réaction utilisant la polymérisation cationique .....	48
<b>4. AUTRES SYNTHONS PRECURSEURS DE POLYURETHANES .....</b>	<b>49</b>
4.1. La carbonatation des huiles végétales .....	49
4.2. Les isocyanates biosourcés.....	50

## 1. PRESENTATION DES HUILES VEGETALES

### 1.1. COMPOSITION D'UNE HUILE VÉGÉTALE

Les huiles végétales sont des triglycérides (combinaison entre trois acides gras et une molécule de glycérol, Schéma I-1), dont la composition dépend de la nature de la plante, de ses conditions de culture, du sol et de la saison. Le mot « huile » se rapporte aux triglycérides qui se trouvent dans leur état liquide à température ambiante. Les paramètres qui différencient les huiles et affectent leurs propriétés physiques et chimiques sont le nombre de carbones qui composent les acides gras, le degré d'insaturation et enfin, la stéréochimie des doubles liaisons.

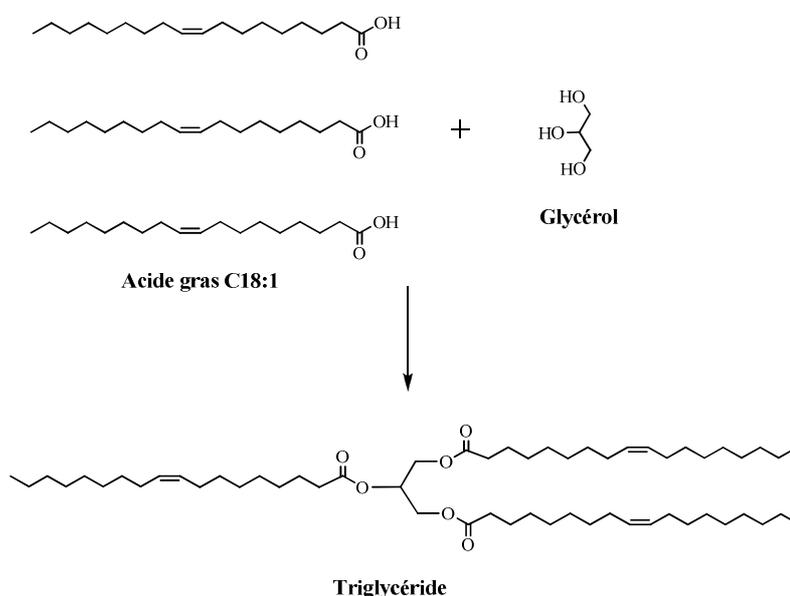


Schéma I- 1 : Représentation d'un triglycéride issu de la condensation entre trois acides gras C18 :1 et une molécule de glycérol.

La détermination du degré d'insaturation, obtenu par la mesure de l'indice d'iode permet de diviser les huiles en trois catégories :

- Les huiles siccatives : indice d'iode au dessus de 150 (ex : huile de lin ou de tung),
- Les huiles semi-siccatives : indice d'iode compris entre 125 et 150 (ex : huile de soja ou de tournesol),
- Les huiles non-siccatives : indice d'iode en dessous de 125 (ex : huile de palme, de canola, d'olive ou de colza).

Les huiles sont très hétérogènes, en raison de la très grande variabilité d'acides gras possibles. Le Tableau I- 1 répertorie la composition des huiles végétales les plus abondantes, ainsi que leur production mondiale annuelle.<sup>1</sup> Les structures des différentes catégories d'acides gras qui composent les triglycérides des huiles végétales sont présentées Figure I-1. Les huiles comestibles sont composées de cinq acides gras prédominants :

- Deux saturés : l'acide palmitique (C16:0) et stéarique (C18:0)
- Trois insaturés : l'acide oléique (C18:1), linoléique (C18:2) et linoléique (C18:3).

Le premier nombre du code « C18:1 » désigne le nombre de carbones qui composent l'acide gras et le second indique le nombre d'insaturations. Les trois acides insaturés ont des doubles liaisons de configuration *cis*, la première se positionnant entre le 9<sup>ème</sup> et le 10<sup>ème</sup> carbone, la deuxième entre le 12<sup>ème</sup> et le 13<sup>ème</sup> et la troisième entre le 15<sup>ème</sup> et le 16<sup>ème</sup>. L'absence de conjugaison entre ces doubles liaisons diminue leur réactivité. Certaines huiles non comestibles, comme l'huile de tung (extraite de l'arbre de tung), ont des doubles liaisons conjuguées, ce qui augmente leur polymérisabilité lorsqu'elles sont exposées à l'air. L'huile de ricin a la particularité d'être composée d'environ 90% d'acide ricinoléique. Cet acide contient une fonction alcool sur le 11<sup>ème</sup> carbone et une double liaison entre le 9<sup>ème</sup> et le 10<sup>ème</sup> carbone. En raison de la présence de la fonction hydroxyle, cette huile est très utilisée en chimie des matériaux, comme nous le verrons plus loin.

L'huile de canola (du nom « Canadian Oil ») est une variété de l'huile de colza avec un taux réduit en acide érucique (C22 :1), ce qui la rend comestible. En France, aucune distinction n'est faite entre ces deux huiles, l'huile de colza alimentaire étant en réalité une huile de canola...En revanche, l'huile de colza utilisée en tant que biodiesel est bel et bien non comestible.

L'huile de soja utilisée comme matière première est très populaire en Amérique du Nord et du Sud, car elle est peu coûteuse et possède un fort degré d'insaturations. 60% de la production mondiale d'huile de soja provient des Etats-Unis. L'Europe s'est davantage orientée vers l'huile de colza et de tournesol et l'Asie vers l'huile de palme. L'huile de tournesol s'avère intéressante pour la production de matériaux, en particulier la variété « high oleic » qui possède près de 80% de C18:1 (Tableau I-1).

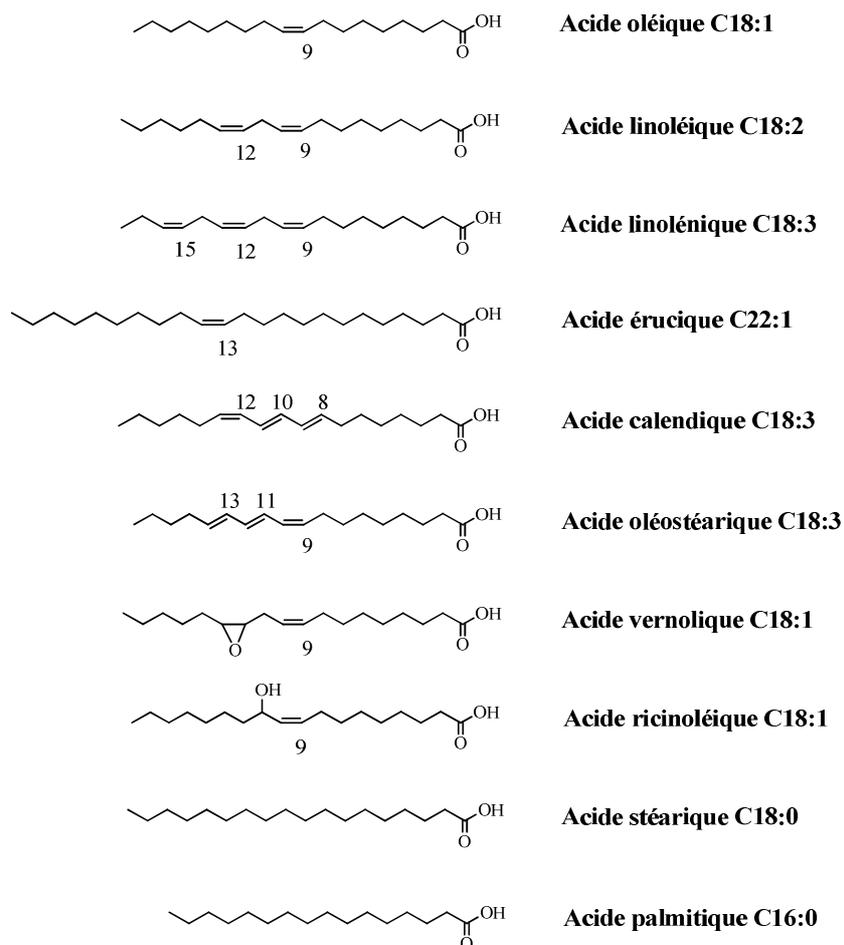


Figure I- 1 : Représentation des différents acides gras.

## 1.2. RÉACTIVITÉ DES TRIGLYCÉRIDES

Idéalement, il serait très avantageux de pouvoir polymériser une huile directement et d'obtenir des matériaux bien définis, possédant des propriétés contrôlées. Malheureusement et comme déjà évoqué, les triglycérides présentent des 'fonctionnalités' variables : ils sont hétérogènes en composition et leur structure en tripode conduit à des matériaux polymères le plus souvent réticulés. Pour la plupart des applications, les triglycérides ne peuvent donc pas être utilisés à l'état brut et doivent être 'fonctionnalisés' après modification chimique *via* les insaturations et les fonctions ester.

Les sites réactifs présents dans un triglycéride sont principalement les doubles liaisons et les fonctions ester. La réactivité des doubles liaisons permet d'introduire des fonctions particulières (hydroxyle, époxyde, etc.), donnant ainsi l'accès à des monomères plurifonctionnels.

Origine	Composition (%)											Indice d'Iode	Prod. Mondiale en 2009 (Million de tonnes)		
	C12:0	C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C20:1	C22:0			C22:1	C24:0
Canola		0,1	4,0	0,3	1,8	60,9	21,0	8,8	0,7	1,0	0,3	0,7	0,2	11-115	
Ricin			2,0		1,0	7,0	0,3							81-91	0,44
Mais		0,1	10,9	0,2	2,0	25,4	59,6	1,2	0,4		0,1			118-128	2,02
Coton	0,1	0,7	21,6	0,6	2,6	18,6	54,4	0,7	0,3		0,2			98-118	4,74
Lin			6,0		4,0	22,0	16,0	52,0	0,5					>177	0,63
Olive			9,0	0,6	2,7	80,3	6,3	0,7	0,4					76-88	2,84
Palme	0,1	1,0	44,4	0,2	4,1	39,3	10,0	0,4	0,3		0,1			50-55	43,19
Cacahuète		0,1	11,1	0,2	2,4	46,7	32,0		1,3	1,6	2,9		1,5	84-100	5,04
Colza		0,1	3,8	0,3	1,2	18,5	14,5	11,0	0,7	6,6	0,5	41,1	1,0	100-115	19,79
Soja		0,1	10,6	0,1	4,0	23,3	53,7	7,6	0,3		0,3			123-139	37,32
Tournesol		0,1	7,0	0,1	4,5	18,7	67,5	0,8	0,4	0,1	0,7			125-140	31,88
Tournesol « High Oleic »			3,7	0,1	5,4	81,3	9,0		0,4		0,1			81-91	11,67

Tableau I-1 : Composition en pourcentage des acides gras des principales huiles végétales, avec leur production mondiale en 2009.<sup>2</sup>

Il est néanmoins impossible d'obtenir des triglycérides ayant des structures et des fonctionnalités parfaitement définies, et donc des polymères ayant des propriétés bien contrôlées et reproductibles. Le contrôle de la fonctionnalisation des huiles est pourtant indispensable pour une bonne compréhension de la relation entre la structure des précurseurs et les propriétés des matériaux résultants.

Nous verrons par la suite qu'une alternative à l'utilisation des triglycérides est d'envisager la synthèse de polymères à partir de dérivés d'acide gras. Ces derniers sont généralement obtenus par transestérification des triglycérides avec du méthanol (ou autre alcool court). Par exemple, en utilisant une variété d'huile dont la teneur en acide oléique est particulièrement élevée et en séparant par distillation fractionnée les différents esters méthyliques de l'huile, on obtient des esters méthyliques d'acide oléique (ou oléate de méthyle, C18:1) de pureté élevée (90%). Il est ensuite possible d'apporter un nombre choisi de groupes fonctionnels et ainsi de contrôler la fonctionnalité de ce 'synthon' monomère.

### 1.3. APPLICATIONS CLASSIQUES DE LA MODIFICATION DES HUILES VEGETALES

#### 1.3.1. Production de biodiesel

La plupart des travaux qui traitent de la modification d'huiles végétales, ont pour but la synthèse de biodiesel par méthanolyse des triglycérides. Cette réaction génère une mole de glycérol par mole de triglycérides transestérifiés (Schéma I-2).

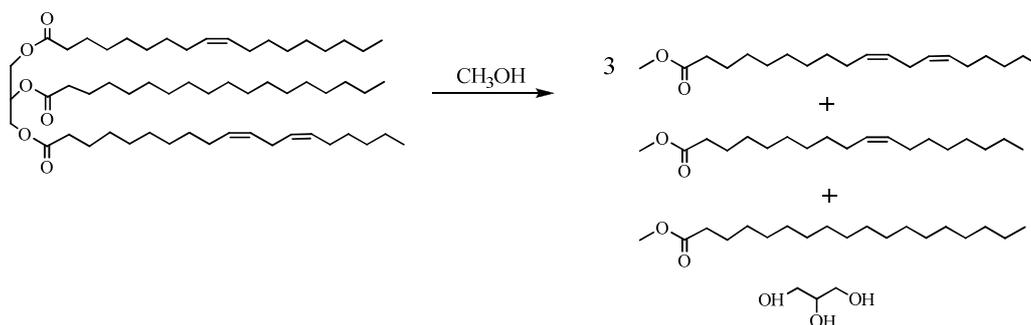


Schéma I- 2 : Synthèse d'esters méthyliques par méthanolyse d'un triglycéride.

De nombreuses études ont trait à cette réaction qui passe par une optimisation de la catalyse. En général, les trois catégories de catalyseurs utilisés pour la production de biodiesel sont les dérivés alcalins, les acides et les enzymes. Le Tableau I-2 répertorie ces différents catalyseurs

utilisés dans l'industrie des biodiesels, ainsi que leurs principaux avantages et leurs inconvénients.

**Tableau I- 2 : Caractéristiques de catalyseurs de transestérification, utilisés dans la synthèse de biodiesels.**

Type de catalyseurs	Exemple	Avantages	Inconvénients	Références	
ALCALIN	Homogènes	NaOH, KOH	Très réactifs, peu coûteux	Conditions anhydres, saponification, formation d'émulsion, déchets après purification.	3-5
	Hétérogènes	CaO, CaTiO <sub>3</sub> , CaO-CeO <sub>2</sub> , CaMnO <sub>3</sub> , CaFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , KOH/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Non corrosifs, respectueux de l'environnement, recyclables, facilité de séparation, temps de vie plus long.	Conditions anhydres, quantités importantes, température élevée, diffusion limitée, coût.	6-9
ACIDES	Homogènes	Acide sulfurique concentré	Catalysent l'estérification et la transestérification simultanément, évitent la saponification.	Corrosion, déchets après neutralisation, recyclage difficile, température de réaction élevée, temps de réaction longs, activité catalytique faible.	10-11
	Hétérogènes	ZnO/I <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , TiO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , dérivés de carbohydrates, acide niobique, sulfate de zirconium, Amberlyst 15	Catalysent l'estérification et la transestérification simultanément, recyclables, respectueux de l'environnement.	Concentrations faibles en acides, faible microporosité, diffusion limitée, coûts.	12-16
ENZYMES	Lipase Candida Antartica, lipase Rhizomucor miehei	Evitent la saponification, non polluants, facilité de purification.	Coût, dénaturation	17-22	

### 1.3.2. Synthèse de lubrifiants

Des progrès dans la transestérification de triglycérides ont été également réalisés dans le but d'obtenir des triglycérides stables à haute température pour les utiliser comme lubrifiants. En effet, ces derniers étant soumis à des températures très hautes, il est apparu nécessaire de modifier les triglycérides afin d'y incorporer des groupements plus stables. En réalité, un des problèmes fréquemment rencontrés avec les triglycérides est la réaction de  $\beta$ -abstraction d'hydrure, entraînant une défragmentation partielle de la molécule et la formation de produits insaturés à partir de 100°C (Schéma I- 3, A).<sup>23</sup> Le problème peut être partiellement résolu en remplaçant le glycérol par un autre alcool qui ne contient pas d'hydrogène en position  $\beta$ , comme par exemple le néopentylglycol (NPG), le triméthylolpropane (TMP) ou le pentaérythritol (Schéma I- 3, B).<sup>24</sup> Dans ce cas, la formation de radicaux est limitée et le processus de défragmentation, beaucoup plus lent. Deux méthodes sont utilisées : la première consiste en une réaction en une étape d'alcools polyhydriques sur des triglycérides, à haute température et en présence d'un catalyseur acide.<sup>25</sup> La seconde méthode est plus douce et se fait en deux étapes : les triglycérides sont d'abord transestérifiés avec du méthanol afin d'obtenir des esters méthyliques, qui sont ensuite re-transestérifiés avec des alcools.<sup>26</sup>

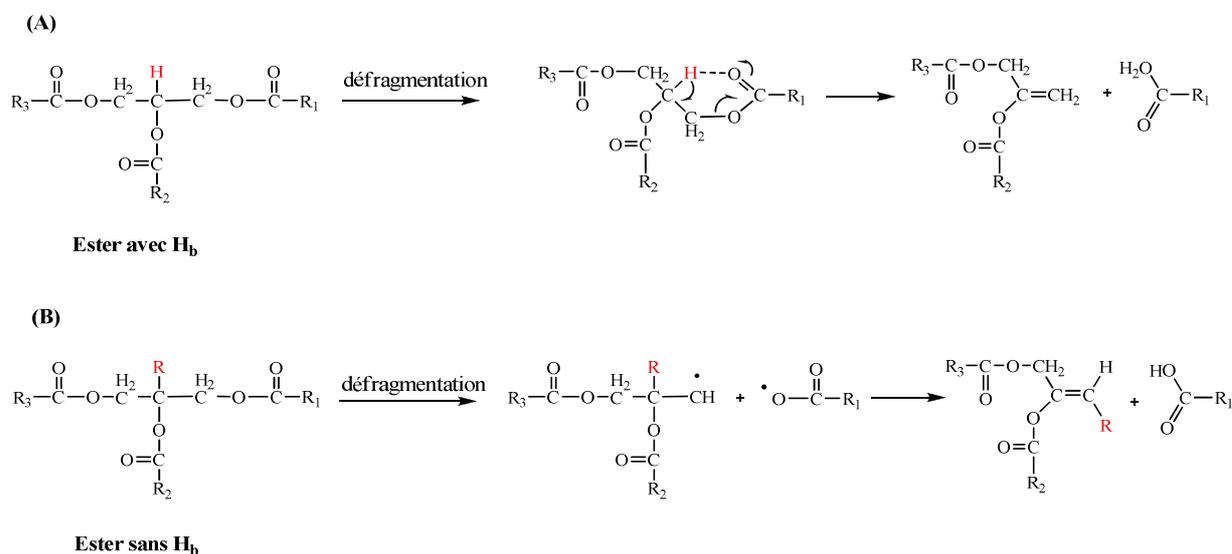


Schéma I- 3 : Défragmentation d'un triglycéride (A) et d'un triglycéride modifié (B) à partir de 100°C.<sup>23</sup>

## 2. LES TRIGLYCERIDES COMME PRECURSEURS DE MATERIAUX POLYMERES

### 2.1. LES PREMIERS MATERIAUX BIOSOURCES

Les doubles liaisons des triglycérides ne sont généralement pas assez réactives pour servir de sites de polymérisation radicalaire. Néanmoins, à haute température (330°C), ces dernières peuvent migrer le long du squelette pour former des sites conjugués, ce qui facilite les condensations de type Diels-Alder. L'oxypolymérisation est une des voie d'oligomérisation des huiles (Schéma I-4).<sup>27-28</sup> Elle peut être réalisée par radiation ionisante ou par séchage. Certaines équipes ont étudié les mécanismes de l'oxypolymérisation et de nouvelles méthodes d'analyses ont été mises au point comme la détermination du taux d'oxydation par spectroscopie infrarouge.<sup>29-30</sup> Les huiles oxydées sont largement employées comme liants dans les peintures car le produit obtenu possède une viscosité élevée et de bonnes propriétés filmogènes.

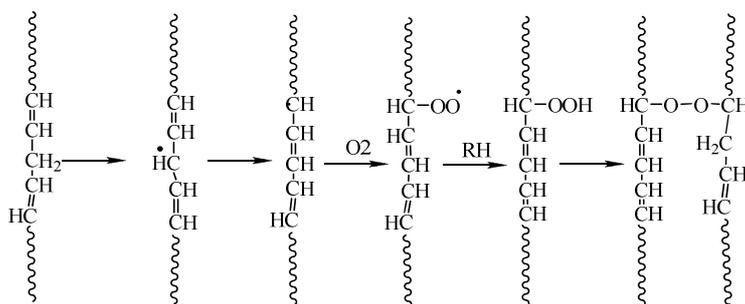


Schéma I-4 : Réaction d'oxypolymérisation conduisant à la réticulation des triglycérides.<sup>27-28</sup>

D'autres types de réactions ont été étudiés comme la préparation de matériaux mal définis par polymérisation cationique en présence de trifluorure de bore<sup>31</sup> ou encore les premières polymérisations d'huiles par métathèse.<sup>32</sup> La vulcanisation de triglycérides avec du monochlorure de soufre a également été utilisée afin de préparer des additifs pour l'industrie des gommages.<sup>33</sup> Plus récemment, une gamme de nouveaux polymères ayant des propriétés d'élastomère ou des matériaux plus rigides a été réalisée par copolymérisation cationique (BF<sub>3</sub>) de styrène et divinylbenzène avec des huiles végétales comme l'huile de soja et de maïs.<sup>34</sup> De 70 à 100% d'huile sont ainsi incorporées de manière covalente dans le réseau polymère, les propriétés d'élasticité de ce dernier pouvant être aisément ajustées en fonction du taux de styrène et de divinylbenzène.

Les ‘résines alkyde’ rentrent également dans la catégorie des premiers matériaux biosourcés car ce sont les plus anciens polymères issus de triglycérides. Elles sont produites par l’estérification d’un polyol avec un polyacide et des acides gras. La synthèse des premières ‘résines’ polyester à base d’acide tartrique et de glycérol a été rapportée en 1847 par Berzelius.<sup>35</sup> Néanmoins, le polymère résultant était trop fragile. En 1929, Kienle incorpora des acides gras dans la préparation de ces ‘résines’ polyesters améliorant considérablement les propriétés filmogènes de ces matériaux.<sup>36</sup>

Les ‘résines alkyde’ ont connu un fort développement en raison de leur faible coût et de leur utilisation facile. Deux méthodes sont employées pour leur préparation.<sup>37</sup> Dans le premier cas, l’alcoololyse des triglycérides par le glycérol est réalisée puis le produit résultant est estérifié par un anhydride (Schéma I- 5). La deuxième méthode, la plus utilisée, ne nécessite qu’une seule étape : les polyacides, le glycérol et les acides gras sont mélangés dès le départ puis chauffés. Bien que la réaction soit moins bien contrôlée que dans la première méthode, les ‘résines’ obtenues possèdent une viscosité satisfaisante et de bonnes propriétés filmogènes.

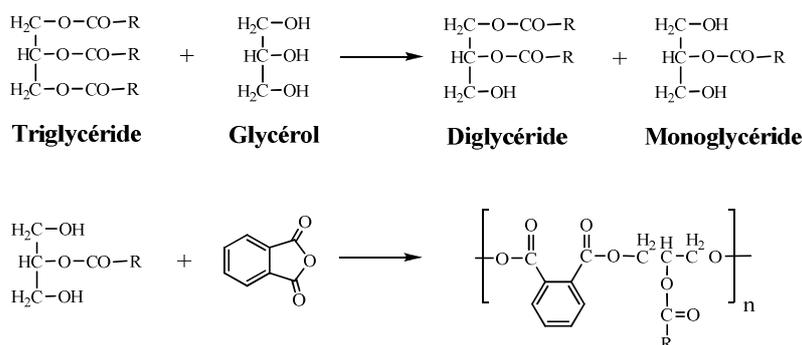


Schéma I- 5 : Synthèse d’une résine alkyde *via* la réaction d’estérification d’un monoglycéride avec l’anhydride phtalique.<sup>37</sup>

La viscosité et les propriétés filmogènes des résines alkyde dépendent beaucoup de la structure des polyacides de départ. Quatre anhydrides principaux, issus des acides glutarique, maléique, succinique et phtalique ont été principalement testés dans la formulation de ces ‘résines’.<sup>38</sup>

## 2.2. SYNTHÈSE DE POLYOLS A PARTIR DE TRIGLYCÉRIDES

### 2.2.1. Les polyols biosourcés : source de matériaux polymères

C'est l'emploi d'une large gamme de polyols pétrochimiques de natures, masses molaires et fonctionnalités différentes qui a permis le développement de la très grande diversité de matériaux polymères, tels les polyuréthanes. Ces 'pré-polymères' polyols peuvent être :

- des polyesters longs résultant d'une polycondensation entre diacides et diols (utilisés en excès) ou encore de la polymérisation par ouverture de cycle de lactones (comme les polycaprolactones),
- des polyéthers longs résultant de la polymérisation par ouverture de cycle d'éthers (époxyde(s), oxétane, ou encore tétrahydrofurane),
- d'autres diols ou polyols longs tels que les polybutadiènes  $\alpha,\omega$  dihydroxylés, les polycarbonates ou encore des polysiloxanes hydroxytéléchéliques,
- des diols très courts appelés allongeurs de chaînes,
- des polyols courts de fonctionnalité supérieure à trois appelés réticulants ou rétifants.

Les polyols polyesters pétrochimiques sont surtout utilisés dans la synthèse de polyuréthanes élastomères, mais aussi dans certaines mousses flexibles. La production globale de polyols polyesters est estimée à environ 25% de la production totale de polyols, cette dernière représentant 6 millions de tonnes par an.<sup>39</sup> La substitution de ces derniers par des polyols issus d'huiles végétales pourrait s'avérer très intéressante.

Au début des années 70, les premières mousses de polyuréthane rigides biosourcées ont été préparées à partir de polyols halogénés obtenus par hydroxylation directe d'huile végétale.<sup>40</sup> Dans les années 90, des mousses de polyuréthane rigides pourvues de bonnes propriétés mécaniques et thermiques ont été obtenues à partir de polyols issus d'huile de soja et de 5 à 30% de glycérol comme agent réticulant.<sup>41</sup> D'autres polyols à fort indice hydroxyle ont été synthétisés par transestérification avec des composés tels que du glycérol, triméthylolpropane, pentaérythritol, sorbitol ou triéthanol amine. Ces derniers apportent les groupes fonctionnels alors que les acides gras jouent le rôle de plastifiants.

La recherche de nouveaux polyols biosourcés fonctionnalisés est devenue un sujet très exploité. La majorité des publications et des brevets traitent le plus souvent de l'utilisation de

triglycérides comme matériaux de base, même si les structures de ces derniers restent hétérogènes. Les paragraphes suivants décrivent les réactions couramment envisagées pour la synthèse de polyols à partir de triglycérides, comme la modification chimique des insaturations par oxydation, hydroformylation, ozonolyse, époxydation et hydroxylation, ou encore par le biais de la fonction ester qui peut faire l'objet d'une réaction de transestérification avec un polyol.

### 2.2.2. Oxydation des insaturations

Comme déjà indiqué, la présence de doubles liaisons sur le squelette permet l'introduction de groupements hydroxyle. Celle-ci peut être réalisée par oxydation directe des doubles liaisons, qui consiste à faire passer un courant d'oxygène à travers l'huile chauffée à 135°C (Schéma I-6).<sup>42</sup> Cependant, le contrôle de l'oxydation n'est pas satisfaisant et de nombreux sous-produits sont formés tels que des peroxydes, aldéhydes, cétones, ou encore des liaisons éther. Le seul avantage de ces polyols est leur faible coût de revient et la simplicité de la synthèse, malgré les nombreux traitements appliqués au produit final pour limiter les odeurs, l'indice d'acide élevé ou encore la couleur foncée.

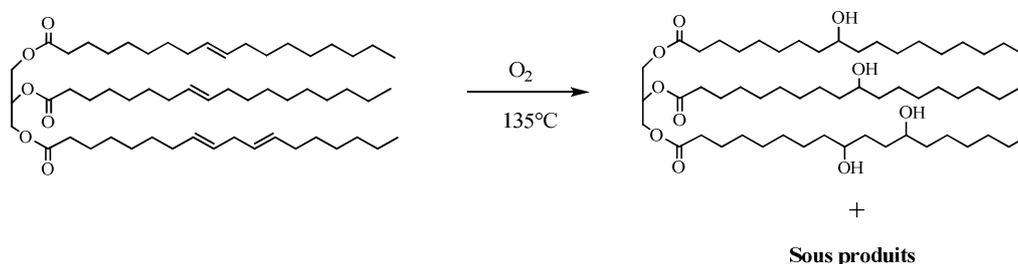


Schéma I- 6 : Hydroxylation des triglycérides par oxydation à l'O<sub>2</sub> des doubles liaisons.

### 2.2.3. Hydroformylation des insaturations

Des polyols issus de triglycérides et possédant des fonctions alcool primaire peuvent être préparés par hydroformylation des insaturations (Schéma I- 7).<sup>43-45</sup> Ce procédé fait intervenir une réaction entre du monoxyde de carbone et du dihydrogène, entraînant la formation d'un groupement aldéhyde. Ce dernier est ensuite converti en alcool par hydrogénation. Les catalyseurs à base de rhodium généralement utilisés sont très efficaces (conversions proches de 100%) mais aussi très coûteux. A l'inverse, les catalyseurs à base de cobalt sont 'bon marché' mais moins efficaces.

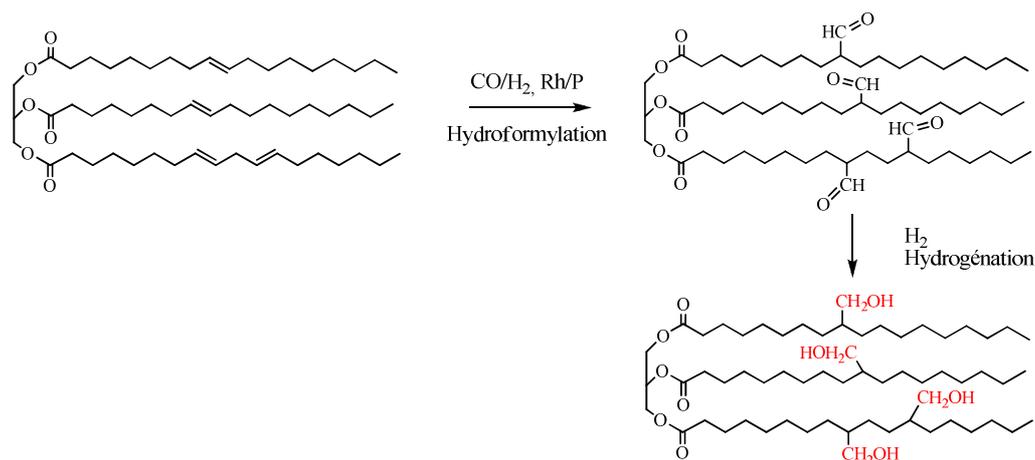


Schéma I- 7 : Hydroformylation des insaturations d'un triglycéride suivie de la réduction des fonctions aldéhyde générant des alcools primaires.<sup>43-45</sup>

#### 2.2.4. Ozonolyse des insaturations

Un brevet américain dans les années 80 décrit la synthèse de polyols porteurs de fonctions alcool primaire basée sur l'oxydation d'huiles végétales catalysée par un hydroperoxyde en présence de OsO<sub>4</sub> et de NaBr comme co-catalyseur.<sup>46</sup> L'ozonolyse d'insaturations est également une voie classique d'obtention de fonctions hydroxyle primaire.<sup>47</sup> Dans les années 1970, Pryde *et al.* ont utilisé la réaction d'ozonolyse pour introduire des fonctions aldéhyde sur des oléates de méthyle.<sup>48</sup> Les mêmes auteurs ont incorporé des fonctions aldéhyde sur des triglycérides issus d'huile de soja.<sup>49-50</sup> Enfin, Petrovic et Narine ont récemment utilisé cette réaction d'ozonolyse suivie d'une réduction des fonctions aldéhyde pour synthétiser des triols issus de trioléine, d'huile de soja et de canola (Schéma I- 8).<sup>51-53</sup>

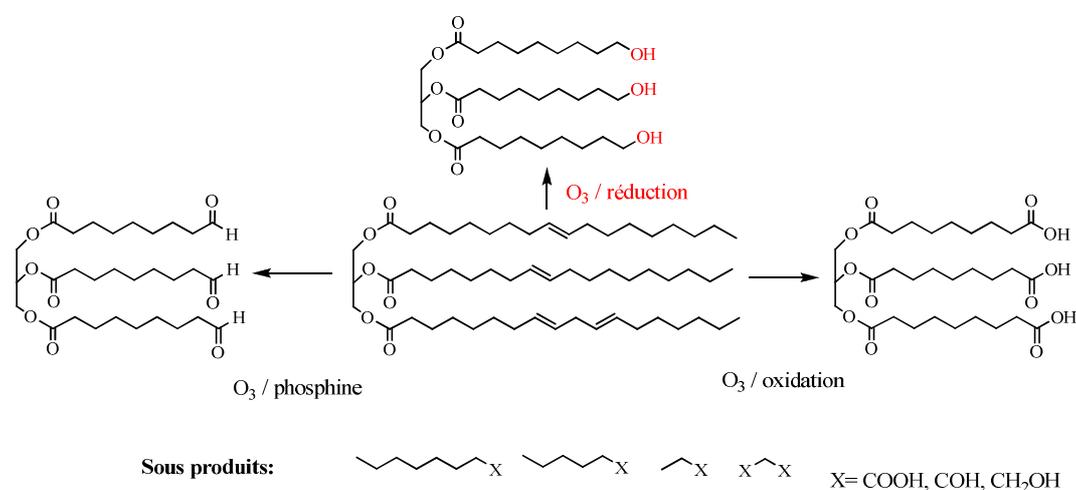
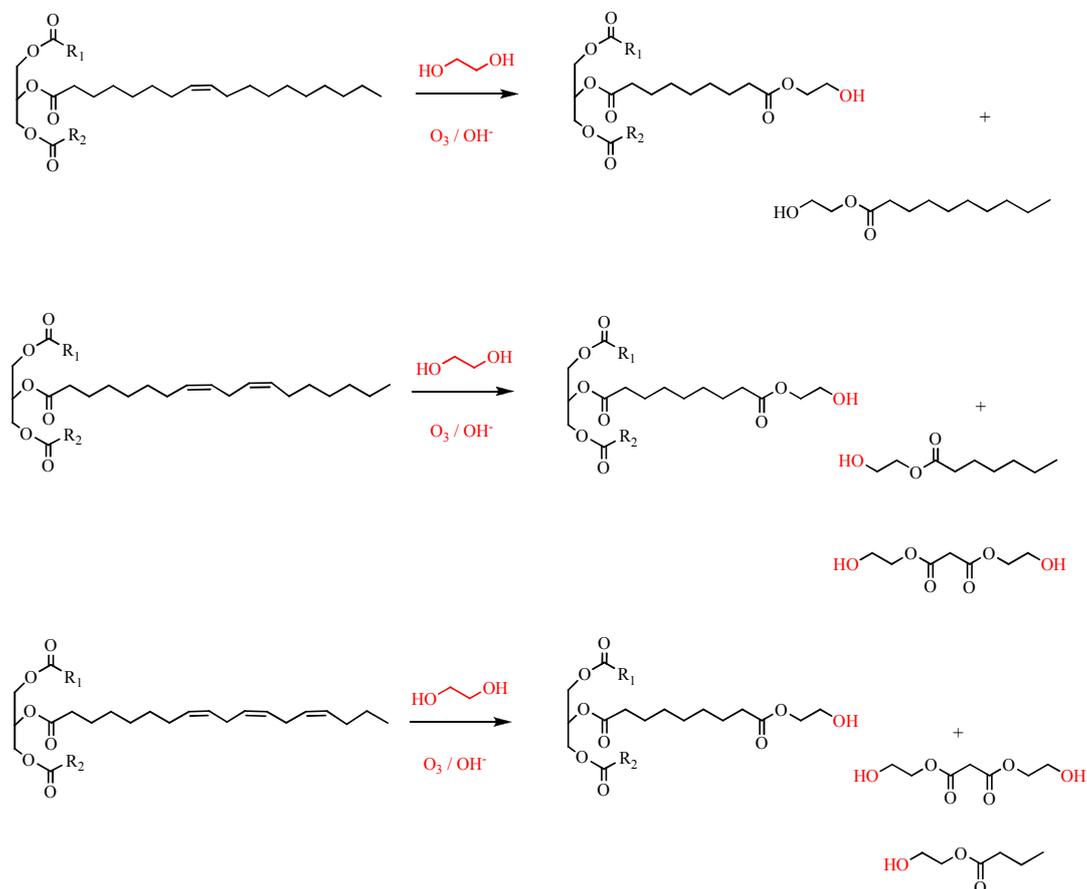


Schéma I- 8 : Réaction d'ozonolyse d'un triglycéride suivie de la réduction des fonctions aldéhyde générant des alcools primaires.<sup>51-53</sup>

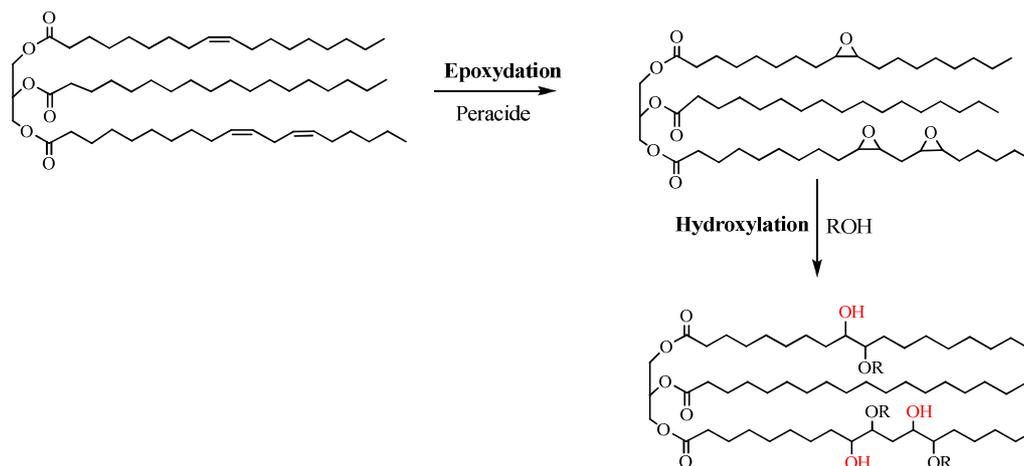
Récemment, Tran *et al.* ont proposé une méthode qui s'affranchit de l'étape de réduction grâce à la réaction *in situ* d'éthylène glycol avec les aldéhydes issus de l'ozonolyse des insaturations, en présence d'un catalyseur alcalin (Schéma I-9).<sup>54</sup> Les auteurs obtiennent ainsi un mélange de polyols contenant des fonctions alcool primaire en une seule étape.



**Schéma I-9 : Mélange de polyols issus de la réaction d'ozonolyse de triglycérides contenant des acides oléiques, linoléiques et linoléiques avec l'éthylène glycol.<sup>54</sup>**

### 2.2.5. Epoxydation des insaturations

Une autre voie d'accès aux polyols consiste à réaliser une réaction préalable d'époxydation des insaturations, suivie de l'ouverture des fonctions époxyde (Schéma I-10).



**Schéma I- 10 : Synthèse d'un triglycéride polyol via l'époxydation des doubles liaisons suivie de l'ouverture des fonctions époxyde.**

La voie la plus courante pour époxyder une insaturation est d'utiliser un peracide formé *in situ*, généralement du peroxyde d'hydrogène, en présence d'un acide carboxylique (acide formique ou acétique).<sup>55-66</sup> Peu coûteux, des acides minéraux comme  $H_3PO_3$  ou  $H_2SO_4$  sont employés comme catalyseurs mais leur utilisation entraîne des réactions parasites comme l'ouverture de l'époxyde durant la réaction, formant ainsi des diols, des estolides et des hydroxyesters.<sup>67</sup>

Il est aussi possible d'utiliser des peracides beaucoup plus réactifs, et efficaces à température ambiante, permettant ainsi de diminuer l'ouverture précoce des fonctions époxyde. C'est le cas de l'acide métachloroperbenzoïque (m-CPBA). L'époxydation peut alors se faire à température ambiante mais dans des solvants chlorés comme le dichlorométhane. Lie Ken Jie *et al.* ont époxydé des esters oléiques en présence de m-CPBA, dans l'eau.<sup>68</sup> La solubilisation partielle des réactifs est obtenue sous ultrasons.

Une autre voie d'époxydation fait appel à des catalyseurs hétérogènes comme les résines échangeuses d'ions ou à la catalyse enzymatique.<sup>69-70</sup> Dans les travaux de Warwel et Klaas, une lipase catalyse la formation du peracide à partir d'acide gras et de peroxyde d'hydrogène, permettant ainsi l'obtention d'hydroperoxydes stables.<sup>71</sup> Ici l'acide gras remplace directement l'acide acétique ou l'acide formique. De plus, l'époxydation est réalisée dans des conditions plus douces, limitant ainsi l'apparition de réactions parasites. La même réaction chemo-enzymatique a ensuite été réalisée en absence de solvant.<sup>72</sup> Une étude de l'optimisation des conditions opératoires, menée par Petrovic et ses collaborateurs, montre que la conversion des

doubles liaisons en époxydes peut atteindre 90% quand la réaction est conduite à 50°C, en présence d'au moins 4% en masse de Novozyme 435, dans du toluène.<sup>73</sup> Des catalyseurs à base de rhénium, de tungstène<sup>74</sup> ou Ti/SiO<sub>2</sub> ont aussi donné des résultats satisfaisants en termes de rendement.<sup>75</sup>

### 2.2.6. Hydroxylation par ouverture de la fonction époxyde

Beaucoup de réactions sur des huiles végétales époxydées sont possibles, la plus courante étant l'ouverture de la fonction époxyde par des composés nucléophiles. L'attaque nucléophile se fait sur l'époxyde protoné, sous catalyse acide. Les ouvertures de cycles les plus courantes sont représentées sur le Schéma I-11. Une simple attaque nucléophile de H<sub>2</sub>O résulte dans la formation de 1,2 diols (voie A). Il est possible d'obtenir des réactions de couplages intermoléculaires entre l'alcool issu de l'hydrolyse d'un époxyde et une autre fonction époxyde. On obtient alors la formation d'oligo-éthers (voie B). Enfin, l'ouverture d'un époxyde avec un alcool engendre un alcool secondaire (voie C).

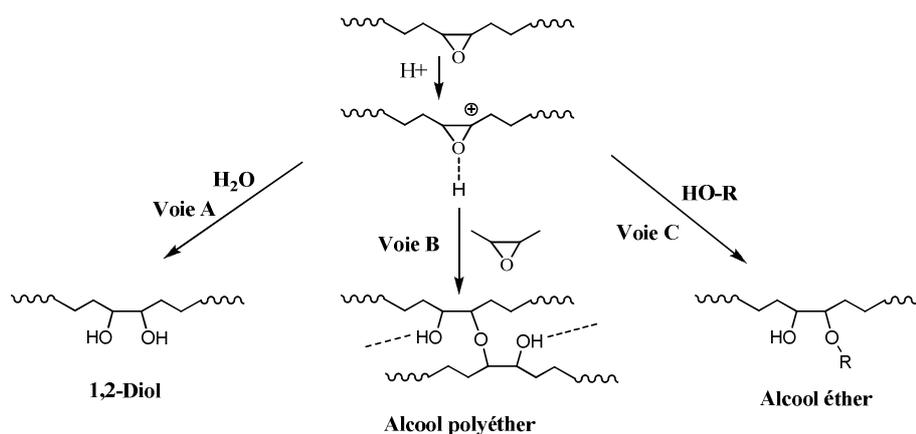
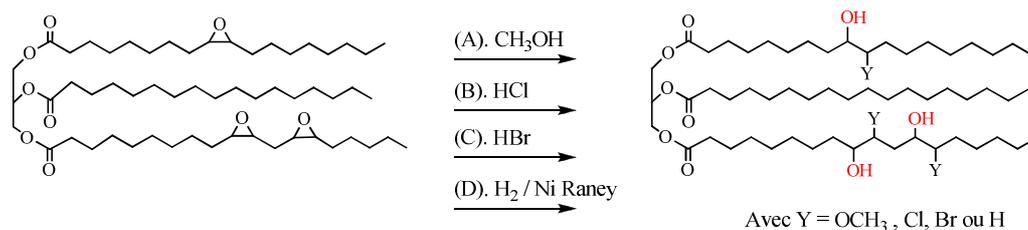


Schéma I- 11 : Ouverture d'une fonction époxyde par différents nucléophiles.

Petrovic et ses collaborateurs décrivent l'ouverture des époxydes par des alcools, des acides inorganiques et par hydrogénation sous catalyse acide. Des triglycérides époxydés ont été modifiés par réaction avec HCl ou HBr en présence d'acétone (solvant), par hydrogénation en présence d'isopropanol et de nickel de Raney comme catalyseur et enfin par du méthanol en présence d'isopropanol et d'acide fluoroborique (Schéma I-12).<sup>76</sup> Seule la réaction d'ouverture de l'époxyde avec un alcool a donné lieu à des couplages indésirables.



**Schéma I- 12 : Ouverture des fonctions époxyde d'un triglycéride par du méthanol (A), des acides inorganiques (B et C) et par hydrogénation (D).**<sup>76</sup>

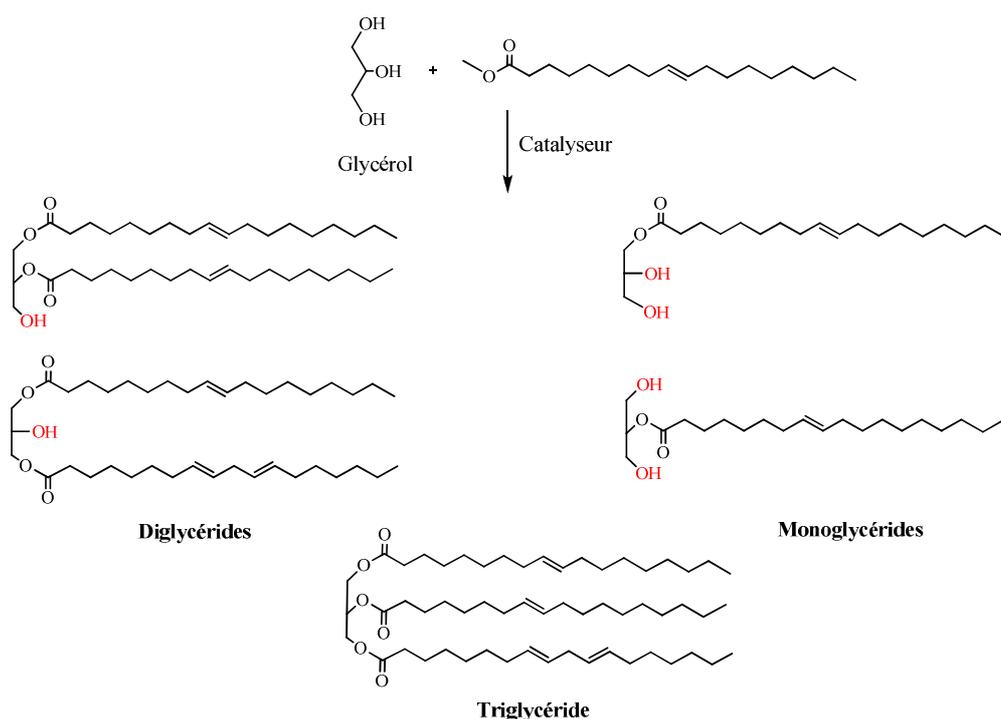
Lozada *et al.* ont mené une étude cinétique de l'ouverture de l'époxyde avec différents catalyseurs comme l'acide formique, l'acide phosphorique, l'acide paratoluènesulfonique (APTS) et le pentaméthyl-diéthyl-triamine. L'APTS s'est avéré être le catalyseur le plus efficace en termes de rendement et de sélectivité.<sup>77</sup> Néanmoins, afin d'éviter les réactions secondaires, la solution réside dans l'utilisation d'un catalyseur spécifique à l'ouverture de l'époxyde et opérationnel à des températures plus basses.

M.H. El-Mallah *et al.* décrivent l'alcoolyse d'une huile de soja époxydée à l'aide de résines échangeuses d'ions microporeuses.<sup>78</sup> Les rendements sont faibles en comparaison de ceux obtenus avec des catalyseurs homogènes classiques, comme l'acide sulfurique. Une des raisons pour expliquer ces faibles rendements est la nature microporeuse de la résine, qui limite une diffusion efficace des molécules. Plus récemment, Piyush S. Lathi *et al.* ont décrit l'ouverture totale des fonctions époxyde d'une huile de soja, par réaction avec différents alcools (n-butanol, alcool iso-amylque, 2-ethylhexanol) à l'aide d'une résine macroporeuse, l'Amberlyst 15 Dry.<sup>79</sup> Les conditions de réactions sont plus douces que lors d'une catalyse homogène classique ( $70^\circ\text{C}$  au lieu de  $110^\circ\text{C}$ ) et la synthèse se fait sans solvant. Les réactions de couplages sont aussi nettement diminuées.

### 2.2.7. Réactions de transestérification

La transestérification des fonctions ester d'un triglycéride est une réaction majeure fréquemment employée avec ces substrats. A l'origine, cette réaction a été développée pour la synthèse de précurseurs tels les oléates de méthyle, pour la production de biodiesel ou des triglycérides modifiés, pour la synthèse de lubrifiant stables à hautes températures (voir paragraphe 1.3.1 et 1.3.2). Ces deux exemples d'application ont permis de grandes avancées dans l'optimisation de la réaction de transestérification, cette dernière étant maintenant très exploitée pour la synthèse de nouveaux polyols.

Nagakura *et al.* ont été les premiers à effectuer la transestérification de triglycérides avec du glycérol, du triméthylolpropane et de l'éthylène glycol pour l'obtention de polyols, précurseurs de polyuréthanes.<sup>80</sup> La voie la plus simple consiste à faire réagir des triglycérides avec du méthanol, puis de transestérifier les esters méthyliques obtenus avec un excès de glycérol.<sup>81</sup> Même si la littérature traite surtout de l'obtention d'alcools primaires par transestérification de triglycérides avec le glycérol (appelée glycérolise), tous types de diols ou de polyols peuvent être envisageables (Schéma I-13).



**Schéma I- 13 : Synthèse de mono, di et triglycérides par transestérification d'un ester méthylique avec du glycérol.**

Les premières réactions de glycérolise se déroulent en présence de bases fortes tels que KOH, NaOH ou Ca(OH)<sub>2</sub> ce qui entraîne la formation de monoglycérides, di et triglycérides, et donc une fonctionnalité mal contrôlée.<sup>81</sup> Les mélanges sont composés d'environ 40-60% de monoglycérides et 35/45% de diglycérides. De plus, les procédés de neutralisation des catalyseurs génèrent des sous-produits indésirables. Il est également possible d'augmenter la proportion en monoesters en incorporant un très grand excès de glycérol mais ce dernier reste peu soluble dans la phase huileuse.<sup>82</sup>

Des progrès ont alors été faits en termes de catalyse car la sélectivité en mono ou diglycérides est favorisée par la nature du catalyseur, et non par les conditions de la réaction de

transestérification. La catalyse hétérogène, par exemple, offre l'avantage de recycler le catalyseur après réaction, mais aussi d'agir de manière sélective. Par exemple, Corma *et al.* ont travaillé sur la glycérolise de triglycérides issus de l'huile de colza en présence de différents catalyseurs hétérogènes comme le sepiolite-Na-Cs, l'oxyde de magnésium ou des hydrotalcites.<sup>83-84</sup> Ces catalyseurs permettent la formation de 75% de monoglycérides avec un rendement de 90%, pour un ratio molaire glycérol/triglycérides égal à 12. Pour un ratio molaire de 1, la proportion en monoglycérides atteint 80% avec des silices mésoporeuses, fonctionnalisées par des groupes acide ou basique, ou des Y-zéolites basiques.<sup>85</sup> Néanmoins ces hautes sélectivités sont obtenues pour seulement 20% de conversion, et la proportion en monoglycérides chute à 40-50% pour des conversions totales.

Plus récemment, la sélectivité en mono et diglycérides a pu être améliorée grâce à la catalyse enzymatique.<sup>86-87</sup> Chevandier *et al.* atteignent 100% en monoglycérides en présence d'une lipase immobilisée, mais pour des ratios molaires glycérol/triglycéride encore très élevés, de l'ordre de 95.<sup>87</sup> Enfin, la glycérolise de triglycérides a été réalisée en présence de guanidines alkylés, bases fortes non ioniques, donnant lieu à 90% en monoglycérides pour une conversion de seulement 50%.<sup>88-90</sup>

Les exemples ci-dessus concernent la modification chimique des insaturations ou des fonctions ester des triglycérides. Ce panel de réactions habituellement utilisées pour l'incorporation de fonctions alcools sur des triglycérides peut être aussi envisagé sur des acides gras qui possèdent une structure mieux définie.

### **3. SYNTHONS DE STRUCTURE CONTROLÉE ISSUS DE DÉRIVÉS D'ACIDES GRAS**

---

Les esters d'acides gras issus de l'hydrolyse des triglycérides sont également des précurseurs intéressants pour la synthèse de matériaux polymères. Des synthons tels des diols ou des triols, des diacides, mais aussi des dérivés bis-insaturés peuvent être en effet facilement obtenus à partir des esters d'acides gras. A l'inverse des triglycérides, les esters d'acides gras peuvent donner accès à des synthons de structure et de fonctionnalité mieux contrôlés.

### 3.1. SYNTHÈSE DE POLYOLS ET DE DIOLS

#### 3.1.1. Synthèse de polyols

Des polyols peuvent être préparés par polycondensation d'acides gras possédant déjà des groupes hydroxyle, en vue d'obtenir des synthons de fonctionnalités supérieures à deux. Petrovic et ses collaborateurs ont récemment synthétisé des polyesters triols de masses molaires de 1000 g/mol à 4000 g/mol à partir de la condensation d'ester méthylique de ricin<sup>91</sup> ou d'acide oléique hydroformylé<sup>92</sup> avec du triméthylolpropane. L'acide oléique hydroformylé est plus réactif vis-à-vis de la transestérification grâce à la présence d'alcools primaires (Schéma I-14).

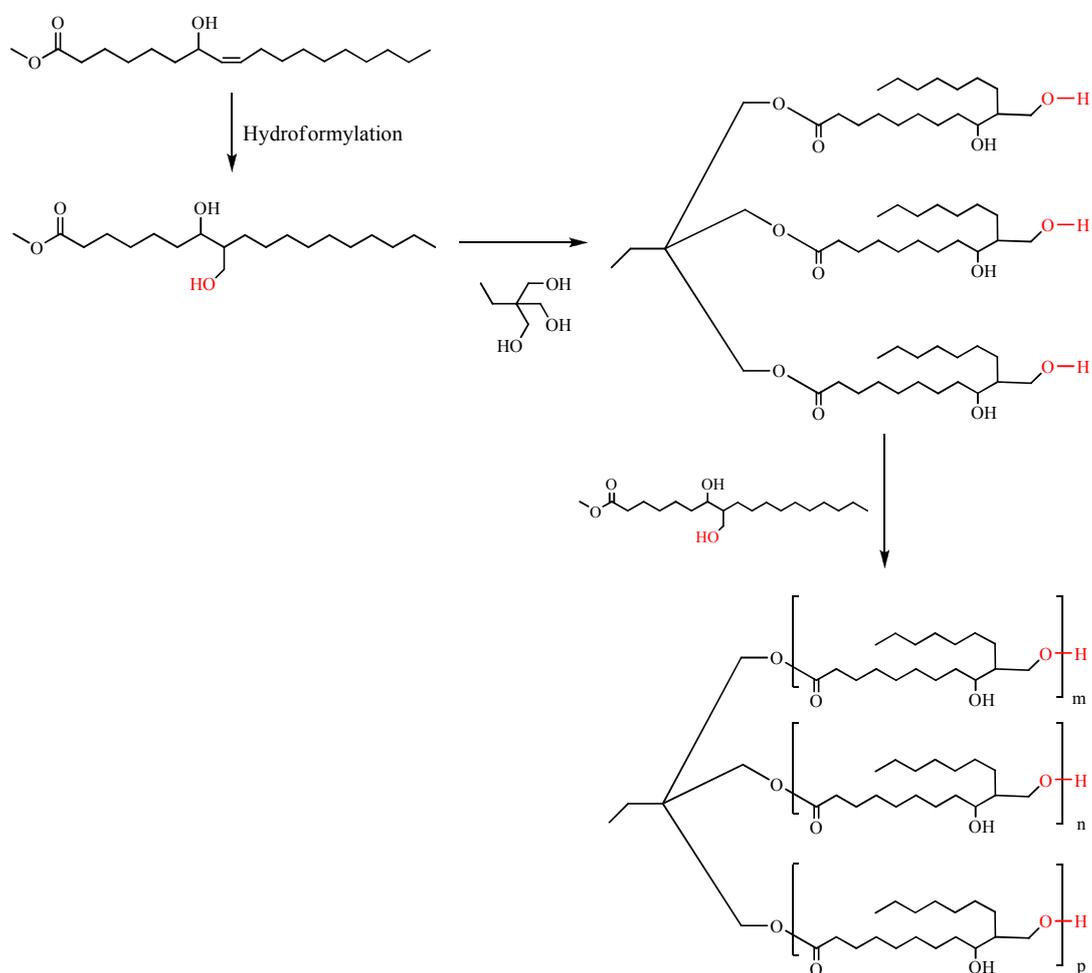
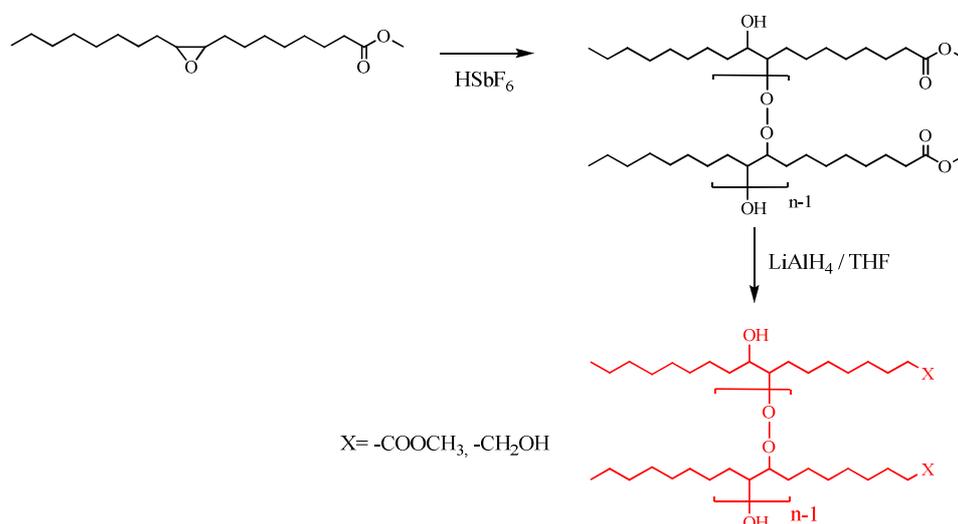


Schéma I- 14 : Triol issu de la polycondensation d'un ester oléique hydroformylé avec du triméthylolpropane.<sup>92</sup>

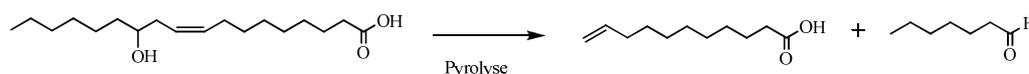
Lligadas *et al.* ont utilisé des oléates de méthyle comme précurseurs pour la préparation de polyols polyéthers.<sup>93</sup> Ces derniers sont obtenus grâce à l'ouverture de cycle d'oléates de

méthyle époxydés (Schéma I- 15). La réduction de certains des groupements ester apportent des alcools primaires supplémentaires. Selon le degré de réduction, des polyols avec un indice d'hydroxyle variable sont obtenus, lesquels réagissent avec du MDI ou de la L-lysine diisocyanate pour synthétiser des polyuréthanes.<sup>93-94</sup>



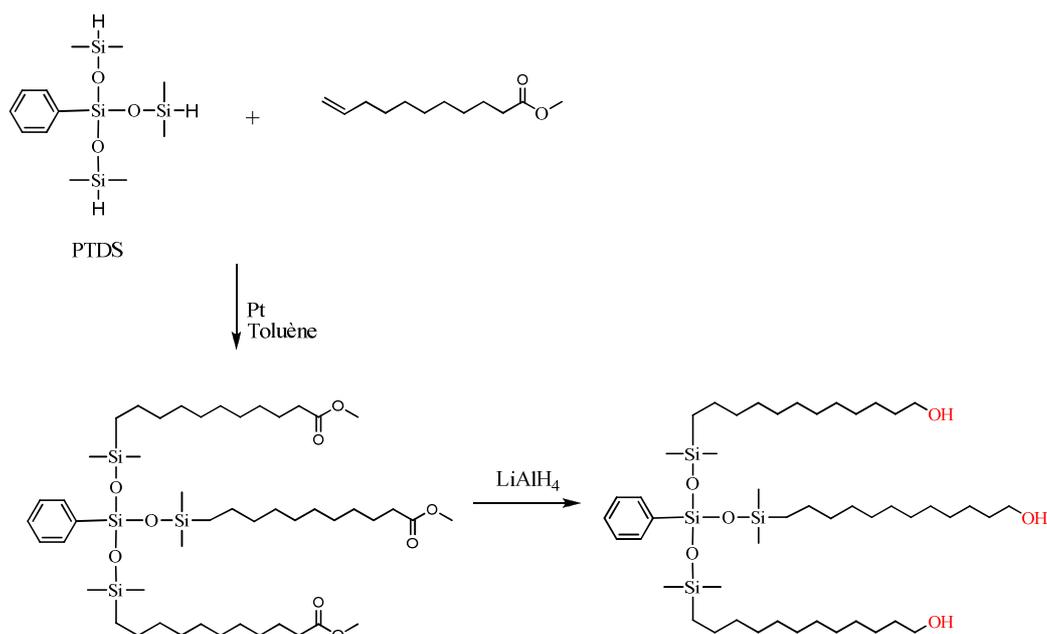
**Schéma I- 15 : Synthèse de polyols polyéthers par réaction d'ouverture de cycle d'esters méthyliques époxydés suivie de la réduction des groupements ester.<sup>93</sup>**

L'acide 10-undécénoïque apparait de plus en plus dans la littérature comme nouveau précurseur difonctionnel. Industriellement, il est obtenu par pyrolyse sous vide de l'acide ricinoléique (Schéma I- 16).



**Schéma I- 16 : Synthèse de l'acide 10-undécénoïque par pyrolyse de l'acide ricinoléique.**

Lligadas *et al.* ont réalisé l'hydrosilylation de l'acide 10-undécénoïque sur un silane trifonctionnel, suivi par la réduction des groupements ester.<sup>95</sup> Il a ainsi obtenu un nouveau triol siliconé biosourcé (Schéma I-17). Ce précurseur est ensuite utilisé comme co-monomère du polyol polyéther présenté plus haut, pour la préparation de polyuréthanes utilisés comme agents ignifuges.



**Schéma I- 17 : Structure d'un triol siliconé issu de l'hydroxylation de l'acide 10-undécénoïque sur un silane trifonctionnel.<sup>95</sup>**

Les mêmes auteurs ont synthétisé des triols aromatiques issus du 10-undécénoate de méthyle et du 9-undécénoate de méthyle par cyclotrimérisation, suivie d'une réduction des groupes ester.<sup>96</sup> Cette méthode a été étendue à l'acide oléique (Schéma I-18)<sup>97</sup>, à l'acide béhénolique<sup>97</sup> (C22 avec une triple liaison sur le carbone 13), ainsi qu'à l'acide dicarboxylique synthétisé à partir d'acide oléique.<sup>98</sup> La structure chimique de l'hexol préparé à partir de l'acide dicarboxylique est présentée sur le Schéma I-19. Tous ces précurseurs ont ensuite été utilisés dans la synthèse de réseaux polyuréthanes.<sup>97, 99</sup>

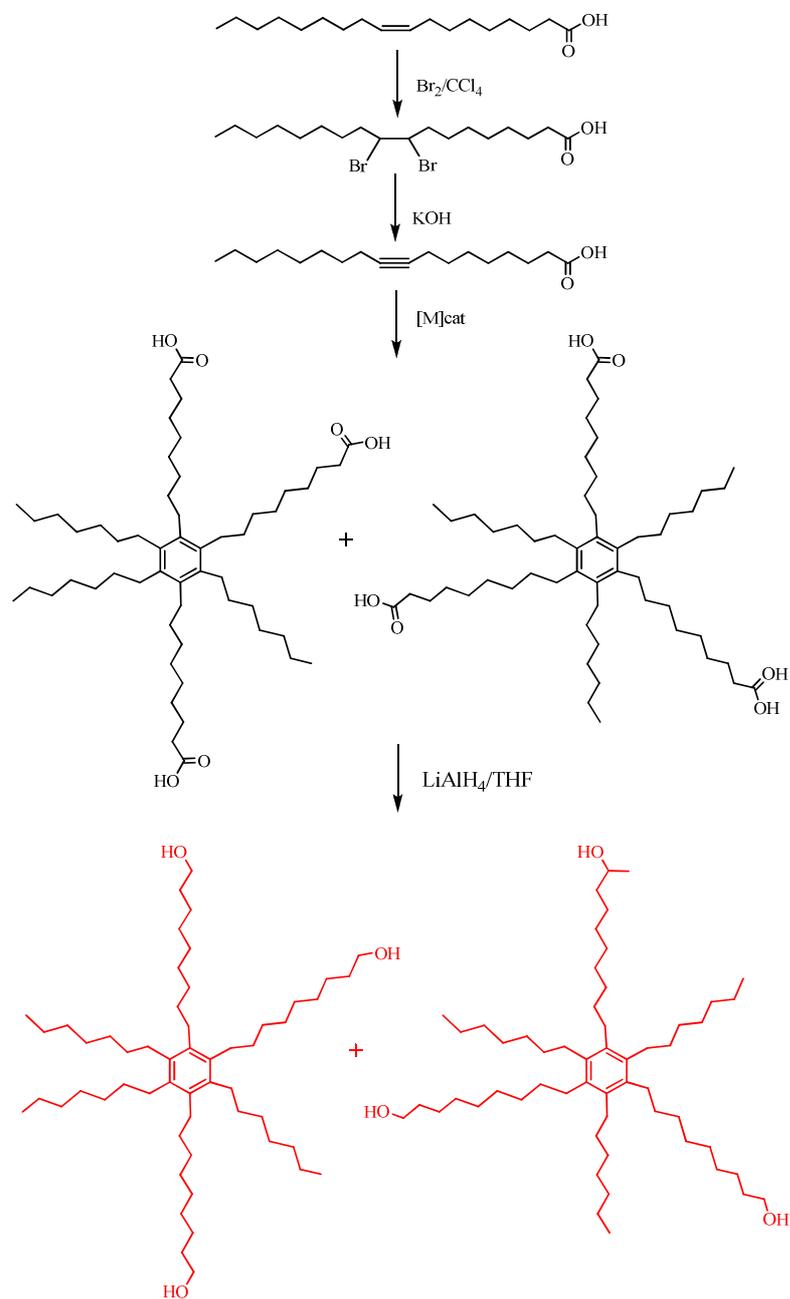


Schéma I- 18 : Synthèse de triols aromatiques par cyclotrimerisation d'un dérivé d'acide oléique.<sup>97</sup>

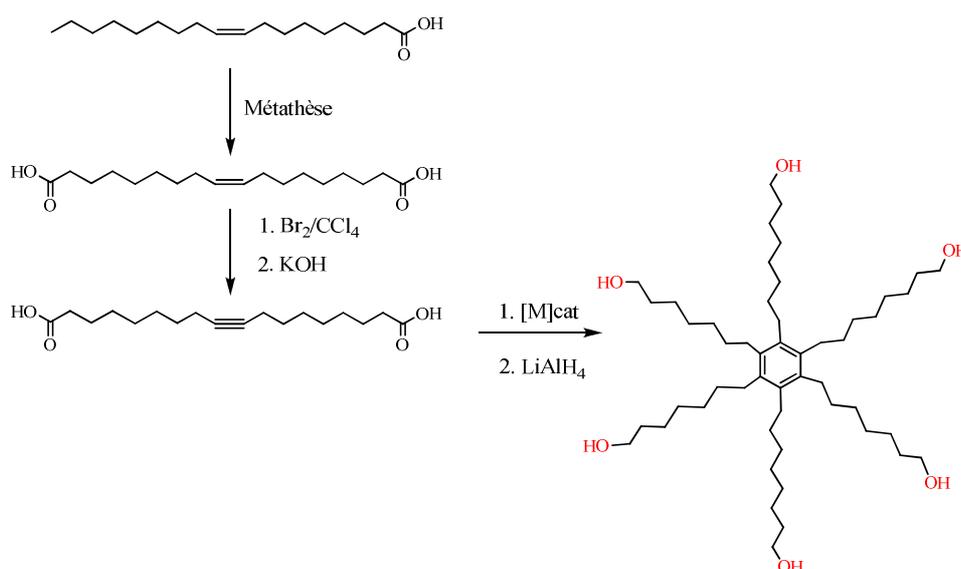


Schéma I-19 : Synthèse d'un hexol aromatique par cyclotrimérisation de l'acide dicarboxylique synthétisé à partir de l'acide oléique.<sup>98</sup>

### 3.1.2. Synthèse de diols linéaires par dimérisation et polycondensation

Peu de travaux concernent la synthèse de diols téléchéliques à partir d'acides gras. La dimérisation d'acides oléiques ou linoléiques, suivie de la réduction des groupes ester, est une procédure classique pour la synthèse de longs dimères diols, mise au point par General Mills Chemicals et Emery dans les années 1950.<sup>100</sup> Des dimères diols aliphatiques, dimères diols oligo-éthers (produits par déshydratation de dimères diols) et oligo-carbonates (synthétisés par transestérification avec du diméthyl carbonate) sont commerciaux. Grâce à leur résistance à l'hydrolyse et l'oxydation, des dimères diols polyéthers biosourcés (et des dimères diols polycarbonates) sont utilisés comme blocs mous dans la préparation de polyuréthanes thermoplastiques.

Très récemment, Narine et ses collaborateurs ont synthétisé le 1,18-octadec-9-ènediol, par réaction de métathèse entre deux molécules d'acide oléique, suivie d'une réduction par LiAlH<sub>4</sub> (Schéma I- 20, voie A).<sup>101</sup> De même, le 1,9-nonanediol a été synthétisé par clivage de l'acide oléique via une réaction d'ozonolyse, suivie d'une oxydation en acide correspondant, puis de la réduction des groupes ester (Schéma I- 20, voie B).

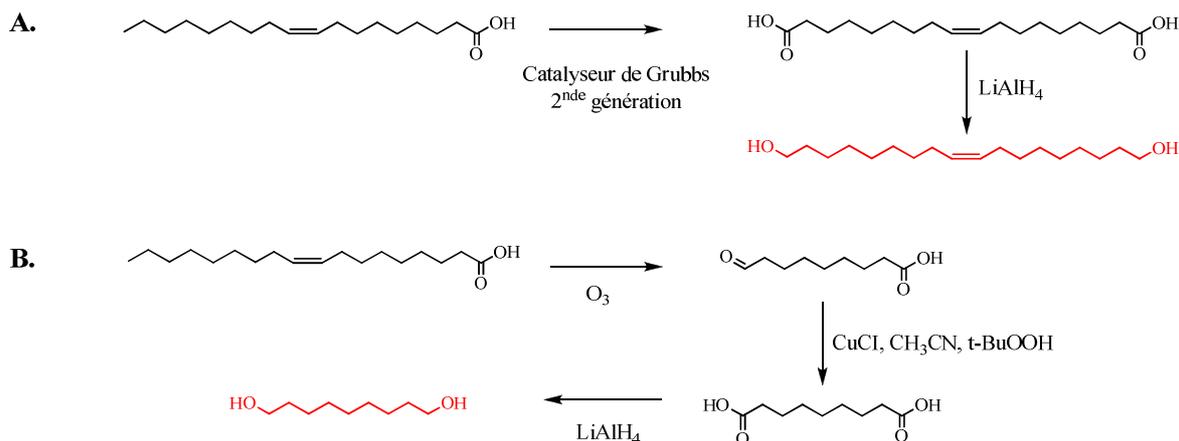


Schéma I- 20 : Synthèse de diols par dimérisation d'acides gras via une réaction de métathèse (A) ou par ozonolyse des insaturations (B).<sup>101</sup>

Des réactions de polycondensations ont aussi été envisagées pour la préparation de diols oligomères. Xu *et al.* ont synthétisé par polycondensation des diols polyesters à partir d'esters méthyliques de ricin et de diéthylène glycol (Schéma 1-21).<sup>102</sup>

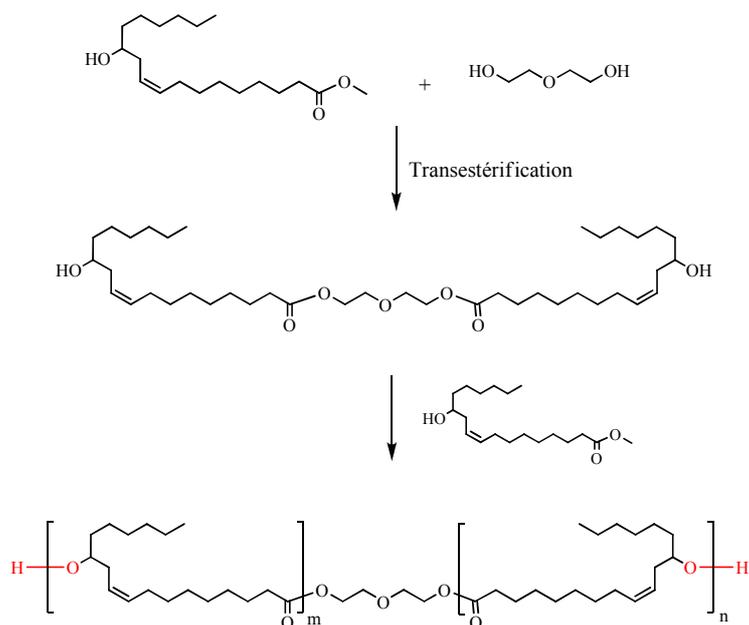
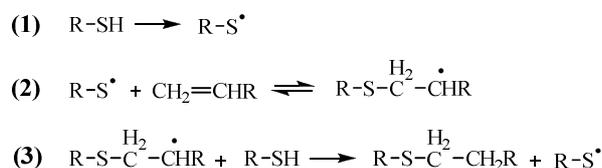


Schéma I- 21 : Structure d'un diol polyester issu de la transestérification d'esters méthyliques de ricin avec du diéthylène glycol.<sup>102</sup>

### 3.1.3. Synthèse de diols linéaires par réaction thiol-ène

Les doubles liaisons des acides gras se prêtent bien aux réactions de type « click chemistry », comme par exemple l'addition de thiol. La réaction opère *via* un mécanisme radicalaire en

chaîne (Schéma I- 22) et peut être amorcée sous UV ou par un amorceur radicalaire (équation 1), pour donner un produit de conformation anti-Markownikoff.



**Schéma I- 22 : Mécanisme réactionnel de la réaction thiol-ène.**

Il est important de noter que l'addition de radicaux thiol sur des oléfines (équation 2) est réversible et peut donc engendrer une isomérisation *cis/trans* des précurseurs de départ.<sup>103</sup> La réversibilité de la réaction est beaucoup moins favorable dans le cas d'oléfines possédant des doubles liaisons terminales. Les doubles liaisons terminales sont donc plus réactives que les doubles liaisons internes.

Dans le domaine de l'oléochimie, les additions thiol-ènes sont connues depuis longtemps.<sup>104</sup> Récemment, Johansson *et al.* ont étudié la cinétique de l'addition photo-amorcée de thiols trifonctionnels sur des esters méthyliques oléiques et linoléiques.<sup>105</sup> Des dérivés allyliques et acryliques de triglycérides ont été mélangés avec des thiols plurifonctionnels pour la préparation de 'résines réticulées' sous UV.<sup>106</sup> L'addition de butanethiol sur des triglycérides a été étudiée par Bantchev *et al.*<sup>107</sup> Ces dérivés soufrés trouvent applications dans le domaine des lubrifiants.

Lligadas *et al.* ont appliqué la réaction thiol-ène pour la synthèse d'oligomères diols issus de l'acide 10-undécénoïque (Schéma I-23).<sup>108</sup> La polymérisation par étapes avec un ester allylique (dérivé de l'acide 10-undécénoïque) et un di-thiol est d'abord effectuée. Puis du mercaptoéthanol est additionné sur les doubles liaisons terminales pendantes afin d'obtenir deux alcools en bout de chaîne (Schéma I-24). De cette façon, des diols téléchéliques possédant des structures contrôlées, de masses molaires variant entre 1000 g/mol et 3000 g/mol ont pu être préparés. Ces précurseurs sont ensuite utilisés pour la synthèse de poly(ester-uréthane)s thermoplastiques.

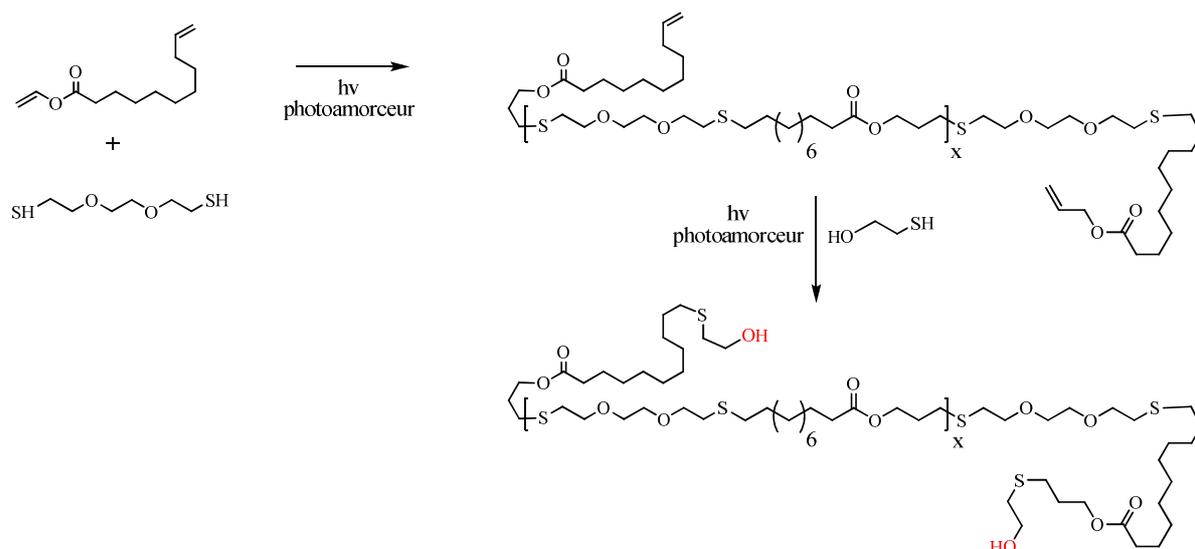


Schéma I- 23 : Synthèse d'un diol oligomère par polyaddition d'un di-thiol sur un diène dérivé de l'acide 10-undécénoïque.<sup>108</sup>

Dans le même objectif, Meier et ses collaborateurs ont décrit la synthèse de diols via l'addition de 1-thioglycérol sur le undécénoate de méthyle et du 1,4-butanedithiol sur son homologue alcool (Schéma I-24).<sup>109</sup>

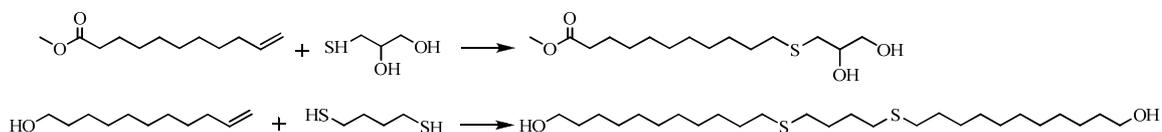


Schéma I- 24 : Synthèse de diols via l'addition de thiols plurifonctionnels sur l'acide 10-undécénoïque et son dérivé hydroxylé.<sup>109</sup>

### 3.2. SYNTHÈSE ET POLYMERISATION PAR MÉTATHÈSE DE PRÉCURSEURS $\alpha,\omega$ BIS-INSATURES

#### 3.2.1. Réaction de métathèse de l'oléate de méthyle

La réaction de métathèse représente une méthode douce d'accès à la synthèse de nouveaux précurseurs. La métathèse des oléfines issues d'huiles végétales est un domaine largement exploité, en particulier l'homo-métathèse (Schéma I- 25) ou la métathèse croisée d'acides gras (ou de leurs dérivés) avec des oléfines simples comme l'éthylène (Schéma I- 26).<sup>110-112</sup> Ces réactions étant équilibrées, le milieu réactionnel final est alors composé de 50% d'oléate de méthyle de départ et de 25% de chacun des deux produits de réaction. Cela impose de recycler

le réactif restant. La réaction de métathèse engendre en proportion égale la formation d'isomères *cis/trans*.

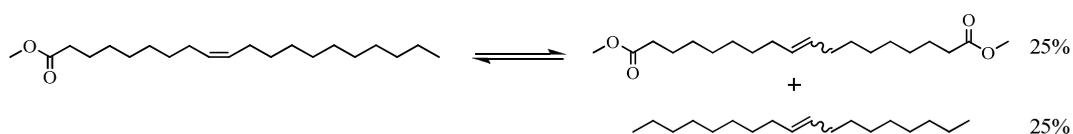


Schéma I- 25. Réaction d'homo-métathèse de l'oléate de méthyle.<sup>110</sup>

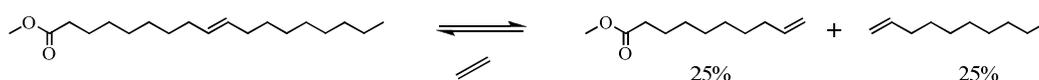


Schéma I- 26. Réaction de métathèse croisée entre l'éthylène et l'oléate de méthyle.<sup>111</sup>

Le développement récent de nouveaux catalyseurs et l'amélioration des conditions de réaction permettent désormais la métathèse croisée de dérivés oléiques avec des réactifs possédant divers groupes fonctionnels. On obtient alors des composés  $\alpha,\omega$  di-fonctionnels tels que des diacides, des diesters, ou des bis-insaturés, avec des conversions élevées. Par exemple, Meier et ses collaborateurs décrivent la réaction de métathèse croisée entre l'oléate de méthyle et l'acrylate de méthyle, donnant lieu à un diester (Schéma I-27)<sup>113</sup>, ainsi que la réaction du chlorure d'allyle sur l'oléate de méthyle, approche intéressante pour la préparation de PA-11 et PA-12 biosourcés.<sup>114</sup> Le PA-11 est déjà commercialisé en temps que polyamide 100% végétal. Néanmoins il résulte de plusieurs étapes de synthèse incluant la pyrolyse de l'huile de ricin pour donner l'acide 10-undécénoïque. La métathèse croisée avec le chlorure d'allyle permet ainsi d'éviter l'étape de pyrolyse, ainsi que l'hydrolyse, tout en restant dans des conditions relativement douces, sans solvant.

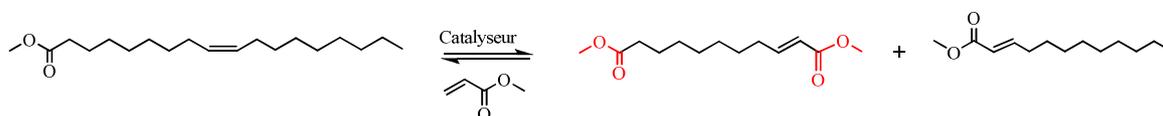


Schéma I- 27 : Synthèse d'un diacide par métathèse croisée d'un ester méthylique oléique avec l'acrylate de méthyle.<sup>113</sup>

La synthèse de nouveaux dérivés d'acides gras  $\alpha,\omega$ -nitrile via la réaction de métathèse croisée entre l'acide oléique et l'acrylonitrile ou le fumaronitrile a également été rapportée par Dixneuf et ses collaborateurs dans l'objectif de préparer des précurseurs de polyamides.<sup>115</sup>

Enfin, Bruneau et ses collaborateurs ont montré récemment le premier exemple de réaction de métathèse croisée « ène-yne » monotope permettant d'introduire un système 1,3 diène sur l'oléate de méthyle. La réaction procède par éthénolyse, suivie d'une seconde réaction de métathèse croisée avec un alcyne.<sup>116</sup> La réaction se déroule dans un solvant vert, le diméthylcarbonate (Schéma I- 28).

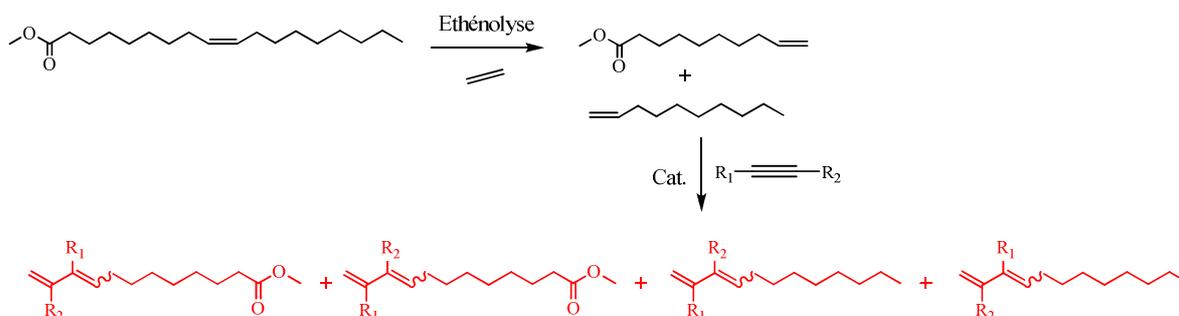


Schéma I- 28 : Ethénolyse d'un ester méthylique oléique suivie d'une métathèse croisée « ène-yne ».<sup>116</sup>

### 3.2.2. Synthèse de polymères issus de précurseurs bis-insaturés

La réaction de métathèse des diènes acycliques (ADMET) est aussi une méthode efficace pour la synthèse d'une grande variété de polymères.<sup>117-118</sup>

En 2001, Warwel *et al.* décrivent la synthèse de polyesters par ADMET à partir de l'oléate de méthyle.<sup>119</sup> L'acide undécénoïque est d'abord synthétisé par éthénolyse puis transestérifié avec un diol. Le diester  $\alpha,\omega$ -insaturé résultant est ensuite polymérisé par ADMET.

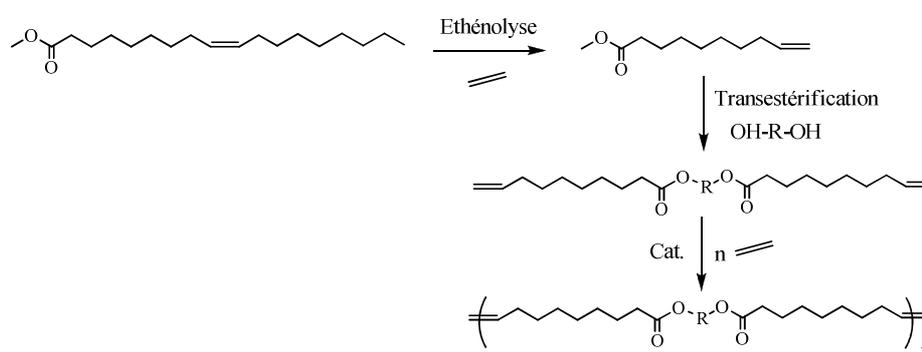
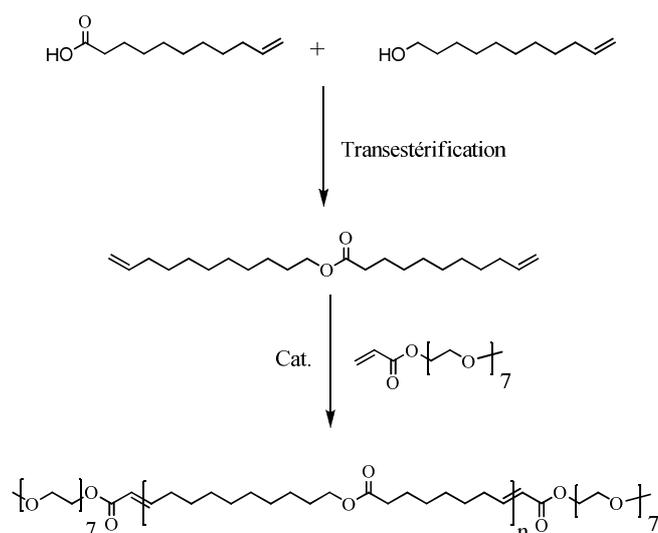


Schéma I- 29 : Polymérisation par ADMET d'un diester  $\alpha,\omega$ -insaturé issu de l'éthénolyse de l'acide undécénoïque.<sup>119</sup>

Plus récemment, Meier et ses collaborateurs ont employé l'acide 10-undécénoïque et son homologue réduit, le 10-undécénol, pour la synthèse par transestérification d'un nouveau synthon  $\alpha,\omega$ -insaturé, l'undécyle de undécénoate. Ce dernier est ensuite copolymérisé par ADMET en présence d'un acrylate de poly(éthylène glycol) méthyl éther utilisé comme bloqueur de chaîne, pour donner un copolymère de masse molaire d'environ 15 000 g/mol (Schéma I-30). L'obtention de polymères hydroxytélchéliques à partir d'un acrylate de poly(éthylène glycol) hydroxy éther est également proposée par les auteurs.<sup>120</sup>



**Schéma I- 30 : Copolymère synthétisé par ADMET à partir de l'undécyle de undécénoate et d'un acrylate de poly(éthylènes glycol) méthyl éther.<sup>120</sup>**

Meier et ses collaborateurs ont également utilisé l'acide 10-undécénoïque comme matière première dans la synthèse de polyols-polyesters : un diester bis-insaturé possédant des alcools primaires est préparé à partir de l'acide 10-undécénoïque et du 1,3-dichloro-2-propanol. La copolymérisation par ADMET de ce monomère avec un diène phosphoré<sup>121</sup> permet alors de synthétiser une série de polyols-polyesters phosphorés possédant des propriétés ignifugeantes (Schéma I-31).<sup>122</sup>

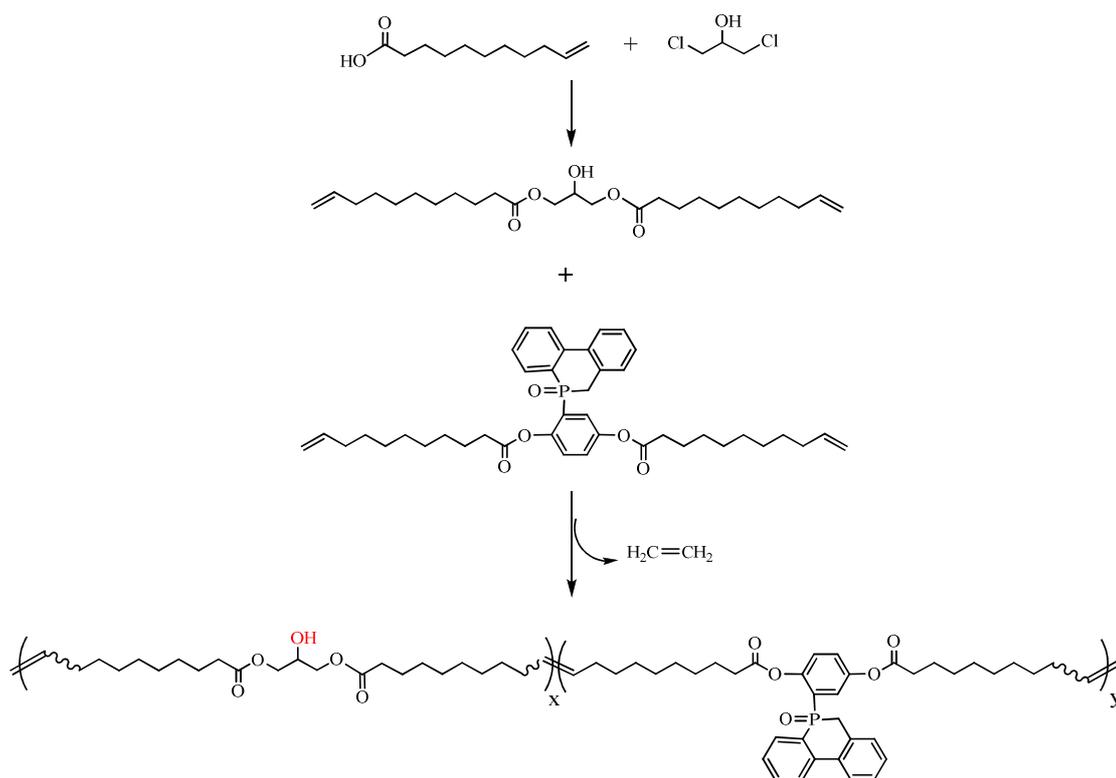


Schéma I- 31 : Synthèse d'un polyol-polyester phosphoré par polymérisation ADMET.<sup>122,121</sup>

Meier et ses collaborateurs ont étendu cette stratégie à des monomères trifonctionnels, comme les triglycérides, et fait varier la masse molaire des polymères en ajustant le ratio entre les triglycérides et l'acrylate de méthyle, utilisé comme bloqueur de chaîne. Les auteurs obtiennent alors des polyesters ramifiés non réticulés (Schéma I-32).<sup>123-124</sup>

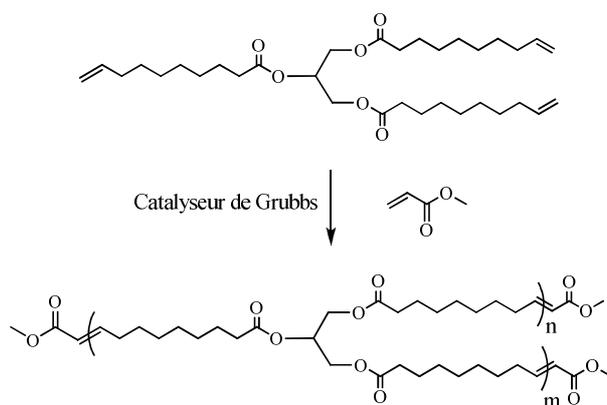
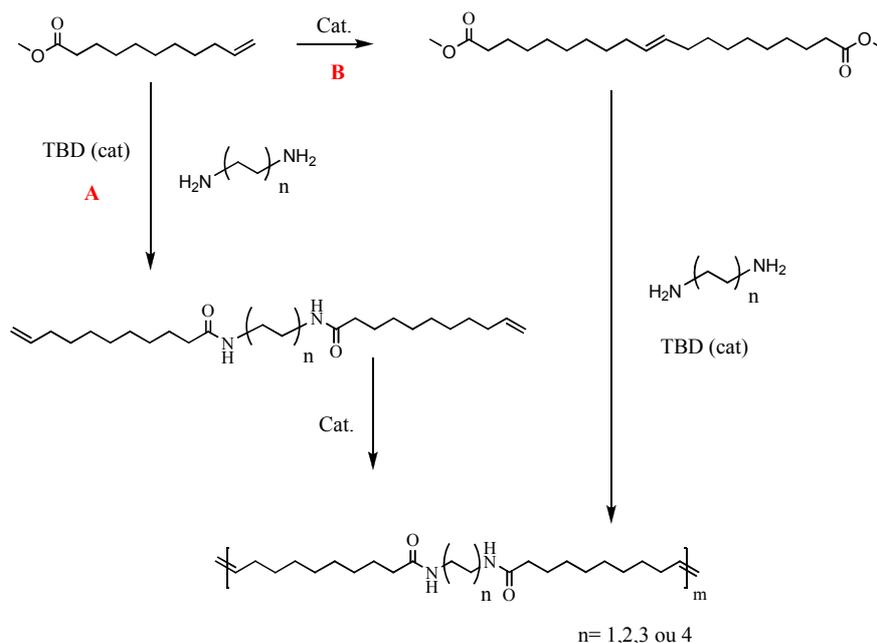


Schéma I- 32 : Synthèse de polymères ramifiés par polymérisation ADMET d'un dérivé de triglycéride et de l'acrylate de méthyle.<sup>123-124</sup>

Les mêmes auteurs ont étudié la préparation de polyamides biosourcés.<sup>125</sup> La première voie explorée est la polymérisation ADMET d'une longue chaîne aliphatique bis-insaturée, synthétisée par amidation de l'acide 10-undécénoïque avec une diamine (Schéma I-33, voie A). La deuxième voie est l'homo-métathèse de l'acide 10-undécénoïque conduisant à la formation d'un diester, qui est ensuite transestérifié avec une diamine en présence d'une guanidine, le triazabicyclodécène (TBD) (Schéma I-33, voie B).



**Schéma I- 33 : Polyamide issu de la polymérisation ADMET d'un diène synthétisé par amidation de l'acide 10-undécénoïque avec une diamine (Voie A) ou par la polycondensation d'un diester avec une diamine (Voie B).**<sup>125</sup>

La polymérisation par métathèse par ouverture de cycle (ROMP) de monomères issus de triglycérides a également été rapportée par Larock et ses collaborateurs.<sup>126</sup> Les auteurs ont développé une série de matériaux thermodurcissables à partir d'huile de ricin et de lin fonctionnalisées par un groupement norbornène ; le dérivé issu de l'huile de lin étant déjà commercialisé par Cargill (Schéma I- 34).<sup>127-130</sup>

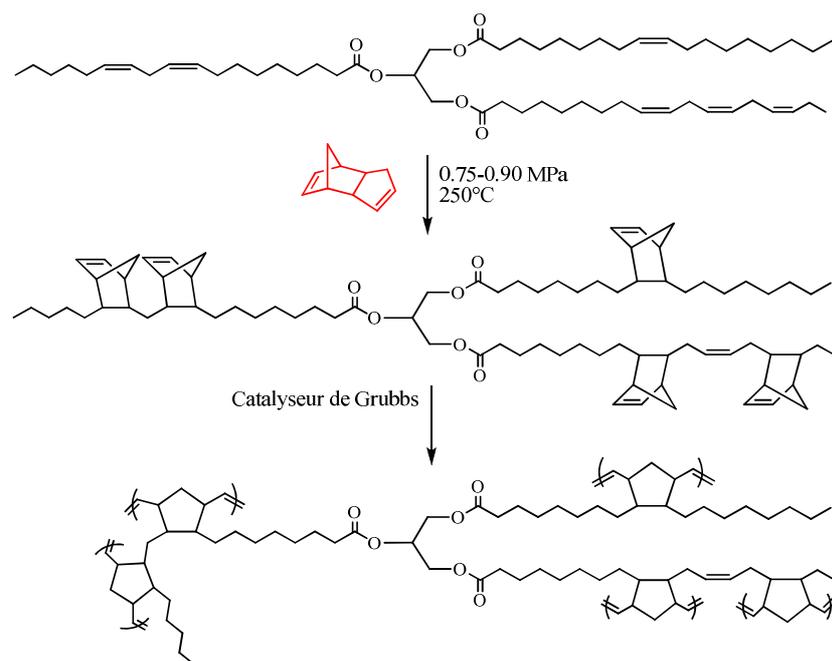


Schéma I- 34 : Polymérisation par ROMP d'un triglycéride fonctionnalisé par un groupement norbornène.<sup>127-130</sup>

### 3.3. POLYCONDENSATION PAR CATALYSE ENZYMATIQUE DE SYNTHONS HYDROXYACIDES

Outre l'alternative à des procédés chimiques, les principaux avantages de l'emploi d'enzymes sont leur sélectivité et leur utilisation dans des conditions douces (réactions sans solvant et à basses températures). Elles permettent des taux de conversion proches de 100% pour un grand nombre de transformations organiques (transestérification, époxydation, etc.) ou peuvent être énantio- et régiosélectives.

Les lipases (*triacylglycerol acylhydrolase*) sont des enzymes hydrosolubles qui catalysent l'hydrolyse *in vivo* de triglycérides en glycérol et acides gras. Ce sont des glycoprotéines, associant une partie sucre et une partie acides aminés. Elles peuvent donc catalyser des réactions de polymérisation *in vitro* pour donner des polyesters, ce qui fut largement exploité ces vingt dernières années.

La première polycondensation d'un monomère hydroxyacide, l'acide 10-hydroxydécanoïque, catalysée par une lipase greffée sur un poly(éthylène glycol) a été décrite en 1985 (Schéma I-35). Cette étude montre également que le couple PEG-lipase peut aussi induire l'oligomérisation de l'acide glycolique, le plus court des oxyacides.<sup>131</sup> Depuis O'Hagan a

montré que la réaction de polycondensation de l'acide 10-hydroxydécanoïque est favorisée en présence d'une résine échangeuse d'ions. Cette dernière permet de capter l'eau dégagée lors de la réaction d'estérification et ainsi de déplacer l'équilibre vers la formation du polymère ( $M_w=12\ 000\text{ g/mol}$ ).<sup>132-133</sup>

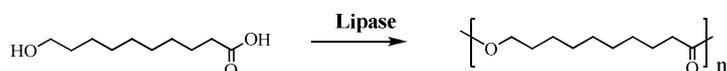


Schéma I- 35 : Polycondensation de l'acide 10-hydroxydécanoïque catalysée par une lipase.

Matsumura et ses collaborateurs sont les premiers à avoir réalisé la polycondensation par déshydratation de l'acide ricinoléique, en présence d'une lipase, un oligomère d'environ 1000 g/mol.<sup>134</sup> Cette étude montre la stéréosélectivité induite par l'enzyme car les polymères synthétisés contiennent des motifs monomères avec une moyenne de 60% d'énantiomères (S).<sup>135</sup>

Plus récemment, après avoir testé différentes lipases et fait varier les conditions de réaction, les mêmes auteurs ont réussi à augmenter considérablement la masse molaire des polyesters, jusqu'à 100 000 g/mol (Schéma I- 36).<sup>136</sup> En effet, la lipase *Pseudomonas Cepacia* greffée sur une résine acrylique commerciale, appelée Novozyme 435, montre une activité catalytique beaucoup plus importante que les lipases classiques non greffées. L'utilisation d'une résine échangeuse d'ions, MS4A, favorise considérablement la polycondensation grâce à l'absorption du méthanol ou de l'eau pendant la réaction. Les polymères sont ensuite réticulés avec du peroxyde de dicumyle. Ces polycondensations sont réalisées en masse mais il est important de souligner que les taux de conversion proches de 100% sont atteints au bout de 7 jours. Pour atteindre un polyester de masse molaire 73 000 g/mol, environ 50% en masse de lipase sont utilisées. La quantité d'enzyme est proche de 150% en masse pour l'obtention d'un polymère de 100 000 g/mol. Les poly(ricinoléate)s obtenus furent aussi utilisés dans le développement de nouveaux élastomères réticulés par vulcanisation.<sup>137</sup>

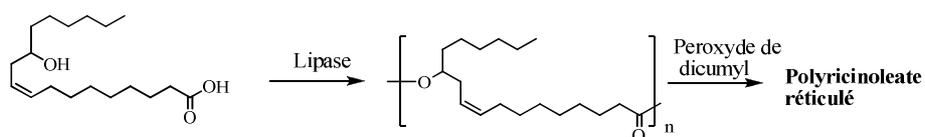
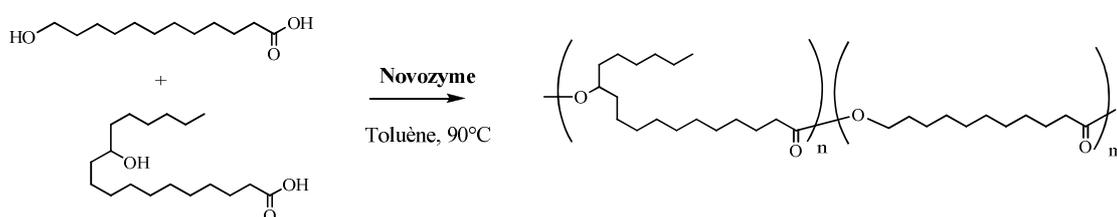


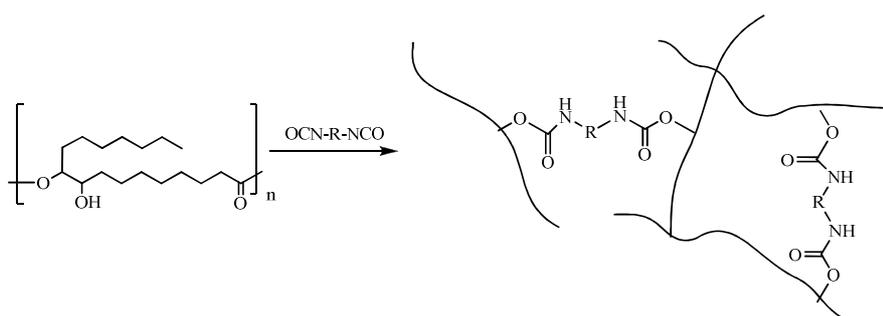
Schéma I- 36 : Polycondensation de l'acide ricinoléique catalysée par une lipase, suivie de la réticulation en présence de peroxyde de dicumyle.<sup>136</sup>

Récemment, Matsumura et ses collaborateurs se sont inspirés de leurs précédents travaux pour la synthèse d'un copolymère, le poly[(12-hydroxydodécanoate)-co-(12-hydroxystéarate)] préparé par polycondensation d'ester méthylique de ricin et d'acide vernolique modifié (acide 12-hydroxydodécanoïque) (Schéma I- 37).<sup>138</sup> La polymérisation est catalysée par 50% en masse de Novozyme (IM-CA), en présence d'une résine échangeuse d'ions. Le poly[(12-hydroxydodécanoate)] seul est très cristallin et possède une température de fusion de 87,6°C et une température de cristallisation de 64°C. L'incorporation du bloc poly[(12-hydroxystéarate)] tend à diminuer ces deux températures caractéristiques. A partir de 60% de poly[(12-hydroxystéarate)], le copolymère devient liquide visqueux à température ambiante.



**Schéma I- 37 : Copolymérisation de l'acide 10-hydroxydodécanoïque et de l'acide ricinoléique catalysée par la Novozyme.**<sup>138</sup>

Dans la recherche de nouveaux matériaux stables à haute température, Miao *et al.* ont préparé des poly(acide oléique)s par voie chemo-enzymatique : les auteurs synthétisent d'abord des polyesters issus d'acides oléiques hydroxylés, par catalyse enzymatique, qui sont ensuite réticulés par condensation entre les alcools libres et un diisocyanate (Schéma I- 38).<sup>139</sup>



**Schéma I- 38 : Réticulation de polyesters issus d'acides oléiques hydroxylés en présence d'un diisocyanate.**<sup>139</sup>

Kobayashi et ses collaborateurs ont synthétisé pour la première fois des polyesters « époxydés » à partir du divinyl sébacate, du glycérol et de l'acide oléique (Schéma I- 39). La première voie consiste à réaliser la polymérisation enzymatique des trois réactifs, puis à époxyder les insaturations des acides oléiques pendants. Dans une seconde voie, les acides

oléiques sont d'abord époxydés puis polymérisés avec le divinyl sébacate et le glycérol. La lipase permet la catalyse de la réaction de polycondensation mais aussi de l'époxydation, en présence de peroxyde d'hydrogène. Les polyesters 'époxydés' sont ensuite réticulés.<sup>140-142</sup>

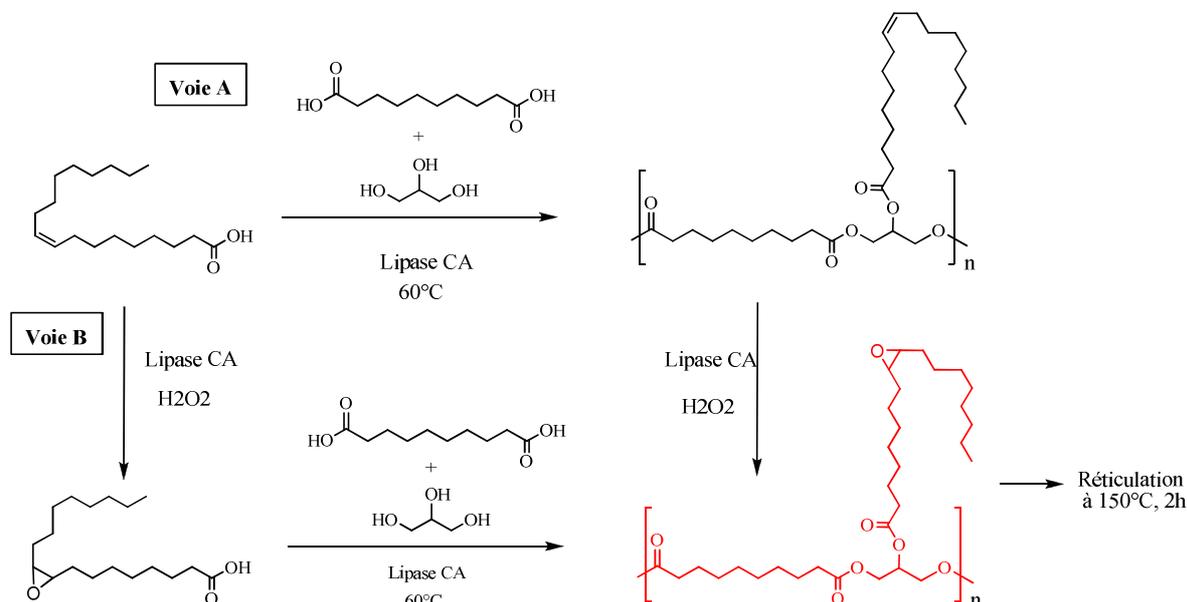


Schéma I- 39 : Synthèse de polyesters époxydés par copolymérisation enzymatique de l'acide oléique, du glycérol et du divinyl sébacate, suivie de leur réticulation.<sup>139</sup>

La synthèse de copolymères en étoile a été rapportée par Kelly *et al*, à partir du pentaérytritol et de l'acide ricinoléique (Schéma I-40).<sup>143</sup> La polymérisation est catalysée par la Novozyme, pendant une semaine, conduisant à la formation de branches de très faibles masses molaires de l'ordre de 4850 g/mol.

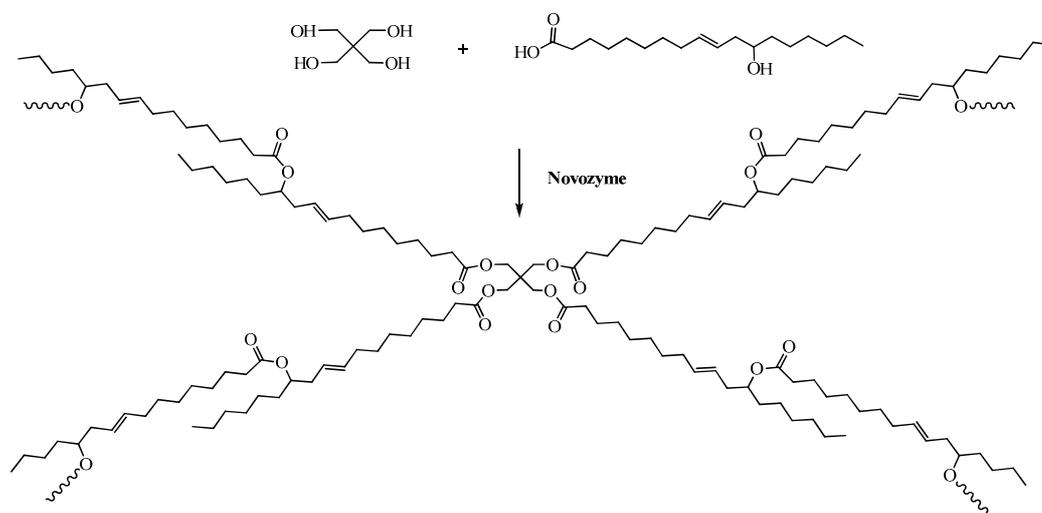
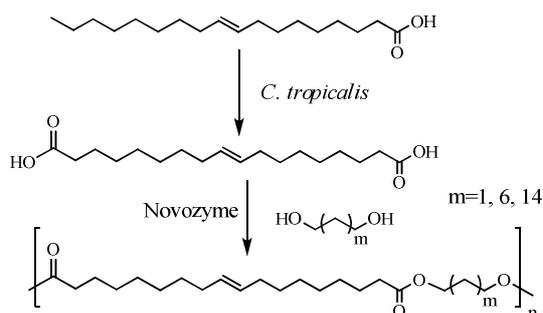


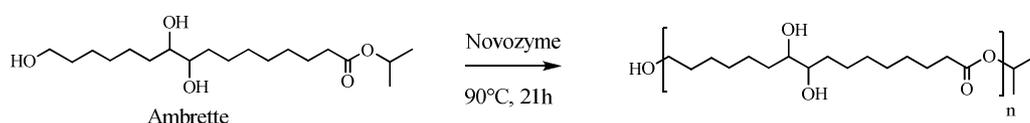
Schéma I- 40 : Synthèse d'un copolymère en étoile à partir de pentaérytritol et d'acide ricinoléique catalysée par la Novozyme.<sup>143</sup>

Très récemment, Gross et ses collaborateurs ont proposé une voie de synthèse originale de diacides carboxyliques, précurseurs de polyesters, à partir d'acides gras (Schéma I- 41).<sup>144</sup> La transformation des acides oléique, érucique et stéarique en diacides correspondants est catalysée par l'enzyme *C. Tropicalis*. Les diacides résultants sont ensuite polycondensés avec des diols, en présence de Novozyme, sans solvant. Des polyesters de masses molaires comprises entre 25 000 g/mol et 57 000 g/mol sont obtenus par cette méthode.



**Schéma I- 41 : Polycondensation d'un diacide carboxylique obtenus par transformation de l'acide oléique en présence de *C. Tropicalis*.**<sup>144</sup>

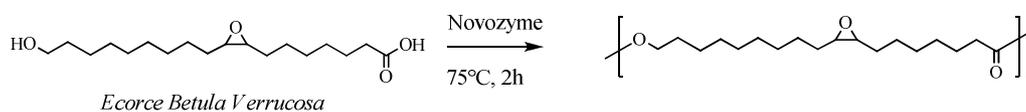
En raison de la nature secondaire des alcools sur la chaîne carbonée, la polycondensation de l'acide ricinoléique ou de ses dérivés reste très lente, entre 4 et 7 jours, et la quantité nécessaire de lipases est très importante. Certaines équipes se sont alors intéressées à d'autres acides gras, pouvant être plus facilement polymérisés par catalyse enzymatique. Par exemple, Veld *et al.* ont utilisé l'acide aleuritique directement extrait de l'ambrette, un musc végétal, et possédant deux alcools secondaires et un alcool primaire en bout de chaîne (Schéma I- 43).<sup>145</sup> L'acide aleuritique est d'abord converti en l'ester isopropylique correspondant, puis polymérisé. Seul l'alcool primaire est consommé lors de la polymérisation.



**Schéma I- 42 : Polycondensation de l'ester isopropylique aleuritique issu de l'ambrette, catalysée par la Novozyme.**<sup>145</sup>

Olsson *et al.* ont également isolé l'acide cis-9,10-époxy-18-hydroxyoctadécanoïque extrait de l'écorce du *Betula verrucosa* (Schéma I-43).<sup>146</sup> Le polyester « époxydé » correspondant de masse molaire 20 000 g/mol est synthétisé en solution, en présence d'une résine échangeuse

d'ions, pendant 2 jours. Étonnamment, des polyesters de masses molaires très proches, 15 000 g/mol, sont également obtenus en seulement 2h lorsque la polymérisation est réalisée en masse.

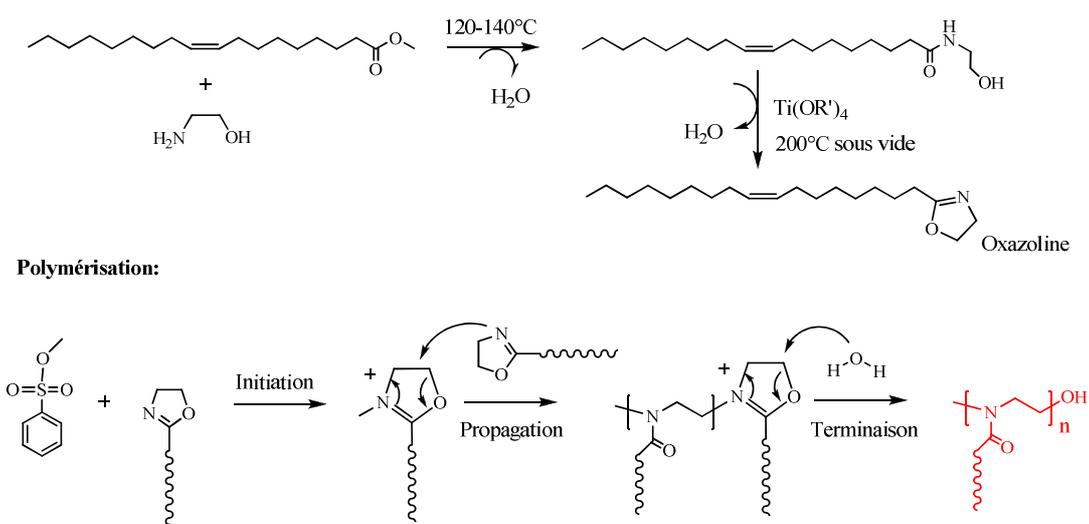


**Schéma I- 43 : Polycondensation d'un acide gras issu de l'écorce du *Betula Verrucosa*, catalysée par la Novozyme.<sup>146</sup>**

Même si ces deux derniers exemples mettent en valeur des monomères naturellement hydroxylés et plus réactifs que les acides gras habituellement utilisés. Ces derniers restent 'marginaux' en raison de la rareté des plantes dont ils sont issus.

### 3.4. AUTRE EXEMPLE DE REACTION UTILISANT LA POLYMERISATION CATIONIQUE

Schubert *et al.* ont réalisé la polymérisation cationique vivante par ouverture de cycle d'un dérivé d'acide gras dont la fonction acide est transformé en groupement oxazoline (Schéma I-44).<sup>147</sup> La polymérisation est effectuée sous ultrasons et atteint une conversion totale en seulement 8 minutes.



**Schéma I- 44 : Synthèse d'un dérivé oxazoline puis polymérisation par ouverture de cycle.<sup>147</sup>**

C'est l'un des seuls exemples de polymérisation cationique par ouverture de cycle de précurseurs issus d'huiles végétales, donnant lieu à des polymères linéaires bien définis. Ces derniers peuvent ensuite être réticulés sous UV grâce aux doubles liaisons des chaînes pendantes.

## **4. AUTRES SYNTHONS PRECURSEURS DE POLYURETHANES**

---

Toutes les voies de synthèses de polyuréthanes présentées précédemment engagent des polyols issus d'huiles végétales. Néanmoins le co-monomère associé à la polyaddition reste dans tous les cas un isocyanate pétrochimique, ce dernier étant synthétisé à partir d'un gaz très toxique, le phosgène. Un défi majeur est donc de trouver des voies de substitution aux isocyanates, ce qui permettrait ainsi la préparation de polyuréthanes selon des voies plus respectueuses de l'environnement.

### **4.1. LA CARBONATATION DES HUILES VÉGÉTALES**

La réaction entre un carbonate cyclique et une diamine est une alternative bien connue à la voie isocyanate en chimie des polyuréthanes.<sup>148-150</sup> La première étape est la formation du carbonate par réaction du CO<sub>2</sub> sur un époxyde. L'utilisation de CO<sub>2</sub>, ressource abondante et renouvelable, constitue un avantage non négligeable par rapport au phosgène. Wilkes et ses collaborateurs sont les premiers à avoir converti à pression atmosphérique une huile de soja époxydée en huile carbonatée.<sup>151</sup> Les auteurs ont ensuite fait réagir le précurseur triglycérique carbonaté avec différentes diamines pour obtenir des réseaux polyuréthane (Schéma I- 45). Le rendement de cette réaction a ensuite été amélioré par Doll *et al.* en utilisant le CO<sub>2</sub> à l'état supercritique.<sup>152</sup> Récemment, Petrovic et ses collaborateurs ont montré que l'utilisation d'une amine primaire entraîne une réaction secondaire d'amidation de la fonction ester qui entre en compétition avec l'ouverture du carbonate cyclique.<sup>153</sup>

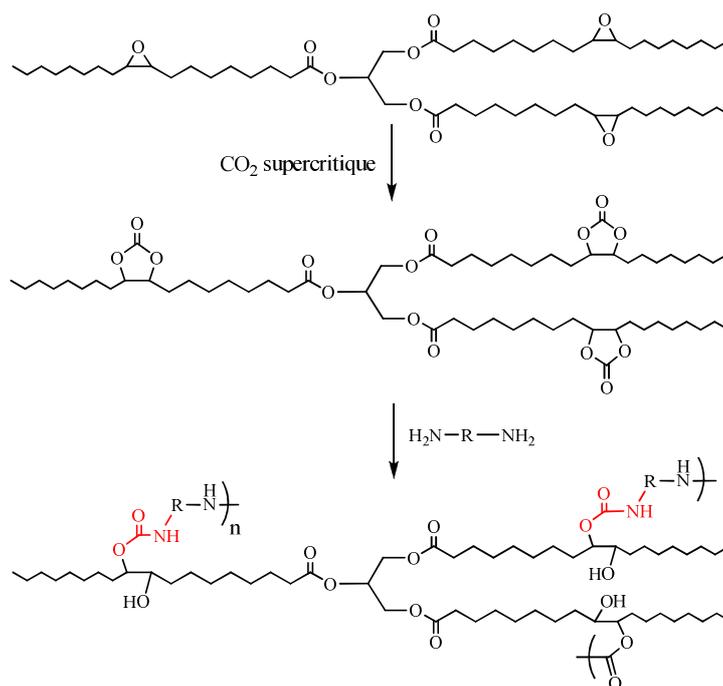
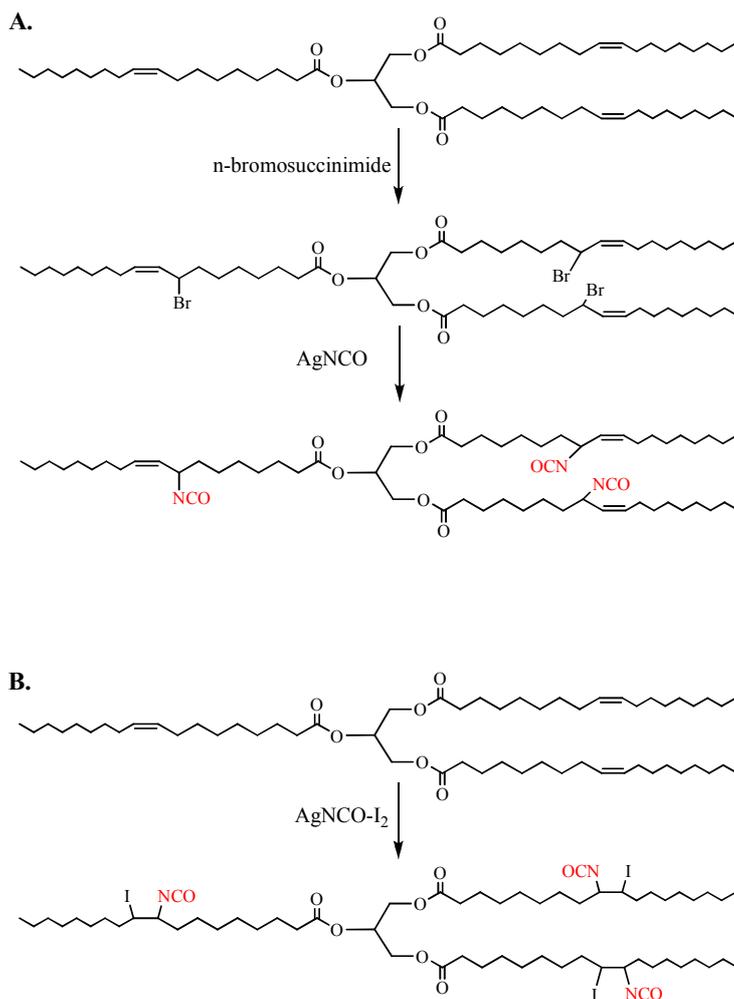


Schéma I- 45 : Synthèse d'un réseau polyuréthane par polycondensation d'un triglycéride carbonaté avec une diamine.<sup>151</sup>

#### 4.2. LES ISOCYANATES BIOSOURCÉS

Récemment, Kusefoglu et Cayli ont réussi à synthétiser des triglycérides issus de l'huile de soja portant des fonctions isocyanate. La première voie fait intervenir une étape de bromination des triglycérides avec le n-bromosuccinimide, suivie d'une substitution par AgNCO (Schéma I- 46, voie A).<sup>154</sup> Dans la seconde voie, AgNCO-I<sub>2</sub> est ajouté sur les doubles liaisons à température ambiante (Schéma I- 46, voie B).<sup>155</sup>



**Schéma I- 46 : Synthèse de triglycérides fonctionnalisés isocyanate via une étape de bromination suivie d'une substitution par AgNCO (A) ou par addition de AgNCO-I<sub>2</sub> (B).**

Dans cet exemple, les fonctions isocyanate sont situées au centre des chaînes grasses, ce qui induit la présence de chaînes pendantes, pouvant entraîner une gêne stérique et une perte de réactivité du triglycéride. Récemment, Narine et ses collaborateurs ont décrit la synthèse en trois étapes du 1,7-heptaméthylène diisocyanate à partir de l'acide oléique (Schéma I-47, A).<sup>156</sup> L'acide azélaïque est d'abord formé par réaction d'ozonolyse de l'acide oléique, suivie de l'oxydation de l'aldéhyde en acide carboxylique correspondant. Les fonctions isocyanate terminales sont ensuite engendrées *via* un réarrangement de Curtius. Des diacides carboxyliques insaturés, synthétisés par métathèse, sont aussi utilisés pour la préparation de nouveaux diisocyanates biosourcés (Schéma I-47, B).<sup>101</sup> En réalisant la polyaddition de ces diisocyanates avec des diols biosourcés, la préparation de polyuréthanes linéaires entièrement issus d'huiles végétales peut ainsi être réalisée.<sup>157</sup>

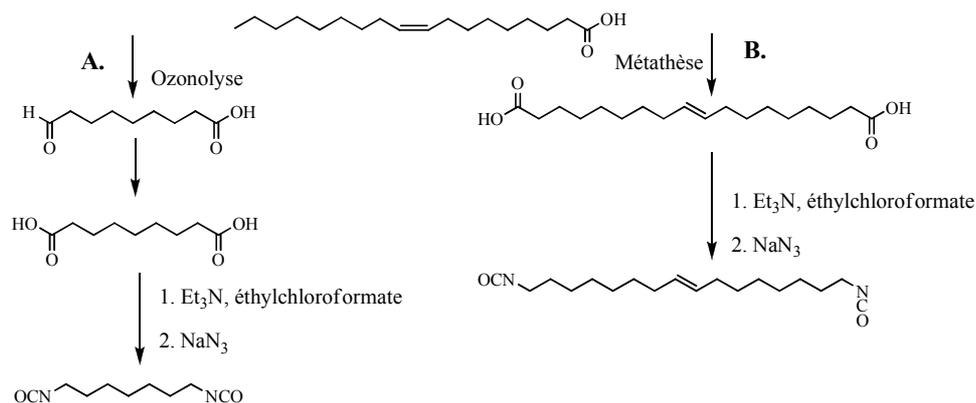


Schéma I- 47 : Synthèse de diisocyanates issus de la l'ozonolyse (A) ou de la métathèse de l'acide oléique (B).<sup>101, 156</sup>

Enfin, des travaux récents réalisés au laboratoire décrivent une nouvelle approche de polymérisation par homo-condensation de dérivés de l'acide oléique et ricinoléique acyl-azoturés.<sup>158</sup> Dans une première voie, les synthons acyl-azoturés sont polymérisés par la réaction entre l'isocyanate en bout de chaîne, formé *in situ* par un réarrangement de Curtius, et l'alcool situé sur la chaîne grasse (Schéma I-48, A). La polymérisation est réalisée à 80°C sans catalyseur et engendre des polymères de masses molaires proches de 10 000 g/mol. La seconde voie fait intervenir une réaction de transuréthanisation à partir du dérivé de l'acide ricinoléique possédant une fonction carbamate en bout de chaîne (Schéma I-48, B). Des polyuréthanes de masses molaires comparables sont obtenus lorsque la polymérisation est réalisée à 130°C en présence de  $Ti(n-BuO)_4$ .

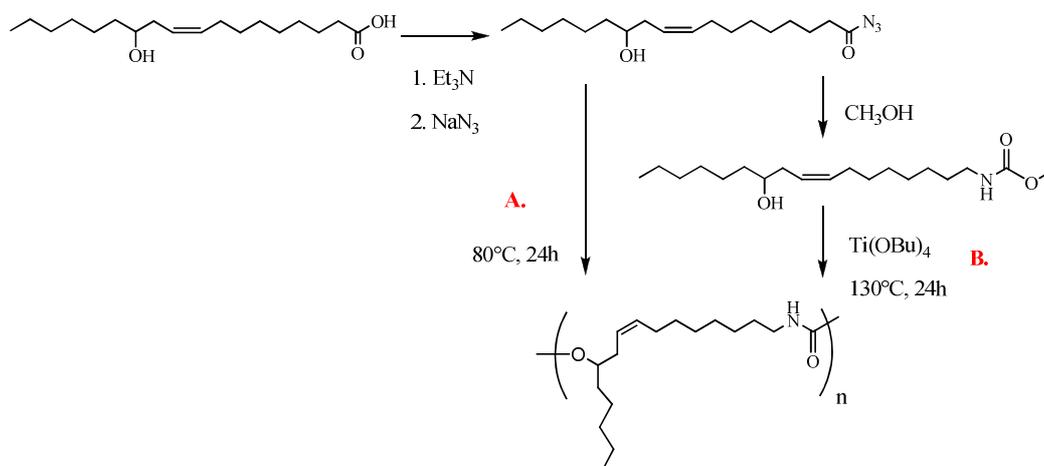


Schéma I- 48 : Synthèse d'un polyuréthane par homo-condensation de l'acide ricinoléique acyl-azoturé (A) et par transuréthanisation (B).<sup>158</sup>

## CONCLUSION

---

L'utilisation d'huiles végétales pour la synthèse de matériaux polymères biosourcés connaît un essor sans précédent puisqu'elle constitue une alternative aux dérivés pétrochimiques. Jusqu'aux années 2000, les études ont porté essentiellement sur la fonctionnalisation des triglycérides par modification chimique (époxydation, hydroformylation, transestérification, ozonolyse). Les triglycérides restent cependant hétérogènes en composition, ce qui limite une compréhension fine entre la structure et les propriétés des matériaux qui en sont issus. Une alternative à l'utilisation des triglycérides est d'envisager la synthèse de polymères à partir de dérivés d'acides gras ayant une structure de départ bien définie. Depuis les années 2000, de nombreux travaux traitent de la synthèse de précurseurs biosourcés possédant des structures et des fonctionnalités contrôlées. Il est alors possible d'obtenir des synthons difonctionnels, tels que des diacides, des diols ou des dérivés bis-insaturés, à partir de voies de synthèse faisant intervenir des réactions douces comme la réaction de métathèse ou l'addition thiol-ène. D'autres voies alternatives à l'utilisation des isocyanates pétrochimiques en chimie des polyuréthanes ont été développées qui font appel à des précurseurs diisocyanates ou à des dérivés biscarbonatés biosourcés.

## REFERENCES

---

- (1) Z. S. Petrović, *Polymer Reviews*, 2008, **48**, 109 - 155.
- (2) U. S. D. o. Agriculture, Circular Series FOP 1-09, 2009.
- (3) T. Sakai, A. Kawashima and T. Koshikawa, *Bioresour. Technol.*, 2009, **100**, 3268-3276.
- (4) N. Azcan and A. Danisman, *Fuel*, 2007, **86**, 2639-2644.
- (5) J. M. Dias, M. C. M. Alvim-Ferraz and M. F. Almeida, *Fuel*, 2008, **87**, 3572-3578.
- (6) R. B. da Silva, A. F. Lima Neto, L. S. Soares dos Santos, J. R. de Oliveira Lima, M. H. Chaves, J. R. dos Santos Jr, G. M. de Lima, E. M. de Moura and C. V. R. de Moura, *Bioresour. Technol.*, 2008, **99**, 6793-6798.
- (7) A. Kawashima, K. Matsubara and K. Honda, *Bioresour. Technol.*, 2009, **100**, 696-700.
- (8) I. Lukić, J. Krstić, D. Jovanović and D. Skala, *Bioresour. Technol.*, 2009, **100**, 4690-4696.
- (9) K. Noiroj, P. Intarapong, A. Luengnaruemitchai and S. Jai-In, *Renewable Energy*, 2009, **34**, 1145-1150.
- (10) M. Canakci and J. Van Gerpen, *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, 1999, **42**, 1203-1210.
- (11) N. U. Soriano Jr, R. Venditti and D. S. Argyropoulos, *Fuel*, 2009, **88**, 560-565.
- (12) M. Di Serio, M. Cozzolino, R. Tesser, P. Patrono, F. Pinzari, B. Bonelli and E. Santacesaria, *Applied Catalysis A: General*, 2007, **320**, 1-7.
- (13) Q. Shu, Q. Zhang, G. Xu, Z. Nawaz, D. Wang and J. Wang, *Fuel Process. Technol.*, 2009, **90**, 1002-1008.
- (14) M. Zabeti, W. M. A. Wan Daud and M. K. Aroua, *Fuel Process. Technol.*, 2009, **90**, 770-777.
- (15) N. Shibasaki-Kitakawa, H. Honda, H. Kuribayashi, T. Toda, T. Fukumura and T. Yonemoto, *Bioresour. Technol.*, 2007, **98**, 416-421.
- (16) W. Y. Lou, M. H. Zong and Z. Q. Duan, *Bioresour. Technol.*, 2008, **99**, 8752-8758.
- (17) N. Dizge, C. Aydiner, D. Y. Imer, M. Bayramoglu, A. Tanriseven and B. Keskinler, *Bioresour. Technol.*, 2009, **100**, 1983-1991.
- (18) Y. Shimada, Y. Watanabe, A. Sugihara and Y. Tominaga, *Journal of Molecular Catalysis - B Enzymatic*, 2002, **17**, 133-142.
- (19) N. Dizge and B. Keskinler, *Biomass Bioenergy*, 2008, **32**, 1274-1278.
- (20) M. Kaieda, T. Samukawa, T. Matsumoto, K. Ban, A. Kondo, Y. Shimada, H. Noda, F. Nomoto, K. Ohtsuka, E. Izumoto and H. Fukuda, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 1999, **88**, 627-631.
- (21) Y. Shimada, Y. Watanabe, T. Samukawa, A. Sugihara, H. Noda, H. Fukuda and Y. Tominaga, *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1999, **76**, 789-793.
- (22) Y. Watanabe, P. Pinsirodom, T. Nagao, A. Yamauchi, T. Kobayashi, Y. Nishida, Y. Takagi and Y. Shimada, *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, 2007, **44**, 99-105.
- (23) K. Hund, W. Fabig and T. F. Bunemann, *Biologische Abbaubarkeit von synthetischen Schmierstoffkomponenten*, 1993, **40**, 42-45.
- (24) S. Gryglewicz, W. Piechocki and G. Gryglewicz, *Bioresour. Technol.*, 2003, **87**, 35-39.
- (25) US 5773391,
- (26) U. Schuchardt, R. Sercheli and R. M. Vargas, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 1998, **9**, 199-210.
- (27) P. S. Hess and G. A. O'Hare, *Industrial & Engineering Chemistry*, 1950, **42**, 1424-1431.
- (28) W. Taylor, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1950, **27**, 472-476.

- (29) Y. Wang, Q. Wang, W. E. Artz and G. W. Padua, *J. Agric. Food. Chem.*, 2008, **56**, 3043-3048.
- (30) G. Yildiz, R. Wehling and S. Cuppett, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2001, **78**, 495-502.
- (31) C. Croston, I. Tubb, J. Cowan and H. Teeter, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1952, **29**, 331-333.
- (32) M. Refvik, R. Larock and Q. Tian, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1999, **76**, 93-98.
- (33) A. I. Aigbodion, A. R. R. Menon and C. K. S. Pillai, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2000, **77**, 1413-1418.
- (34) F. Li and R. C. Larock, *J. Polym. Environ.*, 2002, **10**, 59-67.
- (35) J. Berzelius, *Rapt. Ann. Inst. Geol. Hongrie*, 1847, **26**.
- (36) R. H. Kienle, *J. Ind. Eng. Chem*, 1929, **21**, 349-352.
- (37) P. Deligny and N. Tuck, *Alkyds and polyesters*, Wiley, NewYork, 2000.
- (38) S. Aydin, H. Akcay, E. Ozkan, F. Guner and A. Erciyes, *Prog. Org. Coat.*, 2004, **51**, 273.
- (39) I. Consultants, ed. B. Wire, 2007.
- (40) T. Khoe, F. Otey and E. Frankel, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1972, **49**, 615-618.
- (41) K. S. Chian and L. H. Gan, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1998, **68**, 509-515.
- (42) G. Soucek, M. D. Vick, B. A. Simonsick and A. Sen, *Surface Coatings International, Part B*, 2003, **86**, 221-229.
- (43) E. Frankel and E. Pryde, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1977, **54**, A873-A881.
- (44) A. Guo, D. Demydov, W. Zhang and Z. S. Petrovic, *J. Polym. Environ.*, 2002, **10**, 49-52.
- (45) Z. S. Petrovic, A. Guo, I. Javni, I. Cvetkovi and D. P. Hong, *Polym. Int.*, 2008, **57**, 275-281.
- (46) US 4314088,
- (47) P. S. Bailey, *Chem. Rev.*, 1958, **58**, 925-1010.
- (48) E. H. Pryde, D. E. Anders, H. M. Teeter and J. C. Cowan, *The Journal of Organic Chemistry*, 1962, **27**, 3055-3059.
- (49) E. Pryde, D. Anders, H. Teeter and J. Cowan, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1961, **38**, 375-379.
- (50) E. Pryde, D. Anders, H. Teeter and J. Cowan, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1963, **40**, 497-499.
- (51) Z. S. Petrovic, W. Zhang and I. Javni, *Biomacromolecules*, 2005, **6**, 713-719.
- (52) S. Narine, X. Kong, L. Bouzidi and P. Sporns, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2007, **84**, 65-72.
- (53) S. Narine, J. Yue and X. Kong, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2007, **84**, 173-179.
- (54) P. Tran, D. Graiver and R. Narayan, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2005, **82**, 653-659.
- (55) D. Swern, T. W. Findley and J. T. Scanlan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1944, **66**, 1925-1927.
- (56) T. W. Findley, D. Swern and J. T. Scanlan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1945, **67**, 412-414.
- (57) US 3328430,
- (58) S. P. Chang, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1979, **56**, 855-856.
- (59) US 5026881,
- (60) Z. S. Petrovic, A. Zlatani, C. C. Lava, Sne, zcaron, a. Sinadinovi and -Fiscaroner, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2002, **104**, 293-299.
- (61) F. Zaher, M. El-Mallah and M. El-Hefnawy, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1989, **66**, 698-700.
- (62) L. Gan, K. Ooi and S. Goh, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1995, **72**, 439-442.

- (63) B. Rangarajan, A. Havey, E. Grulke and P. Culnan, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1995, **72**, 1161-1169.
- (64) A. Campanella and M. A. Baltanás, *Latin American Applied Research*, 2005, **35**, 211-216.
- (65) A. Campanella and M. A. Baltanás, *Latin American Applied Research*, 2005, **35**, 205-210.
- (66) A. Campanella and M. A. Baltanás, *Chem. Eng. J.*, 2006, **118**, 141-152.
- (67) Z. Petrovic, A. Zlatani and C. Lava, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2002, **104**, 293-299.
- (68) M. S. F. Lie Ken Jie and C. K. Lam, *Ultrasonics - Sonochemistry*, 1995, **2**, S11-S14.
- (69) S. Sinadinović-Fisler, M. Janković and Z. S. Petrović, *JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2001, **78**, 725-731.
- (70) V. V. Goud, A. V. Patwardhan and N. C. Pradhan, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, **46**, 3078-3085.
- (71) S. Warwel and M. Rüschen-Klaas, *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, 1995, **1**, 29-35.
- (72) C. Orellana-Coca, U. Törnvall, D. Adlercreutz, B. Mattiasson and R. Hatti-Kaul, *Biocatal. Biotransform.*, 2005, **23**, 431-437.
- (73) T. Vlček and Z. Petrović, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2006, **83**, 247-252.
- (74) L. Salles, J. M. Brégeault and R. Thouvenot, *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences - Series IIc: Chemistry*, 2000, **3**, 183-187.
- (75) A. Campanella, M. A. Baltanás, M. C. Capel-Sánchez, J. M. Campos-Martín and J. L. G. Fierro, *Green Chemistry*, 2004, **6**, 330-334.
- (76) Z. S. Petrovic, A. Guo and W. Zhang, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2000, **38**, 4062-4069.
- (77) Z. Lozada, G. J. Suppes, Y. C. Tu and F. H. Hsieh, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2009, **113**, 2552-2560.
- (78) F. A. Zaher, M. H. El-Mallah and M. M. El-Hefnawy, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1989, **66**, 698-700.
- (79) P. S. Lathi and B. Mattiasson, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, **69**, 207-212.
- (80) M. Nagakura, *Prog. Org. Coat.*, 1977, **5**, 35-78.
- (81) L. Hartman, *Chem. Rev.*, 1958, **58**, 845-867.
- (82) H. E. Hoydonckx, D. E. De Vos, S. A. Chavan and P. A. Jacobs, *Top. Catal.*, 2004, **27**, 83-96.
- (83) A. Corma, S. Iborra, S. Miquel and J. Primo, *J. Catal.*, 1998, **173**, 315-321.
- (84) M. d. S. Machado, J. Pérez-Pariente, E. Sastre, D. Cardoso and A. M. de Guereñu, *Applied Catalysis A: General*, 2000, **203**, 321-328.
- (85) J. Pérez-Pariente, I. Díaz, F. Mohino and E. Sastre, *Applied Catalysis A: General*, 2003, **254**, 173-188.
- (86) M. T. Reetz, A. Zonta and J. Simpelkamp, *Angewandte Chemie - International Edition in English*, 1995, **34**, 301-303.
- (87) F. Chevandier, E. Dubreucq and P. Galzy, *Biotechnol. Lett.*, 1997, **19**, 913-917.
- (88) G. Gelbard and F. Vielfaure-Joly, *React. Funct. Polym.*, 2001, **48**, 65-74.
- (89) U. Schuchardt, R. M. Vargas and G. Gelbard, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1996, **109**, 37-44.
- (90) L. M. Guimarães Aguiar and R. M. Vargas, *JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1998, **75**, 755-756.
- (91) Z. S. Petrović, I. Cvetković, D. Hong, X. Wan, W. Zhang, T. Abraham and J. Malsam, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2008, **108**, 1184-1190.
- (92) Z. S. Petrović, I. Cvetković, D. Hong, X. Wan, W. Zhang, T. W. Abraham and J. Malsam, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2010, **112**, 97-102.
- (93) G. Lligadas, J. C. Ronda, M. Galià, U. Biermann and J. O. Metzger, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2006, **44**, 634-645.
- (94) G. Lligadas, J. C. Ronda, M. Galià and V. Cádiz, *Biomacromolecules*, 2007, **8**, 686-692.

- (95) G. Lligadas, J. C. Ronda, M. Galia and V. Cadiz, *Biomacromolecules*, 2006, **7**, 2420-2426.
- (96) G. Lligadas, J. C. Ronda, M. Galià and V. Cádiz, *Biomacromolecules*, 2007, **8**, 1858-1864.
- (97) J. Yue and S. S. Narine, *Chem. Phys. Lipids*, 2008, **152**, 1-8.
- (98) H. L. Ngo, K. Jones and T. A. Foglia, *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2006, **83**, 629-634.
- (99) D. Song and S. S. Narine, *Chem. Phys. Lipids*, 2008, **155**, 43-47.
- (100) *US*, 2 793 219, 1957.
- (101) L. Hojabri, X. Kong and S. S. Narine, *Biomacromolecules*, 2010, **11**, 911-918.
- (102) Y. Xu, Z. Petrovic, S. Das and G. L. Wilkes, *Polymer*, 2008, **49**, 4248-4258.
- (103) C. Walling and W. Helmreich, *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 1144-1148.
- (104) N. H. Koenig and D. Swern, *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 362-365.
- (105) J. Samuelsson, M. Jonsson, T. Brinck and M. Johansson, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2004, **42**, 6346-6352.
- (106) M. Black and J. W. Rawlins, *Eur. Polym. J.*, 2009, **45**, 1433-1441.
- (107) G. B. Bantchev, J. A. Kenar, G. Biresaw and M. G. Han, *J. Agric. Food. Chem.*, 2009, **57**, 1282-1290.
- (108) C. Lluch, J. C. Ronda, M. Galià, G. Lligadas and V. Cádiz, *Biomacromolecules*, 2010, **11**, 1646-1653.
- (109) O. Türünç and M. A. R. Meier, *Macromol. Rapid Commun.*, 2010, **9999**, NA.
- (110) J. C. Mol, *Top. Catal.*, 2004, **27**, 97-104.
- (111) J. C. Mol, *Green Chemistry*, 2002, **4**, 5-13.
- (112) C. Thurier, C. Fischmeister, C. Bruneau, H. Olivier-Bourbigou and P. H. Dixneuf, *ChemSusChem*, 2008, **1**, 118-122.
- (113) A. Rybak and M. A. R. Meier, *Green Chemistry*, 2007, **9**, 1356-1361.
- (114) T. Jacobs, A. Rybak and M. A. R. Meier, *Applied Catalysis A: General*, 2009, **353**, 32-35.
- (115) R. Malacea, C. Fischmeister, C. Bruneau, J. L. Dubois, J. L. Couturier and P. H. Dixneuf, *Green Chemistry*, 2009, **11**, 152-155.
- (116) V. L. Ravalec, C. Fischmeister and C. Bruneau, *Adv. Synth. Catal.*, 2009, **351**, 1115-1122.
- (117) T. W. Baughman and K. B. Wagener, 2005, pp. 1-42.
- (118) A. Rybak, P. A. Fokou and M. A. R. Meier, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2008, **110**, 797-804.
- (119) S. Warwel, J. Tillack, C. Demes and M. Kunz, *Macromol. Chem. Phys.*, 2001, **202**, 1114-1121.
- (120) A. Rybak and M. Meier, *ChemSusChem*, 2008, **1**, 542-547.
- (121) G. Lligadas, J. C. Ronda, M. Galià and V. Cádiz, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2006, **44**, 5630-5644.
- (122) L. M. De Espinosa, M. A. R. Meier, J. C. Ronda, M. Galià and V. Cádiz, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2010, **48**, 1649-1660.
- (123) P. A. Fokou and M. A. R. Meier, *Macromol. Rapid Commun.*, 2008, **29**, 1620-1625.
- (124) U. Biermann, J. O. Metzger and M. A. R. Meier, *Macromol. Chem. Phys.*, 2010, **211**, 854-862.
- (125) H. Mutlu and M. A. R. Meier, *Macromol. Chem. Phys.*, 2009, **210**, 1019-1025.
- (126) C. W. Bielawski and R. H. Grubbs, *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 2007, **32**, 1-29.
- (127) T. C. Mauldin, K. Haman, X. Sheng, P. Henna, R. C. Larock and M. R. Kessler, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2008, **46**, 6851-6860.
- (128) P. Henna and R. C. Larock, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2009, **112**, 1788-1797.
- (129) T. C. Mauldin, K. Haman, X. Sheng, P. Henna, R. C. Larock and M. R. Kessler, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2008, **46**, 6851-6860.

- (130) P. H. Henna and R. C. Larock, *Macromolecular Materials and Engineering*, 2007, **292**, 1201-1209.
- (131) A. Ajima, K. Takahashi, A. Matsushima, Y. Saito and Y. Inada, *Biotechnol. Lett*, 1986, **8**, 547-552.
- (132) D. O'Hagan and N. A. Zaidi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1993, 2389-2390.
- (133) D. O'Hagan and N. A. Zaidi, *Polymer*, 1994, **35**, 3576-3578.
- (134) S. Matsumura and J. Takahashi, *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*, 1986, **7**, 369-373.
- (135) D. O'Hagan and A. H. Parker, *Polym. Bull.*, 1998, **41**, 519-524.
- (136) H. Ebata, K. Toshima and S. Matsumura, *Macromolecular Bioscience*, 2007, **7**, 798-803.
- (137) H. Ebata, M. Yasuda, K. Toshima and S. Matsumura, *Journal of Oleo Science*, 2008, **57**, 315-320.
- (138) H. Ebata, K. Toshima and S. Matsumura, *Macromolecular Bioscience*, 2008, **8**, 38-45.
- (139) S. Miao, S. Zhang, Z. Su and P. Wang, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2008, **46**, 4243-4248.
- (140) T. Tsujimoto, H. Uyama and S. Kobayashi, *Biomacromolecules*, 2000, **2**, 29-31.
- (141) T. Tsujimoto, H. Uyama and S. Kobayashi, *Macromolecular Bioscience*, 2002, **2**, 329-335.
- (142) H. Uyama, M. Kuwabara, T. Tsujimoto and S. Kobayashi, *Biomacromolecules*, 2003, **4**, 211-215.
- (143) A. R. Kelly and D. G. Hayes, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2006, **101**, 1646-1656.
- (144) Y. Yang, W. Lu, X. Zhang, W. Xie, M. Cai and R. A. Gross, *Biomacromolecules*, 2009, **11**, 259-268.
- (145) M. A. J. Veld, A. R. A. Palmans and E. W. Meijer, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2007, **45**, 5968-5978.
- (146) A. Olsson, M. Lindström and T. Iversen, *Biomacromolecules*, 2007, **8**, 757-760.
- (147) R. Hoogenboom and U. S. Schubert, *Green Chemistry*, 2006, **8**, 895-899.
- (148) *US Pat.*, 6 120 905, 2006.
- (149) G. Rokicki and A. Piotrowska, *Polymer*, 2002, **43**, 2927-2935.
- (150) H. Tomita, F. Sanda and T. Endo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2001, **39**, 162-168.
- (151) B. Tamami, S. Sohn and G. L. Wilkes, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, **92**, 883-891.
- (152) K. M. Doll and S. Z. Erhan, *Green Chemistry*, 2005, **7**, 849-854.
- (153) I. Javni, P. H. Doo and Z. S. Petrovic, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2008, **108**, 3867-3875.
- (154) G. Çayli and S. Küsefoğlu, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2008, **109**, 2948-2955.
- (155) G. Çayli and S. Küsefoğlu, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2010, **116**, 2433-2440.
- (156) L. Hojabri, X. Kong and S. S. Narine, *Biomacromolecules*, 2009, **10**, 884-891.
- (157) L. Hojabri, X. Kong and S. S. Narine, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2010, **48**, 3302-3310.
- (158) D. V. Palaskar, A. Boyer, E. Cloutet, C. Alfos and H. Cramail, *Biomacromolecules*, 2010, **11**, 1202-1211.

## **CHAPITRE II : SYNTHÈSE DE DIOLS ET DE NOUVEAUX POLYURETHANES BIOSOURCES**

---

**Nouveaux dérivés d'huile de ricin et leur procédé de préparation, déposé le 11 septembre 2009 N° 0956258, inventeurs ; H. CRAMAIL, A. BOYER, E. CLOUTET, C. ALFOS (BFF 09P0148) PCT/FR 2010/ 051893**

**Nouveau procédé de préparation de polyols et produits tels qu'obtenus, déposé le 11 septembre 2009 N° 0956260 , inventeurs ; H. CRAMAIL, A. BOYER, E. CLOUTET, R. BAKHIYI, C. ALFOS (BFF 09P0107) PCT/FR 2010/ 051894**

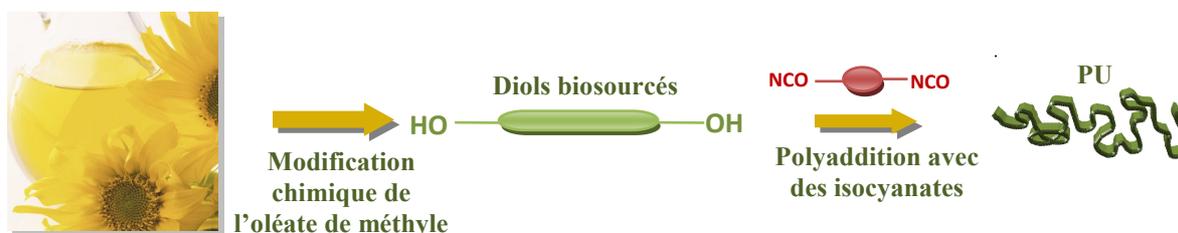
**Nouveau procédé de préparation de polyols par thiolisation et produits tels qu'obtenus, déposé le 13 octobre 2009 N° 0957146, inventeurs ; H. CRAMAIL, A. BOYER, E. CLOUTET, C. ALFOS (BFF 09P0146) PCT/ FR 2010/ 052171**



**TABLE DES MATIÈRES**

<b>1. SYNTHÈSE DE DIOLS ORIGINAUX ISSUS DE L'HUILE DE TOURNESOL.....</b>	<b>62</b>
1.1. Choix du synthon de départ et des techniques de synthèses.....	62
1.2. Analyse structurale de l'oléate de méthyle.....	64
1.2.1. Etude de la structure par RMN <sup>1</sup> H .....	64
1.2.2. Etude de la structure par spectroscopie infrarouge .....	65
1.2.3. Etude de la composition de l'oléate de méthyle par chromatographie d'exclusion stérique .....	66
1.3. Synthèse des diols C18-R-C18 .....	67
1.3.1. Etape de transestérification .....	67
1.3.2. Etape d'époxydation.....	72
1.3.3. Etape d'ouverture de la fonction époxyde.....	76
1.4. Synthèse de diesters C18-R-C18 porteurs de fonctions alcool primaire.....	81
1.4.1. Synthèse par amorçage thermique.....	82
1.4.2. Synthèse par amorçage photochimique.....	83
1.4.3. Analyse du diester de pentanediol porteur de fonctions alcool primaire .....	84
<b>2. SYNTHÈSE DE POLYURETHANES.....</b>	<b>87</b>
2.1. Suivi cinétique de la polymérisation par ATR .....	87
2.1.1. Méthodologie .....	87
2.1.2. Influence de la nature de fonctions alcools sur la cinétique de polymérisation .....	89
2.2. Analyse des masses molaires des polyuréthanes.....	90
2.3. Analyse thermique des polyuréthanes .....	93
2.4. Analyse rhéologique des polyuréthanes .....	94

Cette première étude est consacrée à la synthèse de différents polyols issus d'huile de tournesol, ainsi qu'à l'analyse de leur structure chimique (par RMN  $^1\text{H}$ , spectroscopie infrarouge et chromatographie d'exclusion stérique). La deuxième partie de ce chapitre traite la synthèse et la caractérisation de polyuréthanes à partir de ces nouveaux diols biosourcés.



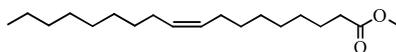
## 1. SYNTHÈSE DE DIOLS ORIGINAUX ISSUS DE L'HUILE DE TOURNESOL

---

### 1.1. CHOIX DU SYNTHON DE DÉPART ET DES TECHNIQUES DE SYNTHÈSES

Comme il a été discuté dans la partie bibliographique, les huiles (ou corps gras) sont constituées du mélange de triglycérides, ces derniers étant formés par condensation d'acides gras et du glycérol. La synthèse de polyols à partir de ces chaînes grasses peut être réalisée par la modification chimique des doubles liaisons et/ou par réaction des groupements ester. Néanmoins comme les types d'acides gras sont nombreux et que leurs combinaisons avec les molécules de glycérol multiples, les triglycérides ne possèdent ni la même structure, ni la même « fonctionnalité ». Une connaissance précise de la fonctionnalité en hydroxyle est cependant indispensable pour établir une corrélation entre la structure chimique des synthons de départ et les propriétés du polymère qui en résulte. C'est pour cette raison que nous nous sommes intéressés à la préparation de synthons hydroxylés, non pas à partir d'un mélange complexe de triglycérides, mais à partir d'un seul dérivé d'acide gras possédant une structure chimique clairement identifiée. Le synthon de base choisi est l'oléate de méthyle, sélectionné pour sa facilité d'extraction et son abondance (C18 :1, Figure II- 1). En utilisant une variété d'huile de tournesol dont la teneur en acide oléique est particulièrement élevée et en séparant par distillation fractionnée les différents esters méthyliques des triglycérides du tournesol, on obtient l'oléate de méthyle avec une pureté élevée. La collaboration avec l'ITERG (centre

technique spécialisée dans l'extraction et la valorisation de corps gras) nous a permis d'obtenir l'oléate de méthyle ayant une pureté de l'ordre de 90%.



**Figure II- 1 : Structure chimique de l'oléate de méthyle extrait de l'huile de tournesol.**

Il existe de nombreuses voies de synthèse qui mènent à l'obtention de polyols, comme l'hydroformylation des doubles liaisons<sup>1</sup>, ou l'ozonolyse<sup>2-5</sup>. Nous avons préféré les voies d'hydroxylation par époxydation des doubles liaisons, ou encore par transestérification de la fonction ester. Ce choix de synthèse a été adopté pour deux raisons : non seulement l'ITERG maîtrisait déjà bien ces procédés, mais en plus les différentes étapes de synthèse font intervenir des méthodologies propres et simples à mettre en œuvre.

Deux types de diols symétriques porteurs de fonctions alcool primaire et secondaire ont été synthétisés. Ces derniers sont des diesters de type (HO)C<sub>18</sub>-R-C<sub>18</sub>(OH) obtenus par transestérification de l'oléate de méthyle avec différents diols HO-R-OH. Les fonctions alcool sont ensuite apportées soit par époxydation/hydroxylation de la double liaison (alcool secondaire, Schéma II-1, voie A) ou par addition d'un thiol sur celle-ci (alcool primaire, Schéma II-1, voie B). L'intérêt de cette méthodologie est d'obtenir des molécules symétriques mais également de pouvoir comparer l'effet de la nature du substituant R sur les propriétés physico-chimiques du diol et du polymère résultant. Trois catégories de diols (HO)C<sub>18</sub>-R-C<sub>18</sub>(OH) ont été synthétisées :

- Un diester de pentanediol : le groupement central R est aliphatique.
- Un diester de benzènediméthanol : le groupement central R est un cycle aromatique.
- Trois diesters dont le groupement central R est un poly(éthylène glycol) de taille variable (300, 600 et 2000 g/mol).

Le Schéma II- 1 décrit les deux voies de synthèse de diols symétriques (HO)C<sub>18</sub>-R-C<sub>18</sub>(OH) porteurs de fonctions alcool secondaire (voie A, par époxydation/hydroxylation) et primaire (voie B, par réaction thiol-ène).

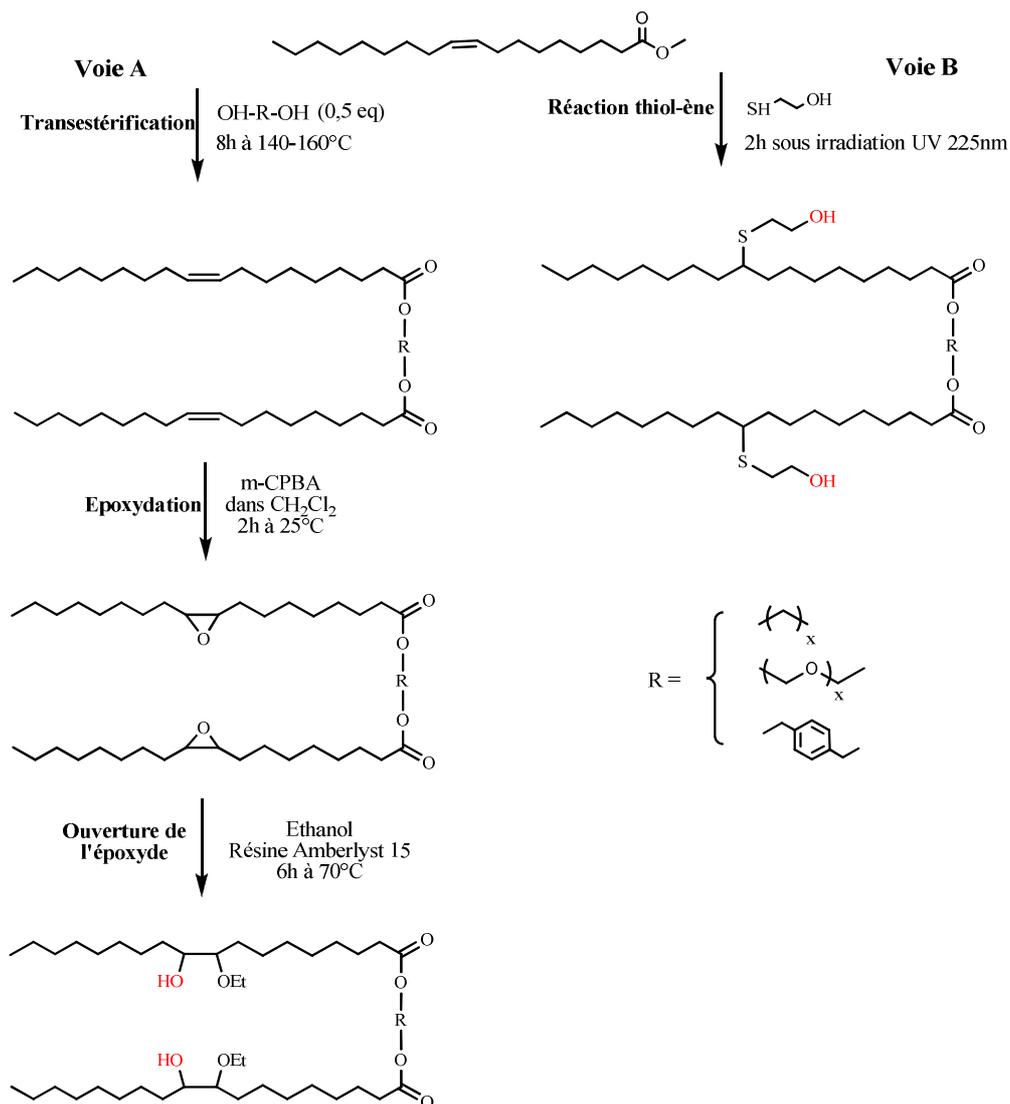


Schéma II- 1 : Synthèse de diols symétriques (HO)C18-R-C18(OH) à partir de l'oléate de méthyle.

## 1.2. ANALYSE STRUCTURALE DE L'OLÉATE DE MÉTHYLE

La validation de la structure chimique de l'oléate de méthyle a été faite par analyse par RMN  $^1\text{H}$ , spectroscopie infrarouge, ainsi que par chromatographie d'exclusion stérique.

### 1.2.1. Etude de la structure par RMN $^1\text{H}$

Le spectre de RMN  $^1\text{H}$  de l'oléate de méthyle (Figure II- 2) révèle la présence de plusieurs pics caractéristiques :

- Un multiplet à 5,2 ppm : protons *c* en  $\alpha$  de l'insaturation. L'intégration de ce pic permet de déterminer la proportion en doubles liaisons.
- Un singlet à 3,6 ppm : protons *e* du groupement méthyle de la fonction ester,
- Un triplet à 2,2 ppm : protons *d* en  $\alpha$  de la fonction ester,
- Un multiplet à 1,9 ppm : protons *b* en  $\beta$  de l'insaturation,
- Un triplet à 0,8 ppm : protons *a* du groupement méthyle en bout de chaîne.

Dans le cas présent, on peut valider la pureté de l'échantillon fourni par l'ITERG, les intégrations de tous les pics caractéristiques étant quasi complètes.

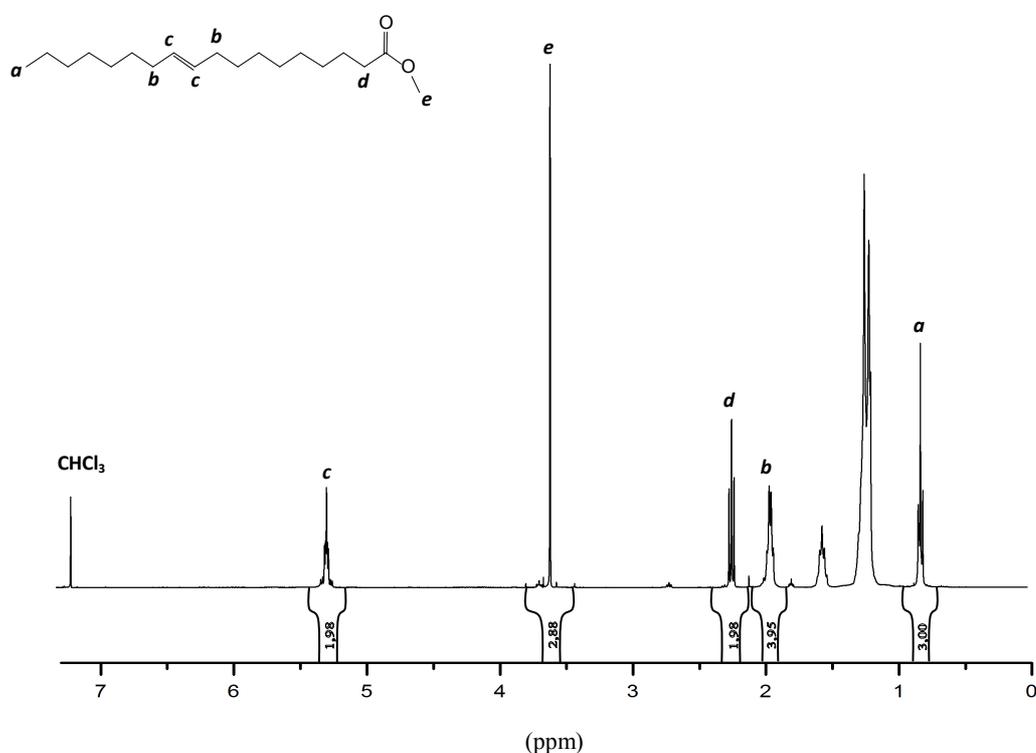


Figure II- 2 : Spectre de RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de l'oléate de méthyle fourni par l'ITERG.

### 1.2.2. Etude de la structure par spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge de l'oléate de méthyle représenté Figure II- 3 fait apparaître plusieurs bandes caractéristiques :

- Une bande relative aux vibrations des doubles liaisons, à  $2995\text{ cm}^{-1}$ ,

- Une bande relative aux vibrations de la liaison C=O de la fonction ester, à  $1741\text{ cm}^{-1}$ .

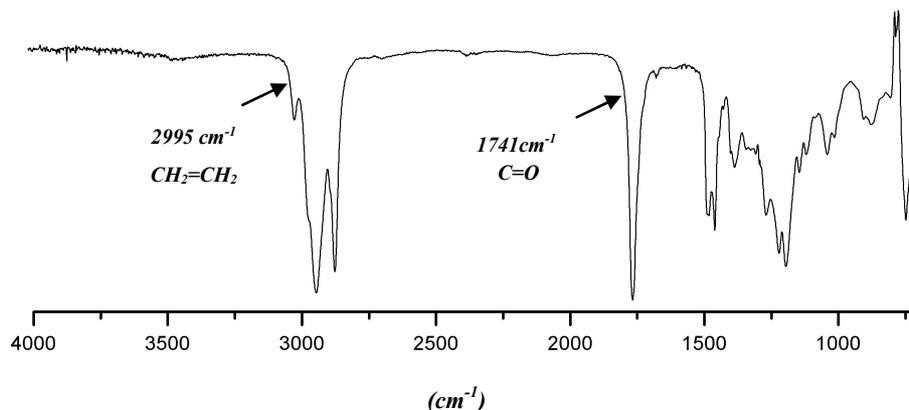


Figure II- 3 : Spectre infrarouge de l'oléate de méthyle.

### 1.2.3. Etude de la composition de l'oléate de méthyle par chromatographie d'exclusion stérique

L'analyse par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) de l'oléate de méthyle a été réalisée *via* un suivi réfractométrique, les huiles végétales absorbant très peu en UV. Le chromatogramme de la Figure II-4 montre que l'échantillon est constitué d'un composé majoritaire, l'oléate de méthyle, validé par les techniques de l'ITERG. On note cependant la présence d'une molécule éluée en premier correspondant à des traces de triglycérides.

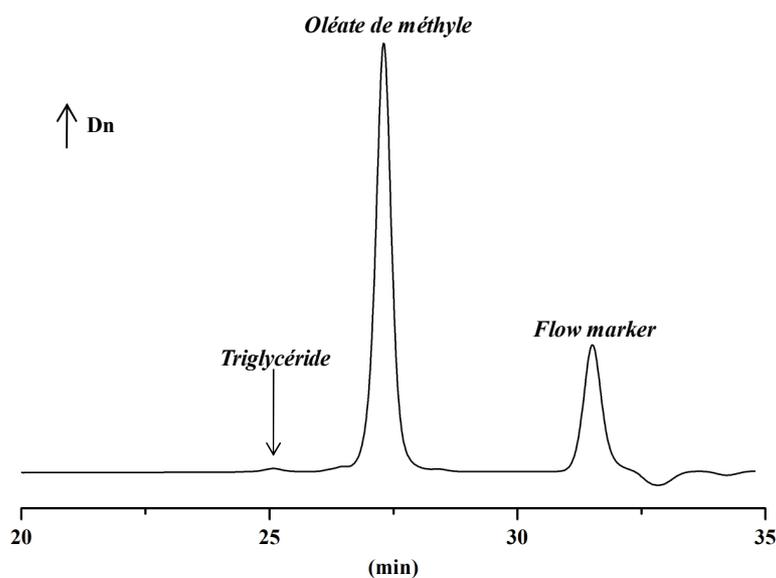


Figure II- 4 : Chromatogramme SEC de l'oléate de méthyle (détecteur RI / étalonnage PS / solvant THF).

### 1.3. SYNTHÈSE DES DIOLS (HO)C18-R-C18(OH)

#### 1.3.1. Etape de transestérification

La première étape de la synthèse des diols visés est une réaction de transestérification qui permet d'accéder à la structure de type diester C18-R-C18 (Schéma II- 2). Dans notre cas, la réaction de transestérification a été effectuée en présence d'acétate de zinc comme catalyseur.

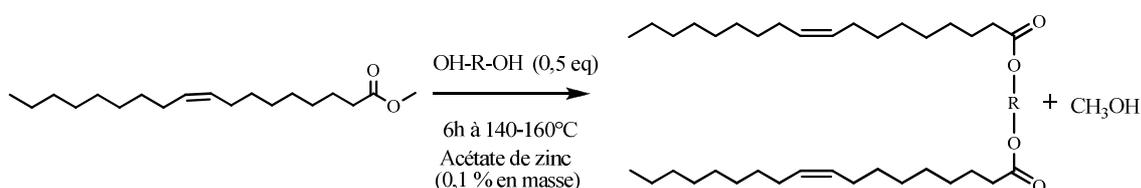
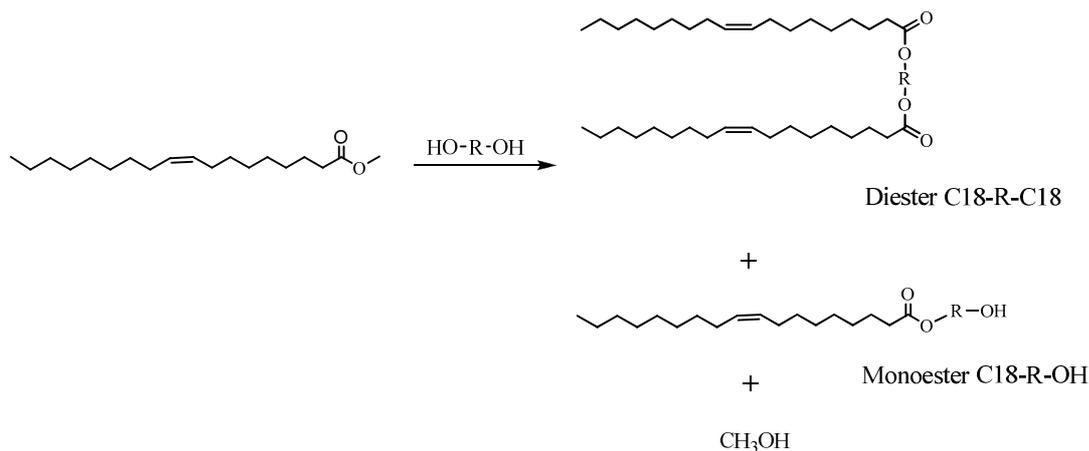


Schéma II- 2 : Synthèse d'un diester C18-R-C18 par transestérification de HO-R-OH sur l'oléate de méthyle.

Plusieurs transestérifications ont été réalisées avec différents diols afin de moduler les propriétés des synthons et donc des polymères résultants. Les diols utilisés sont le pentanediol, des poly(éthylène glycol)s hydroxytélchéliques de masse molaire 300, 600 et 2000 g/mol et le 1,4 benzènediméthanol. Les réactions de transestérification se déroulent entre 140 et 160°C pendant 6/8h. Afin de déplacer l'équilibre vers la formation d'esters et non pas vers la méthanolisation, le méthanol dégagé est retiré du milieu tout au long de la réaction. Notons que l'oléate de méthyle est soluble dans le pentanediol et le benzènediméthanol, mais pas dans les poly(éthylène glycol)s. Le milieu est donc biphasique dans ce dernier cas.

Dans le cadre de notre étude, la formation de diesters a été favorisée en introduisant une molécule de diol pour deux molécules d'oléate de méthyle. En effet, selon les conditions de réaction, deux produits peuvent être obtenus. Si le diol est utilisé en excès, le monoester possédant un alcool terminal est majoritairement obtenu (Schéma II- 3). A l'inverse, si le diol est volontairement introduit en défaut, c'est la formation du diester qui est favorisée.



**Schéma II- 3 : Produits de la réaction de transestérification entre l'oléate de méthyle et le diol HO-R-OH.**

L'avancement de la réaction est suivi par RMN  $^1\text{H}$ , grâce à la disparition du singulet à 3,6 ppm du groupement méthyle de l'ester. Les proportions en diesters, monoesters et oléates de méthyle résiduels sont estimées par l'analyse du spectre. La Figure II- 5 représente à titre d'exemple le spectre RMN  $^1\text{H}$  du mélange réactionnel de la transestérification de pentanediol sur l'oléate de méthyle, prélevé au bout de 4h. La composition du mélange est déterminée par les calculs des intégrations des pics relatifs aux trois molécules :

$$\%_{\text{esters méthyliques}} = I_3, \frac{6\text{ppm}}{3} \times 100 = \frac{0,63}{3} \times 100 = 21\%$$

$$\%_{\text{diesters}} = I_4, \frac{1\text{ppm}}{2} \times 100 = 1, \frac{20}{2} \times 100 = 60\%$$

$$\%_{\text{monoesters}} = I_4, \frac{2\text{ppm}}{2} \times 100 = 0, \frac{33}{2} \times 100 = 16\%$$

Au bout de 4h de réaction, le mélange est composé de 60% de diesters, 21% de monoesters et 16% d'esters méthyliques. La réaction n'évolue plus au bout de 6h pour les diesters de pentanediol et de benzènediméthanol, contre 8h pour les diesters à base de poly(éthylène glycol).

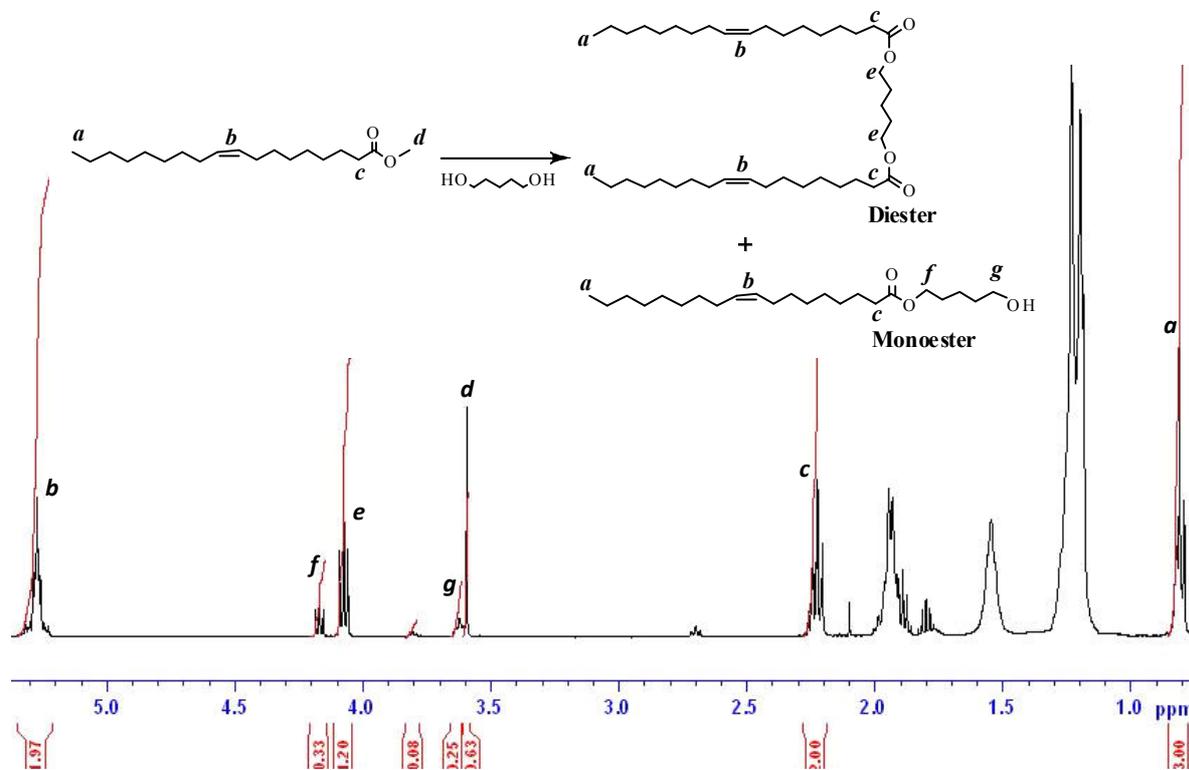


Figure II- 5 : Spectre de RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) du mélange réactionnel de la transestérification du pentanediol sur l'oléate de méthyle, au bout de 4h de réaction.

A la fin de la réaction, l'oléate de méthyle n'ayant pas réagi est ensuite éliminé par distillation sous vide dynamique, à  $200^\circ\text{C}$ . La distillation ne doit pas durer plus d'une heure car le milieu prend une coloration foncée, signe d'un début de dégradation. En effet, des réactions de couplages par oxydation des doubles liaisons peuvent avoir lieu, conduisant à la formation d'oligomères.

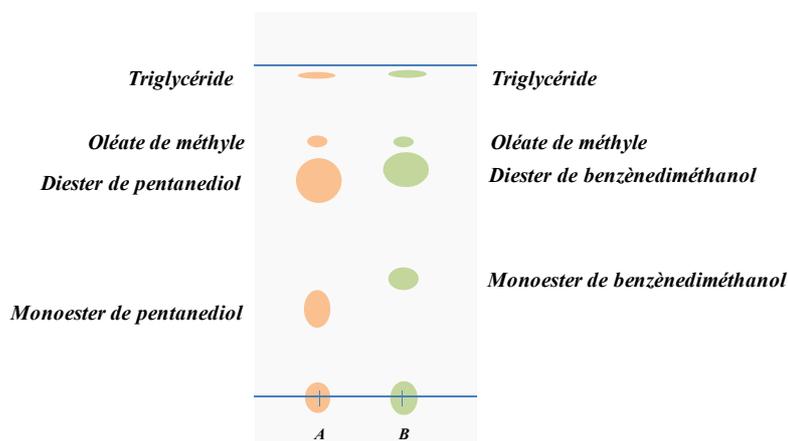
A la fin de la distillation, la composition du mélange diester/monoester/oléate de méthyle est déterminée par RMN  $^1\text{H}$ . L'ensemble des données est rassemblé dans le Tableau II-1.

**Tableau II- 1 : Composition du mélange riche en diester issu de la réaction de transestérification, après distillation et après chromatographie sur colonne de silice.**

Diol	Diesters		Monoesters		Esters méthyliques résiduels		Triglycérides résiduels	
	Après distillation	Après colonne	Après distillation	Après colonne	Après distillation	Après colonne	Après distillation	Après colonne
<b>Pentanediol</b>	83%	<b>93%</b>	11%	<b>4%</b>	3%	<b>2%</b>	2%	<b>1%</b>
<b>PEG<sub>300</sub></b>	73%	<b>91%</b>	19%	<b>5%</b>	4%	<b>1%</b>	4%	<b>2%</b>
<b>PEG<sub>600</sub></b>	72%	<b>92%</b>	20%	<b>5%</b>	4%	<b>1%</b>	4%	<b>1%</b>
<b>PEG<sub>2000</sub></b>	71%	<b>93%</b>	21%	<b>5%</b>	5%	<b>1%</b>	3%	<b>1%</b>
<b>1,4 benzène-diméthanol</b>	85%	<b>95%</b>	10%	<b>2%</b>	3%	<b>2%</b>	2%	<b>1%</b>

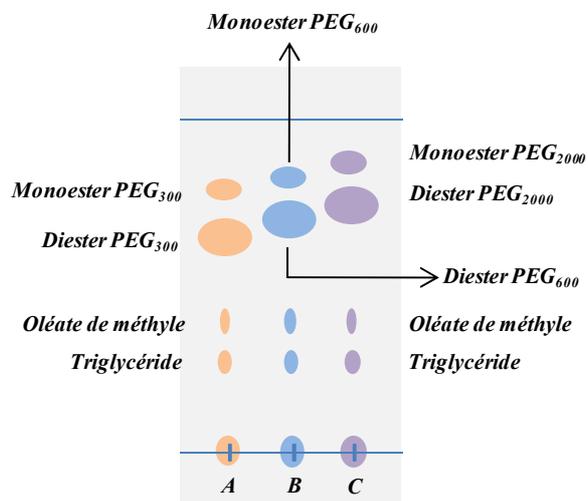
Dans tous les cas, la proportion en oléate de méthyle résiduel, obtenue après distillation, ne dépasse pas 5%. Une différence est néanmoins visible dans la proportion relative en diesters et monoesters. En effet, le diester est présent à 83% et 85% pour les cas du pentanediol et benzènediméthanol respectivement. La proportion en monoesters est plus importante dans le cas des diesters issus des poly(éthylène glycol)s, ce qui signifie que la réaction de transestérification est moins quantitative. Ceci peut être expliqué par le fait que le milieu réactionnel est biphasique lors de l'utilisation des poly(éthylène glycol)s, la non-miscibilité des composés défavorisant la réaction de transestérification.

A l'issue de l'étape de distillation, le mélange riche en diester C18-R-C18 est fractionné par chromatographie liquide. Dans le cas des diesters de pentanediol et de benzènediméthanol, les diesters sont séparés des monoesters par chromatographie sur colonne de silice en utilisant un éluant composé de 40% d'heptane et de 60% d'acétate d'éthyle. La Figure II-6 représente la migration des composés présents dans les mélanges riches en diester de pentanediol (A) et en diester de benzènediméthanol (B). Le choix de ce mélange de solvant permet une bonne séparation des triglycérides qui sont élués en premier, ainsi que des monoesters qui sont retenus sur la colonne par adsorption sur la silice de l'alcool en bout de chaîne. Néanmoins les diesters et oléates de méthyle sont difficilement séparables. La pureté des diesters est ensuite validée par RMN <sup>1</sup>H (Tableau II-1).



**Figure II- 6 : Migration sur plaque de CCM des espèces présentes dans les mélanges riches en diester de pentanediol (A) et en diester benzènediméthanol (B). Eluant : 40% heptane / 60% acétate d'éthyle.**

Dans le cas des diesters issus des poly(éthylène glycol)s, la purification par chromatographie sur colonne est réalisée en phase inverse sur silice greffée C18 avec un éluant composé de 2% d'eau et de 98% de méthanol. La Figure II-7 représente la migration des constituants du mélange sur une plaque de CCM. Dans cette configuration, les monoesters étant les molécules les plus polaires sont élués en premier. Les oléates de méthyle et les triglycérides, apolaires, sont élués en dernier.



**Figure II-7 : Migration sur plaque de CCM (silice greffée) des espèces présentes dans les mélanges riches en diesters issus de PEG<sub>300</sub> (A), PEG<sub>600</sub> (B) et PEG<sub>2000</sub> (C). Eluant : 2% eau / 98% méthanol.**

Les fractions recueillies sont de nouveau analysées par RMN <sup>1</sup>H afin de déterminer la pureté en diester C18-R-C18 (Tableau II-1). Dans tous les cas, le fractionnement par chromatographie permet d'obtenir des diesters de pureté supérieure à 90%.

L'analyse par chromatographie d'exclusion stérique des fractions obtenues après passage sur colonne de silice valide qualitativement la composition du produit obtenu après transestérification. La Figure II-9 est un exemple de chromatogramme relatif au diester de pentanediol. Il confirme la présence de traces de triglycérides, monoesters et oléates de méthyle résiduels.

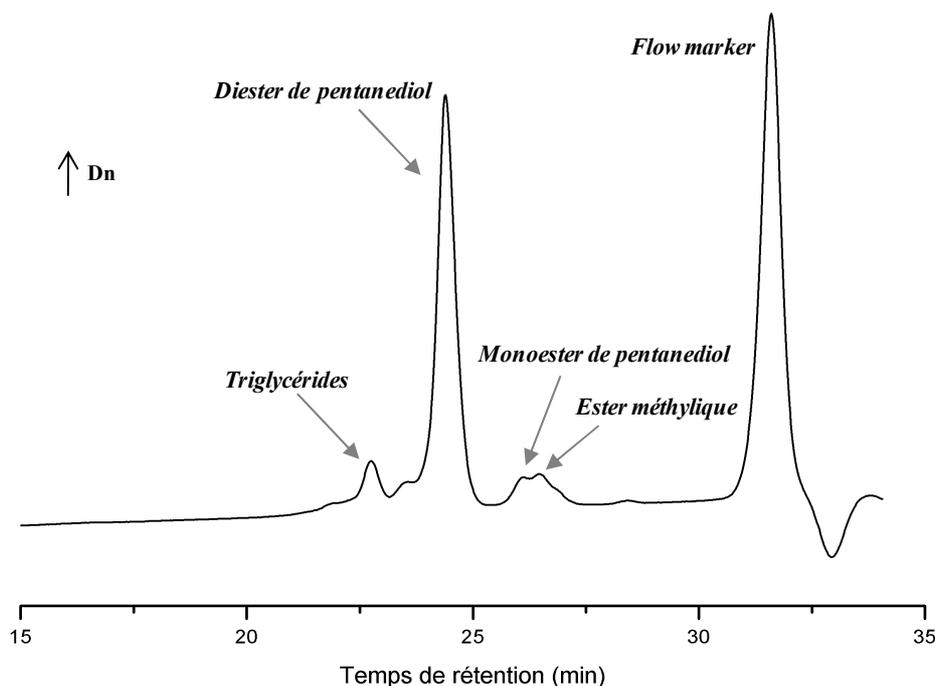


Figure II-8 : Chromatogramme SEC du diester de pentanediol (détecteur RI / étalonnage PS / solvant THF).

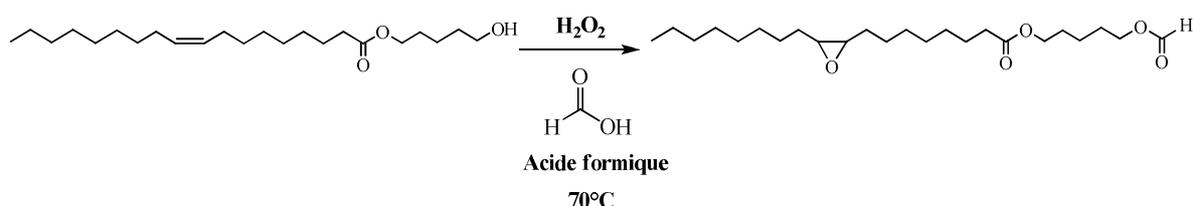
### 1.3.2. Etape d'époxydation

La deuxième étape est l'époxydation des doubles liaisons. Celle-ci intervient après la réaction de transestérification car dans le cas inverse, les fonctions époxyde seraient dégradées par la température trop élevée nécessaire à la réaction de transestérification.

#### 1.3.2.1. Choix de la méthode d'époxydation

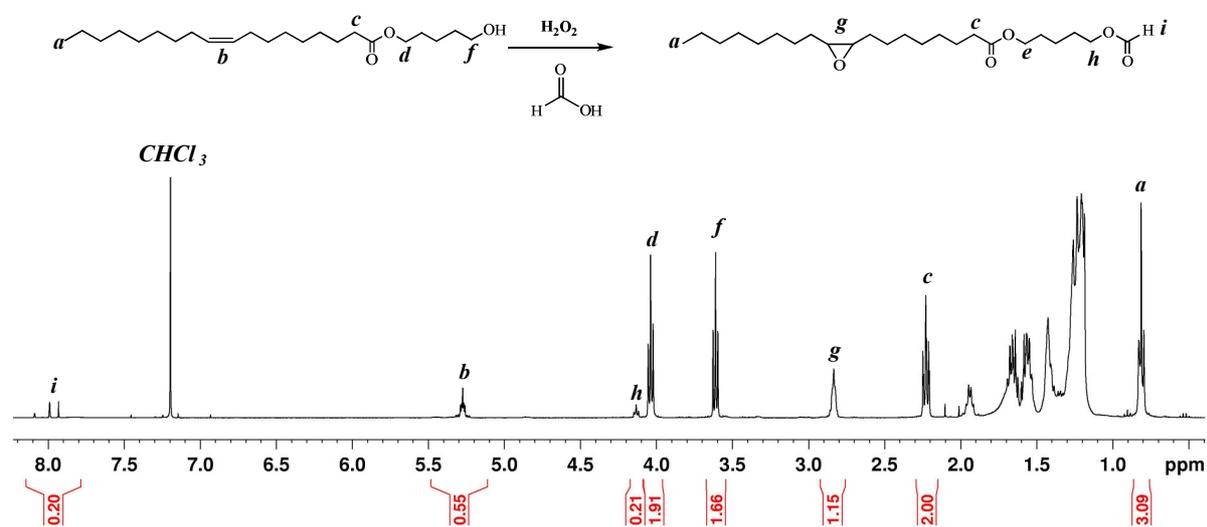
Nos premiers tests d'époxydation ont été réalisés sur l'oléate de pentanol (ou monoester de pentanediol). La procédure la plus courante généralement utilisée fait intervenir de l'eau oxygénée  $H_2O_2$  (1eq par rapport au nombre de mole de double liaison) et de l'acide formique (0,5eq), ces deux réactifs formant un peracide *in situ* à 70°C.<sup>6-9</sup>

A notre connaissance, la réaction d'époxydation d'un corps gras possédant un alcool primaire n'a jamais été décrite et ne peut pas être réalisée dans les conditions habituelles. En effet, la réaction d'époxydation est parasitée par la réaction secondaire d'estérification entre l'alcool terminal de l'oléate de pentanol et l'acide carboxylique, indispensable à la formation *in situ* du peracide (Schéma II- 4).



**Schéma II- 4 : Réaction secondaire d'estérification entre l'acide formique et la fonction alcool de l'oléate de pentanol.**

Le catalyseur étant consommé par cette réaction secondaire, l'époxydation n'est pas quantitative et n'évolue plus au bout d'une heure. La formation de l'ester en bout de chaîne est confirmée par analyse RMN  $^1\text{H}$  avec l'apparition d'un singulet à 8 ppm relatif au *i* et d'un triplet à 4,1 ppm correspondant aux protons *h*. On note aussi une diminution de près de 20% de l'intégration du triplet des protons *f* (Figure II-9).



**Figure II- 9 : Spectre de RMN  $^1\text{H}$  du milieu réactionnel après réaction d'époxydation de l'oléate de pentanol en présence d'acide formique ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz).**

Nous avons alors réalisé des essais en formant le peracide *ex situ* mais sans résultats probants. Pour défavoriser cette réaction secondaire, les quantités d'acide formique ont été diminuées (de 0,5 à 0,1eq), ainsi que la température (de 70 à 40°C). Ceci a entraîné un allongement très

important des temps de réaction, mais aussi un début d'ouverture des fonctions époxyde, fragiles en milieu acide. Une autre stratégie d'époxydation sans l'utilisation d'acide carboxylique a donc été mise au point.

L'alternative à l'utilisation d'un acide carboxylique réside dans l'emploi d'un peracide déjà formé. Le peracide commercial le plus connu est l'acide métachloroperbenzoïque, le m-CPBA.<sup>10-12</sup> La réaction est une addition *syn* sur l'alcène engendrant la formation de l'époxyde et de l'acide carboxylique correspondant (Schéma II- 5).

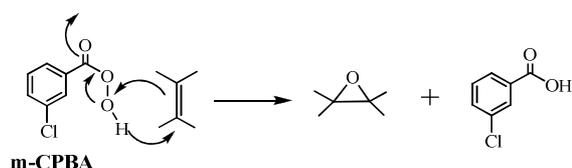


Schéma II- 5 : Mécanisme d'époxydation d'un alcène avec le m-CPBA.

En présence de m-CPBA, l'époxydation se fait sous simple agitation à température ambiante, évitant ainsi que les fonctions époxyde ne se dégradent sous l'action de la température. De plus, les temps de réaction sont considérablement réduits, l'époxydation étant quantitative en moins d'une heure au lieu de 3h avec la méthode précédemment décrite. L'utilisation du m-CPBA est très pratique à l'échelle du laboratoire, mais le produit est connu pour ne pas être particulièrement stable.

### 1.3.2.2. Epoxydation des diesters C18-R-C18

Les diesters C18-R-C18 ne possédant pas de fonctions alcool primaire, ils peuvent être époxydés selon la voie classique  $H_2O_2$  / acide formique, sans rencontrer de réactions parasites. Néanmoins, il est apparu bien plus pratique d'utiliser le m-CPBA en raison de sa réactivité. De plus, ses conditions d'utilisation évitent tout risque d'ouverture de l'époxyde.

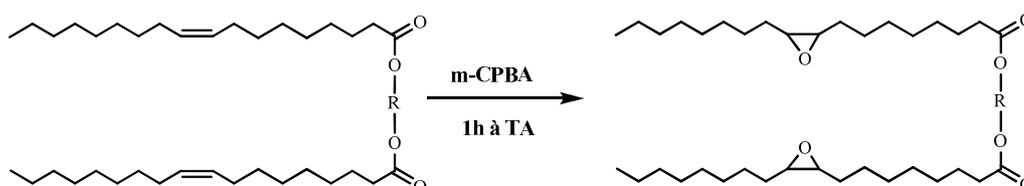


Schéma II- 6 : Epoxydation des diesters C18-R-C18.

L'avancement de la réaction d'époxydation est suivie par RMN  $^1\text{H}$ . Les spectres du diester de pentanediol avant et après réaction sont montrés Figure II-10. On note la disparition des doublets des protons *c* de la double liaison à 5,2 ppm ainsi que l'apparition d'un pic large des protons *f* en alpha de l'époxyde à 2,8 ppm.

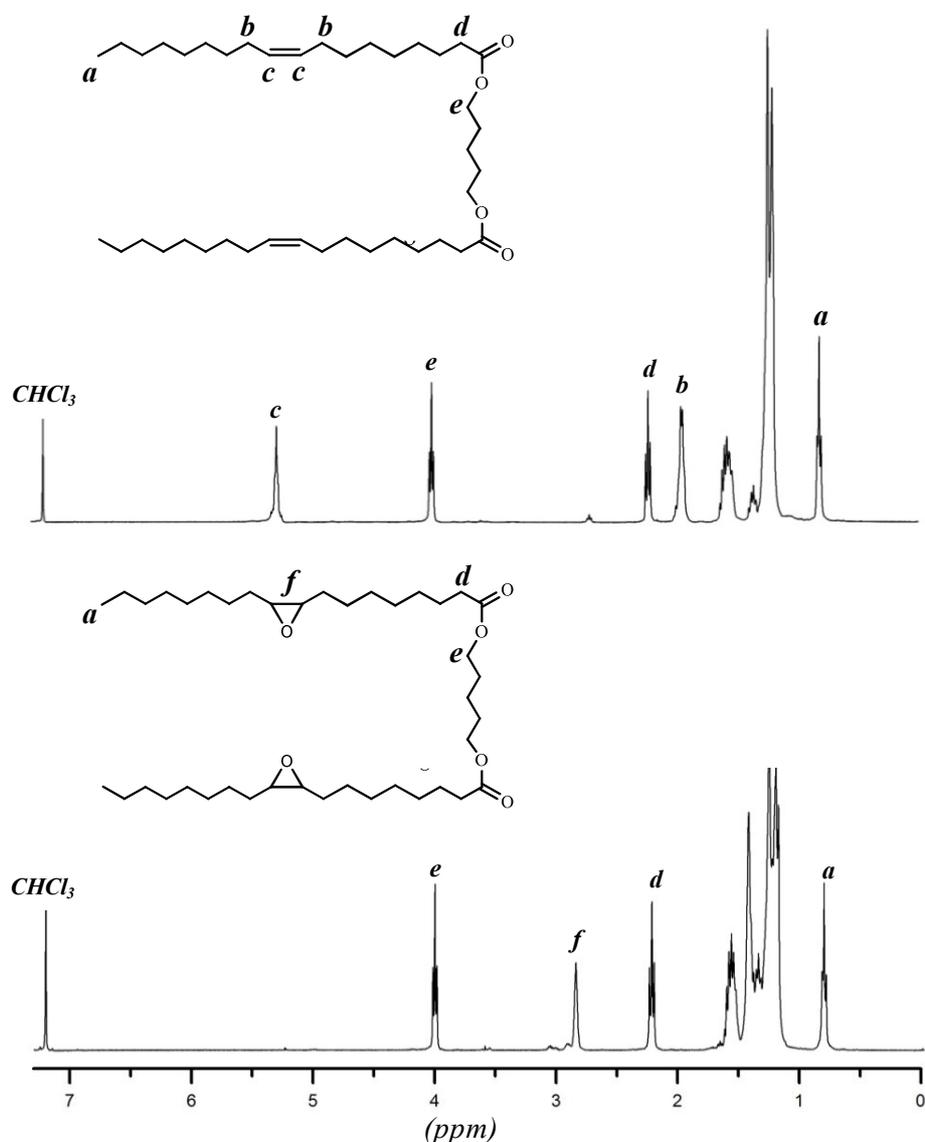


Figure II- 10 : Spectres de RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) du diester de pentanediol avant et après époxydation.

Lorsque la réaction est terminée, l'excès de m-CPBA et l'acide carboxylique formé sont éliminés par lavage. L'époxydation du diester de benzènediméthanol est réalisée dans les mêmes conditions. Notons que l'étape de lavage des diesters issus des poly(éthylène glycol)s est difficile en raison du caractère amphiphile des molécules. Les décantations sont en effet beaucoup plus longues à cause de l'émulsion provoquée par ces diesters.

### 1.3.3. Etape d'ouverture de la fonction époxyde

L'ouverture de l'époxyde par l'éthanol constitue la dernière étape de synthèse des diols (HO)C18-R-C18(OH) porteurs de fonctions alcool secondaire (Schéma II- 7).

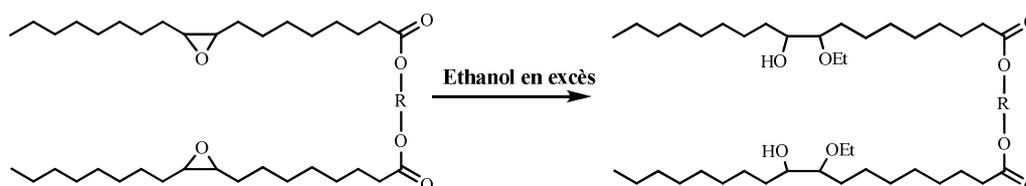


Schéma II- 7 : Formation d'un diol (HO)C18-R-C18(OH) par ouverture de la fonction époxyde.

La fonction alcool secondaire est introduite par ouverture de la fonction époxyde avec l'éthanol, sous catalyse acide. Dans un premier temps, des tests ont été réalisés sur le diester de pentanediol, en présence d'acide p-toluène sulfonique, à 110°C. Les analyses du produit final par chromatographie d'exclusion stérique ont révélé la présence d'oligomères (Figure II- 11). Ceci est dû à la formation de couplages parasites, comme la transestérification de l'éthanol sur la fonction ester, favorisée dans un milieu acide et à haute température (Schéma II- 8).

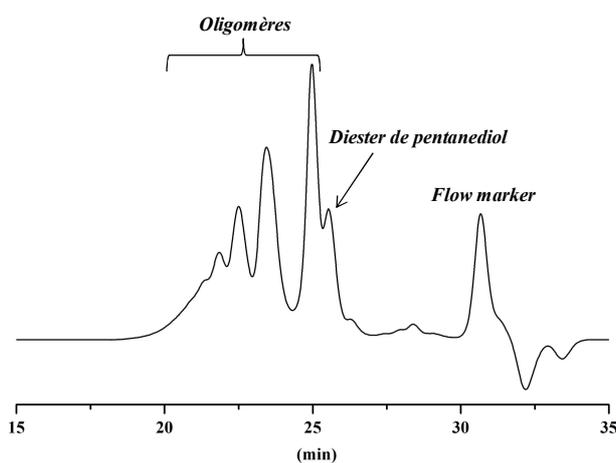
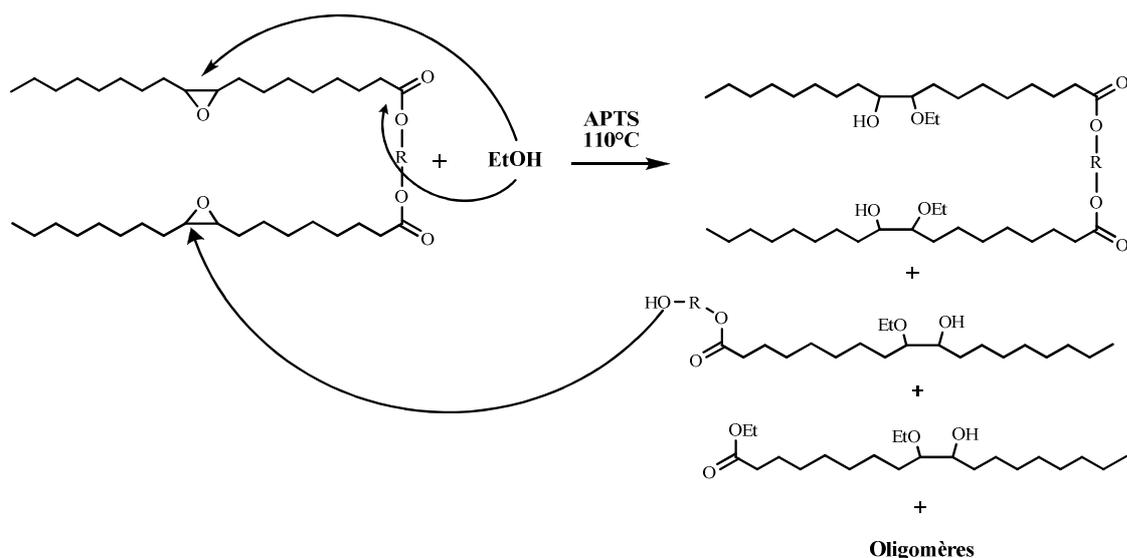


Figure II- 11 : Chromatogramme SEC du produit de la réaction entre le diester de pentanediol et l'éthanol, en présence d'APTS (détecteur RI / étalonnage PS / solvant THF).



**Schéma II- 8 : Mécanisme de formation de couplages parasites lors de l'ouverture de la fonction époxyde par l'éthanol.**

Des essais réalisés à plus basse température montrent que les couplages sont réduits mais l'ouverture de la fonction époxyde est considérablement ralentie. Seul un catalyseur spécifique à l'ouverture de l'époxyde et opérationnel à des températures plus basses permettrait de ne pas déclencher ces transestérifications indésirables.

El-Mallah *et al.* ont réussi à hydroxyler des huiles de soja époxydées à l'aide de résines échangeuses d'ions microporeuses.<sup>13</sup> Plus récemment, Piyush S. Lathi *et al.* décrivent l'ouverture de fonctions époxyde portées par une huile de soja, par différents alcools à l'aide de l'Amberlyst 15 Dry, une résine macroporeuse.<sup>14</sup> Nous avons appliqué ce procédé à l'ouverture des diesters C18-R-C18 époxydés. Ces derniers sont mélangés à un grand excès d'éthanol en présence de 4% en masse de résine Amberlyst 15 Dry. Le milieu est chauffé à 70°C pendant 15h.

L'avancement de la réaction est suivi par RMN <sup>1</sup>H. En reprenant l'exemple du diester de pentanediol (Figure II- 12), on remarque la disparition des pics des protons *f* la fonction époxyde à 2,8 ppm à la fin de la réaction. La présence de l'alcool secondaire est validée par l'apparition d'un multiplet du proton *g* à 3,0 ppm. Enfin, on note aussi la présence du nouveau groupement –OEt avec l'apparition des multiplets des protons *h* et *i* à 3,6 et 3,9 ppm. La Figure II-13 représente les spectres de RMN <sup>1</sup>H des autres diols C18-R-C18 synthétisés.

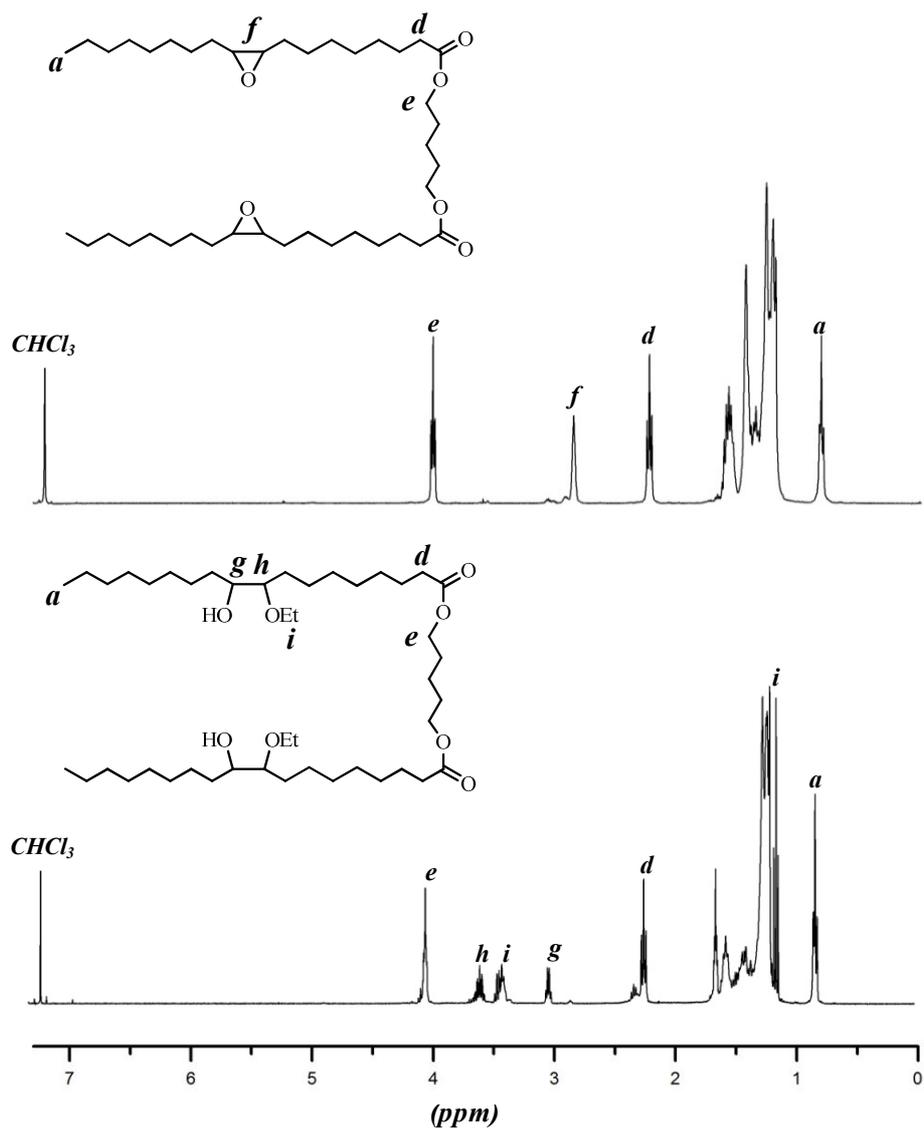
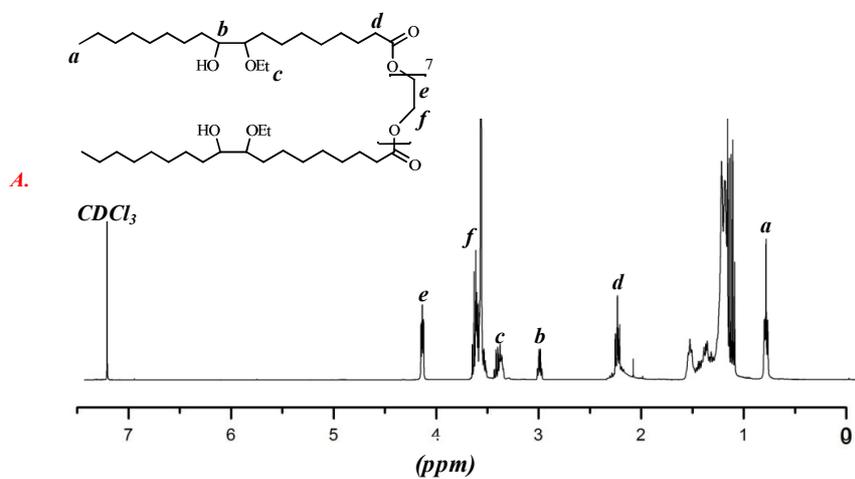


Figure II- 12 : Spectres de RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) du diester de pentanediol, avant et après l'ouverture de la fonction époxyde.



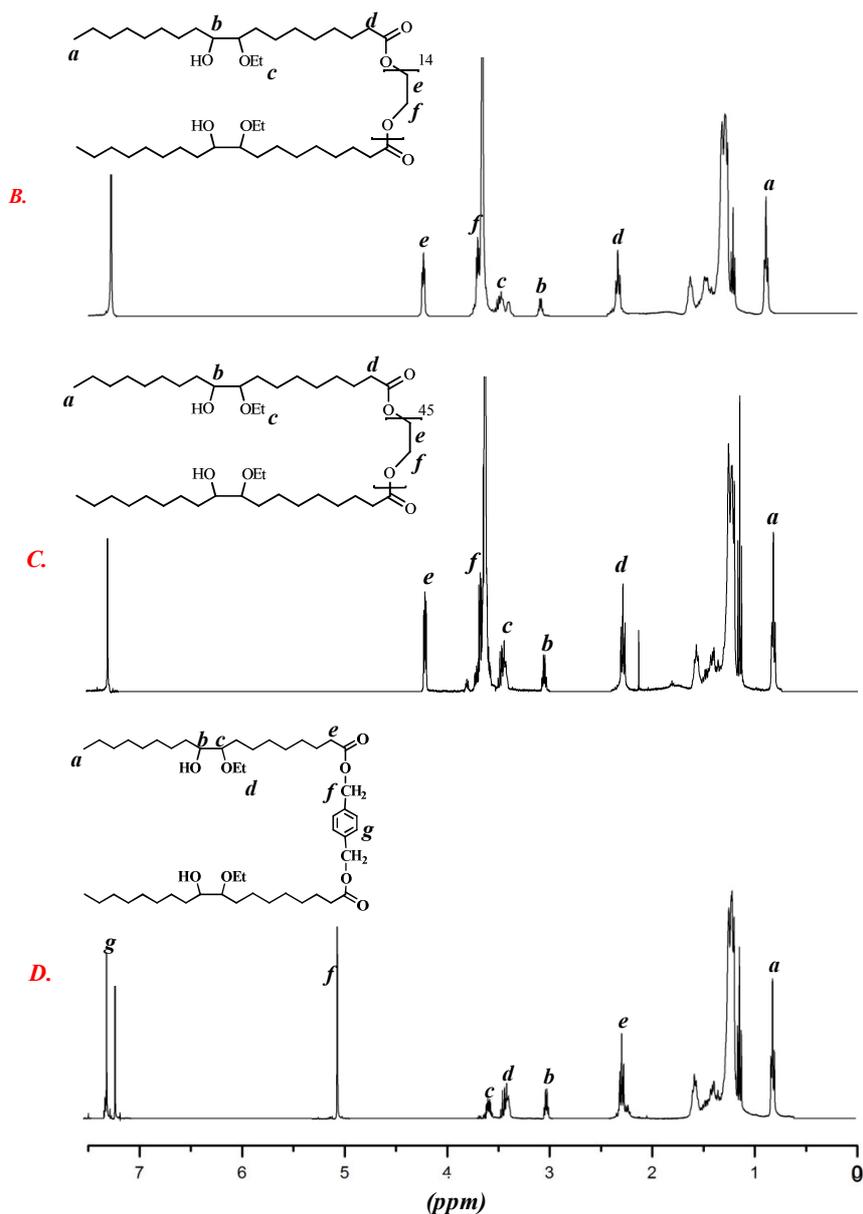


Figure II- 13 : Spectres de RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) des diesters à base de PEG<sub>300</sub> (A), PEG<sub>600</sub> (B), PEG<sub>2000</sub> (C) et du diester de benzènediméthanol (D) porteurs de fonctions alcool secondaire.

Couplée aux analyses des spectres de RMN  $^1\text{H}$ , la spectroscopie infrarouge permet aussi de confirmer la structure des diols ainsi que leurs différents intermédiaires (Figure II-14). On remarque ainsi que la bande de vibration des doubles liaisons disparaît après l'étape d'époxydation alors qu'apparaît une petite bande caractéristique de la liaison C-O de l'époxyde, à  $826\text{ cm}^{-1}$ . L'ouverture de l'époxyde est validée par la disparition de cette bande et par l'apparition d'une large bande vers  $3450\text{ cm}^{-1}$ , relative aux fonctions alcool.

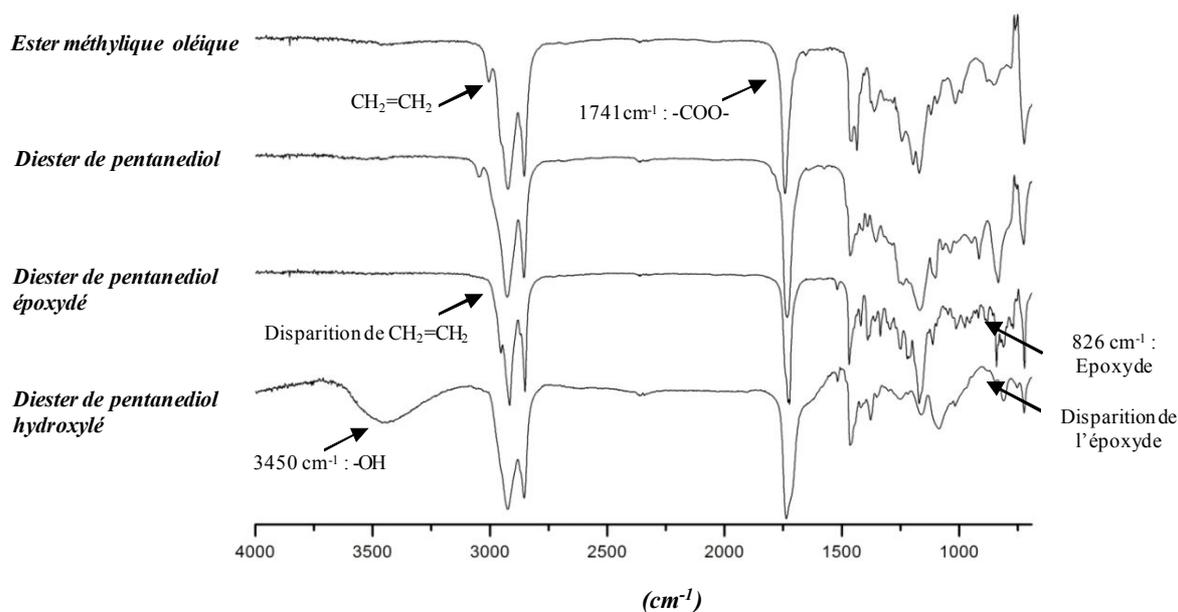


Figure II- 14 : Evolution des spectres infrarouge lors de la synthèse du diester de pentanediol porteur de fonctions alcool secondaire.

Enfin, tous les diols ont été analysés par chromatographie d'exclusion stérique afin de valider qualitativement leur composition (Figure II-15). Les cinq chromatogrammes révèlent la présence d'un composé largement majoritaire correspondant à la structure de type diester.

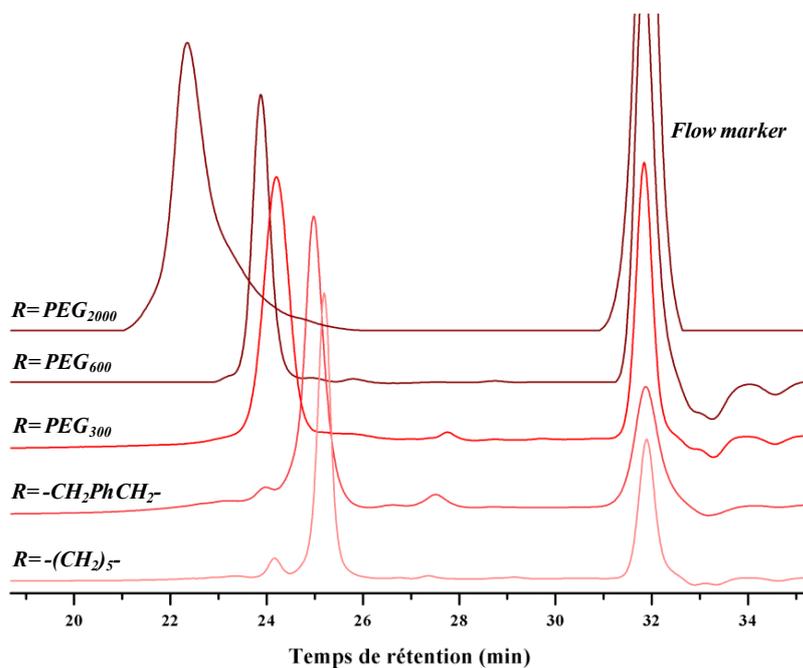
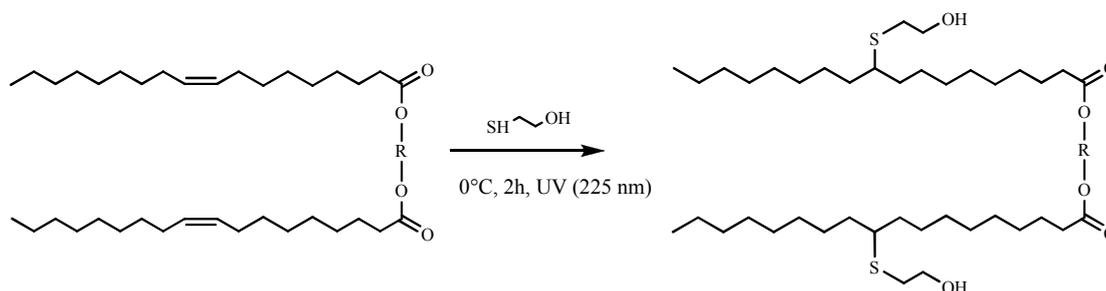


Figure II- 15 : Chromatogrammes SEC des diesters porteurs de fonctions alcool secondaire (détecteur RI / étalonnage PS / solvant THF).

#### 1.4. SYNTHÈSE DE DIESTERS (HO)C18-R-C18(OH) PORTEURS DE FONCTIONS ALCOOL PRIMAIRE

Les travaux décrits dans la littérature nous ont montré que la réactivité des huiles végétales contenant des alcools secondaires est plus faible que celle de leurs homologues pétrochimiques. Leur réactivité peut donc être améliorée en introduisant des fonctions alcool primaire par différentes méthodes : l'hydroformylation<sup>1, 15-16</sup>, l'ouverture de la fonction époxyde par des diols possédant des alcools primaires<sup>17-19</sup>, l'éthoxylation d'alcools secondaires<sup>20</sup>, ou encore la transestérification avec un diol<sup>21-23</sup>.

La littérature ne décrit la synthèse de ces polyols qu'à partir de triglycérides, formant donc des précurseurs dont la fonctionnalité est supérieure à 2. L'étude qui suit propose une nouvelle voie de synthèse de polyols d'origine végétale possédant exactement deux fonctions alcool primaire. La synthèse est une réaction thiol-ène, c'est à dire l'addition directe de thiol sur la double liaison de la chaîne (Schéma II- 9).



**Schéma II- 9 : Synthèse d'un diol (HO)C18-R-C18(OH) porteur de fonctions alcool primaire, par addition du mercaptoéthanol sur la double liaison.**

La réaction est une addition radicalaire. Elle a été très étudiée pour différents types de doubles liaisons<sup>24-26</sup> et connaît de plus en plus de succès avec l'essor de la « click chemistry ». De plus, cette réaction peut être réalisée dans des conditions relativement douces, à savoir sans solvant, à température ambiante et sans métaux. Les radicaux sont formés soit par amorçage thermique, soit par photo-amorçage. Comme le montre le Schéma II- 10, la mise en présence de thiol avec un amorceur radicalaire (ou sous irradiation UV), donne un intermédiaire radicalaire **1**. Ce radical alkylthiyl s'ajoute sur la double liaison pour former le radical **2**. Ce dernier capte l'hydrogène d'une autre molécule de thiol pour donner le produit soufré **3** ainsi qu'un nouveau radical alkylthiyl. Les réactions de terminaison entre les deux radicaux alkylthiyl **1** ou les deux radicaux **2** donnent des produits di-sulfurés.

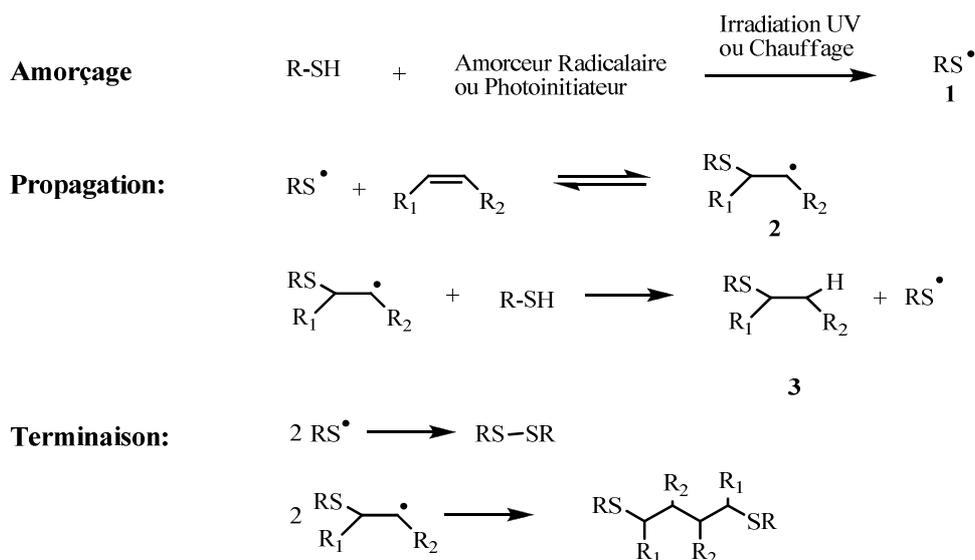


Schéma II- 10 : Mécanisme de la réaction thiol-ène.

L'addition de thiols sur les huiles végétales a été étudiée pour des applications différentes comme l'obtention de nouveaux lubrifiants<sup>26</sup>, ou la réticulation d'acide gras par couplage avec des thiols plurifonctionnels comme le trimercapto propionate.<sup>27</sup> Récemment, Hawker et ses collaborateurs ont étudié et comparé les deux types de couplage, thermique et photochimique.<sup>28</sup> Le photoamorçage s'est révélé le plus intéressant car plus rapide et quantitatif. Nous avons donc réalisé une série d'expériences sur le diester de pentanediol, en variant le type d'amorçage, la température de réaction et le ratio molaire double liaison/mercaptoéthanol. Les résultats obtenus en termes de conversion sont regroupés dans le tableau II-2.

#### 1.4.1. Synthèse par amorçage thermique

Les premières réactions thiol-ène ont été amorcées thermiquement avec de l'azobisisobutyronitrile (AIBN). Comme cet amorceur radicalaire se décompose rapidement à température élevée et qu'il se désactive en présence d'oxygène, le réacteur dans lequel se trouve le mélange huile/mercaptoéthanol est placé sous azote, à 80°C, durant toute la réaction. Un suivi cinétique par RMN <sup>1</sup>H permet de suivre l'avancement de la réaction grâce à la disparition du multiplet de la double liaison à 5,2 ppm.

La réaction atteint 18% de conversion au bout de 2h et n'évolue plus ensuite, conséquence de la recombinaison des radicaux (Tableau II- 2, entrée 1). En augmentant la proportion en thiol

par rapport aux doubles liaisons, on améliore la cinétique mais la réaction est limitée (entrée 2).

**Tableau II- 2 : Conditions opératoires et résultats des taux de conversion pour la réaction thiol-ène du diester de pentanediol**

	Amorçage	Ratio molaire double liaison/mercaptoéthanol	T (°C) de réaction	Conversion après 2h (%) <sup>a</sup>	Conversion après 8h (%)
(1)	AIBN	1:1	80°C	18	19
(2)	AIBN	1:6	80°C	32	34
(3)	UV, 365nm	1:1	25°C	-	22
(4)	UV, 365nm	1:6	25°C	-	31
(5)	UV, 225nm	1:6	25°C	-	65
(6)	UV, 225nm	1:6	15°C	73	75
(7)	UV, 225nm	1:6	0°C	89	89
(8)	UV, 225nm + benzophénone	1:6	0°C	90	90

<sup>a</sup> Déterminée par RMN <sup>1</sup>H lorsque le signal des doubles liaisons à 5,2 ppm a disparu.

#### 1.4.2. Synthèse par amorçage photochimique

Un essai de thiolisation par amorçage photochimique a ensuite été réalisé avec une lampe UV (365 nm, 4Watt) (entrée 3). Cette méthode s'avère beaucoup plus efficace et pratique que l'amorçage thermique. En effet, le système ne nécessite pas d'être placé sous atmosphère inerte. Nous avons réalisé une série d'expériences afin d'optimiser les différents paramètres comme la température, la longueur d'onde d'irradiation, le ratio molaire entre les insaturations et le mercaptoéthanol, et la présence d'un photo-amorceur.

*Influence du ratio molaire insaturation/thiol* : A 25°C, la conversion atteint 22% au bout de 8h, pour un ratio molaire 1:1. Elle atteint 31% lorsque la quantité de mercaptoéthanol est multipliée par 6 (entrée 4), la vitesse de disparition des doubles liaisons étant logiquement dépendante de la concentration en thiol dans le milieu.

*Influence de la longueur d'onde d'irradiation* : Pour une longueur d'onde d'irradiation de 365 nm, la conversion atteint 31% au bout de 8h. Dans les mêmes conditions de concentration et

de température mais pour une irradiation de 225 nm, la conversion augmente drastiquement jusqu'à 65% (entrée 5).

*Influence de la température* : Dans une publication récente, Bantchev *et al.* ont mis en évidence l'importance de la température de réaction.<sup>26</sup> Il a ainsi prouvé que la thiolisation par irradiation était favorisée pour des températures très basses, en dessous de 0°C. Ceci est attribué à la nature réversible de l'addition d'alkylthiyl sur la double liaison.<sup>29</sup> A haute température, la dissociation du radical **2** est entropiquement favorisée (Schéma II- 10). Ceci entraîne un déplacement de l'équilibre vers la formation des réactifs de départ avant que le radical **2** ne capte l'hydrogène du mercaptoéthanol, diminuant considérablement la conversion de la réaction. Dans le cas présent, la conversion augmente lorsque la température de réaction diminue (entrées 5, 6 et 7). Elle atteint 89% au bout de 2h lorsque la température est maintenue à 0°C (entrée 7). En dessous de 0°C, le mélange se solidifie.

*Influence du photo-amorceur* : Enfin, la présence d'un photo-amorceur, la benzophénone, a été évaluée (entrée 8). Avec ou sans benzophénone, le taux de conversion reste le même. Ceci s'explique par le fait que la liaison S-H du thiol est labile (RS-H, 88 kcal/mol) et peut très facilement se casser sous simple irradiation, sans l'aide de photo-amorceur.

#### ***1.4.3. Analyse du diester de pentanediol porteur de fonctions alcool primaire***

L'avancement de la réaction est suivi par RMN <sup>1</sup>H. La Figure II-16 montre les spectres avant et après réaction, dans le cas du diester de pentanediol. On note la disparition des protons **c** des doubles liaisons à 5,2 ppm, ainsi que l'apparition de deux multiplets relatifs aux protons **g** et **h** du mercaptoéthanol à 2,7 ppm et 3,6 ppm, et d'un multiplet relatif au proton **f** à 2,6 ppm.

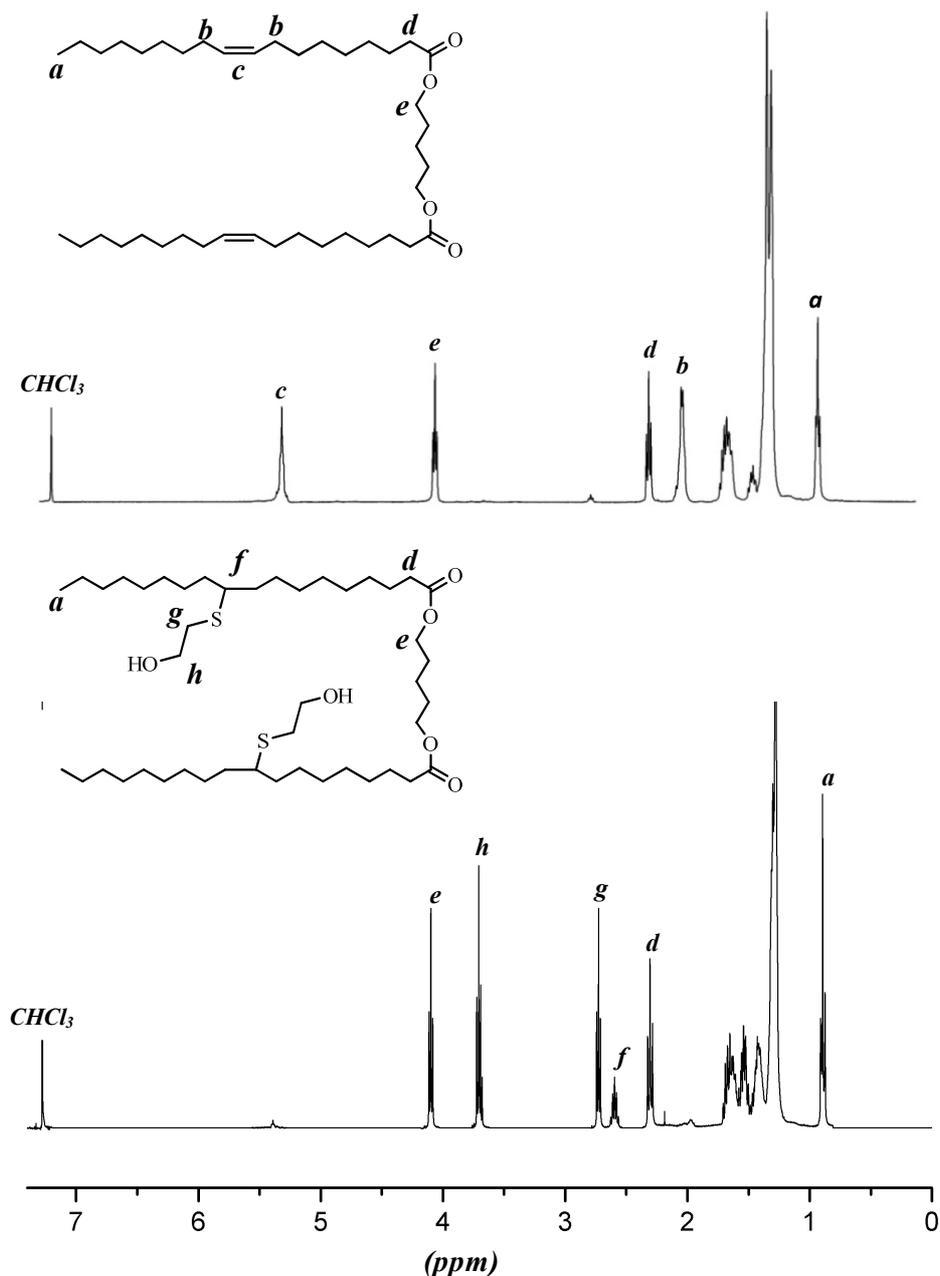


Figure II- 16 : Spectres de RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) du diester de pentanediol avant et après la réaction thiol-ène.

Le thiol en excès est éliminé par lavage à l'eau puis une purification par chromatographie sur colonne de silice permet de séparer les diesters insaturés résiduels (mélange 60% heptane / 40% acétate d'éthyle).

La réaction thiol-ène a été réalisée dans les mêmes conditions sur les diesters issus du  $\text{PEG}_{600}$  et du  $\text{PEG}_{2000}$ , à savoir à  $0^\circ\text{C}$  en présence de 6 équivalents de mercaptoéthanol. Les conversions ont atteint 89% dans le cas du diester issu du  $\text{PEG}_{600}$ , et 85% dans le cas du diester issu du  $\text{PEG}_{2000}$ . La purification de ces diols a été effectuée par chromatographie sur

colonne en phase inverse (mélange 2% eau / 98% méthanol). Les spectres RMN  $^1\text{H}$  des deux diesters sont représentés Figure II-17.

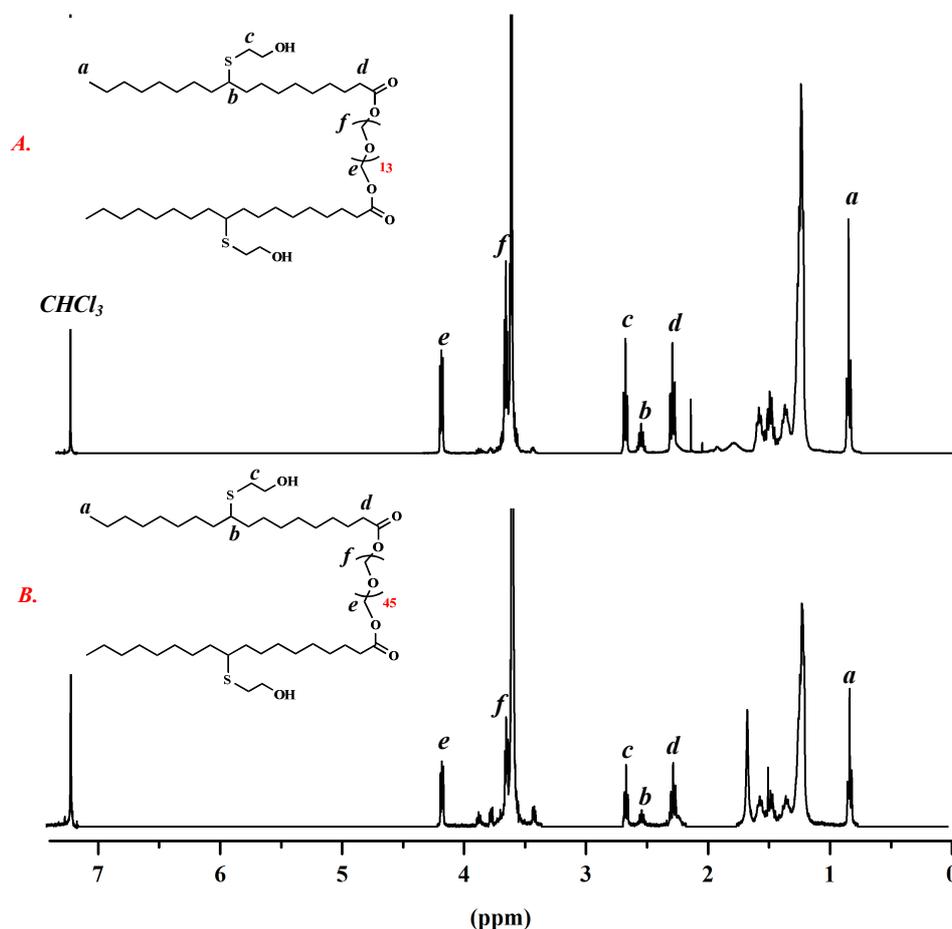


Figure II- 17 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) des diesters issus du PEG<sub>600</sub> (A) et du PEG<sub>2000</sub> (B) porteurs de fonctions alcool primaire.

Dans cette première partie, de nouveaux diols (HO)C<sub>18</sub>-R-C<sub>18</sub>(OH) ont été synthétisés à partir d'oléate de méthyle et de différents diols aliphatiques, aromatiques ou éthoxylés, en utilisant des procédés propres et simples (transestérification, époxydation/hydroxylation ou réaction thiol-ène). A notre connaissance, la synthèse de telles structures n'a jamais été décrite. Non seulement ces diesters ont la particularité d'avoir exactement deux fonctions alcool, primaire ou secondaire, mais en plus leurs structure sont bien définies. La seconde partie de ce chapitre discute de la polymérisation par addition de ces nouveaux synthons biosourcés, en vue d'obtenir des polyuréthanes thermoplastiques.

## 2. SYNTHÈSE DE POLYURÉTHANES

Les polyuréthanes sont issus de la polyaddition entre un diisocyanate et un diol (Figure II-18).

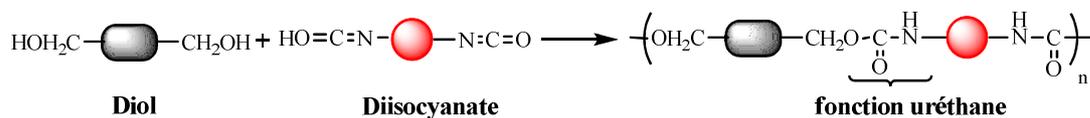


Figure II- 18 : Formation d'un polyuréthane.

Dans notre étude, le choix du diisocyanate s'est porté sur l'isophorone diisocyanate (IPDI), réputé pour sa faible toxicité et sa stabilité vis-à-vis de l'eau. Les structures de l'IPDI et des différents diols biosourcés sont rappelées ci-dessous :

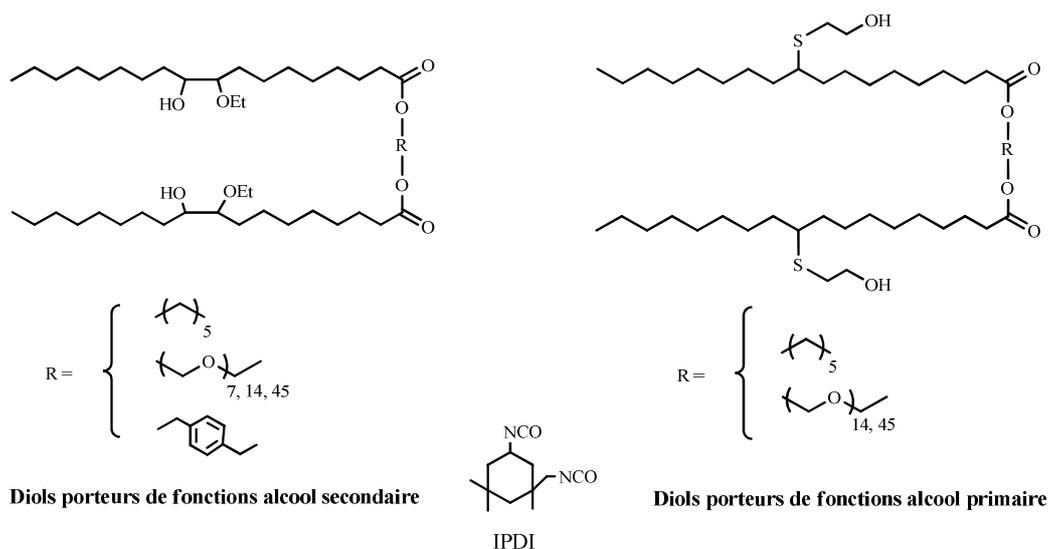


Figure II- 19 : Structures des diols biosourcés (HO)C18-R-C18(OH) utilisés comme précurseurs de polyuréthanes.

### 2.1. SUIVI CINÉTIQUE DE LA POLYMÉRISEMENT PAR ATR

#### 2.1.1. Méthodologie

La mise en place de la méthodologie de l'étude cinétique a été menée exclusivement avec le diester de pentanediol porteur de fonctions alcool secondaire. Toutes les polymérisations ont été réalisées en masse afin de s'affranchir de l'utilisation de solvant. La réaction est catalysée par du dibutyl dilaurate d'étain (DBTDL, 0,1<sub>wt</sub>%) à la température de 60°C.

La conversion des monomères a été suivie *in situ* par spectroscopie infrarouge en Réflexion Totale Atténuée (ATR), dans le groupe ‘spectroscopie’ de l’Institut des Sciences Moléculaires (ISM). Une goutte du mélange de monomères/DBTDL est placée sur une plaque chauffante, au dessus d’un diamant. Un spectre Infrarouge est enregistré toutes les dix minutes (Figure II-20).

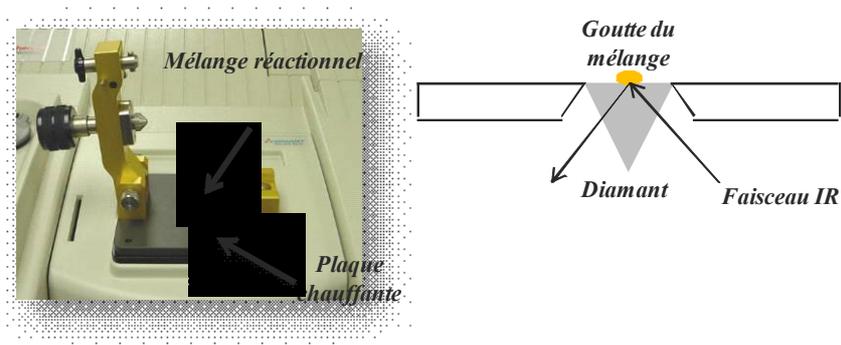


Figure II- 20 : Suivi *in situ* de la polymérisation par ATR.

La formation du polyuréthane est confirmée par la disparition progressive de la bande de vibration de la fonction NCO de l’IPDI, localisée à  $2235\text{ cm}^{-1}$ . En parallèle on remarque l’apparition de la bande de vibration N-H, localisée à  $3330\text{ cm}^{-1}$ , ainsi que la disparition de la bande large des alcools à  $3500\text{ cm}^{-1}$ . Deux bandes caractéristiques des uréthanes apparaissent à  $1550\text{ cm}^{-1}$  et à  $1730\text{ cm}^{-1}$ . Cette dernière bande est confondue avec celle des esters à  $1739\text{ cm}^{-1}$  (Figure II- 21 et Figure II- 22).

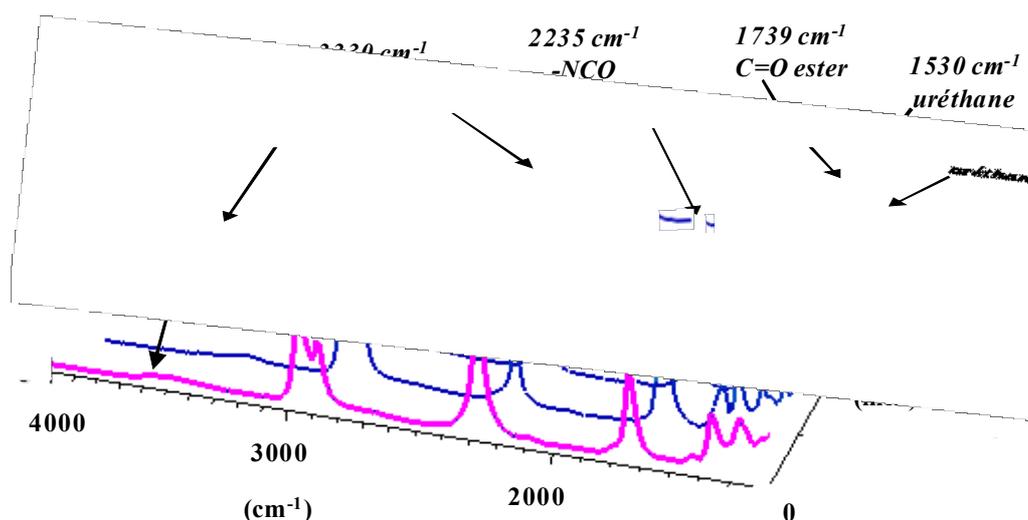


Figure II- 21 : Suivi des spectres infrarouge par ATR durant la polymérisation du diester de pentanediol avec l’IPDI.

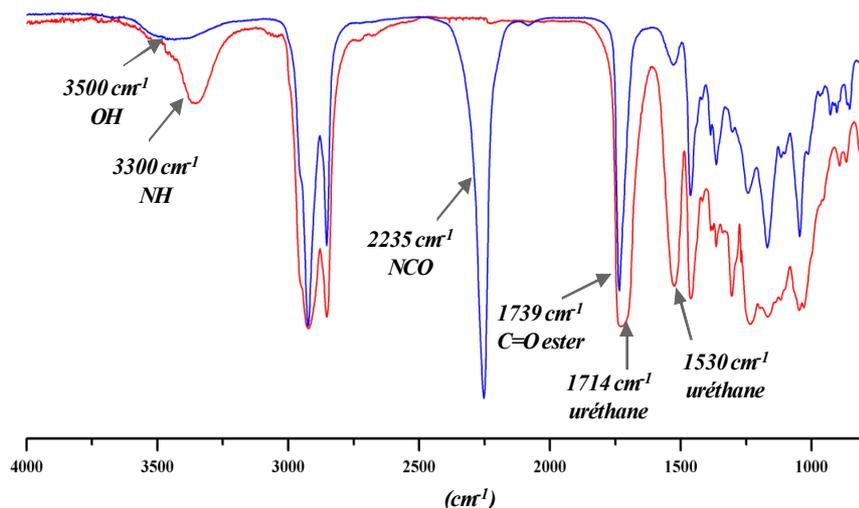


Figure II- 22 : Spectres Infrarouge du mélange à  $t_0$  (en bleu) et du polyuréthane à  $t_{\text{final}}$  (en rouge).

### 2.1.2. Influence de la nature des fonctions alcool sur la cinétique de polymérisation

Afin d'évaluer l'influence de la nature des fonctions alcool primaire ou secondaire, les cinétiques de polymérisation ont été réalisées dans le cas du diester de pentanediol porteur de fonctions alcool secondaire et de son homologue porteur de fonctions alcool primaire. Les courbes cinétiques sont construites en relevant la valeur de l'absorbance de la bande à  $2235 \text{ cm}^{-1}$  des NCO au cours du temps (Figure II- 23). Comme attendu, le diester de pentanediol porteur de fonctions alcool primaire est beaucoup plus réactif vis-à-vis des isocyanates que son homologue contenant des fonctions alcool secondaire (1h40 contre 9h).

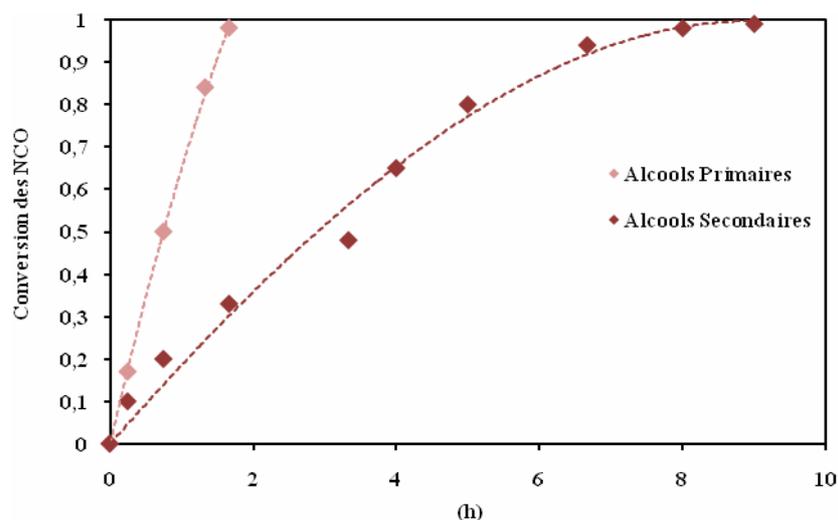
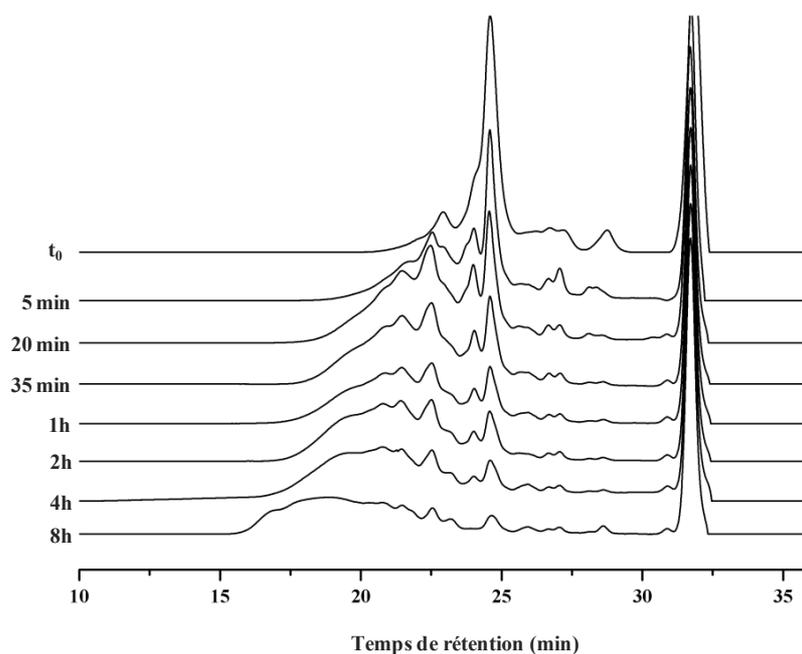


Figure II- 23 : Conversion des fonctions isocyanate de l'IPDI au cours du temps en fonction de la nature des alcools du diol  $(\text{HO})\text{C}_{18}\text{-C}_5\text{H}_{10}\text{-C}_{18}(\text{OH})$ .

## 2.2. ANALYSE DES MASSES MOLAIRES DES POLYURÉTHANES

Les polyuréthanes ainsi formés ont été analysés par chromatographie d'exclusion stérique. La Figure II-24 représente l'évolution de la masse molaire d'un polyuréthane issu du diester de pentanediol porteur de fonctions alcool secondaire. L'allure du chromatogramme est caractéristique de celle des polymérisations par polyaddition : on voit nettement la formation de dimères, de trimères, d'oligomères, etc. Au bout de 8h la polymérisation n'évolue plus et on relève une masse molaire moyenne  $M_w$  proche de 20 500 g/mol, avec une dispersité de 1,8. Cette dernière valeur est conforme aux réactions de polyaddition.



**Figure II- 24 : Evolution du chromatogramme SEC du polyuréthane issu du diester de pentanediol porteur de fonctions alcool secondaire (étalonnage PS, solvant THF) en fonction du temps de polymérisation.**

Le Tableau II- 3 rassemble les valeurs des masses molaires de tous les polyuréthanes issus des diols (HO)C18-R-C18(OH) synthétisés.

**Tableau II- 3 : Valeurs des masses molaires des polyuréthanes issus des diols (HO)C18-R-C18(OH) porteurs de fonctions alcool secondaire ou primaire.**

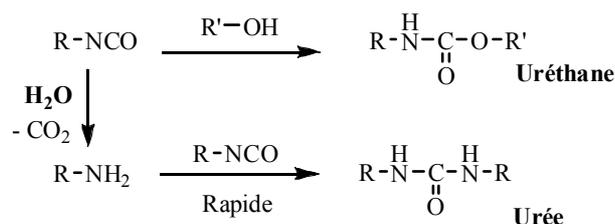
Polymères issus des (HO)C18-R-C18(OH) porteurs de fonctions alcool secondaire	M <sub>motif</sub> (g/mol)	M <sub>w</sub> (g/mol)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
R= C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	756	20 500	1.8
R= PEG <sub>300</sub>	866	3 560 <sup>a</sup> 18 400	1.7
R= PEG <sub>600</sub>	1 166	4 230 <sup>a</sup> 18 700	1.6
R= PEG <sub>2000</sub>	2 566	5 200 <sup>a</sup> 5 550	1.2
R= 1,4 benzènediméthanol	792	23 700	1.8

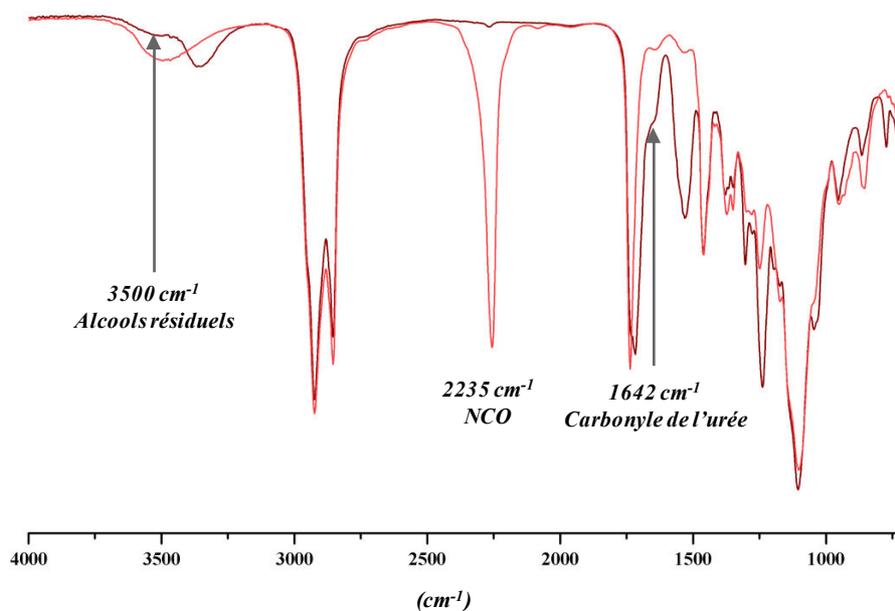
Polymères issus des (HO)C18-R-C18(OH) porteurs de fonctions alcool primaire	M <sub>motif</sub> (g/mol)	M <sub>w</sub> (g/mol)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
R= C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	788	35 400	1.9
R= PEG <sub>600</sub>	898	22 400	1.7
R= PEG <sub>2000</sub>	2 298	19 700	1.7

<sup>a</sup> Polymères synthétisés à partir des synthons non lyophilisés.

En règle générale, les masses molaires des polyuréthanes obtenus ne sont pas très élevées (<35 000 g/mol). Pour le cas des (HO)C18-PEG<sub>x</sub>-C18(OH) porteurs de fonctions alcool secondaire, les masses molaires des polyuréthanes résultants n'excèdent pas 5000 g/mol lorsque les synthons ne sont pas préalablement séchés. Sachant que les masses molaires des synthons initiaux sont d'environ 866 g/mol, 1166 g/mol et 2566 g/mol, seuls des oligomères sont obtenus. Ceci est dû à un défaut de stœchiométrie des fonctions isocyanate qui ont tendance à réagir avec l'eau apportée par la partie poly(éthylène glycol) des (HO)C18-PEG-C18(OH). Ce phénomène est d'autant plus accentué que les motifs éthylène glycol sont nombreux (Figure II- 25).


**Figure II- 25 : Réactions parasites des fonctions isocyanate avec l'eau.**

La réactivité des fonctions alcool secondaire des (HO)C18-PEG<sub>x</sub>-C18(OH) est trop faible pour que toutes les fonctions isocyanate réagissent avant que cette réaction parasite ne débute. Ceci entraîne une forte diminution de la fonctionnalité et donc de la masse molaire du polymère final. Cette hypothèse est confirmée par l'analyse du spectre infrarouge qui révèle la présence d'une bande à 1642 cm<sup>-1</sup>, caractéristique des urées (Figure II- 26).



**Figure II- 26 : Spectres infrarouge du polyuréthane formé à partir de (HO)C18-PEG<sub>2000</sub>-C18(OH) porteur de fonctions alcool secondaire, à t<sub>0</sub> (en rose) et à t<sub>final</sub> (en rouge).**

Afin d'éviter tout contact avec l'eau, les (HO)C18-PEG<sub>x</sub>-C18(OH) sont préalablement séchés par lyophilisation et la réaction de polymérisation se déroule sous atmosphère inerte (N<sub>2</sub>). Les analyses infrarouge montrent une disparition complète de la bande des fonctions alcool dans le cas du (HO)C18-PEG<sub>600</sub>-C18(OH), mais pas pour le (HO)C18-PEG<sub>2000</sub>-C18(OH). Ce problème n'a pas été rencontré lors de la polymérisation des (HO)C18-PEG<sub>x</sub>-C18(OH) porteurs de fonctions alcool primaire, car dans ce cas la réaction d'uréthanisation est plus rapide que la réaction de formation d'urée et les polyuréthanes présentent des masses molaires plus élevées. Néanmoins, les polyuréthanes préparés à partir des (HO)C18-PEG<sub>x</sub>-C18(OH) ont des masses molaires plus basses (de l'ordre de 18 000 g/mol) que ceux issus du pentanediol (20 500 g/mol) et du benzènediméthanol (23 700 g/mol). Comme il est difficile de sécher complètement les synthons de départ, quelques fonctions isocyanates sont susceptibles de réagir avec l'eau résiduelle, ce qui bloque la croissance des chaînes.

## 2.3. ANALYSE THERMIQUE DES POLYURÉTHANES

Les polyuréthanes ont ensuite été caractérisés par analyse enthalpique différentielle (AED). Il est en effet intéressant d'évaluer l'effet du groupement R des motifs (HO)C18-R-C18(OH) sur les caractéristiques thermomécaniques finales des polyuréthanes ainsi formés. La Figure II-27 représente les thermogrammes des polymères issus des diesters porteurs de fonctions alcool secondaire :

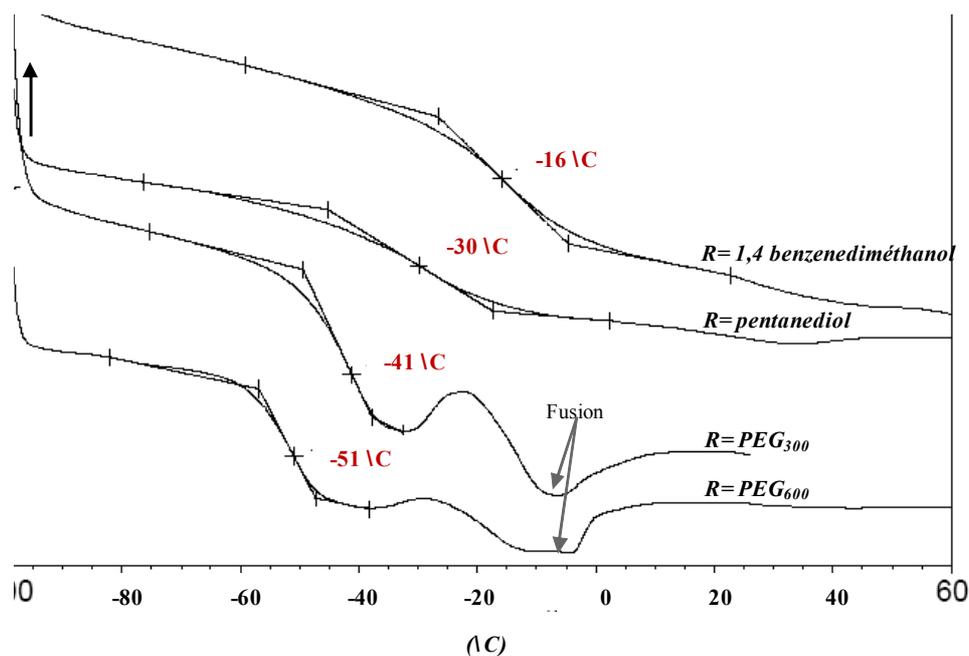


Figure II- 27 : Thermogrammes des polyuréthanes issus des diesters porteurs de fonctions alcool secondaire (rampe de -100°C à 200°C, 10°C/min).

Comme il était prévisible, tous les polyuréthanes présentent des valeurs négatives de températures de transition vitreuse. Cependant cette étude met bien en évidence l'effet du groupement R sur les propriétés thermomécaniques des polyuréthanes. Le polyuréthane issu du diester de benzènediméthanol possède logiquement la température de transition vitreuse la plus élevée (-16°C). Ceci est dû à la nature aromatique du groupement central du diester, qui apporte de la rigidité au motif de répétition. Le groupement aliphatique central du diester de pentanediol donne plus de souplesse au matériau final avec une T<sub>g</sub> plus basse (-30°C). Dans le cas des diesters issus de PEG, il est intéressant de constater que les polyuréthanes obtenus sont semi-cristallins. On observe en effet deux transitions de phase. La première correspond à la température de transition vitreuse qui diminue lorsque la proportion en motif éthylène glycol augmente (-41°C pour le diester issu de PEG<sub>300</sub> et -51°C pour celui issu de PEG<sub>600</sub>). La

deuxième transition de phase à  $-7^{\circ}\text{C}$  est relative à la fusion des parties cristallines constituées des blocs poly(éthylène glycol)s.

La Figure II-28 montre les thermogrammes des polyuréthanes préparés à partir des diesters porteurs de fonctions alcool primaire. Dans ce cas, les  $T_g$  sont légèrement plus élevées que leurs homologues contenant des alcools secondaires ( $-28^{\circ}\text{C}$  contre  $-30^{\circ}\text{C}$  pour les diesters de pentanediol ;  $-49^{\circ}\text{C}$  contre  $-51^{\circ}\text{C}$  pour les diesters de PEG<sub>600</sub>). Ceci peut s'expliquer non seulement par la présence d'un atome de soufre au sein du motif, ce qui augmenterait la rigidité du polymère, mais aussi par le fait que ces polymères ont des masses molaires légèrement plus élevées (20 500 g/mol pour le diester de pentanediol porteur de fonctions alcool secondaire contre 35 400 g/mol pour son homologue porteur de fonctions alcool primaire).

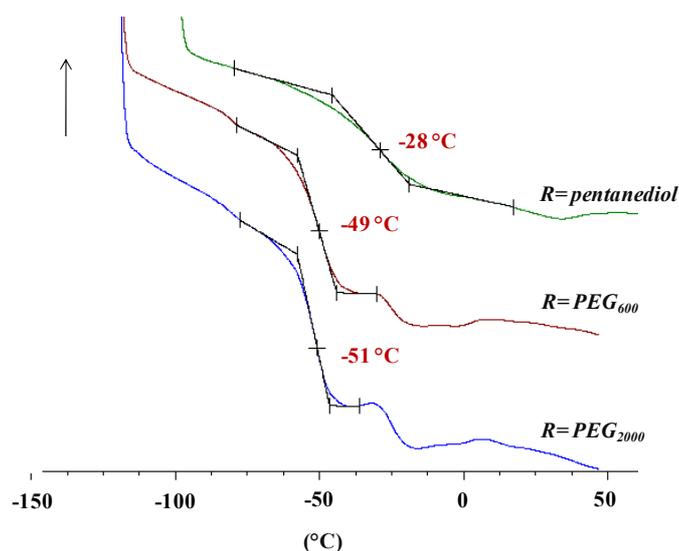


Figure II- 28 : Thermogrammes des polyuréthanes issus des diesters porteurs de fonctions alcool primaire (rampe de  $-120^{\circ}\text{C}$  à  $50^{\circ}\text{C}$ ,  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ).

#### 2.4. ANALYSES RHÉOLOGIQUES DES POLYURÉTHANES

Nous avons également étudié les propriétés viscoélastiques dynamiques linéaires des différents polyuréthanes obtenus à l'état fondu de manière à évaluer l'influence du groupement central R (présent dans les motifs  $(\text{HO})\text{C}18\text{-R-C}18(\text{OH})$ ) sur la dynamique des chaînes. Les analyses rhéologiques sont effectuées sur les polyuréthanes préparés à partir du diester de benzènediméthanol, du diester de pentanediol et des diesters issus des PEG<sub>300</sub> et PEG<sub>600</sub>, tous ces diesters portant des fonctions alcool secondaire.

Les expériences ont été réalisées sur un AR2000, un rhéomètre rotatif à contrainte imposée, en configuration cône-plan (Figure II-29)

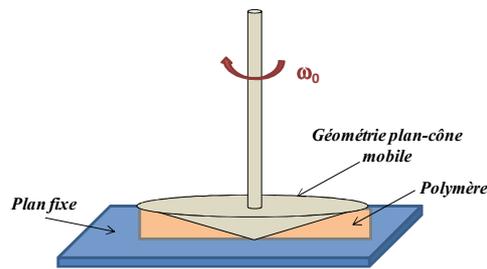


Figure II- 29 : Rhéomètre rotatif muni d'une géométrie plan-cône.

Pour chaque polyuréthane le domaine de linéarité a été vérifié en faisant varier la contrainte de 0,1 à 50 Pa, à deux fréquences différentes (1 et 10 rad/s) et à 10°C, 70°C et 130°C de manière à s'assurer que la contrainte choisie pour les analyses en fréquence soit dans le domaine linéaire, pour les températures et les domaines de fréquences étudiés pour l'analyse dynamique. La Figure II-30 représente à titre d'exemple l'évolution du module d'élasticité  $G'$  et du module de perte  $G''$  lorsque le polyuréthane issu du diester de benzènediméthanol est sollicité à une fréquence de 1 rad/s, à 70°C. Le domaine de linéarité s'étend manifestement jusqu'à 30~40Pa.

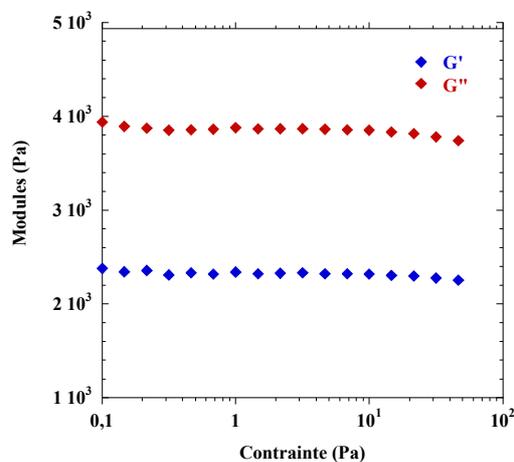


Figure II- 30 : Evolution des modules  $G'$  et  $G''$  du polyuréthane issu du diester de benzènediméthanol en fonction de la contrainte appliquée (de 0,1 Pa à 50 Pa) pour une fréquence de 1 rad/s, à 70°C.

Une fois que la plage de contraintes appartenant au domaine de linéarité est déterminée, on applique une contrainte sinusoïdale (ou une déformation) d'amplitude fixée en variant la fréquence de 0,1 rad/s à 100 rad/s, à une température donnée. Pour une déformation appliquée d'une amplitude  $\gamma_0$  et à la fréquence  $\omega$ , la réponse en contrainte est donnée par la relation:

$$\tau(t) = \tau_0 \cos(\omega t + \delta) = \tau_0 \cos\delta \cos(\omega t) - \tau_0 \sin\delta \sin(\omega t)$$

$$\tau(t) = \tau_0 \cos\delta \cos(\omega t) + \tau_0 \sin\delta \cos\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right)$$

$$\tau(t) = \left[\frac{\tau_0 \cos\delta}{\gamma_0}\right] \gamma_0 \cos(\omega t) + \left[\frac{\tau_0 \sin\delta}{\gamma_0}\right] \gamma_0 \cos\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right)$$

$\delta$  étant le déphasage entre la contrainte (ou la déformation) imposée et la déformation (ou la contrainte) détectée. L'appareil mesure ce déphasage et permet d'accéder aux modules de perte et d'élasticité  $G''$  et  $G'$  suivant les relations :

$$G'(\omega) = \lim_{\gamma_0 \rightarrow 0} \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos\delta$$

$$G''(\omega) = \lim_{\gamma_0 \rightarrow 0} \left[ \frac{\tau_0 \sin\delta}{\gamma_0} \right]$$

La Figure II-31 représente l'évolution des modules du polyuréthane issu du diester de benzènediméthanol, pour des températures variant de 10 à 130°C.

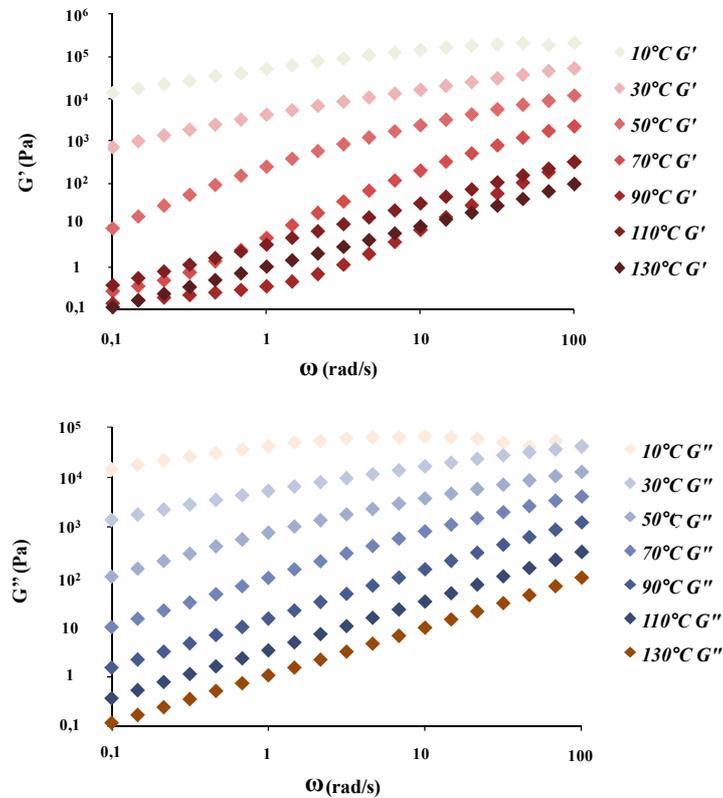


Figure II- 31 : Evolution des modules  $G'$  et  $G''$  du polyuréthane issu du diester de benzènediméthanol en fonction de la fréquence, à différentes températures.

Le principe de l'équivalence temps-température est ensuite utilisé pour obtenir à une température donnée la signature viscoélastique des polymères sur une plus large gamme de fréquences, grâce à l'établissement d'une courbe maîtresse.

Les courbes maîtresses des quatre polyuréthanes étudiés (pour une température de 40°C) sont représentées sur la Figure II-32. Les courbes A, B, C et D sont relatives aux polyuréthanes préparés respectivement à partir des diesters de benzènediméthanol, pentanediol, PEG<sub>600</sub> et PEG<sub>300</sub>.

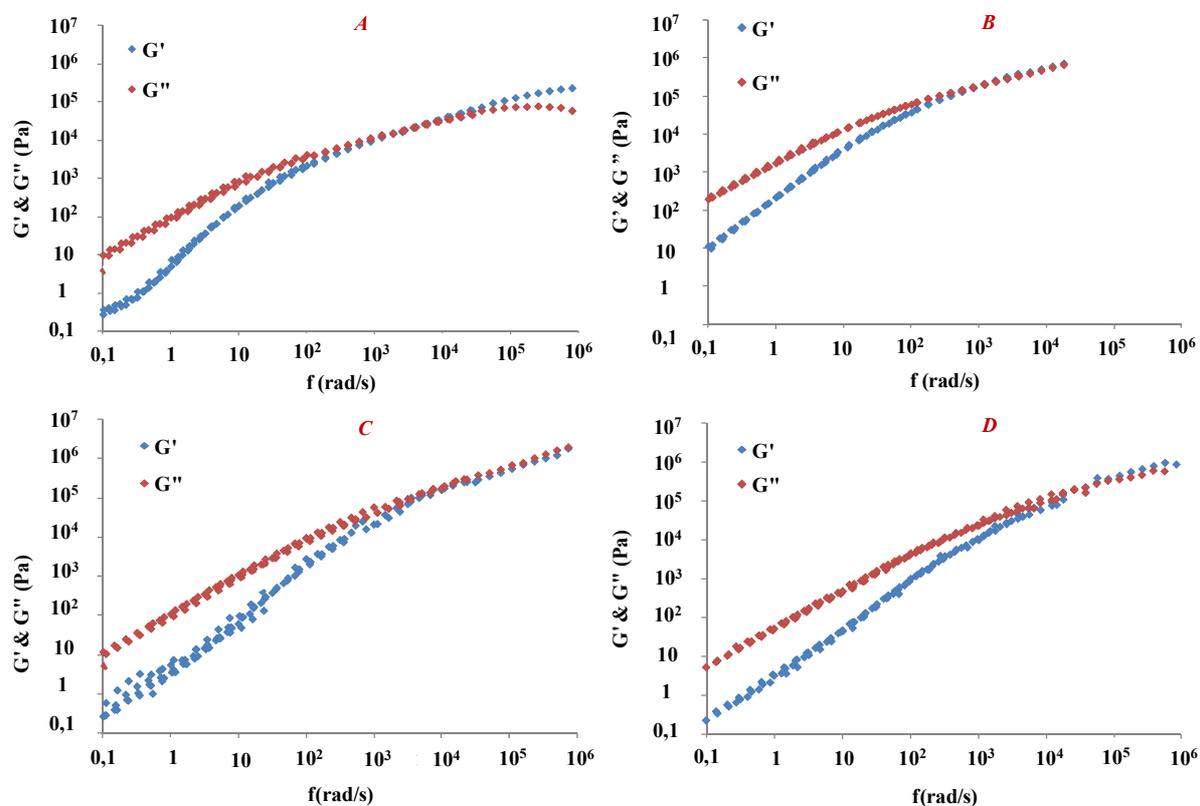


Figure II- 32 : Courbes maîtresses des polyuréthanes préparés à partir des diesters de benzènediméthanol (A), pentanediol (B), PEG<sub>600</sub> (C) et PEG<sub>300</sub> (D) porteurs de fonctions alcool secondaire.

Dans les quatre cas, l'évolution des modules  $G'$  et  $G''$  est caractéristique de fluides viscoélastiques. A basses fréquences, le module  $G''$  devient supérieur au module  $G'$ , témoignant d'une augmentation du caractère visqueux. Les modules  $G'$  et  $G''$  évoluent pour chaque polymère selon une loi de puissance  $\sim \omega^\alpha$ . Les valeurs de  $\alpha$  sont estimées via la « pente » de l'évolution  $G'(\omega)$  et  $G''(\omega)$  à basse fréquence. Les pentes de  $G'$  et  $G''$  sont respectivement égale à 1,9 et 0,8 pour A ; 1,8 et 0,8 pour B ; 1,7 et 0,6 pour C et enfin 1,8 et 0,7 pour D. Ces valeurs montrent que toutes les chaînes ont quasiment entièrement relaxé et

que l'on s'approche de l'écoulement terminal où les pentes de  $G'$  et  $G''$  sont prévues égales à 2 et 1 pour un fluide viscoélastique (Modèle de Maxwell).

Pour les cas A et B, lorsque la fréquence augmente, on assiste à une transition à environ 200 rad/s où l'évolution des modules change. Les valeurs de  $G'$  et  $G''$  deviennent très proches et suivent manifestement une même loi puissance  $\omega^\beta$  avec la fréquence ( $\beta=0,6$  pour A ;  $0,7$  pour B ;  $0,6$  pour C et  $0,5$  pour D). L'absence de plateau en  $G'$  lorsque l'on quitte la zone terminale et cette évolution en loi puissance pour les 2 modules avec un exposant voisin de  $0,5$  amènent à penser que les chaînes suivent une dynamique de Rouse. Ceci traduit une absence d'enchevêtrements pour ces gammes de masses molaires étudiées (23 000 g/mol pour A et 20 500 g/mol pour B). Ces résultats semblent indiquer que les masses molaires critiques entre enchevêtrement de ces nouveaux polyuréthanes seraient supérieures à celles obtenues.

Cette transition intervient à des fréquences plus hautes dans les cas C ( $\sim 2000$  rad/s) et D ( $\sim 5000$  rad/s), indiquant une dynamique plus rapide des chaînes en accord avec les masses molaires plus faibles obtenues pour ces polyuréthanes (de l'ordre de 18 500 g/mol). Il semble également que la distribution des temps de relaxation soit plus large dans ces systèmes, la transition entre l'écoulement terminal et la zone dynamique de Rouse étant plus progressive. En revanche ceci ne peut s'expliquer par la simple dispersité des chaînes, dans la mesure où celle-ci serait plus faible que celle des polymères A et B (1,8 pour A et B contre 1,7 et 1,6 pour C et D). Il y a là peut être un effet propre au groupement R poly(éthylène glycol) qui reste à identifier. Comme précédemment, l'absence de plateau observé en  $G'$  montre que l'état d'enchevêtrement n'est pas atteint en raison d'un système linéaire de faible masse molaire (autour de 18 500 g/mol)

Nous avons voulu déterminer si la variation des propriétés dynamiques des chaînes avec la température suivait la loi William Landel Ferry. Celle-ci est classiquement utilisée pour prévoir les variations de viscosité ou de temps de relaxation des polymères avec la température. Elle est généralement valable entre  $T_g$  et  $T_g+100^\circ\text{C}$ .

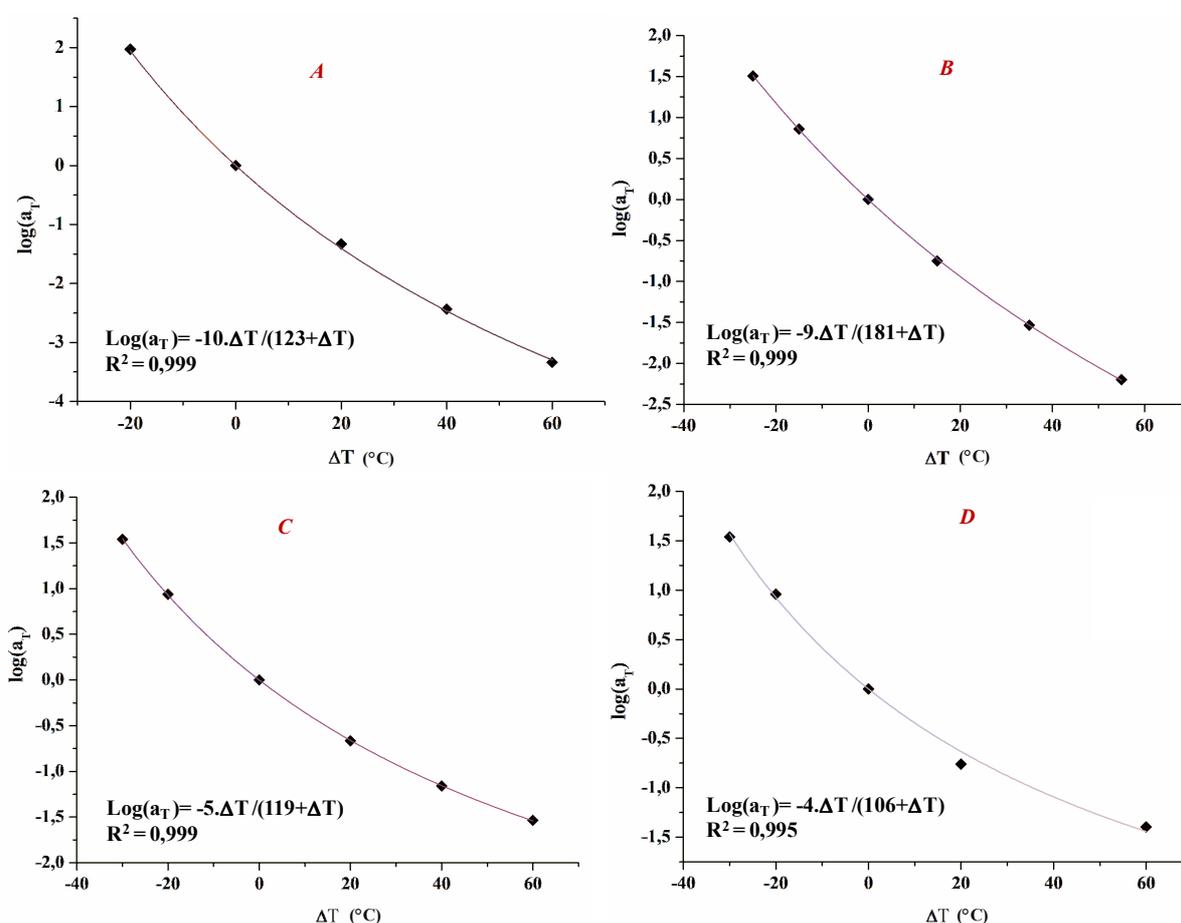
Cette loi est définie comme suit :

$$\text{Log}(a_T) = \text{Log} \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} = -\frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + T - T_g} = -\frac{C_1 \cdot \Delta T}{C_2 + \Delta T}$$

Où  $a_T$  est le rapport du temps caractéristique (ou de la viscosité  $\eta$ ) à la température T sur le temps caractéristique (ou la viscosité  $\eta$ ) à la température de référence choisie  $T_r$ .

La Figure II-33 représente les valeurs expérimentales de  $a_T$  en fonction de  $\Delta T$ , la température de référence étant 30°C. Pour les quatre cas, les points appartiennent bien à la courbe d'équation ci-dessus, ce qui est confirmé par les coefficients de corrélation  $R^2$  (0,99).

Le Tableau II-4 regroupe les coefficients  $C_1^0$  et  $C_2^0$  de la loi WLF des quatre polyuréthanes.



**Figure II- 33: Facteurs de translation relatifs à l'équivalence temps-température des polyuréthanes préparés à partir des diesters de benzènediméthanol (A), pentanediol (B), PEG<sub>600</sub> (C) et PEG<sub>300</sub> (D) porteurs de fonctions alcool secondaire.**

**Tableau II- 4 : Valeurs des coefficients de la loi WLF pour les quatre polyuréthanes préparés à partir de diesters issus de benzènediméthanol, pentanediol, PEG<sub>300</sub> et PEG<sub>600</sub>.**

Polyuréthane issu du diester de :	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>r</sub> (°C)	C <sub>1</sub> <sup>0</sup>	C <sub>2</sub> <sup>0</sup> (°C)
<b>Benzènediméthanol</b>	-16	30	10	123
<b>Pentanediol</b>	-30	25	9	181
<b>PEG<sub>300</sub></b>	-41	30	4	106
<b>PEG<sub>600</sub></b>	-51	30	5	119

Enfin, les viscosités complexes  $\eta^*$  des quatre polyuréthanes mesurées à basses fréquences sont répertoriées dans le Tableau II-5. Celles-ci permettent d'évaluer la viscosité Newtonienne  $\eta_0$  des polymères à la température d'intérêt. Elles sont calculées grâce à l'équation :

$$\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} [\eta^*] = \lim_{\omega \rightarrow 0} \sqrt{[(G'/\omega)]^2 + [(G''/\omega)]^2}$$

**Tableau II- 5 : Valeurs des viscosités complexes des polyuréthanes à 30°C**

Polyuréthane issu de (HO)C18-R-C18(OH) avec R :	$\eta^*$ (Pa/s)
<b>Benzènediméthanol</b>	266
<b>Pentanediol<sup>a</sup></b>	349
<b>PEG<sub>300</sub></b>	370
<b>PEG<sub>600</sub></b>	294

<sup>a</sup> Calculée d'après la Loi WLF établie

En conclusion, la modulation du groupement R des motifs (HO)C18-R-C18(OH) des polyuréthanes entraîne un effet marqué sur la variation des propriétés rhéologiques avec la température.

## CONCLUSION

---

Des diols de type (HO)C18-R-C18(OH) issus de l'oléate de méthyle ont été synthétisés, purifiés et analysés par RMN  $^1\text{H}$ , spectroscopie infrarouge et chromatographie d'exclusion stérique. Le groupement R est apporté par la transestérification de l'oléate de méthyle avec un diol aromatique, aliphatique ou poly(éthylène glycol). Les synthons présentent une fonction alcool primaire (apportée par réaction thiol-ène) ou secondaire (via une combinaison époxydation/hydroxylation) à l'emplacement de la double liaison des chaînes C18. Les procédés de synthèse ont été optimisés afin qu'ils soient le plus 'verts' possibles, comme l'utilisation de résines échangeuses d'ions lors de l'ouverture de l'époxyde ou le greffage d'alcools primaires par la réaction thiol-ène. Ces diols ont ensuite été utilisés dans la synthèse de nouveaux polyuréthanes thermoplastiques qui présentent des masses molaires moyennes en masse de l'ordre de 20 000 g/mol. Les conversions totales sont atteintes en 2h dans le cas des diols porteurs d'alcools primaires, et en 9h pour les homologues porteurs d'alcools secondaires. Les propriétés thermomécaniques des polyuréthanes sont influencées par la nature du groupement R du motif (HO)C18-R-C18(OH), les températures de transition vitreuse varient de  $-51^\circ\text{C}$  lorsque R est un PEG de masse molaire 600 g/mol à  $-16^\circ\text{C}$  lorsque R est un groupement aromatique. Le caractère viscoélastique des polyuréthanes a également été confirmé par des analyses rhéologiques.

La structure moléculaire et les procédés de synthèse des diols étudiés dans ce chapitre ont fait l'objet de deux demandes de brevet international.

## REFERENCES

---

- (1) A. Guo, D. Demydov, W. Zhang and Z. S. Petrovic, *J. Polym. Environ.*, 2002, **10**, 49-52.
- (2) E. Pryde, D. Anders, H. Teeter and J. Cowan, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1961, **38**, 375-379.
- (3) E. Pryde, D. Anders, H. Teeter and J. Cowan, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1963, **40**, 497-499.
- (4) Z. S. Petrovic, W. Zhang and I. Javni, *Biomacromolecules*, 2005, **6**, 713-719.
- (5) P. Tran, D. Graiver and R. Narayan, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2005, **82**, 653-659.
- (6) US, 3328430, 1967.
- (7) D. Swern, T. W. Findley and J. T. Scanlan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1944, **66**, 1925-1927.
- (8) T. W. Findley, D. Swern and J. T. Scanlan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1945, **67**, 412-414.
- (9) Z. Petrovic, A. Zlatani and C. Lava, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2002, **104**, 293-299.
- (10) M. S. F. Lie Ken Jie and C. K. Lam, *Ultrasonics - Sonochemistry*, 1995, **2**, S11-S14.
- (11) M. S. F. Lie Ken Jie, M. Khysar Pasha and C. K. Lam, *Chem. Phys. Lipids*, 1997, **85**, 101-106.
- (12) H. A. J. Aerts and P. A. Jacobs, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2004, **81**, 841-846.
- (13) F. A. Zaher, M. H. El-Mallah and M. M. El-Hefnawy, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1989, **66**, 698-700.
- (14) P. S. Lathi and B. Mattiasson, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, **69**, 207-212.
- (15) Z. S. Petrović, I. Cvetković, D. Hong, X. Wan, W. Zhang, T. W. Abraham and J. Malsam, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2010, **112**, 97-102.
- (16) Z. S. Petrovic, A. Guo, I. Javni, I. Cvetkovi and D. P. Hong, *Polym. Int.*, 2008, **57**, 275-281.
- (17) Y. Guo, J. H. Hardesty, V. M. Mannari and J. L. Massingill Jr, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2007, **84**, 929-935.
- (18) H. Dai, L. Yang, B. Lin, C. Wang and G. Shi, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2009, **86**, 261-267.
- (19) Z. Lozada, G. J. Suppes, Y. C. Tu and F. H. Hsieh, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2009, **113**, 2552-2560.
- (20) M. Ionescu, Z. Petrović and X. Wan, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2008, **85**, 465-473.
- (21) U. Schuchardt, R. Sercheli and R. M. Vargas, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 1998, **9**, 199-210.
- (22) H. E. Hoydonckx, D. E. De Vos, S. A. Chavan and P. A. Jacobs, *Top. Catal.*, 2004, **27**, 83-96.
- (23) F. Jérôme, G. Kharchafi, I. Adam and J. Barrault, *Green Chemistry*, 2004, **6**, 72-74.
- (24) F. W. Stacey and J. F. Harris, *Formation of carbon-hetero atom bonds by free radical chain additions to carbon-carbon multiple bonds*, Wiley, New York, 1963.
- (25) C. Walling and W. Helmreich, *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 1144-1148.
- (26) G. B. Bantchev, J. A. Kenar, G. Biresaw and M. G. Han, *J. Agric. Food. Chem.*, 2009, **57**, 1282-1290.
- (27) J. Samuelsson, M. Jonsson, T. Brinck and M. Johansson, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2004, **42**, 6346-6352.

- (28) L. M. Campos, K. L. Killops, R. Sakai, J. M. J. Paulusse, D. Damiron, E. Drockenmuller, B. W. Messmore and C. J. Hawker, *Macromolecules*, 2008, **41**, 7063-7070.
- (29) H. L. Goering, D. I. Relyea and D. W. Larsen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 348-353.

**CHAPITRE III : ETUDE DU COMPORTEMENT  
DE DÉRIVÉS D'ACIDES GRAS DANS L'EAU ET  
SYNTHÈSE DE PARTICULES POLYURÉTHANE  
AUTO-STABILISÉES**

---



## TABLE DES MATIÈRES

---

<b>1. ETUDE DE L'AUTO-ASSEMBLAGE DES DIESTERS PEGYLES DANS L'EAU .....</b>	<b>109</b>
1.1. Détermination de la concentration micellaire critique.....	109
1.2. Etude de l'auto-assemblage par diffusion de la lumière et par MET .....	112
1.2.1. Rappel des principes de la diffusion dynamique.....	112
1.2.2. Auto-assemblage du diester C18-PEG <sub>600</sub> -C18(OH) porteur de fonctions alcool secondaire.....	113
1.2.3. Auto-assemblage du diester C18-PEG <sub>2000</sub> -C18(OH) porteur de fonctions alcool secondaire.....	118
<b>2. SYNTHÈSE DE PARTICULES DE POLYURETHANES BIOSOURCEES AUTO- STABILISEES.....</b>	<b>120</b>
2.1. Stratégie de synthèse .....	121
2.2. Influence de la longueur du bloc hydrophile sur la stabilité des particules.....	123
2.3. Influence de la nature des fonctions alcool sur la masse molaire des particules.....	123
2.4. Influence de l'excès de fonctions isocyanate sur la masse molaire des particules..	125
2.5. Influence de la concentration en diester PEG <sub>600</sub> sur la stabilité des particules .....	126

Dans le chapitre II, nous avons décrit la synthèse de nouveaux diols biosourcés de structure (HO)C18-R-C18(OH), le groupement R pouvant être aliphatique, aromatique, ou de nature poly(éthylène glycol). Dans ce dernier cas, les diesters issus de PEG ont une structure chimique bien spécifique proche de certains tensioactifs (Figure III- 1). Ces molécules présentent en effet deux parties, une polaire et une apolaire : le bloc central formé de poly(éthylène glycol) fait office de tête hydrophile alors que les deux chaînes carbonées C18 forment la queue hydrophobe. Intuitivement on s'attend à ce que ces diesters s'assemblent en solution aqueuse sous forme de micelles, avec les têtes polaires éthoxylées à l'extérieur de la micelle et la partie carbonée non soluble, au cœur de la micelle.

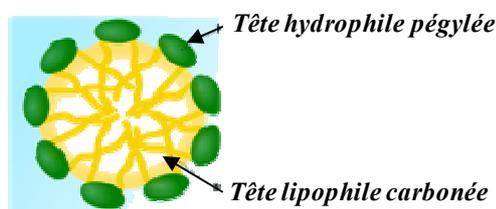


Figure III- 1 : Représentation schématique d'une micelle.

L'utilisation de tensioactifs issus d'acides gras est déjà bien connue dans la littérature. Les tensioactifs non-ioniques issus d'acides gras éthoxylés sont d'ailleurs commercialisés. A la différence de nos diesters (HO)C18-PEG<sub>x</sub>-C18(OH), ce sont des monoesters C<sub>n</sub>-PEG<sub>x</sub> (n variant entre 12 et 22). Ces molécules possèdent donc un seul bloc hydrophobe et un bloc hydrophile. De nombreuses études portent sur leur comportement en solution, leurs propriétés d'auto-assemblage, ainsi que l'influence de la longueur de la chaîne carbonée ou du bloc polyéthylène glycol.<sup>1-10</sup> En plus de leur pouvoir détergent, ces molécules amphiphiles sont de plus en plus étudiées pour l'encapsulation de principes actifs. Elles présentent en effet des avantages non négligeables car sont non toxiques.<sup>11-22</sup> Néanmoins, aucune étude ne décrit l'organisation dans l'eau de tensioactifs de type (HO)C18-PEG<sub>x</sub>-C18(OH).

Des études de comportement en solution aqueuse ont donc été réalisées afin de vérifier les propriétés d'auto-assemblage de ces molécules. La première étape consiste à mesurer la concentration micellaire critique (c.m.c), c'est-à-dire la concentration à partir de laquelle les molécules s'assemblent entre elles. Il faut ensuite déterminer la morphologie de l'auto-assemblage, c'est-à-dire la forme des micelles et leur taille. Ces deux derniers points sont

vérifiés par diffusion de la lumière et par imagerie à l'aide d'un microscope électronique à transmission (MET). Les diesters (HO)C18-PEG<sub>x</sub>-C18(OH) analysés diffèrent de par la taille du bloc hydrophile polyéthylène glycol, leurs structures sont rappelées ci-dessous :

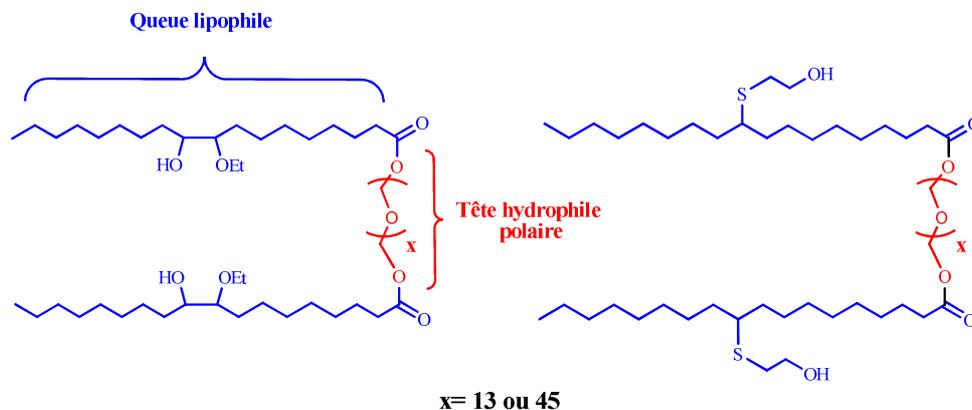


Figure III- 2 : Structures des diesters (HO)C18-PEG<sub>x</sub>-C18(OH) porteurs de fonctions alcool primaire ou secondaire.

## 1. ETUDE DE L'AUTO-ASSEMBLAGE DES DIESTERS (HO)C18-PEG<sub>x</sub>-C18(OH) DANS L'EAU

### DETERMINATION DE LA CONCENTRATION MICELLAIRE CRITIQUE (CMC)

Il existe plusieurs méthodes de détermination de la CMC. Elle peut être mesurée par diffusion de la lumière dans le cas où la micellisation n'a pas lieu à des concentrations trop faibles. Elle peut aussi être déterminée par tensiométrie en mesurant la tension de surface entre l'air et la solution de tensioactifs. Nous avons choisi de faire appel à la technique de spectroscopie de fluorescence en utilisant le pyrène comme sonde.<sup>23-26</sup> L'avantage de cette méthode est que l'on peut déterminer des CMC de très faibles concentrations, parfois non accessibles par des techniques classiques.

Le pyrène est une molécule fluorescente hydrophobe qui possède une limite de solubilité dans l'eau de  $7.10^{-7}$  mol/L et présente des propriétés spectroscopiques sensibles à la polarité du milieu. En présence de micelles, le pyrène est dans un environnement hydrophobe, ce qui se traduit par la modification des spectres d'excitation et d'émission de fluorescence.

Au cours de la présente étude, les spectres d'excitation du pyrène ont été établis sur une série d'échantillons de concentrations en (HO)C18-PEG<sub>x</sub>-C18(OH) différentes. Pour cela, le pyrène a été solubilisé dans l'eau juste en dessous de sa limite de solubilité, c'est-à-dire à  $6 \cdot 10^{-7}$  mol/L. Puis des solutions de concentrations en (HO)C18-PEG<sub>x</sub>-C18(OH) comprises entre  $10^{-7}$  et  $10^{-2}$  mol/L ont été réalisées à partir de la solution de pyrène de concentration constante. Les spectres d'excitation ont été mesurés dans un domaine de longueurs d'ondes compris entre 300 et 360 nm, pour une émission à 390 nm.

La Figure III- 3 représente deux spectres d'excitation du pyrène à des concentrations différentes en (HO)C18-PEG<sub>2000</sub>-C18(OH) porteur de fonctions alcool secondaire. En général la CMC est déterminée en relevant la valeur du rapport  $I_{333\text{nm}}/I_{338\text{nm}}$  en fonction de la concentration. Cependant, le spectromètre utilisé n'est pas assez précis pour effectuer ces mesures. Néanmoins, si l'on relève la longueur l'ondes du maximum d'absorption, on remarque un déplacement du spectre vers les grandes longueurs d'onde lorsque la concentration en (HO)C18-PEG<sub>2000</sub>-C18(OH) augmente. Cette modification est due à une augmentation de la concentration en pyrène dans les microdomaines hydrophobes formés par les agrégats de (HO)C18-PEG<sub>2000</sub>-C18(OH) au dessus de la CMC.

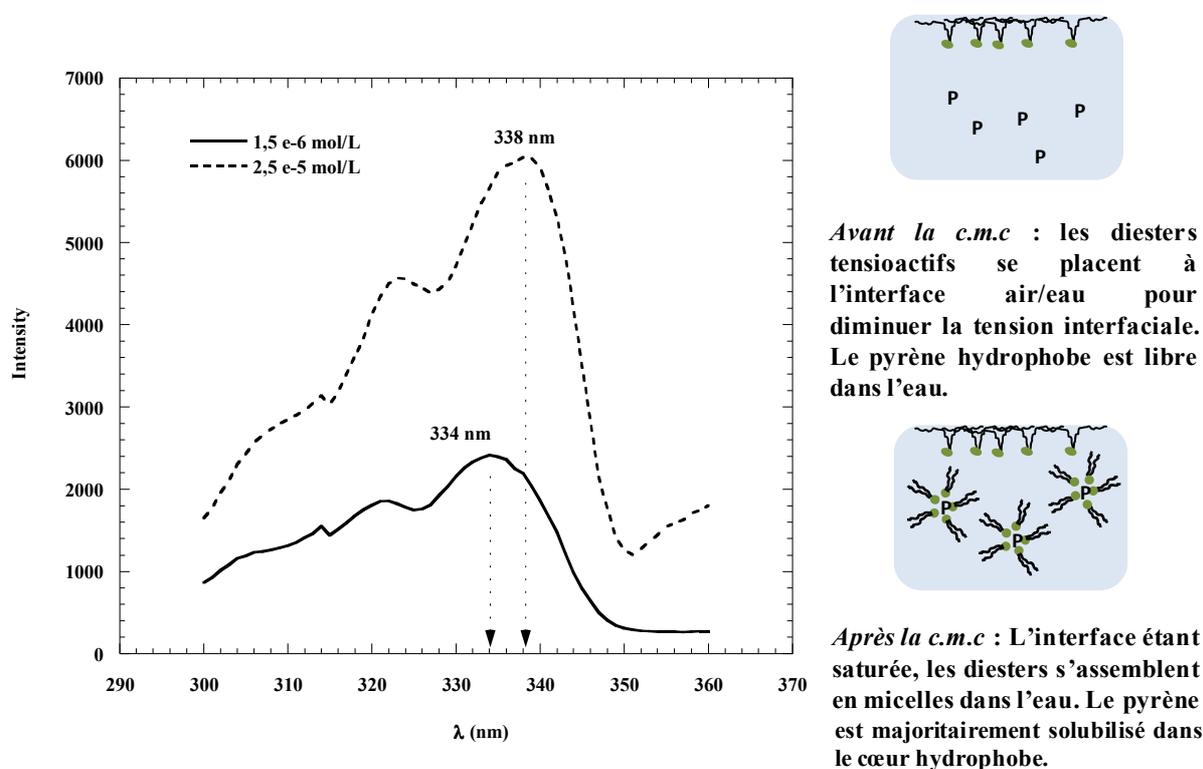


Figure III- 3 : Spectre d'excitation du pyrène avant et après la c.m.c du diester (HO)C18-PEG<sub>2000</sub>-C18(OH).

En reportant la valeur de la longueur d'onde du maximum d'absorption en fonction de la concentration en (HO)C18-PEG<sub>x</sub>-C18(OH), on remonte à la valeur de la c.m.c. D'après la Figure III- 4, les CMC sont estimées à  $2,5 \cdot 10^{-5}$  mol/L pour les diesters (HO)C18-PEG<sub>600</sub>-C18(OH) et (HO)C18-PEG<sub>2000</sub>-C18(OH) porteurs de fonctions alcool secondaire.

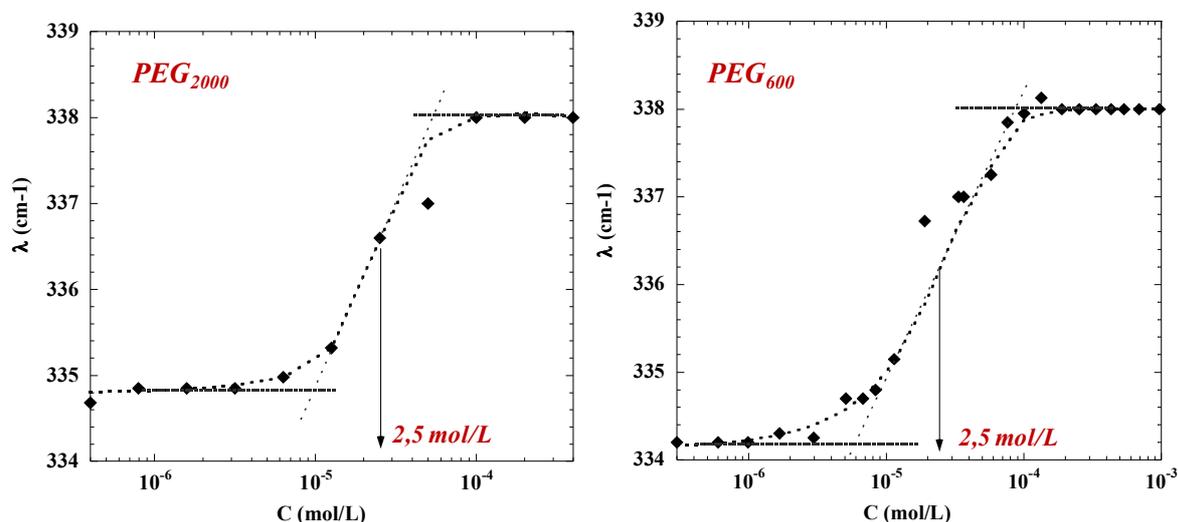


Figure III- 4 : Evolution de la longueur d'onde du maximum d'absorption en fonction de la concentration en diesters (HO)C18-PEG<sub>600</sub>-C18(OH) et (HO)C18-PEG<sub>2000</sub>-C18(OH) porteurs de fonctions alcool secondaire.

Ces valeurs se situent dans les gammes de CMC de tensioactifs non-ioniques classiques, souvent de l'ordre de  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  mol/L. Les CMC de tensioactifs non-ioniques sont 100 fois plus petites que les celles des tensioactifs anioniques. En prenant le cas du diester (HO)C18-PEG<sub>600</sub>-C18(OH), il suffit d'une concentration de 32 mg/L pour que les micelles se forment. Le Tableau III- 1 rappelle quelques exemples de CMC de tensioactifs usuels :

**Tableau III- 1 : CMC de tensioactifs commerciaux<sup>27</sup>**

<b>Tensioactifs</b>	<b>c.m.c (mol/L)</b>
<i>Anionic</i>	
SDS	$8.0 \times 10^{-3}$
Cholate	$1.4 \times 10^{-2}$
Deoxycholate	$5.0 \times 10^{-3}$
<i>Nonionic</i>	
Triton X-100	$3.0 \times 10^{-4}$
Tween 80	$1.2 \times 10^{-5}$
C18-PEG <sub>400</sub>	$1,0 \times 10^{-5}$
C18-PEG <sub>600</sub>	$5,0 \times 10^{-6}$
C18-PEG <sub>800</sub>	$3,5 \times 10^{-6}$

$\longrightarrow 2,5 \times 10^{-5} \text{ mol/L: C18-PEG}_{600}\text{-C18}$   
*et C18-PEG<sub>2000</sub>-C18*

Les mesures de CMC pour les diesters (HO)C18-PEG<sub>x</sub>-C18(OH) porteurs de fonctions alcool primaire n'ont pas été réalisées. Nous faisons néanmoins l'hypothèse qu'elles sont relativement proches, étant donné la ressemblance dans la structure chimique des deux catégories de molécules. Nous partons du principe que la balance entre les blocs hydrophiles et lipophiles joue un rôle prépondérant sur la valeur de la CMC. A l'inverse, la nature de l'alcool, qu'il soit primaire ou secondaire, n'affecte pas les propriétés d'auto-assemblage. C'est pour cette raison que la suite de cette étude porte uniquement sur l'analyse du comportement en solution aqueuse de diesters (HO)C18-PEG<sub>x</sub>-C18(OH) porteurs de fonctions alcool secondaire.

## ETUDE DE L'AUTO-ASSEMBLAGE PAR DIFFUSION DE LA LUMIERE ET PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION (MET)

### *1.2.1. Rappel des principes de la diffusion dynamique*

Les analyses ont été réalisées exclusivement par diffusion dynamique de la lumière, qui souvent peut être couplée à de la diffusion statique. Cette dernière est basée sur la mesure de l'intensité moyenne. La diffusion dynamique de la lumière mesure les fluctuations d'intensité diffusée à des échelles de temps très petites: elle permet de mesurer le temps de relaxation des particules présentes en solution et de remonter ainsi à leur coefficient de diffusion.

Expérimentalement, le paramètre accessible est la fonction d'autocorrélation  $g^2(t)$  de l'intensité diffusée, mesurée à un angle donné, c'est-à-dire pour une valeur du vecteur d'onde  $q$  ( $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$ ). Cette fonction  $g^2(t)$  correspond à la fonction d'autocorrélation du champ électrique diffusé. En conséquence, connaissant  $g^2(t)$ , le ou les temps de relaxation peuvent être déterminés pour une valeur du vecteur d'onde  $q$ .

Pour des solutions de macromolécules monodisperses, la fonction d'autocorrélation  $g^1(t)$  peut être décrite par une simple exponentielle :

$$g^1(t) = Ae^{-\Gamma t}$$

avec  $\Gamma$  la fréquence de relaxation de la fonction d'autocorrélation de l'intensité diffusée à un angle donné.

A chaque temps de relaxation  $\Gamma(q)$ , un coefficient de diffusion apparent  $D$  peut alors être

associé tel que :  $D = \frac{1}{\Gamma q^2} = \frac{\Gamma}{q^2}$  où  $\Gamma$  est le temps de relaxation.

Les mesures de diffusion sont réalisées à différents angles et à plusieurs concentrations. Le coefficient de diffusion  $D_0$  est alors obtenu par extrapolation à angle nul. Dans le cadre d'un modèle où les molécules sont assimilées à des « sphères dures » diffusant dans un milieu de viscosité  $\eta_0$ , ce coefficient de diffusion  $D_0$  est lié au rayon hydrodynamique  $R_H$  par la relation

de Stokes-Einstein :  $R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 D_0}$  où  $k_B T$  est le facteur d'énergie de Boltzman.

### ***1.2.2. Auto-assemblage du diester (HO)C18-PEG<sub>600</sub>-C18(OH) porteur de fonctions alcool secondaire***

Des solutions de (HO)C18-PEG<sub>600</sub>-C18(OH) ont été préparées pour des concentrations de 0,1 ; 1 et 10 g/L puis analysées en DLS à plusieurs angles de diffusion  $\theta$  (de 50° à 130°) et à différentes températures comprises entre 15°C et 55°C. La CMC de cette molécule étant de 32 mg/L, des structures auto-assemblées sont formées dans tous les échantillons préparés. Il est important de noter que l'aspect des solutions est homogène après la dissolution des molécules dans l'eau. Les premières analyses ont été effectuées 3h après la préparation des échantillons.

1.2.2.1. Influence de la concentration

La Figure III- 5.a représente les fonctions d'autocorrélation  $C(q,t)$  et les distributions en taille de particules obtenues par l'analyse CONTIN pour une solution de (HO)C18-PEG<sub>600</sub>-C18(OH) à 1 g/L à 25°C. La distribution en taille est étroite, ce qui indique la présence d'une seule population. L'évolution des fréquences de relaxation en fonction de  $q^2$  a permis de déterminer le coefficient de diffusion obtenu à cette concentration (Figure III- 5.b). La bonne qualité de l'ajustement linéaire montre un caractère purement diffusif et donc la présence d'objets sphériques et homogènes en termes de structure. Dans ces conditions (25°C ; 1 g/L), le rayon hydrodynamique des micelles est évalué à 73 nm.

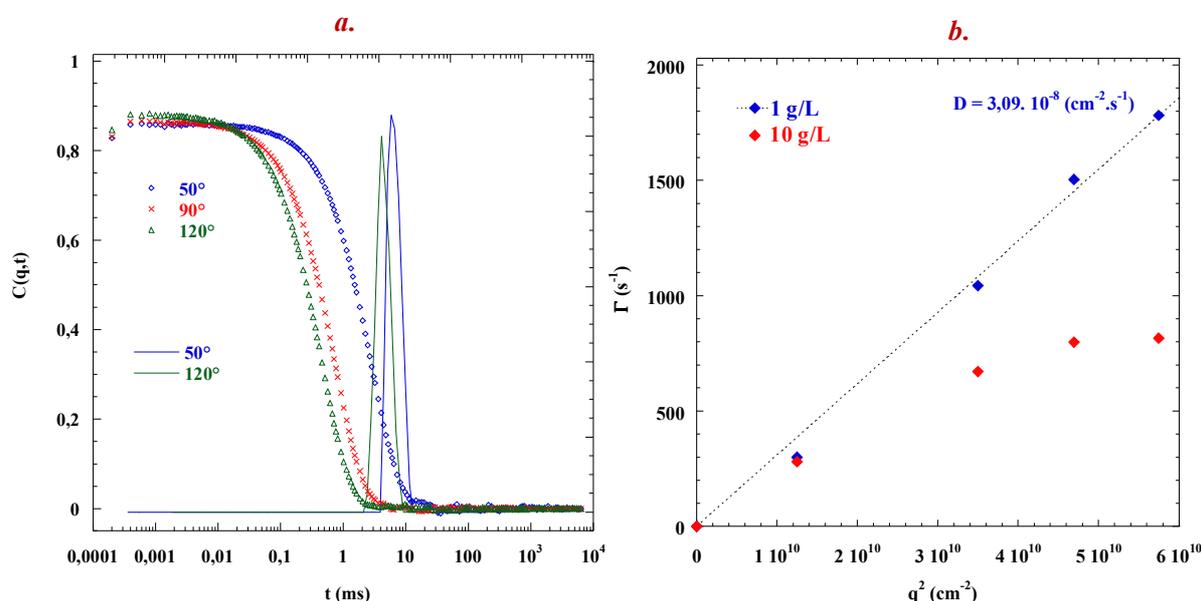


Figure III- 5 : *a.* Fonction d'autocorrélation  $C(q ; t)$  et distribution en taille des particules obtenues par analyse CONTIN pour une solution de (HO)C18-PEG<sub>600</sub>-C18(OH) à 1 g/L à 25°C. *b.* Evolution des fréquences de relaxation en fonction de  $q^2$  pour des solutions de (HO)C18-PEG<sub>600</sub>-C18(OH) à 1 et 10 g/L à 25°C.

Les images obtenues par MET confirment la présence d'objets sphériques de distribution assez homogène (Figure III-6). On remarque la présence majoritaire de micelles présentant une morphologie originale de type tore, avec un rayon de 25 nm et une cavité de l'ordre de 10 nm.

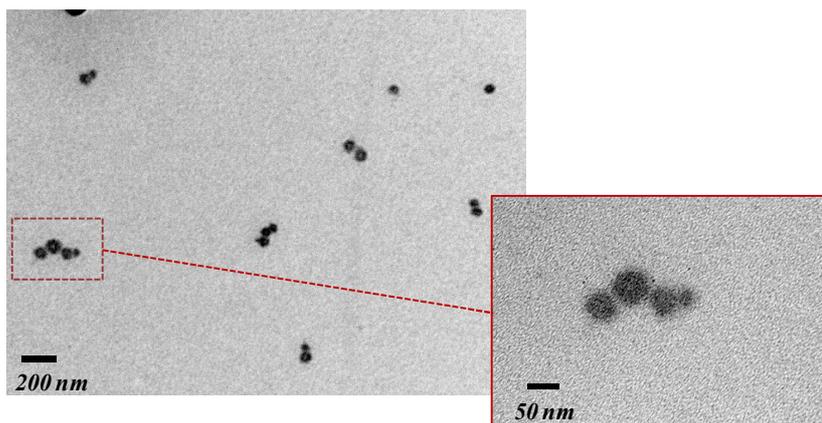


Figure III- 6 : Image par MET de micelles de (HO)C18-PEG<sub>600</sub>-C18(OH) dans l'eau à 1g/L.

Même si les rayons calculés en diffusion de la lumière sont plus proches de 70 nm, cette valeur reste acceptable dans la mesure où les conditions de préparation des grilles utilisées pour l'analyse par MET affectent beaucoup la morphologie et la taille des objets en solution, en particulier lors du séchage. De plus, les mesures en diffusion de la lumière sont très sensibles à la présence d'agrégats, l'intensité diffusée étant proportionnelle à  $d^6$  où  $d$  est la dimension caractéristique des objets diffusants.

La solution de concentration 0,1 g/L a montré un comportement similaire en termes d'homogénéité des tailles et sans présence d'agrégats. A l'inverse, la courbe d'autocorrélation de la solution à 10 g/L s'est avérée inexploitable, indiquant une grande polymétrie dans la taille des objets en solution (de l'ordre de 0,4 au lieu de 0,05 dans le cas des concentrations plus basses). Ceci est confirmé par l'évolution des fréquences de relaxation en fonction de  $q^2$ . Contrairement à la solution de concentration 1 g/L, la non linéarité des fréquences de relaxation montre que nous ne sommes pas en présence d'objets sphériques de taille homogène (Figure III- 5.b). De plus, les images obtenues par MET montrent la présence d'objets anisotropes en forme de larges bâtonnets d'environ 200 nm de long et fortement polymériques, ce qui confirme les résultats de la diffusion de la lumière (Figure III-7).

La stabilité des différentes solutions a été confirmée par le suivi de l'évolution des tailles des particules au bout de 3 jours puis de 6 jours. Pour les échantillons de 0,1 et 1 g/L, les tailles n'ont pas évolué et les solutions ont gardé un aspect homogène et transparent. Dans le cas de la solution à 10 g/L, une séparation de phase est visible au bout du 3<sup>ème</sup> jour, avec une phase riche en (HO)C18-PEG<sub>600</sub>-C18(OH) (Figure III- 8). Cette démixtion du système démontre

bien l'instabilité de l'auto-assemblage lorsque le (HO)C18-PEG<sub>600</sub>-C18(OH) est trop concentré.

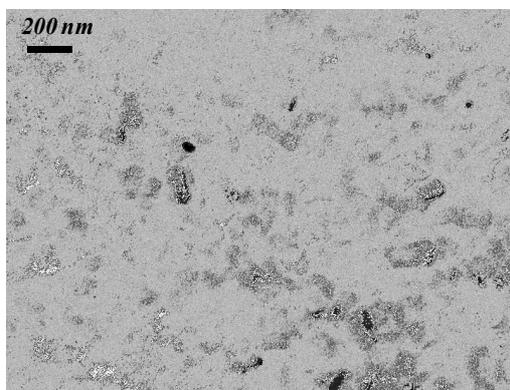


Figure III- 7 : Image par MET d'agrégats de (HO)C18-PEG<sub>600</sub>-C18(OH) dans l'eau à 10 g/L.

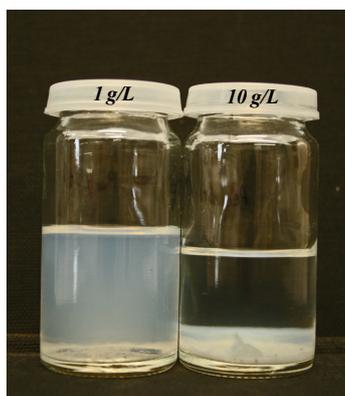


Figure III- 8 : Echantillons de solutions de (HO)C18-PEG<sub>600</sub>-C18(OH) à 1 et 10 g/L dans l'eau 25°C.

#### 1.2.2.2. Influence de la température

L'étude de l'influence de la température a été effectuée sur la solution stable de concentration 1 g/L. La même solution a été chauffée à la température souhaitée, puis analysée une fois que le système ait atteint l'équilibre. L'évolution des fréquences de relaxation en fonction de  $q^2$  a permis de déterminer les coefficients de diffusion apparents pour chaque température, de 15 à 55°C. Les rayons hydrodynamiques ont ensuite été calculés par analyse CONTIN pour chaque température. Une fois de plus, l'ajustement linéaire indique la présence de particules homogènes en taille, quelle que soit la température (Figure III- 9.a). On remarque néanmoins que le rayon hydrodynamique des particules diminue sensiblement lorsque la température de la solution augmente de 15°C à 25°C (105 nm à 73 nm) puis plus légèrement pour atteindre 63 nm à 55°C (Figure III- 9.b).

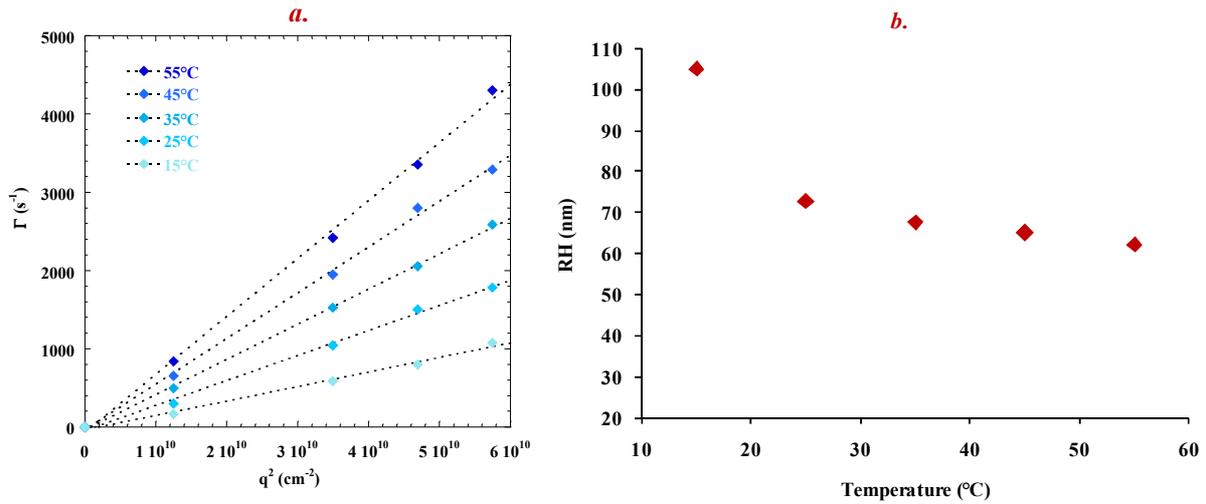


Figure III- 9 : *a.* Evolution des fréquences de relaxation en fonction de  $q^2$  pour une solution de (HO)C18-PEG<sub>600</sub>-C18(OH) à 1 g/L, à différentes températures. *b.* Evolution du rayon hydrodynamique de la même solution en fonction de la température.

Des analyses en diffusion statique de la lumière restent encore à effectuer pour déterminer le rayon de giration du diester (HO)C18-PEG<sub>600</sub>-C18(OH) pour une température donnée. La quasi indépendance du coefficient de diffusion ( $D = \frac{1}{\Gamma} \frac{d\Gamma}{dq^2}$ ) en fonction de  $q$  souligne cependant la présence d'objets homogènes en termes de structure et peu polymériques en termes de taille (Figure III-10).

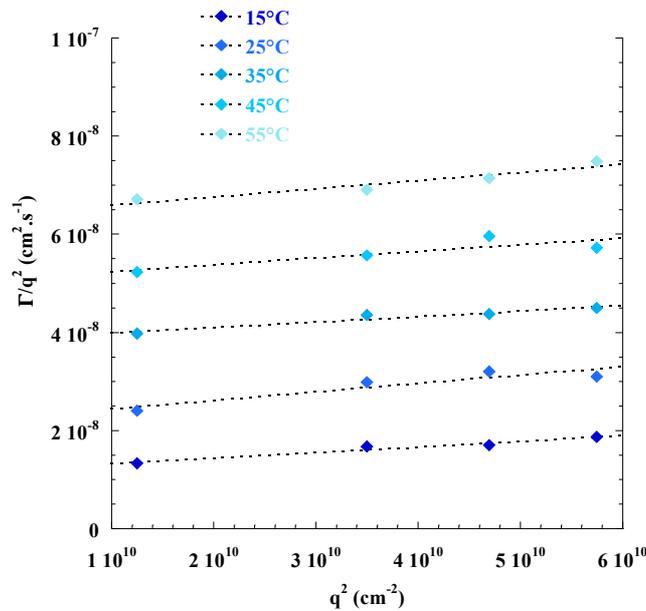
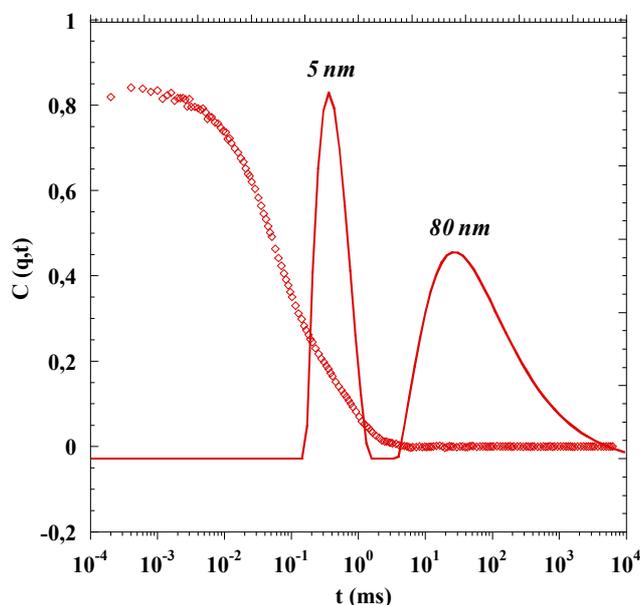


Figure III- 10 : Evolution de  $\Gamma/q^2$  en fonction de  $q^2$  pour une solution de (HO)C18-PEG<sub>600</sub>-C18(OH) à 1 g/L, à différentes températures.

**1.2.3. Auto-assemblage du diester (HO)C18-PEG<sub>2000</sub>-C18(OH) porteur de fonctions alcool secondaire.**

Une solution de (HO)C18-PEG<sub>2000</sub>-C18(OH) a été préparée à une concentration de 1 g/L puis analysée en DLS à plusieurs angles de diffusion  $\theta$  (de 50° à 130°) et à différentes températures comprises entre 15 et 55°C. Comme pour le cas des solutions de diester PEG<sub>600</sub>, les échantillons ont un aspect homogène 3h après leur préparation.

La courbe de distribution à 25°C indique la présence de deux populations, de rayons d'environ 5 nm et 80 nm, la polymétrie des objets les plus gros étant relativement élevée (Figure III-11). Les images TEM réalisées à 25°C confirment la présence de particules sphériques bien définies, avec un rayon de l'ordre de 25 nm (Figure III-12). Comme pour le cas des (HO)C18-PEG<sub>600</sub>-C18(OH), elles présentent une morphologie toroïdale avec une cavité d'environ 10 nm de diamètre. Ces objets pourraient correspondre à la population à 80 nm révélée par la diffusion de la lumière. La population à 5 nm correspondrait à de petits agrégats micellaires que l'on peut percevoir en arrière fond des images TEM (Figure III-12).



**Figure III- 11 : Courbes de corrélation et de distribution (90°) d'une solution de (HO)C18-PEG<sub>2000</sub>-C18(OH) à 1 g/L à 25°C.**

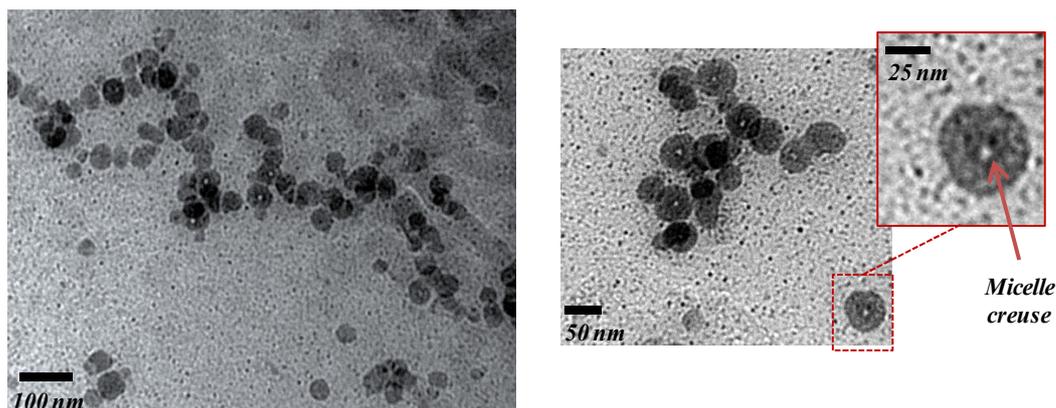


Figure III- 12 : Images TEM de micelles de (HO)C18-PEG<sub>2000</sub>-C18(OH) dans l'eau à 1g/L.

L'échantillon est ensuite chauffé. On remarque alors un déplacement de la seconde population vers les petites tailles, mais aussi un élargissement de la polymétrie (Figure III-13). Cette population disparaît entièrement à 65°C, ce qui montre l'instabilité de ces structures auto-assemblées avec la température, ces derniers pouvant se réorganiser et se compacter lorsque la température augmente.

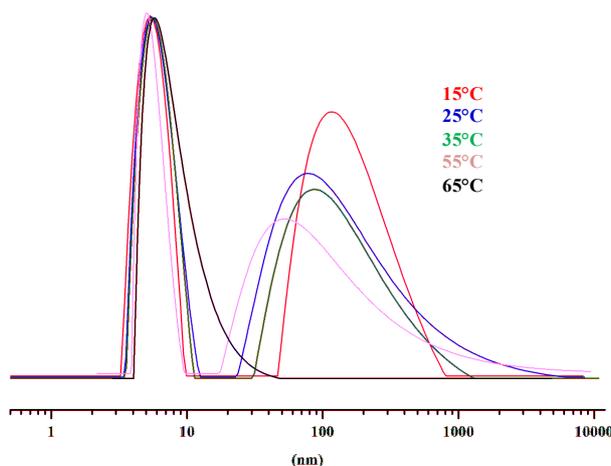
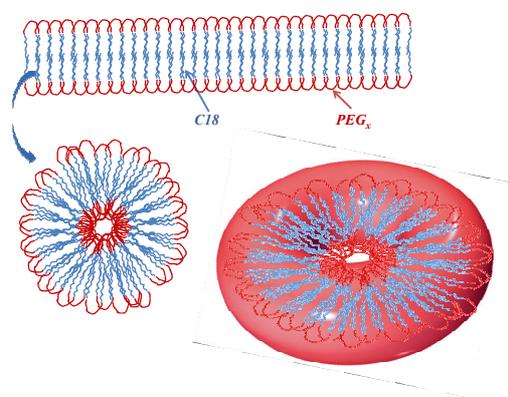


Figure III- 13 : Courbes de distribution d'une solution de (HO)C18-PEG<sub>2000</sub>-C18(OH) à 1 g/L à différentes températures.

Les analyses en MET et en diffusion de la lumière ont confirmé le caractère associatif des diesters (HO)C18-PEG<sub>x</sub>-C18(OH) porteurs de fonctions alcool secondaire. Les structures triséquencées (HO)C18-PEG<sub>600</sub>-C18(OH) et (HO)C18-PEG<sub>2000</sub>-C18(OH) s'assemblent dans l'eau sous forme de micelles toroïdales, cette morphologie originale pouvant être le résultat d'un repliement de micelles cylindriques (Figure III-14). Dans cette configuration, la cavité du tore est hydrophile.

Les micelles (HO)C18-PEG<sub>600</sub>-C18(OH) ont une balance hydrophile/hydrophobe de l'ordre de 50%, ce qui leur confère une stabilité plus grande que les micelles (HO)C18-PEG<sub>2000</sub>-C18(OH) dont la même balance atteint 80%. En effet, même si les analyses en MET révèlent des objets nets et peu polymérique, les (HO)C18-PEG<sub>2000</sub>-C18(OH) s'assemblent en micelles dont la dynamique dans l'eau est mal définie, ce qui expliquerait leur instabilité avec la température. En particulier on peut supposer que le confinement d'un bloc PEG<sub>2000</sub> maintenu par deux C18 dans la structure micellaire génère une contrainte de nature entropique.

Enfin, nous faisons l'hypothèse que les diesters (HO)C18-PEG<sub>x</sub>-C18(OH) porteurs de fonctions alcool primaire possèdent le même comportement en solution aqueuse.



**Figure III- 14 : Représentation schématique de la morphologie toroïdale des micelles (HO)C18-PEG<sub>x</sub>-C18(OH).**

Ces quatre diols contenant des motifs de type PEG, présentent ainsi des propriétés tensioactives originales. Il nous a paru ainsi très intéressant d'étudier leur polymérisabilité dans l'eau en présence de diisocyanate, dans le but d'obtenir des particules de polyuréthanes « auto-stabilisées ».

## **2. SYNTHESE DE PARTICULES DE POLYURETHANES BIOSOURCEES AUTO-STABILISEES**

---

Les dispersions aqueuses de particules de polyuréthane sont la plupart du temps utilisées dans le domaine des adhésifs et des peintures. Leurs films possèdent d'excellentes propriétés en termes d'élasticité et de résistance à l'abrasion.<sup>28</sup> L'obtention de ces particules peut être réalisée en deux étapes, à savoir la synthèse en masse du polymère puis sa dispersion dans l'eau<sup>29</sup>. Il a été montré que des dispersions de polyuréthanes hydrophobes pouvaient être

préparées en une seule étape, grâce à la synthèse en émulsion des particules dans l'eau.<sup>30</sup> En général, la synthèse en solution aqueuse de particules de polyuréthane se déroule en présence d'un tensioactif qui stabilise les particules hydrophobes entre elles. L'idée est d'utiliser les diesters (HO)C18-PEG<sub>x</sub>-C18(OH) comme monomères tensioactifs. En effet, ces molécules sont fonctionnelles puisqu'elles possèdent deux alcools, mais elles possèdent aussi des propriétés amphiphiles étudiées précédemment. Après avoir décrit le protocole opératoire et l'appareillage utilisé, nous discuterons du choix du meilleur tensioactif monomère parmi les quatre diesters (HO)C18-PEG<sub>x</sub>-C18(OH) porteurs de fonctions alcool primaire ou secondaire. En effet, la longueur de la chaîne hydrophile et la nature de l'alcool jouent un rôle prépondérant dans les caractéristiques des particules synthétisées.

### STRATÉGIE DE SYNTHÈSE

La polyaddition entre l'isophorone diisocyanate (IPDI pur) et les (HO)C18-PEG<sub>x</sub>-C18(OH), catalysée par du dibutyl dilaurate d'étain (DBTDL à 1% en masse dans de l'huile minérale), a été réalisée directement en solution aqueuse. Les (HO)C18-PEG<sub>x</sub>-C18(OH) sont au préalable solubilisés dans de l'eau distillée, à une concentration au dessus de la CMC (Figure III- 15.a). On obtient alors une solution micellaire dans laquelle l'IPDI est ajouté sous agitation. Les fonctions alcool étant au milieu des chaînes C18, elles se situent *a priori* dans le cœur hydrophobe de la micelle. L'IPDI étant un composé hydrophobe, il est supposé s'incorporer dans la micelle de (HO)C18-PEG<sub>x</sub>-C18(OH), au contact direct avec les chaînes C18 (Figure III- 15.b). Enfin, le catalyseur DBTDL est ajouté dans la solution de monomère, à une concentration fixe de 0,1% en masse (par rapport à la masse totale de monomères). La polymérisation est donc supposée se dérouler à l'intérieur des micelles (Figure III- 15.c).

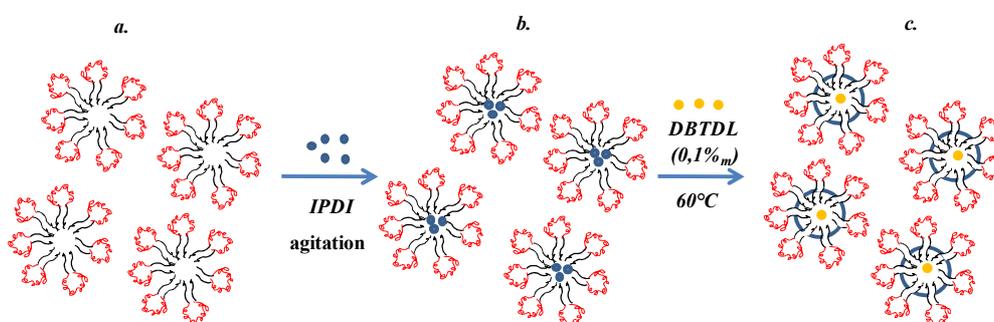


Figure III- 15 : Représentation schématique du processus de synthèse de particules de polyuréthane auto-stabilisées. a/ micellisation du diol, b/ incorporation du co-monomère IPDI, c/ polymérisation du cœur hydrophobe de la micelle.

Tableau III- 2 : Conditions de réaction et caractéristiques des particules de polyuréthanes

CONDITIONS DE REACTION					Conv. totale <sup>b</sup>	M <sub>w</sub> (g/mol) <sup>c</sup>	M <sub>w</sub> / M <sub>n</sub>	D <sub>particules</sub> (nm) <sup>d</sup>	PDI
	C18-PEG <sub>x</sub> -C18	n <sub>NCO</sub> / n <sub>OH</sub>	% <sub>m</sub> <sup>a</sup>						
<i>Influence de la longueur du PEG et de l'alcool</i>	1	<b>C18-PEG<sub>2000</sub>-C18(OH) OH II</b>	1	0,1%	4h	3 300	1,1	Précipitation <sup>(e)</sup>	
	2	<b>C18-PEG<sub>600</sub>-C18(OH) OH II</b>	1	0,1%	4h	2 200	1,1	165	0,09
	3	<b>C18-PEG<sub>2000</sub>-C18(OH) OH II</b>	1	0,1%	4h	13 100	1,4	Précipitation <sup>(e)</sup>	
	4	<b>C18-PEG<sub>600</sub>-C18(OH) OH I</b>	1	0,1%	2h	12 200	1,5	169	0,15
<i>Influence de l'excès de NCO</i>	5	C18-PEG <sub>600</sub> -C18(OH) OH I	1,2	0,1%	2h	13 600	1,2	-	
	6	C18-PEG <sub>600</sub> -C18(OH) OH I	1,4	0,1%	2h	19 000	1,2	-	
	7	C18-PEG <sub>600</sub> -C18(OH) OH I	1,6	0,1%	2h	19 400	1,2	-	
	8	C18-PEG <sub>600</sub> -C18(OH) OH I	1,8	0,1%	2h	23 600	1,3	-	
	9	C18-PEG <sub>600</sub> -C18(OH) OH I	2	0,1%	2h	16 400	1,2	-	
<i>Influence de la concentration en diester</i>	10	C18-PEG <sub>600</sub> -C18(OH) OH I	1,8	<b>0,05%</b>	2h	-	-	139	0,12
	11	C18-PEG <sub>600</sub> -C18(OH) OH I	1,8	<b>0,1%</b>	2h	-	-	172	0,11
	12	C18-PEG <sub>600</sub> -C18(OH) OH I	1,8	<b>0,5%</b>	2h	-	-	217	0,08
	13	C18-PEG <sub>600</sub> -C18(OH) OH I	1,8	<b>2%</b>	2h	-	-	Sédimentation	
	14	C18-PEG <sub>600</sub> -C18(OH) OH I	1,8	<b>5%</b>	2h	-	-	Sédimentation	

(a) Pourcentage massique des diesters (HO)C18-PEG<sub>x</sub>-C18(OH) dans l'eau. (b) Déterminée après disparition totale de la bande de vibration des isocyanates à 2235 cm<sup>-1</sup>. (c) SEC, solvant DMF, étalonnage PS, détection RI. (d) Déterminée par diffusion dynamique de la lumière, une heure après l'arrêt de l'agitation. (e) Observée pendant la réaction.

L'avancement de la polymérisation est suivi par spectroscopie Infrarouge et le réacteur est vidangé lorsque la bande de vibration C=O à  $2235\text{ cm}^{-1}$  des fonctions isocyanates disparaît complètement. On évalue ensuite les principales caractéristiques des particules de polyuréthane, à savoir leur stabilité, leur taille (déterminée par diffusion de la lumière) et leur masse molaire. Pour cette dernière analyse, quelques millilitres de solution sont évaporés à l'étuve sous vide afin de ne conserver que l'extrait sec. Le Tableau III- 2 répertorie les résultats des expériences réalisées avec les différents (HO)C18-PEG<sub>x</sub>-C18(OH) porteurs de fonctions alcool primaire (OH I) ou secondaire (OH II).

#### **INFLUENCE DE LA LONGUEUR DU BLOC HYDROPHILE SUR LA STABILITE DES PARTICULES**

D'après les entrées *1* et *3* du Tableau III- 2, les particules de polyuréthane précipitent lorsque le (HO)C18-PEG<sub>2000</sub>-C18(OH) est utilisé. Le milieu devient biphasique avec une phase riche en eau, et une phase riche en polymère en suspension dans le réacteur. A l'inverse, les polymérisations réalisées avec le (HO)C18-PEG<sub>600</sub>-C18(OH) engendrent des particules de tailles homogènes, proches de 140 nm. Ces observations sont directement reliées aux propriétés d'auto-assemblage des (HO)C18-PEG<sub>x</sub>-C18(OH). En effet, d'après l'étude présentée précédemment, l'organisation des diesters (HO)C18-PEG<sub>2000</sub>-C18(OH) est affectée par la température du milieu. A 25°C, les molécules forment des micelles en solution aqueuse, mais se désagrègent lorsque la température augmente. Comme la polymérisation s'effectue à 60°C, les (HO)C18-PEG<sub>2000</sub>-C18(OH) perdent toutes propriétés tensioactives, entraînant la précipitation des particules.

#### **INFLUENCE DE LA NATURE DES FONCTIONS ALCOOL SUR LA MASSE MOLAIRE DES PARTICULES**

Les réactions de polymérisation réalisées dans ces conditions confirment la plus grande réactivité des alcools primaires en comparaison de leurs homologues secondaires (entrées *2* et *4*). Dans le cas des fonctions alcool primaire, les particules de polyuréthane présentent des masses molaires bien supérieures (12 200 g/mol contre 2200 g/mol).

La faible masse molaire des polyuréthanes obtenus à partir des alcools secondaires peut facilement être expliquée par la réaction parasite des fonctions isocyanates avec l'eau, modifiant ainsi la stœchiométrie, et donc la longueur des chaînes (Figure III- 16). La réactivité des alcools secondaires est en effet trop faible pour que toutes les fonctions isocyanates réagissent avant que cette réaction parasite ne débute.

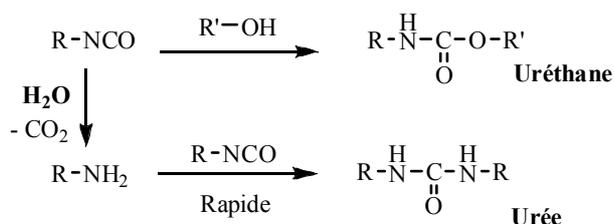


Figure III- 16 : Compétition entre la réaction des isocyanates avec l'alcool et celle des isocyanates avec l'eau

Ces observations sont confirmées par l'analyse du spectre infrarouge des particules de polyuréthane issues de (HO)C18-PEG<sub>600</sub>-C18(OH) porteur d'alcools secondaires qui révèle la présence d'une bande de vibration à 1642 cm<sup>-1</sup>, caractéristique des urées, ainsi qu'une bande large à 3450 cm<sup>-1</sup> qui confirme la présence de fonctions alcool résiduelles (Figure III-17).

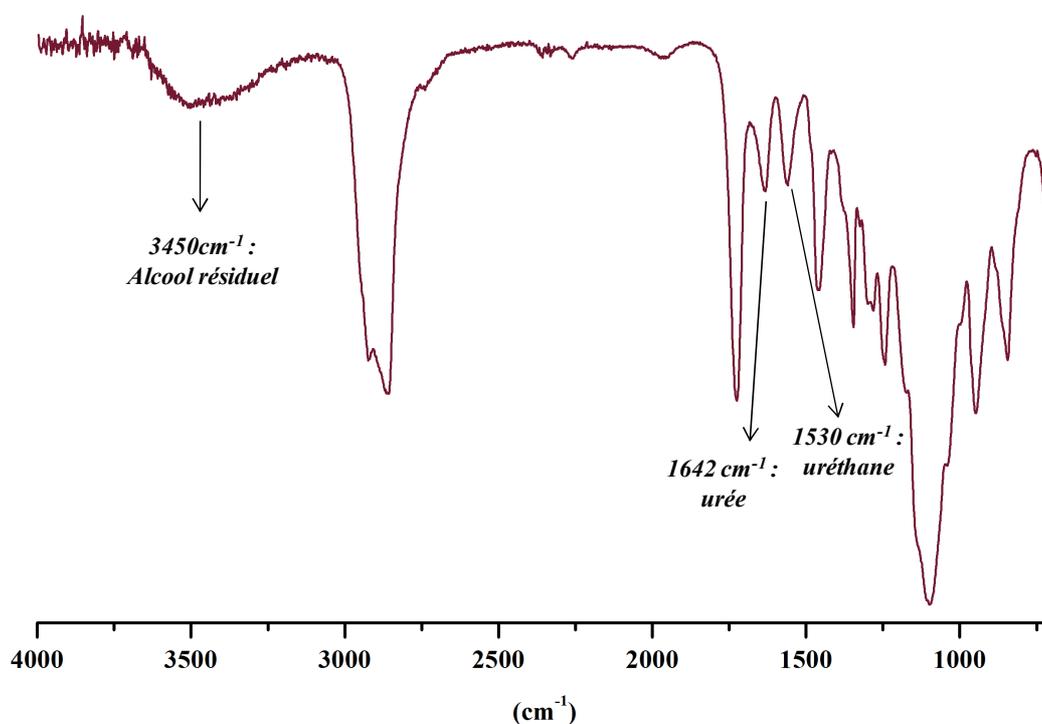


Figure III- 17 : Spectre infrarouge de particules de polyuréthane préparées à partir de (HO)C18-PEG<sub>600</sub>-C18(OH) porteur d'alcools secondaires.

### INFLUENCE DE L'EXCES DE FONCTIONS ISOCYANATE SUR LA MASSE MOLAIRE DES PARTICULES

Dans la mesure où les fonctions isocyanate sont susceptibles de réagir avec l'eau et ainsi modifier la stœchiométrie avec les fonctions alcool, nous avons réalisé une série d'expériences en ajoutant dans le milieu un excès d'isocyanate afin de compenser la perte potentielle de stœchiométrie (entrées 4 à 9). L'entrée 8 montre bien que la masse molaire des particules est considérablement augmentée, atteignant 23 600 g/mol, pour un excès molaire de fonctions isocyanate de près de 80%. Si l'on suppose que la stœchiométrie entre les fonctions réactives est atteinte, cela signifie que 55% de l'IPDI a réagi avec l'eau pour former des urées. La présence de ces urées est visible sur les spectres infrarouges de la Figure III- 19. Notons cependant que l'intensité de la bande à  $1642\text{ cm}^{-1}$  est moins intense que celle des polyuréthanes issus d'alcools secondaires et qu'à l'inverse, la bande des uréthanes localisée à  $1530\text{ cm}^{-1}$  est plus intense.

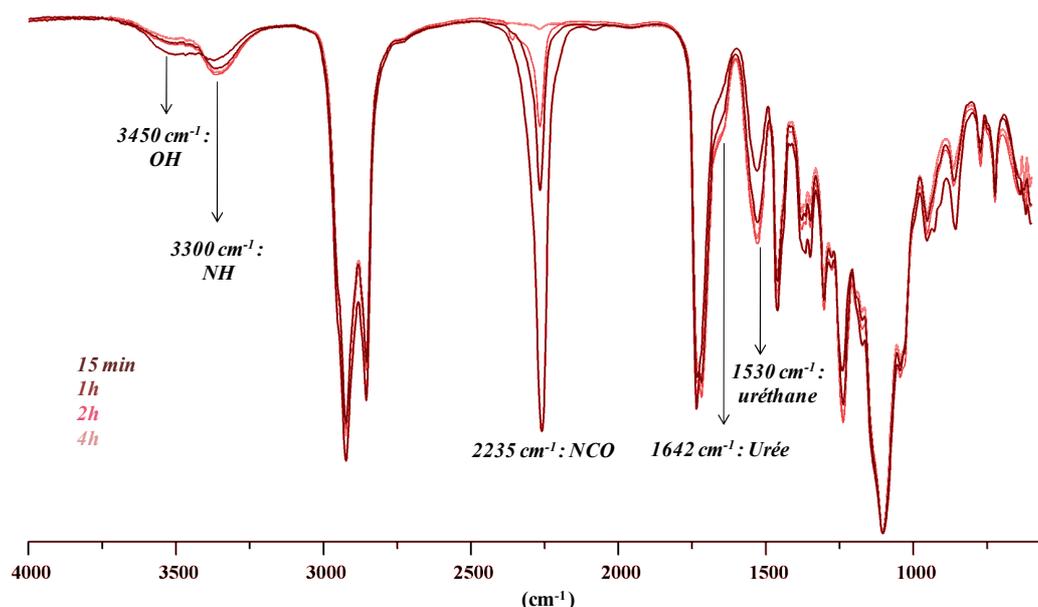


Figure III- 18 : Evolution du spectre infrarouge de particules de polyuréthane issues de (HO)C18-PEG<sub>600</sub>-C18(OH) porteur d'alcools primaires pour un rapport NCO/OH de 1,8.

Les particules de polyuréthane ont été facilement dissoutes dans le DMF pour l'analyse des masses molaires. La Figure III-19 représente les chromatogrammes SEC des polyuréthanes préparés à partir de rapport molaire NCO/OH différents (entrées 4 à 9 du Tableau III-2).

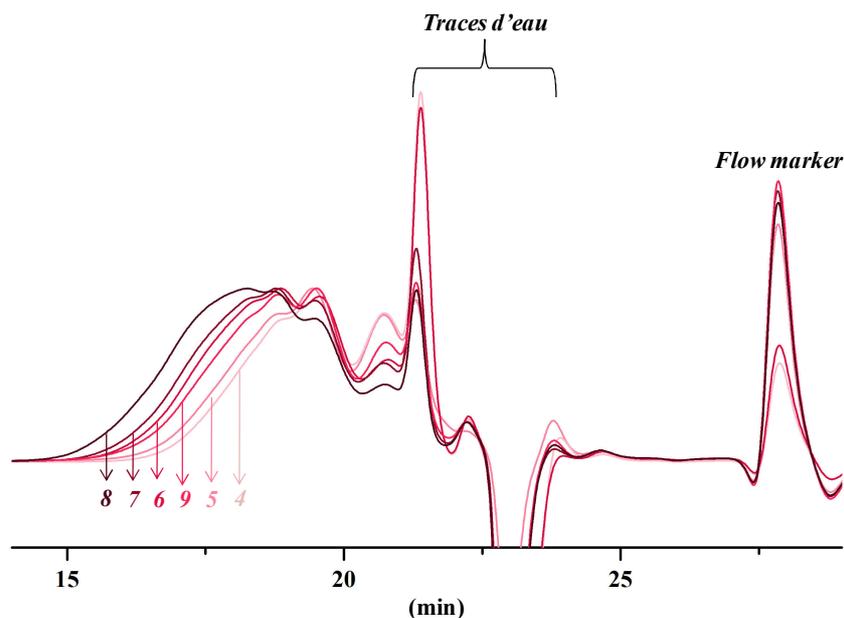


Figure III- 19 : Chromatogrammes SEC des particules de polyuréthane issues de (HO)C18-PEG<sub>600</sub>-C18(OH) porteur d'alcools primaires, préparées à partir de différentes valeurs de  $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$  (solvant DMF, calibration PS, détecteur RI)

#### INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN DIESTER PEG<sub>600</sub> SUR LA STABILITE DES PARTICULES

Dans l'objectif d'accroître le taux de solide de ces dispersions aqueuses, des polymérisations à partir de (HO)C18-PEG<sub>600</sub>-C18(OH) porteur d'alcools primaires ont été réalisées à différentes concentrations massiques en diol, de 0,05 à 5% en masse. D'après la photo *a* de la Figure III- 20, les échantillons de concentration 0,05 ; 0,1 et 0,5% sont monophasiques et s'opacifient avec la concentration (entrées *10*, *11* et *12* du Tableau III- 2). L'analyse de ces solutions en DLS montre une répartition homogène de la taille des particules (Figure III- 21). La taille des particules de polyuréthane augmente de près de 60% (de 139 à 217 nm) lorsque la concentration massique en monomère croît de 0,05 à 0,5%. Pour des concentrations en monomères supérieures (2% et 5%), un phénomène de sédimentation est rapidement observé dès l'arrêt de l'agitation mécanique (entrées *13* et *14*, photo *b* de la Figure III- 20). Ces résultats sont en accord avec l'étude préliminaire de l'auto-assemblage des (HO)C18-PEG<sub>600</sub>-C18(OH) dans l'eau. En effet, l'analyse de l'influence de la concentration en diester révélait une démixtion du système pour des concentrations massiques supérieures à 1% (Figure III- 8). Les solutions s'avéraient homogènes pour des concentrations inférieures.



Figure III- 20 : a/ Echantillons des particules de polyuréthane issues (HO)C18-PEG<sub>600</sub>-C18(OH) porteur d'alcools primaires, à différentes concentrations dans l'eau. b/ Sédimentation des particules à 2% et 5% en masse dans l'eau.

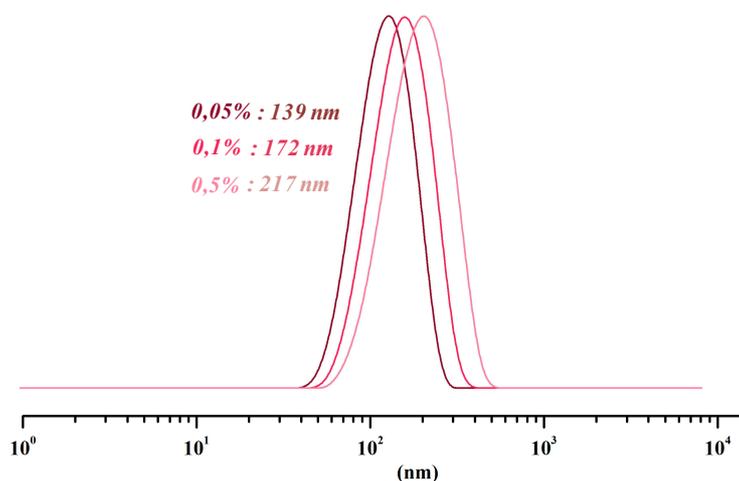


Figure III- 21 : Distribution de la taille des particules de polyuréthane issues de (HO)C18-PEG<sub>600</sub>-C18(OH) porteur d'alcools primaires à différentes concentrations dans l'eau.

## CONCLUSION

---

Des particules de polyuréthane ont été synthétisées dans l'eau à partir des diols (HO)C18-PEG<sub>600</sub>-C18(OH) ou (HO)C18-PEG<sub>2000</sub>-C18(OH), porteurs d'alcools primaires ou secondaires, en s'affranchissant de l'ajout de tensioactifs. Après avoir déterminé leur comportement en solution aqueuse qui se traduit par un auto-assemblage de morphologie toroïdale, ces monomères amphiphiles ont été utilisés en tant que comonomères dans la synthèse de particules de polyuréthanes. Ces dernières se sont avérées plus stables lorsqu'elles

sont issues de (HO)C18-PEG<sub>600</sub>-C18(OH), ce qui est en adéquation avec les résultats déterminés en première partie de ce chapitre. Grâce à la plus grande réactivité des fonctions alcool primaire, les polymérisations ont été réalisées en des temps de réaction plus courts. L'utilisation d'alcools primaires et d'un excès de fonctions isocyanates a aussi permis l'obtention de masses molaires plus grandes. Enfin, la stabilité et la taille des particules ont été évaluées en fonction de la concentration en (HO)C18-PEG<sub>600</sub>-C18(OH). Une démixtion du système a été observée pour des concentrations massiques supérieures à 2%. Ces travaux ont montré la potentialité de ces précurseurs pour la chimie de polyuréthanes en dispersions aqueuses. Il serait intéressant de poursuivre cette étude dans l'objectif d'accroître le taux de solide des latex ainsi préparés.

## RÉFÉRENCES

---

- (1) M. F. Cox and U. Weerasooriya, *JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1997, **74**, 847-859.
- (2) J. M. Van Alstine and M. Malmsten, *Langmuir*, 1997, **13**, 4044-4053.
- (3) M. F. Cox and U. Weerasooriya, *Journal of Surfactants and Detergents*, 1998, **1**, 11-22.
- (4) U. Weerasooriya, *Journal of Surfactants and Detergents*, 1999, **2**, 373-381.
- (5) B. M. Folmer, M. NydÅ©n and K. Holmberg, *J. Colloid Interface Sci.*, 2001, **242**, 404-410.
- (6) B. Novales, L. Navailles, M. Axelos, F. Nallet and J. P. Douliez, *Langmuir*, 2008, **24**, 62-68.
- (7) M. Dierker and H. J. Schäfer, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2010, **112**, 122-136.
- (8) D. Ono, H. Sato, M. Shizuma and M. Nakamura, *Journal of Oleo Science*, 2010, **59**, 381-386.
- (9) J. Zeng, J. Ge, G. Zhang, H. Liu, D. Wang and N. Zhao, *J. Dispersion Sci. Technol.*, 2010, **31**, 307 - 313.
- (10) I. Hama, T. Okamoto and H. Nakamura, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1995, **72**, 781-784.
- (11) J.-H. Lee, S.-W. Jung, I.-S. Kim, Y.-I. Jeong, Y.-H. Kim and S.-H. Kim, *Int. J. Pharm.*, 2003, **251**, 23-32.
- (12) X. Feng, C. Wang, B. Lin and F. Xu, *Colloid J.*, 2006, **68**, 779-783.
- (13) L. Tao and K. E. Uhrich, *J. Colloid Interface Sci.*, 2006, **298**, 102-110.
- (14) K. Morigaki and P. Walde, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2007, **12**, 75-80.
- (15) J. L. Tang, J. Sun and Z. G. He, *Current Drug Therapy*, 2007, **2**, 85-93.
- (16) E.-K. Lim, J. Yang, M.-y. Park, J. Park, J.-S. Suh, H.-G. Yoon, Y.-M. Huh and S. Haam, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2008, **64**, 111-117.
- (17) J.-H. Seo, H.-S. Moon, I.-Y. Kim, D.-D. Guo, H.-G. Lee, Y.-J. Choi and C.-S. Cho, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 2008, **70**, 621-626.
- (18) J. H. Lee, D. Danino and S. R. Raghavan, *Langmuir*, 2009, **25**, 1566-1571.
- (19) P. Pallavicini, Y. A. Diaz-Fernandez and L. Pasotti, *Coord. Chem. Rev.*, 2009, **253**, 2226-2240.
- (20) J. Wang, L. S. del Rosario, B. Demirdirek, A. Bae and K. E. Uhrich, *Acta Biomaterialia*, 2009, **5**, 883-892.
- (21) J. s. del Barrio, L. Oriol, C. Sánchez, J. L. Serrano, A. I. Di Cicco, P. Keller and M.-H. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 3762-3769.
- (22) K. Moribe, S. Maruyama, Y. Inoue, T. Suzuki, T. Fukami, K. Tomono, K. Higashi, Y. Tozuka and K. Yamamoto, *Int. J. Pharm.*, 2010, **387**, 236-243.
- (23) K. Kalyanasundaram and J. K. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 2039-2044.
- (24) K. P. Ananthapadmanabhan, E. D. Goddard, N. J. Turro and P. L. Kuo, *Langmuir*, 1985, **1**, 352-355.
- (25) A. V. Kabanov, I. R. Nazarova, I. V. Astafieva, E. V. Batrakova, V. Y. Alakhov, A. A. Yaroslavov and V. A. Kabanov, *Macromolecules*, 1995, **28**, 2303-2314.
- (26) A. Mohr, P. Talbiersky, H. G. Korth, R. Sustmann, R. Boese, D. BlÄ©ser and H. Rehage, *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**, 12985-12992.

CHAPITRE III : ETUDE DU COMPORTEMENT DE DERIVES D'ACIDES GRAS DANS L'EAU ET  
SYNTHESE DE PARTICULES DE POLYURETHANE AUTO-STABILISEES

- (27) B. Folmer, K. Holmberg, E. Klingskog and K. Bergström, *Journal of Surfactants and Detergents*, 2001, **4**, 175-183.
- (28) D. Dieterich and H. G. Schmelzer, in *Polyurethane Handbook*, Hanser Publishers, Munich, 1994, p. 29.
- (29) B. K. Kim, *Colloid & Polymer Science*, 1996, **274**, 599-611.
- (30) F. Tiarks, K. Landfester and M. Antonietti, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2001, **39**, 2520-2524.

# CHAPITRE IV : ETUDE DE LA CARBONATATION D'HUILES VÉGÉTALES, VERS LA SYNTHÈSE DE POLYURÉTHANES SANS ISOCYANATES

---

A. Boyer, E. Cloutet, T. Tassaing, C. Alfos, B. Gadenne, H. Cramail, *Green Chemistry*, sous presse, 2010.

Précurseurs bis-carbonates, leur procédé de préparation et leurs utilisations, déposé le 20 novembre 2009  
N° 0958219, inventeurs ; H. CRAMAIL, A. BOYER, E. CLOUTET, B. GADENNE, C. ALFOS (BFF  
09P0150)



## TABLE DES MATIÈRES

---

<b>1. SYNTHÈSE DES BISEPOXYDES BIOSOURCES .....</b>	<b>135</b>
1.1. Présentation de la stratégie de synthèse.....	135
1.2. Analyse des bisépoxydes par RMN <sup>1</sup> H.....	136
<b>2. ETUDE DE LA MISCIBILITÉ DU CO<sub>2</sub> AVEC LES SYNTHONS EFAD .....</b>	<b>138</b>
2.1. Présentation du dispositif expérimental.....	138
2.2. Analyse des spectres infrarouge des EFAD .....	140
2.3. Traitement des données pour la détermination de la miscibilité mutuelle des EFAD et du CO <sub>2</sub> .....	142
2.4. Solubilité des EFAD dans la phase riche en CO <sub>2</sub> .....	143
2.5. Gonflement de la phase riche en EFAD .....	146
2.6. Absorption du CO <sub>2</sub> dans la phase huileuse.....	148
<b>3. ETUDE CINÉTIQUE DE LA RÉACTION DE CARBONATATION DES EFAD.....</b>	<b>149</b>
3.1. Validation de la formation de carbonates cycliques par spectroscopie infrarouge et RMN <sup>1</sup> H.....	151
3.2. Influence de la température sur la cinétique de carbonatation .....	153
3.3. Influence de la pression sur la cinétique de carbonatation .....	153
<b>4. SYNTHÈSE DE POLYURETHANES A PARTIR DES PRECURSEURS BISCARBONATES .....</b>	<b>154</b>
4.1. Etude du suivi cinétique par spectroscopie infrarouge.....	155
4.2. Influence de la diamine sur la polymérisation.....	157
4.3. Caractérisation des polyuréthanes obtenus.....	161
4.3.1. Analyse des masses molaires des polyuréthanes.....	161
4.3.2. Analyse thermomécanique des polyuréthanes .....	162

Dans le chapitre 1, nous avons développé une méthodologie de synthèse originale pour l'obtention de diols biosourcés. Ces diols ont ensuite été utilisés comme synthons en chimie des polyuréthanes. Néanmoins, le co-monomère associé à la synthèse des polyuréthanes reste dans tous les cas un diisocyanate. Or, le procédé utilisé industriellement pour préparer des diisocyanates consiste à faire réagir une amine avec du phosgène, ce dernier étant un gaz mortel. Un des défis dans cette chimie est donc de trouver des voies de substitution aux isocyanates, et de mettre au point des voies de synthèse des polyuréthanes plus respectueuses de l'environnement.

La réaction entre un carbonate cyclique et une diamine est une alternative à la voie isocyanate bien connue en chimie des polyuréthanes.<sup>1-3</sup> La première étape est la formation du carbonate par réaction de dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> sur un époxyde dans des conditions 'douces'. L'utilisation de CO<sub>2</sub>, ressource abondante et renouvelable, constitue un avantage non négligeable par rapport au phosgène. Comme il a été présenté dans l'étude bibliographique, Wilkes est un des premiers à avoir converti une huile de soja époxydée en son homologue carbonatée, à pression atmosphérique.<sup>4</sup> Il a ensuite fait réagir le précurseur triglycéride carbonaté avec différentes diamines pour obtenir un réseau polyuréthane (Schéma IV- 1).

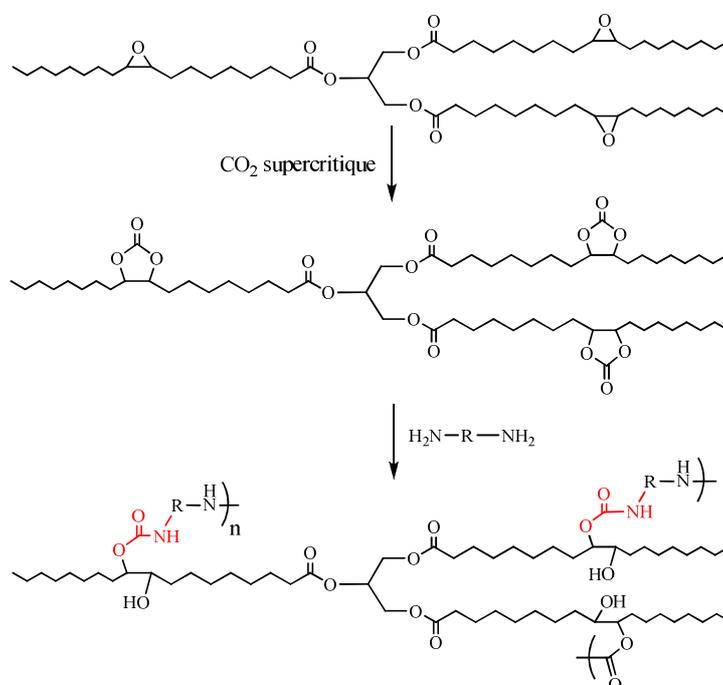
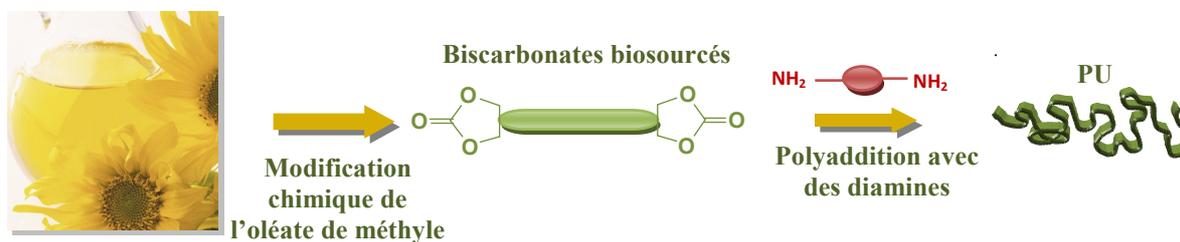


Schéma IV- 1 : Polycondensation d'un triglycéride carbonaté avec une diamine.<sup>4</sup>

La littérature rapporte principalement l'utilisation de triglycérides carbonatés comme précurseurs de polyuréthanes réticulés. Notre approche est différente et vise principalement la synthèse de polyuréthanes thermoplastiques à partir de synthons bifonctionnels de structure bien définie. La première partie de ce chapitre est donc consacrée à la synthèse de précurseurs bisépoxydes issus de l'oléate de méthyle. Puis, après avoir étudié la miscibilité mutuelle des bisépoxydes et du CO<sub>2</sub>, les conditions optimales pour la réaction de carbonatation seront présentées. La troisième partie traitera de la synthèse des polyuréthanes par réaction des précurseurs biscarbonates avec des diamines, communément appelés NIPUs, pour *Non-Isocyanate PolyUrethanes*.



## 1. SYNTHÈSE DES BISEPOXYDES BIOSOURCÉS

---

### 1.1. PRÉSENTATION DE LA STRATÉGIE DE SYNTHÈSE

À la différence des diols diesters biosourcés, seulement deux synthons biscarbonates, issus de la carbonatation de précurseurs bisépoxydes nommés EFAD (*Epoxy Fatty Acid Diester*), ont été synthétisés. Ces derniers sont issus des diesters C18-R-C18 et C10-R-C10, dont R est un groupement aliphatique C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>. Les deux synthons se distinguent par le positionnement de leurs groupements carbonates fonctionnels, terminaux ou internes à la chaîne, l'idée étant de comparer leur réactivité lors des différentes étapes de synthèse. La première voie de synthèse a déjà été décrite lors de la préparation des diols (HO)C18-R-C18(OH), à savoir transestérification de l'oléate de méthyle avec du pentanediol, suivie d'une étape d'époxydation (Schéma IV- 2, voie A). Ce précurseur est appelé IEFAD, pour *Internal Epoxy Fatty Acid Diester*. Dans la deuxième voie, la chaîne C18 est d'abord coupée au niveau de son insaturation, par une réaction de métathèse croisée avec de l'éthylène (Schéma IV- 2, voie B). Le 10-undécénoate de méthyle obtenu est ensuite transestérifié avec du pentanediol, puis

époxydé. On obtient un bisépoxyde avec des fonctions époxyde terminales. Ce précurseur est appelé TEFAD, pour *Terminal Epoxy Fatty Acid Diester*.

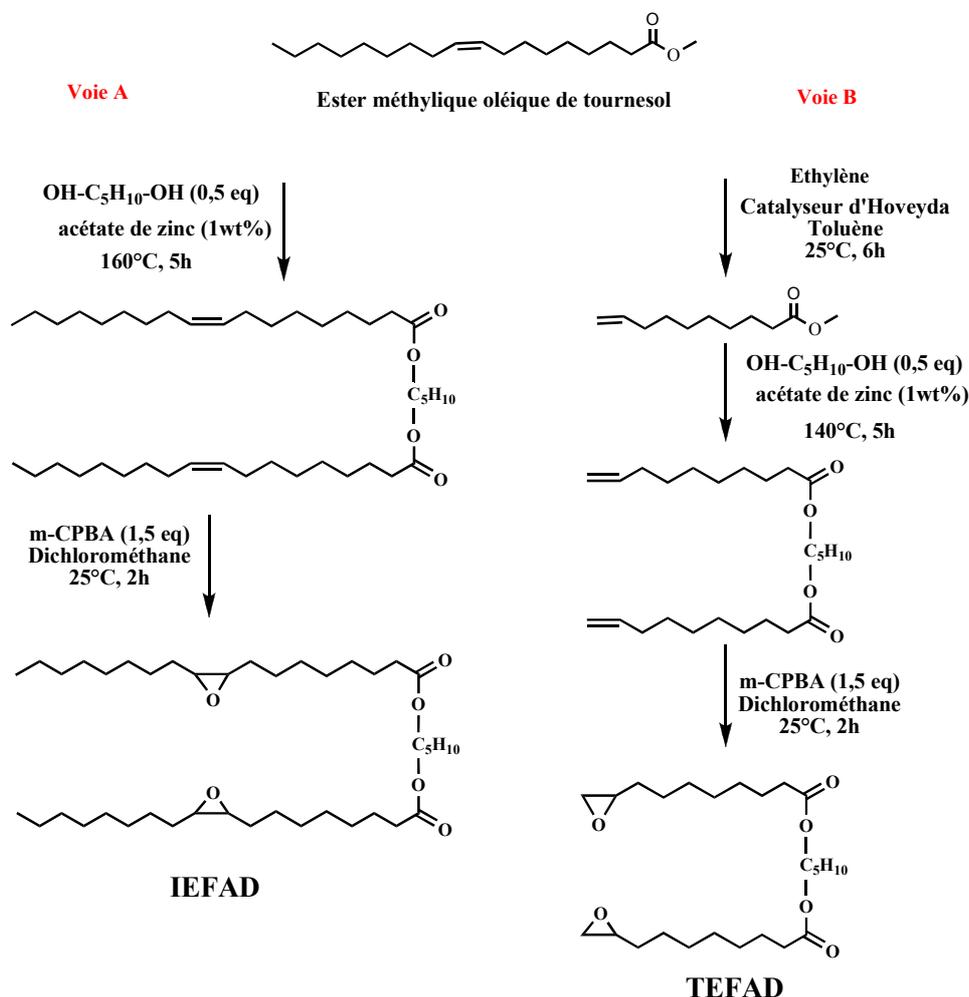


Schéma IV- 2 : Voies de synthèse pour l'obtention des précurseurs bisépoxydes IEFAD (voie A) et TEFAD (voie B).

## 1.2. ANALYSE DES BISEPOXYDES PAR RMN $^1\text{H}$

La structure de IEFAD a déjà été validée par RMN  $^1\text{H}$  dans le chapitre II (Figure II-10). La préparation de TEFAD fait appel à une première étape qui consiste en une réaction de métathèse croisée entre l'oléate de méthyle et l'éthylène pour synthétiser le 10-undécénoate de méthyle. La réaction est équilibrée, ce qui entraîne un mélange de produits formés et de réactifs de départ dans le milieu réactionnel final. Le mélange est composé de 48% d'oléate de méthyle de départ, de 26% de décène et de 26% de 10-undécénoate de méthyle (Figure IV-1, spectre b.).

CHAPITRE IV : ETUDE DE LA CARBONATION D'HUILES VEGETALES, VERS LA SYNTHÈSE DE POLYURETHANES SANS ISOCYANATES

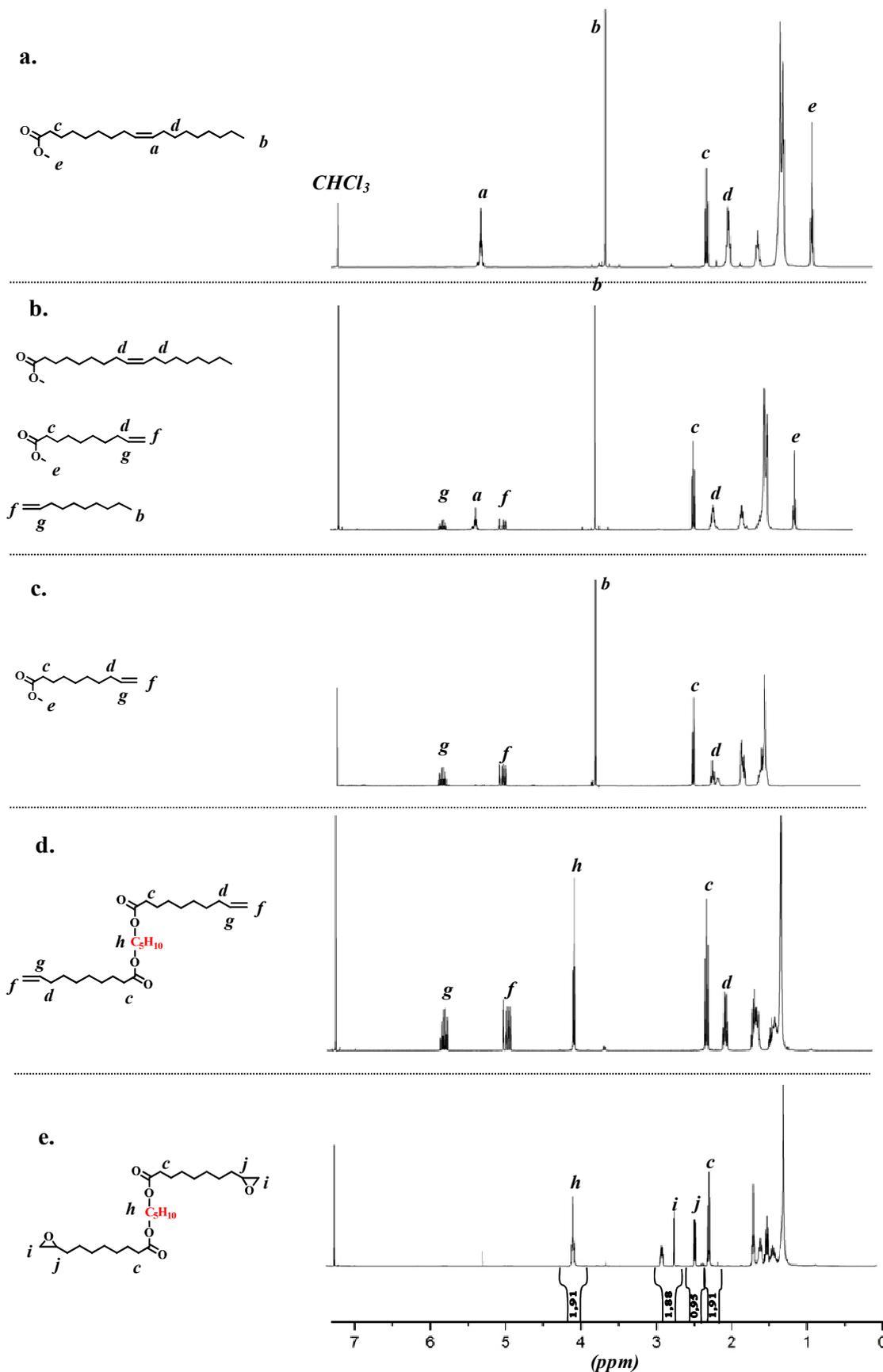


Figure IV-1 : Spectres de RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 400 MHz) des différents intermédiaires réactionnels lors de la synthèse du synthon TEFAD.

Les procédés de synthèse et de purification de ce dernier ont été mis au point au Laboratoire mais pour des raisons de commodité le 10-undécénoate de méthyle, commercialisé, a été acheté en plus grande quantité.

Le 10-undécénoate de méthyle est ensuite transestérifié avec du pentanediol puis ses doubles liaisons terminales sont époxydées. La Figure IV- 1 représente les spectres RMN <sup>1</sup>H des différents intermédiaires réactionnels, de l'oléate de méthyle de départ au synthon final. La structure de TEFAD (pur à 95%) est validée par la disparition des multiplets à 4,9 et 5,8 ppm relatifs aux protons *g* et *f* des insaturations, et par l'apparition des multiplets à 2,5 et 3,8 ppm relatifs aux protons *i* et *j* des fonctions époxyde.

## **2. ETUDE DE LA MISCIBILITE DU CO<sub>2</sub> AVEC LES SYNTHONS EFAD**

---

Les bisépoxydes TEFAD et IEFAD devant être utilisés comme précurseurs de leurs homologues biscarbonates, respectivement nommés TCFAD (*Terminal Carbonated Fatty Acid Diester*) et ICFAD (*Terminal Carbonated Fatty Acid Diester*), leur miscibilité dans le CO<sub>2</sub> a été préalablement étudiée en fonction de la température et de la pression. Dans un second temps, les différents facteurs agissant sur la cinétique de carbonatation ont été étudiés. La spectroscopie infrarouge pour mesurer *in situ* les variations de miscibilité ainsi que l'évolution de la conversion des époxydes en carbonates a été une technique privilégiée dans le cadre de cette étude.

### **2.1. PRÉSENTATION DU DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL**

Le montage expérimental permettant la détermination de la miscibilité mutuelle des composés et de l'étude cinétique de carbonatation est présenté Figure IV-2. Il a été mis au point dans le groupe 'Spectroscopie' de l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM).

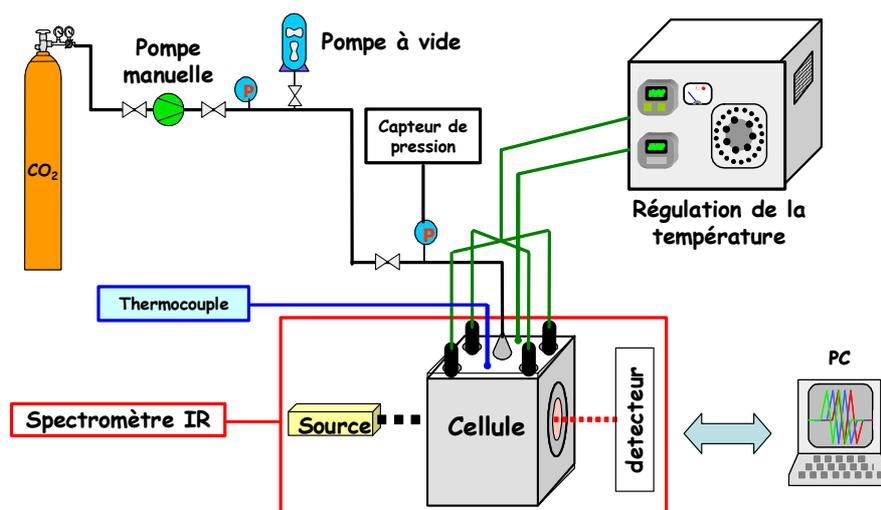


Figure IV- 2 : Dispositif expérimental de spectroscopie infrarouge.

La cellule dans laquelle sont introduits les synthons EFAD et le CO<sub>2</sub> est en acier inoxydable, ce qui permet d'injecter du CO<sub>2</sub> à des pressions de l'ordre de 50 MPa. Le chauffage de la cellule est réalisé à l'aide de cartouches chauffantes disposées à chaque angle du corps de la cellule. Le CO<sub>2</sub> sous pression est introduit dans le dispositif par l'intermédiaire d'une pompe manuelle.

L'analyse de la miscibilité passe par la mesure de la solubilité des EFAD dans la phase riche en CO<sub>2</sub>, et par la mesure du gonflement des EFAD induit par le CO<sub>2</sub>. Pour déterminer la concentration en EFAD dans la phase gazeuse, le fond de la cellule est partiellement rempli en EFAD, de manière à ce que le faisceau infrarouge reste bien au dessus de la phase huileuse (Figure IV- 3a). Pour étudier le gonflement des EFAD, la cellule est retournée pour que le faisceau infrarouge traverse la phase riche en EFAD (Figure IV- 3b). La cellule est ensuite chauffée à la température voulue, puis le CO<sub>2</sub> est injecté à la pression désirée. Le système est laissé pendant 15 minutes jusqu'à l'obtention de l'équilibre thermodynamique. Il faut néanmoins noter que le mélange est homogénéisé tout au long de l'expérience par un barreau aimanté placé dans le fond de la cellule.

Lors de l'étude cinétique de la carbonatation, la procédure expérimentale reste la même, à la différence qu'un catalyseur est incorporé dans le mélange (bromure de tétrabutylammonium, TBABr). L'enregistrement des spectres infrarouge démarre juste après l'injection du CO<sub>2</sub>, une fois que le système a atteint la température désirée. Un spectre est accumulé toutes les 10 minutes.

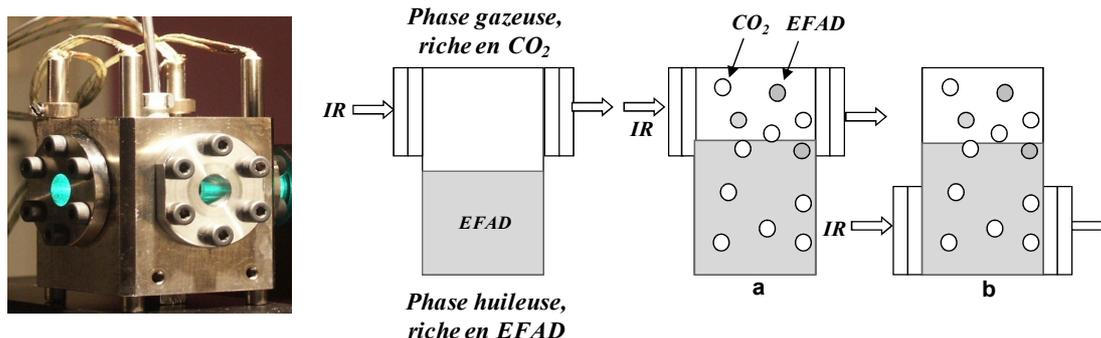


Figure IV- 3 : Représentation schématique d'analyses *in situ* utilisant une cellule optique à transmission. a) étude de la concentration en EFAD dans la phase riche en CO<sub>2</sub> et b) étude du gonflement de EFAD.

## 2.2. ANALYSE DES SPECTRES INFRAROUGE DES EFAD

Les spectres infrarouge des EFAD seuls et des mélanges EFAD/CO<sub>2</sub> soumis à différentes pression de CO<sub>2</sub>, jusqu'à 20 MPa, ont été mesurés pour des températures variant de 25°C à 120°C. La Figure IV- 4 illustre les changements provoqués par une augmentation de la pression de CO<sub>2</sub>, dans les spectres de la phase riche en gaz. Le cas ci-dessous est celui d'IEFAD, mais les bandes caractéristiques sont les mêmes pour TEFAD.

On note la présence de bandes de vibration associées aux modes de combinaison du CO<sub>2</sub> et aux modes fondamentaux d'élongation d'IEFAD. L'intensité de ces bandes augmente avec la pression de CO<sub>2</sub>, indiquant une augmentation de la densité du CO<sub>2</sub>, ainsi qu'un accroissement de la concentration en IEFAD dans cette phase. Le pic à 2860 cm<sup>-1</sup> associé au mode de vibration C-H d'IEFAD, est utilisé pour déterminer la concentration en IEFAD dans la phase gazeuse.

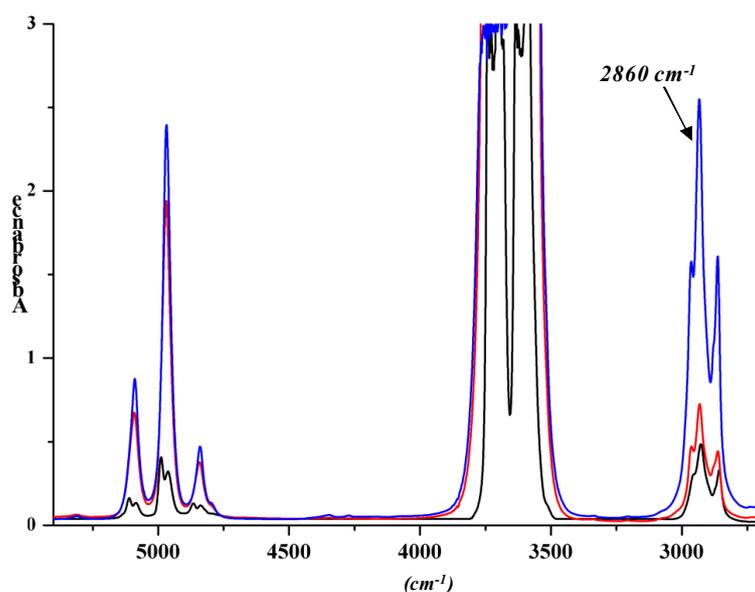


Figure IV- 4 : Spectres infrarouge de la phase gazeuse pour le cas IEFAD, à 5 MPa (noir), 15 MPa (rouge) et 20 MPa (bleu), à 70°C.

De la même manière, la Figure IV- 5 illustre le changement spectral de la phase riche en IEFAD lors d'une augmentation de la pression, pour un domaine de nombres d'ondes compris entre 4600 et 6000  $\text{cm}^{-1}$ . Des bandes associées à des modes de combinaisons ou à des harmoniques d'IEFAD, entre 5200 et 6000  $\text{cm}^{-1}$  sont observées. Ajouter plus de  $\text{CO}_2$  dans la cellule contribue à abaisser les intensités de ces bandes (par exemple celles à 5690 et 5800  $\text{cm}^{-1}$ ). Parallèlement, l'intensité des pics du  $\text{CO}_2$  à 4950  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristiques de l'absorption du  $\text{CO}_2$  dans IEFAD, augmente.

Le pic centré à 5800  $\text{cm}^{-1}$ , relatif à IEFAD, est saturé dans certaines conditions expérimentales. Ceci nous amène à considérer le pic à 5690  $\text{cm}^{-1}$  comme pic de référence pour la détermination de la concentration en IEFAD dans cette phase. Les trois bandes à 4800, 4950 et 5100  $\text{cm}^{-1}$  sont caractéristiques des modes de combinaisons  $4\nu_2+\nu_3$ ,  $\nu_1+2\nu_2+\nu_3$ , et  $2\nu_1+\nu_3$  de la molécule de  $\text{CO}_2$ . En raison de la faible intensité des bandes à 4800 et 5100  $\text{cm}^{-1}$ , seule la bande à 4950  $\text{cm}^{-1}$  est utilisée pour estimer la variation de la concentration en  $\text{CO}_2$  incorporé dans la phase riche en IEFAD, en fonction de la pression.

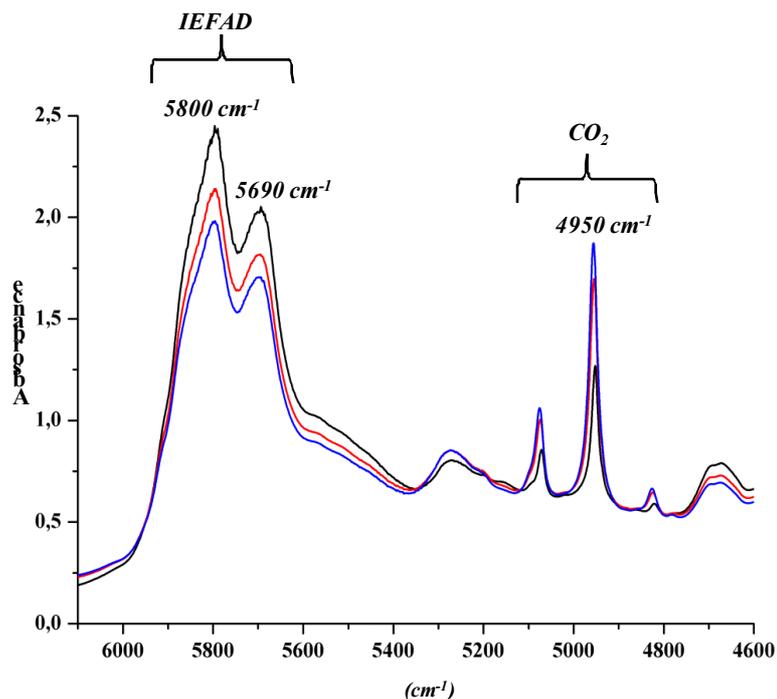


Figure IV- 5 : Spectres infrarouge de la phase riche en IEFAD, à 7,5 MPa (noir), 15 MPa (rouge) et 20 MPa (bleu), à 70°C.

### 2.3. TRAITEMENT DES DONNÉES POUR LA DÉTERMINATION DE LA MISCIBILITÉ MUTUELLE DES EFAD ET DU CO<sub>2</sub>

Pour déterminer la concentration en EFAD dans la phase gazeuse, la bande à 2860 cm<sup>-1</sup> associée au mode de vibration C-H de EFAD a été sélectionnée. La valeur de l'absorbance de ce pic nous permet ensuite de remonter à la concentration en IEFAD, grâce à la relation de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c$$

Avec :

- $A$ , l'absorbance de la bande de vibration des C-H d'IEFAD, localisée à 2860 cm<sup>-1</sup>,
- $c$ , la concentration en IEFAD (en mol/L),
- $l$ , le trajet optique de la cellule (en cm),
- $\epsilon$ , le coefficient d'extinction molaire relatif à cette bande (en L.cm<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>).

Dans cette étude, la hauteur du pic est privilégiée à l'intégration de son aire, en raison de la superposition d'une autre bande CH dans la même région spectrale. De plus, la sélection des bornes d'intégration est très aléatoire et entraîne une large gamme d'erreur dans la valeur des

aires. Il faut ensuite calculer les coefficients d'extinction molaire des bandes sélectionnées, grâce à la mesure des spectres de solutions de concentrations connues en IEFAD et TEFAD, dilués dans du tétrachlorure de carbone  $\text{CCl}_4$ . L'utilisation d'un solvant apolaire tel que le  $\text{CCl}_4$  n'a, *a priori*, aucune influence sur la valeur des coefficients d'extinction molaire.

La même procédure est suivie pour l'estimation du gonflement des EFAD par le  $\text{CO}_2$ . Dans ce cas, on considère la hauteur de la bande localisée à  $5690 \text{ cm}^{-1}$ , laquelle est associée à une harmonique de la vibration CH. Le coefficient d'extinction molaire de cette bande est calculé à partir des spectres des EFAD purs, mesurés à température ambiante, et pour lesquels les densités sont connues.

Enfin, la concentration en  $\text{CO}_2$  incorporé dans la phase riche en EFAD est calculée à partir de la hauteur du pic à  $4950 \text{ cm}^{-1}$ , relatif à la combinaison  $\nu_1+2\nu_2+\nu_3$ . Le coefficient d'extinction molaire est estimé en enregistrant les spectres infrarouge du  $\text{CO}_2$  à différentes températures et pressions, les densités (ou concentrations) correspondantes étant décrites dans la littérature.<sup>5</sup> On évalue que la valeur du coefficient d'extinction molaire mesuré ne varie pas lorsque le  $\text{CO}_2$  se trouve absorbé dans la phase huileuse.

Les coefficients d'extinction molaire des bandes de vibration des IEFAD, TEFAD et du  $\text{CO}_2$  sont répertoriés dans le Tableau IV- 1 :

**Tableau IV- 1 : Coefficients d'extinction molaire de différentes bandes de vibration relatives à IEFAD, TEFAD et au  $\text{CO}_2$ .**

Vibrations	IEFAD				TEFAD				$\text{CO}_2$
	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{C-H}^+}$ $\delta_{\text{C-H}}$	$2\nu_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{C-H}^+}$ $\delta_{\text{C-H}}$	$2\nu_{\text{C-H}}$	$\nu_1+2\nu_2+\nu_3$
$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	1736	2857	4263	5690	1736	2863	4263	5711	4960
$\epsilon \text{ (L.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}\text{)}$	1069	821	4,73	2,60	1127	829	7,42	1,51	0,21

#### 2.4. SOLUBILITE DES EFAD DANS LA PHASE RICHE EN $\text{CO}_2$

Les concentrations en TEFAD et IEFAD sont déterminées dans la phase gazeuse, à différentes pressions et températures (Figure IV- 6). Quelle que soit la température, la solubilité des deux synthons EFAD est négligeable pour des pressions en dessous de 10 MPa, puis elle augmente fortement à partir de cette valeur. Cet effet est accentué à basse température.

Même si les concentrations restent très faibles, de l'ordre de la mmol/L, on ne peut pas négliger la solubilité des EFAD dans la phase riche en CO<sub>2</sub>. Pour une pression donnée, une hausse de la température diminue la solubilité des EFAD. Enfin, pour les mêmes conditions de température et de pression, la solubilité de TEFAD dans la phase riche en CO<sub>2</sub> est toujours supérieure à celle d'IEFAD.

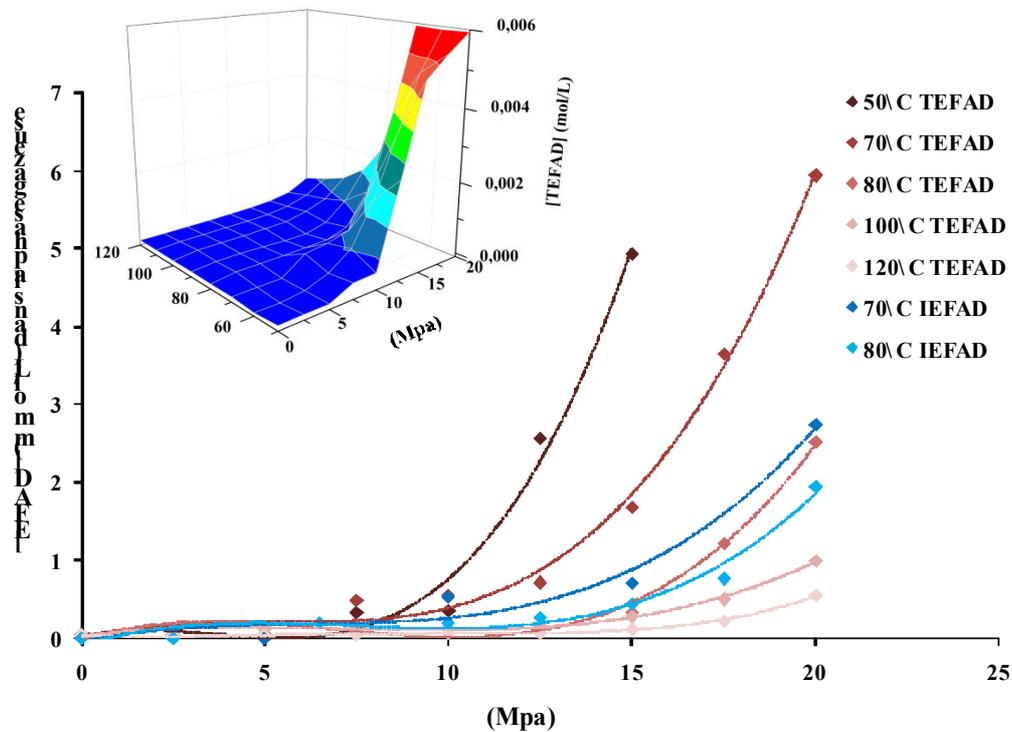


Figure IV- 6 : Concentrations en TEFAD et IEFAD dans la phase riche en CO<sub>2</sub> en fonction de la pression, à différentes températures. En encart : représentation 3D de la concentration en TEFAD dans la phase gazeuse en fonction de la pression et de la température.

Pour différencier les effets de la température et de la pression, les concentrations en TEFAD et IEFAD sont étudiées en fonction de la densité en CO<sub>2</sub>, pour différentes températures (Figure IV- 7). On s'aperçoit alors que seule la valeur de la densité du CO<sub>2</sub> influe sur la miscibilité des EFAD avec le CO<sub>2</sub>. En effet, quelle que soit la température du système, la

concentration en EFAD augmente avec la densité du CO<sub>2</sub>. Pour une densité donnée, les effets de la température peuvent être considérés comme négligeables.

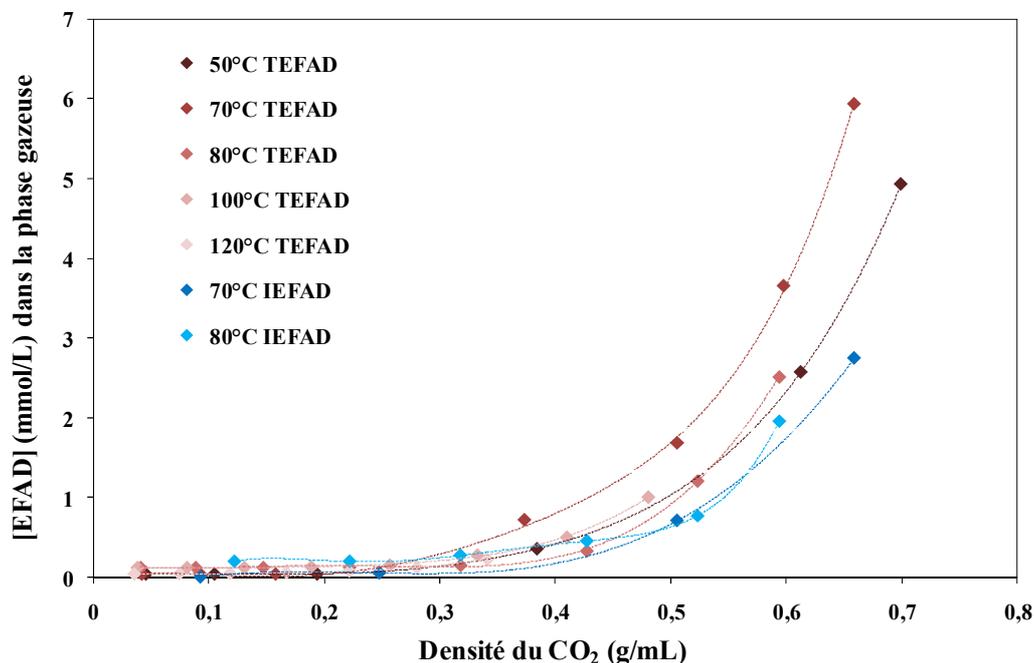


Figure IV- 7 : Concentrations en TEFAD et IEFAD dans la phase riche en CO<sub>2</sub>, en fonction de la densité en CO<sub>2</sub>

Pour mieux étudier les effets de la structure de nos synthons TEFAD et IEFAD sur leur miscibilité avec le CO<sub>2</sub>, nous avons comparé nos données de solubilité avec celles d'une série de glycérides<sup>6</sup> (Figure IV- 8). Cette série est composée d'un acide oléique, d'une monoléine (ester de glycérol avec une chaîne C18:1), d'une dioléine (ester de glycérol avec deux chaînes C18:1) et d'une trioléine (triglycéride de C18:1). Les données de solubilité de ces dérivés de glycérides sont rapportées en fonction de la densité en CO<sub>2</sub>, à 50°C.

Temelli *et al.* établissent que la polarité et la masse molaire des différents glycérides affectent considérablement la pression de vapeur saturante des molécules, et par suite, leur solubilité dans le CO<sub>2</sub>. Ainsi, la monoléine est plus soluble que la dioléine et la trioléine, en raison de sa plus faible masse molaire. Les valeurs de solubilité de TEFAD et IEFAD se trouvent être intermédiaires, entre celles de l'acide oléique et de la monoléine. TEFAD est légèrement plus soluble dans le CO<sub>2</sub> que IEFAD en raison de sa masse molaire plus faible (468 g/mol pour TEFAD contre 664 g/mol pour IEFAD). La plus petite molécule est l'acide oléique (282 g/mol), ce qui explique sa plus haute volatilité, et donc sa plus grande solubilité dans le CO<sub>2</sub>. Enfin, la solubilité de la monoléine est plus faible que celle de l'acide oléique en raison de sa

masse molaire supérieure, mais aussi de sa plus grande polarité due à la présence de deux fonctions alcool pendantes.

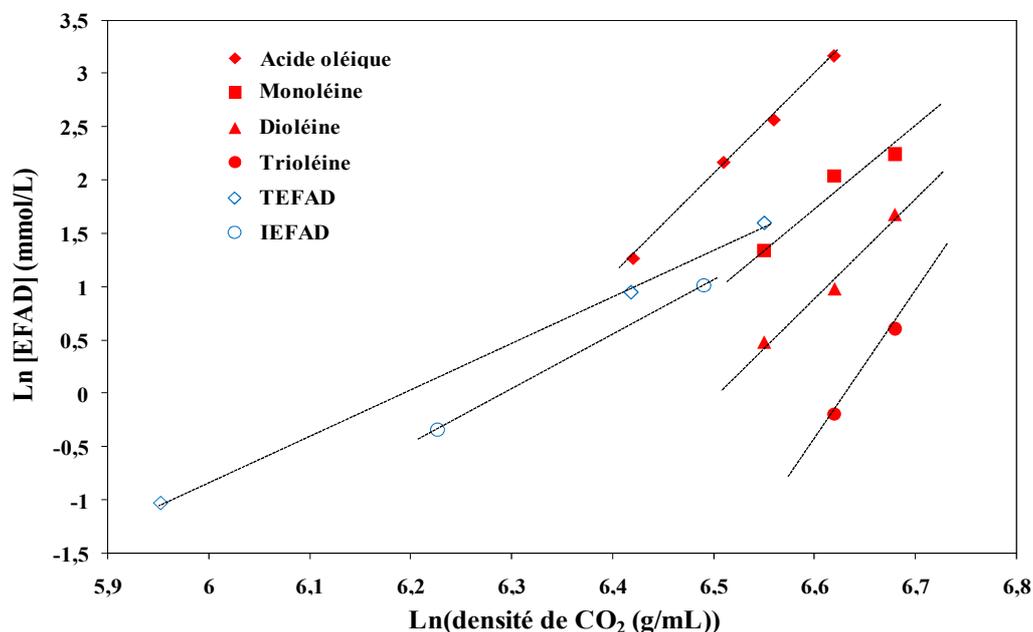


Figure IV- 8 : Comparaison de la concentration en EFAD dans la phase gazeuse avec celle de dérivés de glycérides, en fonction de la densité de CO<sub>2</sub>.

## 2.5. GONFLEMENT DE LA PHASE RICHE EN EFAD

Le gonflement des EFAD est calculé en fonction de la pression de CO<sub>2</sub>, pour différentes températures (50°C et 80°C pour IEFAD ; 50°C et 120°C pour TEFAD) (Figure IV- 9).

La méthode consiste à mesurer l'absorbance d'une bande spécifique des EFAD, précédemment sélectionnée, avant et après injection du CO<sub>2</sub>.<sup>7</sup> Ainsi, selon la loi de Beer-Lambert, on peut écrire :

$$A_0 = \epsilon.l.c_0$$

$$A = \epsilon.l.c$$

- Avec  $A_0$  et  $A$ , les absorbances de la bande des EFAD localisée à 5690 cm<sup>-1</sup>, avant et après injection du CO<sub>2</sub>.
- $c_0$  et  $c$ , les concentrations en EFAD, avant et après injection du CO<sub>2</sub>,
- $l$ , le trajet optique de la cellule (en cm),
- $\epsilon = 2,60 \text{ L.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .

Si  $V$  est le volume de la phase huileuse avant exposition au gaz et  $V + \Delta V$  le volume de cette même phase après injection du  $\text{CO}_2$ , on peut écrire :

$$\frac{C_0}{C} = \frac{V + \Delta V}{V} = 1 + \frac{\Delta V}{V} = 1 + S$$

Ainsi, en combinant ces trois équations, on obtient la formule donnant le gonflement  $S$  de la phase riche en EFAD :

$$S = \frac{A_0}{A} - 1$$

Le gonflement le plus important est obtenu dans le cas de TEFAD. Néanmoins, dans les deux cas, le gonflement de la phase huileuse augmente de façon significative avec la pression, jusqu'à environ 60% pour une pression de 20 MPa à 50°C. Dans des conditions isobares, l'élévation de température entraîne une diminution du gonflement.

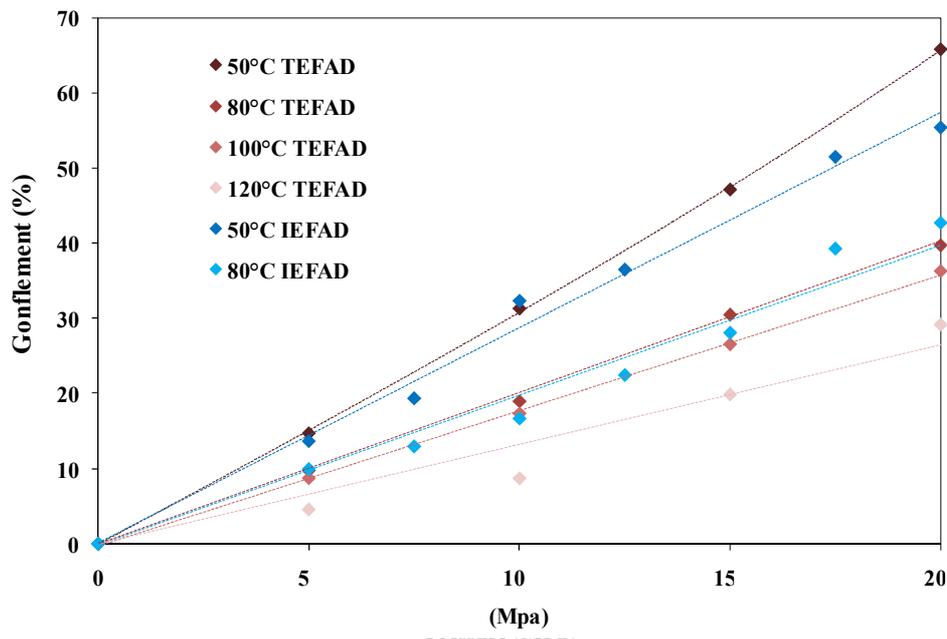


Figure IV- 9 : Gonflement de TEFAD et IEFAD en fonction de la pression de  $\text{CO}_2$ , pour différentes températures.

2.6. ABSORPTION DU CO<sub>2</sub> DANS LA PHASE HUILEUSE

La concentration en CO<sub>2</sub> dans la phase huileuse est mesurée en fonction de la pression, à 50°C et 80°C pour IEFAD, et à 50°C et 120°C pour TEFAD (Figure IV- 10). Dans les deux cas et en toute logique, la concentration en CO<sub>2</sub> absorbé croît avec la pression en CO<sub>2</sub> injecté. Pour une pression donnée, une augmentation de la température entraîne un abaissement du pourcentage massique de CO<sub>2</sub> incorporé dans la phase riche en EFAD. On peut ainsi confirmer que l'évolution de la concentration en CO<sub>2</sub> dans la phase huileuse suit la même tendance que celle du gonflement de cette même phase. Enfin, pour un couple (P ;T) donné, on injecte légèrement plus de CO<sub>2</sub> dans une phase riche en TEFAD que dans une phase riche en IEFAD, ce qui est une fois de plus connecté au gonflement puisque TEFAD se dilate plus que IEFAD. La différence d'absorption du CO<sub>2</sub> selon la phase huileuse peut être expliquée par la nature des époxydes. En effet, il existe des disparités dans les forces d'interaction, les interactions [CO<sub>2</sub>/époxyde terminal] pouvant être plus fortes que les interactions [CO<sub>2</sub>/époxyde interne]. Autrement dit, le composé TEFAD aurait plus d'affinité avec le CO<sub>2</sub> que son homologue IEFAD.

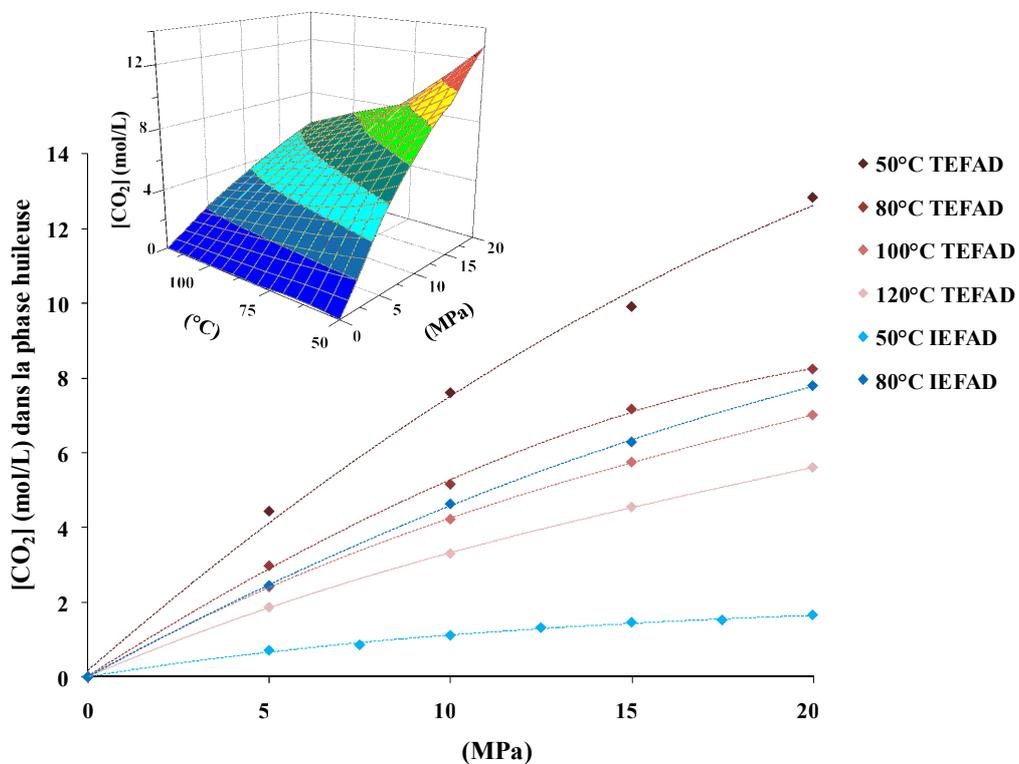
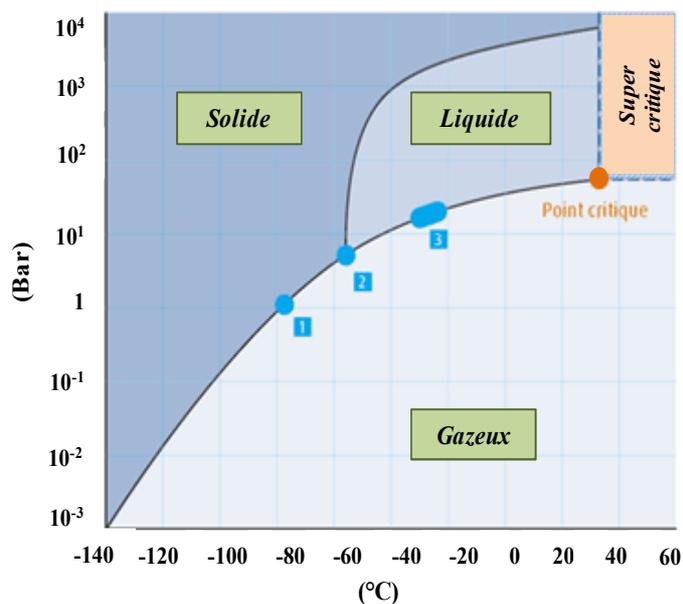


Figure IV- 10 : Absorption du CO<sub>2</sub> dans les phases IEFAD et TEFAD en fonction de la pression de CO<sub>2</sub> injecté, pour différentes températures. En encart : représentation 3D de l'absorption du CO<sub>2</sub> dans la phase riche en TEFAD, en fonction de la pression de CO<sub>2</sub> et de la température.

### 3. ETUDE CINÉTIQUE DE LA RÉACTION DE CARBONATATION DES EFAD

A notre connaissance, la littérature décrit seulement des protocoles de carbonatation à partir de triglycérides époxydés.<sup>4, 7-10</sup> La présence de la fonction époxyde au milieu de la chaîne carbonée ne facilite généralement pas l'obtention de taux de carbonatation élevés, et la réaction entre l'huile époxydée et le CO<sub>2</sub> demande des températures et pressions élevées pour qu'elle soit efficace. Le CO<sub>2</sub> est donc généralement utilisé dans des conditions supercritiques (température supérieure à 31,1°C et pression supérieure à 7,38 MPa, Figure IV- 11), domaine dans lequel le fluide supercritique a des paramètres de solubilité et de densité proches des liquides.



- 1 Point de sublimation de la glace carbonique: 1,013 bar; -78,5 °C
- 2 Point triple du CO<sub>2</sub>: 1,013 bar; -78,5 °C
- 3 Paramètres opératoires de CO<sub>2</sub> liquide: 14 bar; -30°C jusqu'à 20 bar; -20°C

Figure IV- 11 : Diagramme de phase du CO<sub>2</sub>.

La réaction de carbonatation de triglycérides époxydés est généralement catalysée par le bromure de tétrabutylammonium, TBABr. Ce dernier est décrit pour être le catalyseur le plus

efficace, probablement grâce à sa bonne solubilité dans la phase huileuse. Le Schéma IV- 3 décrit le mécanisme d'ouverture de cycle de l'époxyde par le CO<sub>2</sub> en présence de TBABr:

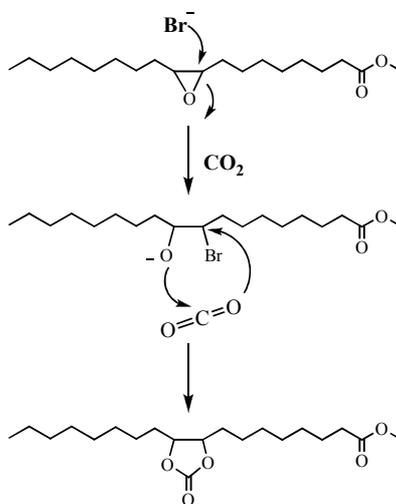


Schéma IV- 3 : Mécanisme de formation d'un carbonate cyclique par réaction entre le CO<sub>2</sub> et la fonction époxyde catalysée par le TBABr.

Ce catalyseur peut être couplé avec SnCl<sub>4</sub> afin d'obtenir un couple acide/base de Lewis.<sup>9</sup> Un effet synergique entre les deux réactifs a été observé et l'hypothèse actuelle est que la base de Lewis active le CO<sub>2</sub> tandis que l'acide de Lewis active l'époxyde.

Dans notre étude, et sur la base des données de la littérature, nous utilisons 4% massique (par rapport à la masse totale d'EFAD) de TBABr seul. Le Schéma IV- 4 montre la réaction de formation des diesters à groupements carbonate internes, ICFAD, et des homologues à groupements carbonate terminaux, TCFAD.

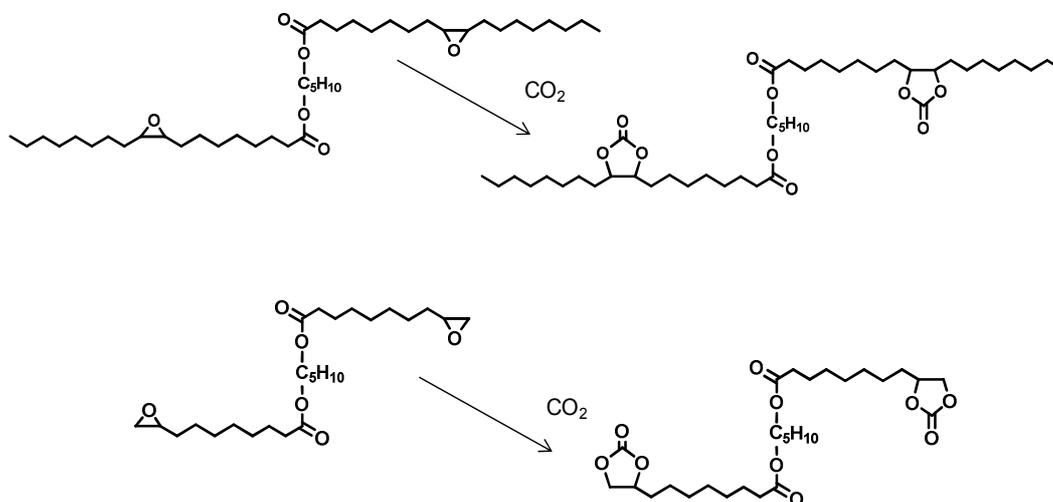


Schéma IV- 4 : Carbonatation d'IEFAD et TEFAD, formant respectivement ICFAD et TCFAD.

### 3.1. VALIDATION DE LA FORMATION DE CARBONATES CYCLIQUES PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE ET RMN <sup>1</sup>H

La cinétique de la réaction de carbonatation est étudiée en faisant varier la pression de CO<sub>2</sub>, de 5 à 18,5 MPa, et la température, de 60 à 140°C. La Figure IV- 12 et la Figure IV- 13 illustrent les changements des spectres infrarouge des EFAD qui se produisent lorsque les fonctions époxyde sont converties en fonctions carbonate cyclique. La formation de deux bandes à 1803 et 772 cm<sup>-1</sup>, correspondant aux vibrations de la liaison C=O du carbonate sont observées. La bande à 826 cm<sup>-1</sup> est associée à la vibration de la liaison C-O de l'époxyde. L'avancement de la réaction est suivi à travers l'évolution de l'absorbance de la bande du carbonate à 772 cm<sup>-1</sup>, ainsi que par l'évolution de l'absorbance de la bande de l'époxyde à 826 cm<sup>-1</sup>. On ne peut pas se focaliser sur l'apparition de la bande à 1803 cm<sup>-1</sup> car le pic sature au bout de quelques minutes.

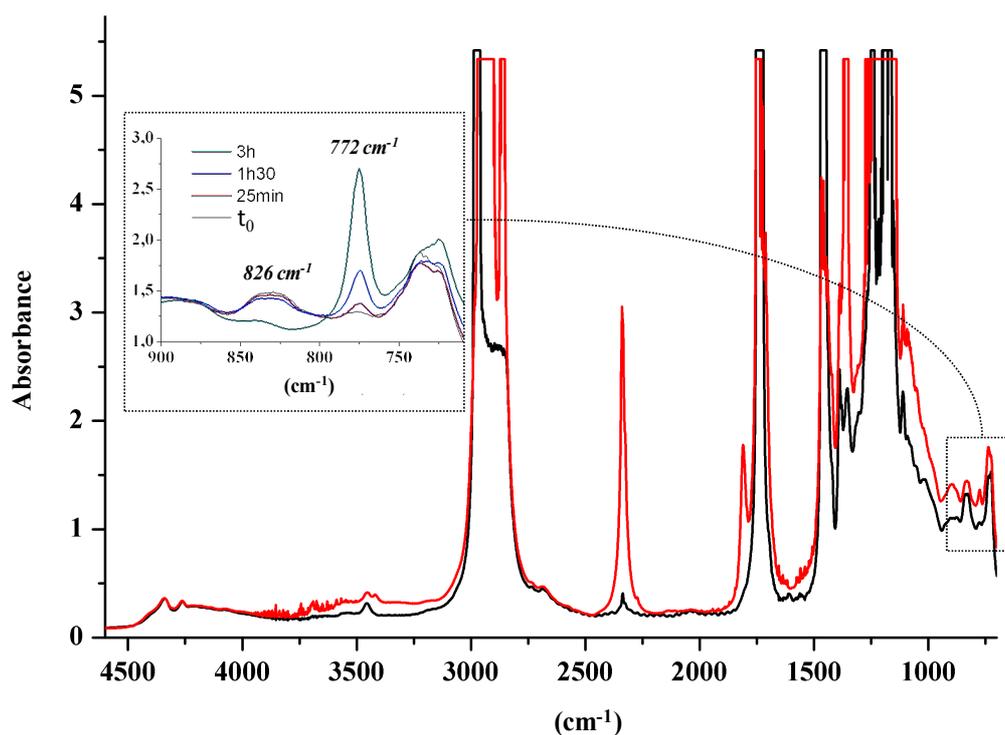


Figure IV- 12 : Suivi cinétique infrarouge de la réaction de carbonatation. Spectre d'IEFAD avant la réaction (noir) et spectre enregistré au bout de 25 min (rouge). En encart : Evolution de la hauteur de la bande du carbonate (772 cm<sup>-1</sup>) et de l'époxyde (826 cm<sup>-1</sup>)

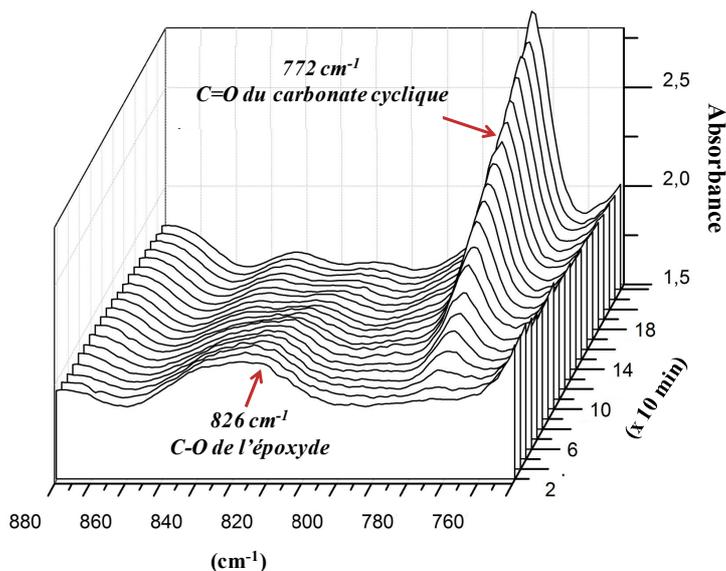


Figure IV- 13 : Evolution des bandes du carbonate cyclique et de l'époxyde en fonction du temps.

La Figure IV- 14 représente le spectre RMN  $^1\text{H}$  d'IEFAD et de son homologue carbonaté, ICFAD. La formation des précurseurs carbonatés est validée grâce à la disparition du pic à 2,8 ppm relatif aux protons *b* de l'époxyde, et grâce à l'apparition des multiplets à 4,1 et 4,6 ppm correspondants aux protons *e* du carbonate cyclique.

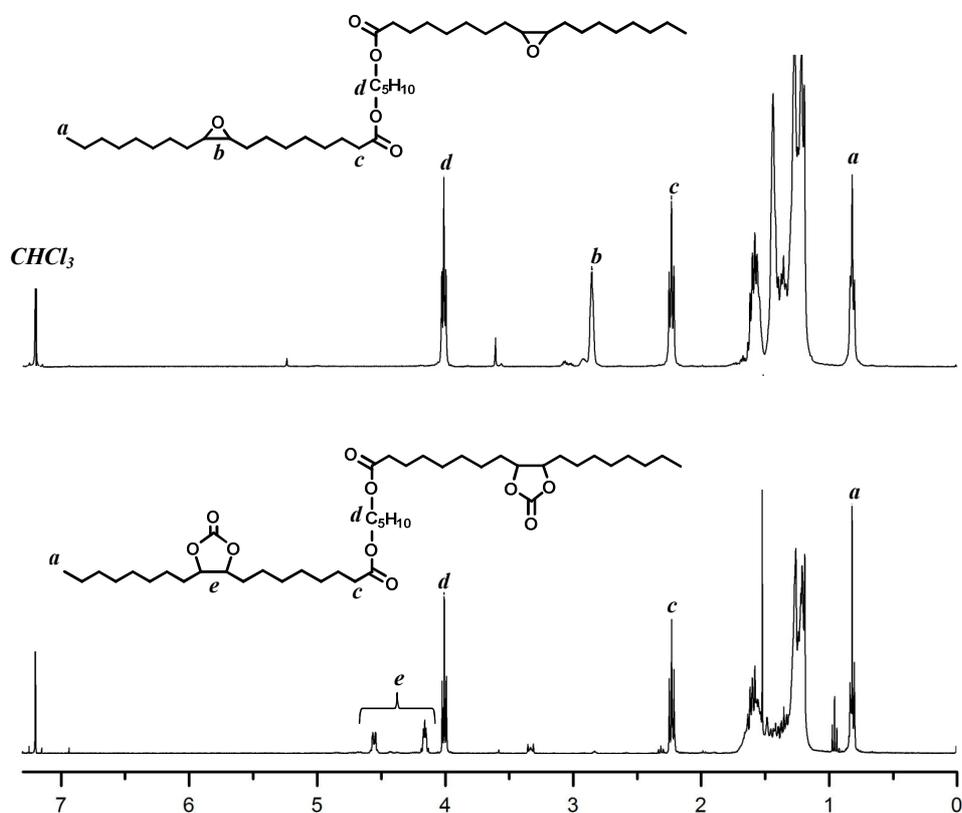


Figure IV- 14 : Spectres de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) d'IEFAD et d'ICFAD.

### 3.2. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA CINETIQUE DE CARBONATATION

Afin d'étudier l'effet de la température sur la cinétique de carbonatation, la pression a été fixée à 10 MPa. Les expériences sont réalisées successivement à des températures différentes et stoppées au bout de 100 minutes par dépressurisation de la cellule et arrêt du chauffage.

La Figure IV- 15 (courbes bleues) représente la conversion des fonctions époxyde des EFAD, basée sur l'augmentation de la bande du carbonate cyclique à  $772\text{ cm}^{-1}$ , pour des températures de réaction allant de 60 à 140°C. Comme prévu, la température favorise drastiquement la réaction de carbonatation pour les deux EFAD. On note cependant une nette différence de réactivité entre TEFAD et IEFAD, ce qui confirme un résultat attendu, à savoir que les fonctions époxyde terminales sont beaucoup plus réactives que leurs homologues internes. Par exemple, au bout de 100 min, 92% des TEFAD sont convertis en TCFAD lorsque la réaction est menée à 100°C. Dans les mêmes conditions de réaction, seulement 45% des IEFAD sont convertis. Une température de réaction de 140°C est nécessaire dans le cas des TEFAD pour atteindre une conversion totale au bout de 25 minutes.

### 3.3. INFLUENCE DE LA PRESSION SUR LA CINETIQUE DE CARBONATATION

Pour évaluer l'influence de la pression sur la cinétique de carbonatation, la température a été fixée à 120°C et les expériences réalisées successivement à des pressions variant de 5 à 18,5 MPa. Elles sont stoppées au bout de 100 minutes par dépressurisation de la cellule et arrêt du chauffage.

La pression de  $\text{CO}_2$  influe beaucoup sur la conversion des IEFAD en ICFAD (Figure IV- 15, courbes rouges). La conversion atteint un maximum de 90% lorsque la réaction est réalisée sous une pression de 10 MPa. Au dessus de cette valeur optimale, augmenter la pression défavorise la conversion des IEFAD. Ce phénomène pourrait être dû au fait que de trop hautes pressions défavorisent les interactions entre le catalyseur TBABr et les fonctions époxyde. Dans le cas de TEFAD, la pression du système n'a pas d'influence sur la conversion des époxydes qui varie entre 94% et 100%. Une fois de plus, ceci est expliqué par la grande réactivité des époxydes terminaux. Quelles que soient les conditions de réactions, la conversion de TEFAD en TCFAD est toujours plus rapide et quantitative que celle des IEFAD en ICFAD.

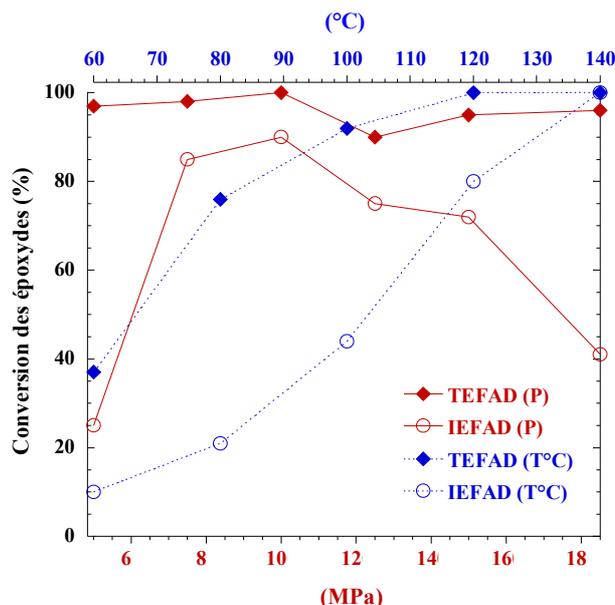


Figure IV- 15 : Conversion de TEFAD et IEFAD respectivement en TCFAD et ICFAD en fonction de la température (pression fixée à 10 MPa, courbes bleues) et de la pression de CO<sub>2</sub> (température fixée à 120°C, courbes rouges), après 100 min de réaction.

#### 4. SYNTHÈSE DE POLYURETHANES A PARTIR DES PRECURSEURS BISCARBONATES

Les ICFAD et TCFAD ont ensuite été polymérisés en masse avec l'éthylènediamine (EDA) et l'isophoronediamine (IPDA), à différentes températures, en l'absence de catalyseur. La réaction mise en jeu est l'addition d'une amine sur le carbonate cyclique engendrant une fonction uréthane (Schéma IV- 5). (Les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques, à savoir [carbonate] = [NH<sub>2</sub>])

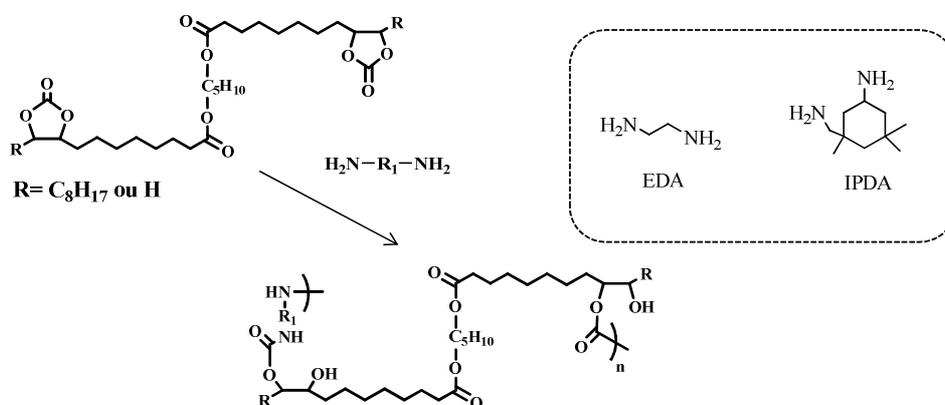


Schéma IV- 5 : Synthèse de polyuréthanes en masse par polyaddition des CFAD avec des diamines.

#### 4.1. ETUDE DU SUIVI CINÉTIQUE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

L'avancement de la polymérisation est suivi par spectroscopie infrarouge en mode Réflexion Totale Atténuée (ATR). Le CFAD est mélangé avec la diamine choisie (EDA ou IPDA), puis une goutte de ce mélange est déposée sur le cristal d'ATR, ce dernier étant chauffé au préalable à la température appropriée. Les spectres infrarouge sont immédiatement enregistrés, toutes les 10 minutes (Figure IV- 16).

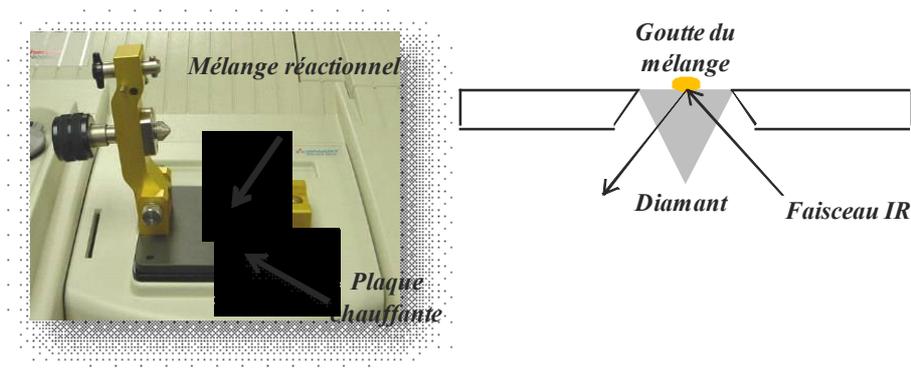


Figure IV- 16 : Suivi *in situ* de la polymérisation par ATR.

La Figure IV- 17 représente l'évolution du spectre infrarouge du milieu réactionnel ICFAD/IPDA, tout au long de la polymérisation, à 110°C. Le suivi cinétique de la polyaddition est réalisé grâce à la disparition des bandes de vibration des carbonates cycliques à 1803 et 772  $\text{cm}^{-1}$ . Il apparaît aussi de nouvelles bandes à 3330, 1714 et 1530  $\text{cm}^{-1}$ , relatives aux déformations des fonctions alcool, carbonyle et N-H, appartenant toutes les trois à la fonction uréthane créée.

Une série de polymérisations a été réalisée à partir des couples de monomères suivants : ICFAD/EDA à 70°C, TCFAD/IPDA à 70°C et 110°C, et ICFAD/IPDA à 70°C et 110°C. Pour chaque expérience, la valeur de l'absorbance de la bande de vibration du carbonate cyclique à 1803  $\text{cm}^{-1}$  est reportée en fonction du temps (Figure IV- 18). Le Tableau IV-2 rassemble les résultats obtenus pour chaque expérience.

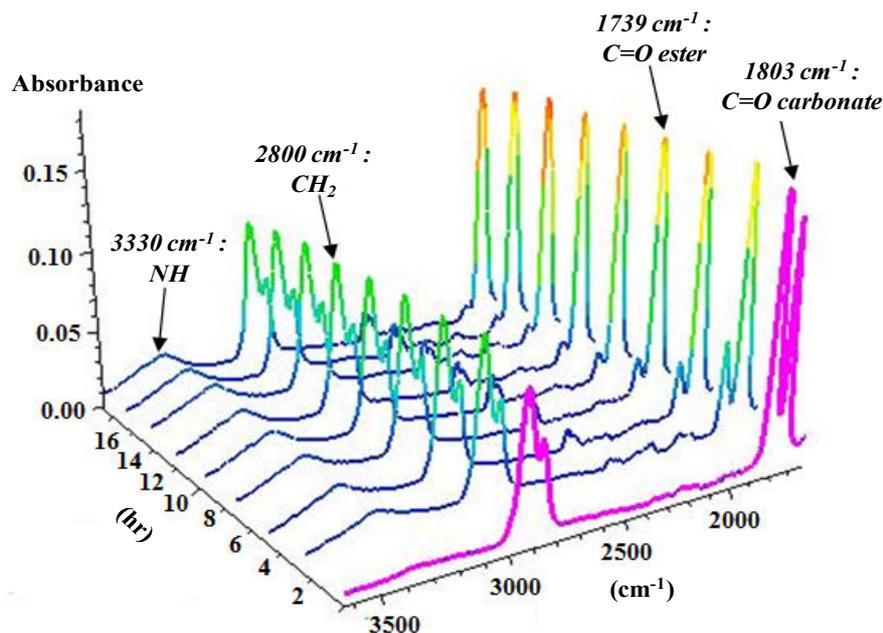


Figure IV- 17 : Evolution au cours du temps du spectre infrarouge du milieu de polymérisation ICFAD/IPDA (110°C).

Tableau IV- 2 : Caractéristiques des polyuréthanes issus d'ICFAD et TCFAD en fonction de la température et de la diamine.

Monomères	T(°C)	Conversion totale <sup>a</sup>	M <sub>w</sub> (g/mol) <sup>b</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	% amide <sup>c</sup>	T <sub>g</sub> (°C) <sup>d</sup>
ICFAD/EDA	70	3h	4 300	1,1	22	-25
ICFAD/IPDA	70	20h	9 100	1,3	-	-21
ICFAD/IPDA	110	12h	11 700	1,4	-	-19
TCFAD/IPDA	70	12h	10 700	1,4	-	-16
TCFAD/IPDA	110	9h	13 500	1,5	-	-13

<sup>(a)</sup> Après disparition complète de la bande de vibration des carbonates cycliques à 772 cm<sup>-1</sup>, excepté pour le poly(ICFAD/EDA) qui possède une bande résiduelle. <sup>(b)</sup> SEC, solvant THF, étalonnage PS. <sup>(c)</sup> Déterminé par RMN<sup>1</sup>H (intégration des pics à 2,1 ppm). <sup>(d)</sup> DSC, rampe de température de -100°C à 200°C, 10°C/min

Comme attendu, la hausse de la température favorise considérablement la conversion des carbonates cycliques en uréthanes. Par exemple dans le cas du couple ICFAD/IPDA, une réaction réalisée à 70°C se termine au bout de 12h contre 9h pour la même réaction réalisée à 110°C. On peut aussi noter que la conversion des carbonates cycliques est beaucoup plus sensible à la hausse de la température lorsque le monomère ICFAD est utilisé. La Figure IV-

18 met aussi en évidence la plus grande réactivité des monomères TCFAD par rapport aux ICFAD, montrant une fois de plus que les groupements carbonate cyclique terminaux sont beaucoup plus réactifs que les carbonates cycliques internes. En effet, pour le système TCFAD/IPDA, la conversion est complète au bout de 9h à 110°C, contre 12h dans les mêmes conditions de température pour le système ICFAD/IPDA. Enfin, lorsque l'EDA est utilisé comme co-monomère, la conversion des carbonates n'est pas complète (courbe rose), ce qui est expliqué par la présence de réactions secondaires impliquant la diamine. Ce dernier point est discuté dans le prochain paragraphe.

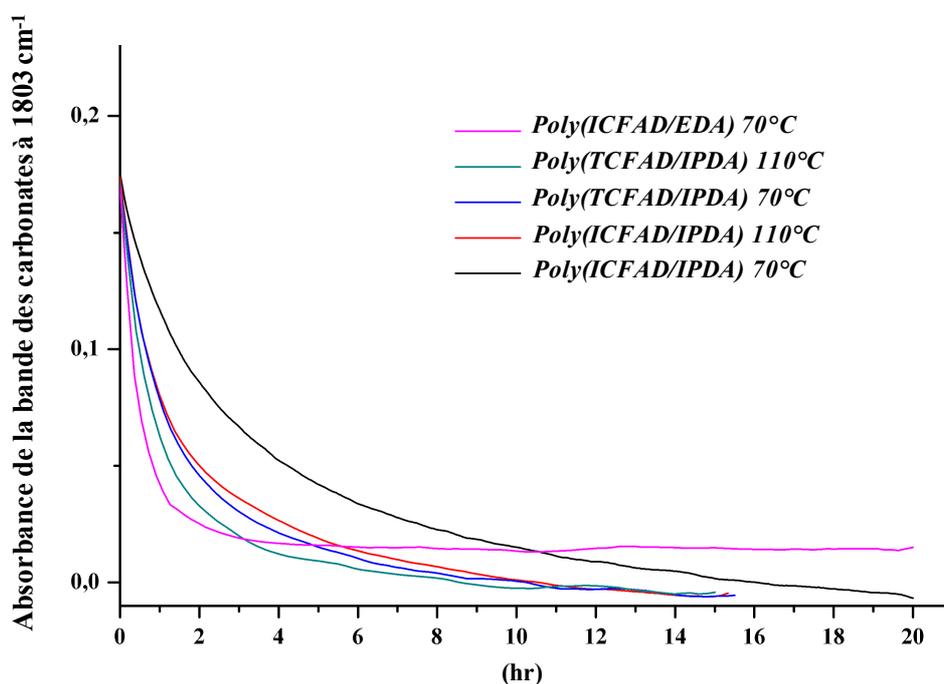
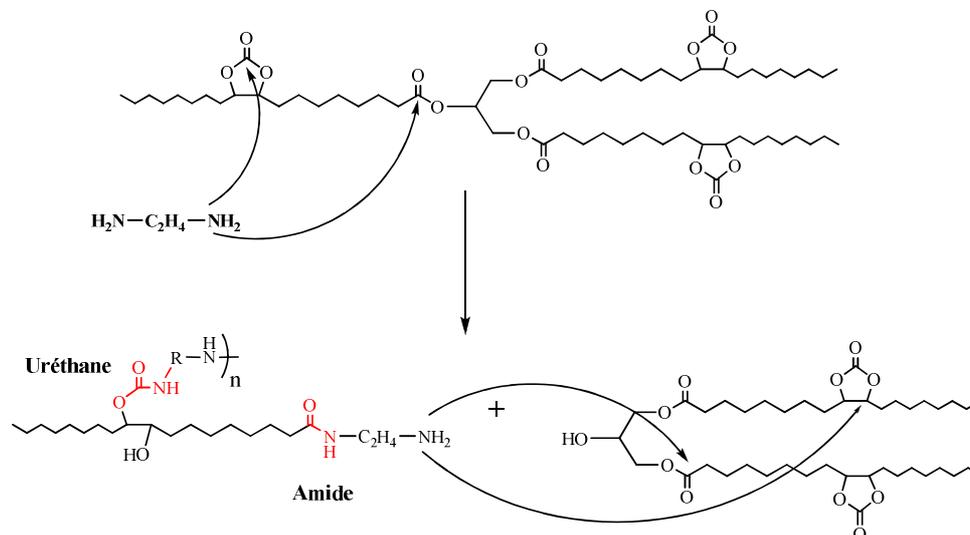


Figure IV- 18 : Cinétiques des polyadditions CFAD/IPDA et CFAD/EDA, à 70°C et 110°C.

#### 4.2. INFLUENCE DE LA DIAMINE SUR LA POLYMERISATION

La synthèse de polyuréthanes par polyaddition de triglycérides carbonatés et d'EDA a récemment été étudiée par Petrovic et ses collaborateurs.<sup>8</sup> Ces derniers ont montré l'existence d'une réaction secondaire entre la fonction ester des triglycérides et la diamine, engendrant la formation d'une fonction amide (Figure IV- 19). Ce phénomène entraîne un défaut de stœchiométrie entre les fonctions amine et carbonate cyclique, bloquant la croissance des chaînes et diminuant considérablement la masse molaire du polyuréthane final. Enfin, la présence de groupements amide affecte la structure, ainsi que les propriétés du polyuréthane

ainsi formé. Les auteurs démontrent également que cette réaction est favorisée lorsque la polymérisation est réalisée à des températures supérieures à 70°C.



**Figure IV- 19 : Réaction secondaire d'amidification de la fonction ester par l'éthylènediamine.**

Dans notre cas, la formation de fonctions amide n'est détectée que lors de l'utilisation de l'EDA. Aucune fonction amide n'est décelable dans le cas de l'emploi d'IPDA en tant que co-monomère. La formation des fonctions amide quand l'EDA est utilisé comme co-monomère a pu être révélée par spectroscopie infrarouge, par l'apparition d'une bande de vibration spécifique à  $1655\text{ cm}^{-1}$ , comme indiqué sur la Figure IV- 20 .

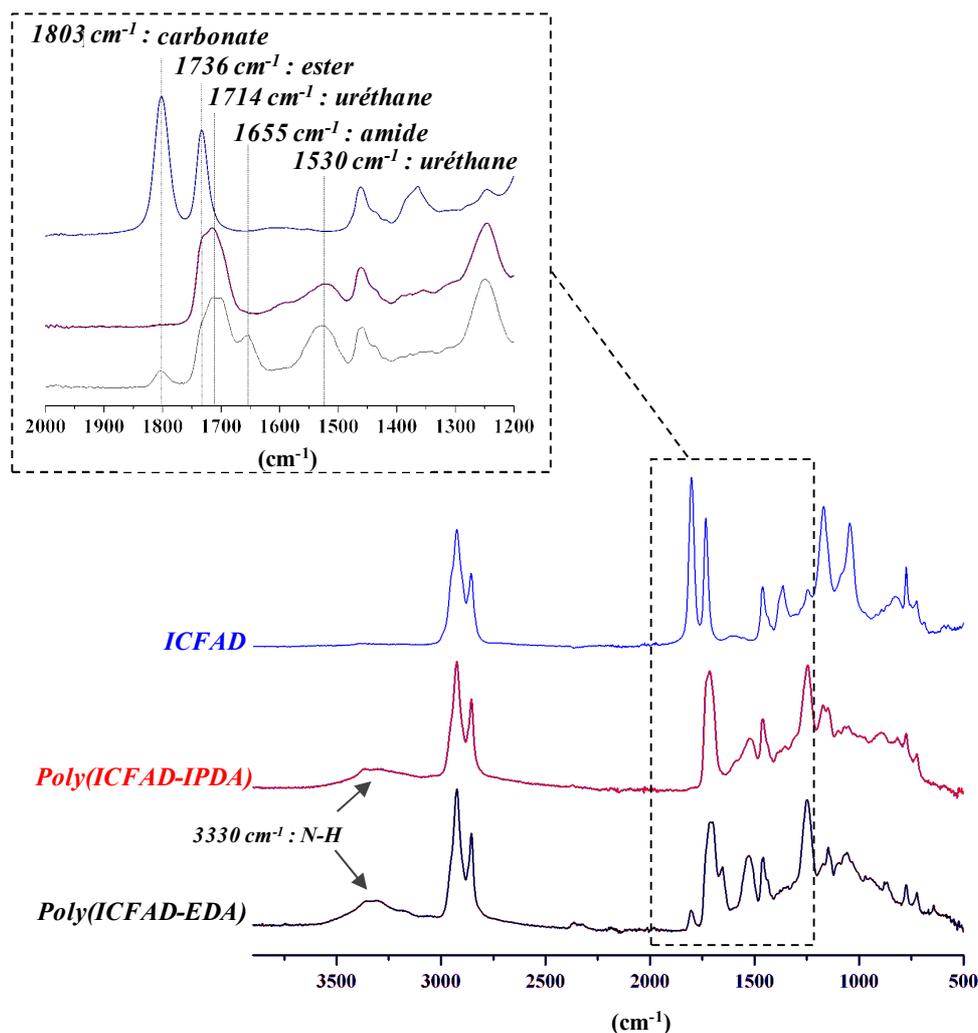


Figure IV- 20 : Mise en évidence de la formation d'amide par comparaison des spectres IR-ATR d'ICFAD (bleu) et des polyuréthanes préparés avec IPDA (rouge) et EDA (noir).

La présence de groupements amide est validée en comparant le spectre RMN  $^1\text{H}$  du polymère obtenu par la réaction d'ICFAD avec EDA avec celui d'ICFAD seul (Figure IV- 21). De nouveaux multiplets à 3,6 et 4,6 ppm révèlent la présence des protons *e* de la fonction uréthane et des protons *f* de l'alcool formé. Néanmoins, des signaux à 4,2 et 4,5 ppm, correspondant aux protons *a* du carbonate cyclique, n'ont pas entièrement disparu à la fin de la réaction, ce qui confirme la présence de groupements carbonate cycliques résiduels. Les fonctions amide sont caractérisées par l'apparition de nouveaux multiplets à 2,1 ppm, relatifs aux protons *g*. En intégrant ces derniers pics, on estime que 22% de fonctions amide sont formées.

En conclusion de cette partie, il apparaît que l'IPDA est une diamine beaucoup plus sélective vis-à-vis des carbonates cycliques que des esters, évitant la formation de fonctions amide

indésirables. En revanche, la formation d'amide est favorisée par d'utilisation d'amines primaires plus réactives, telle que l'EDA ; ces résultats sont en accord avec les données de la littérature.

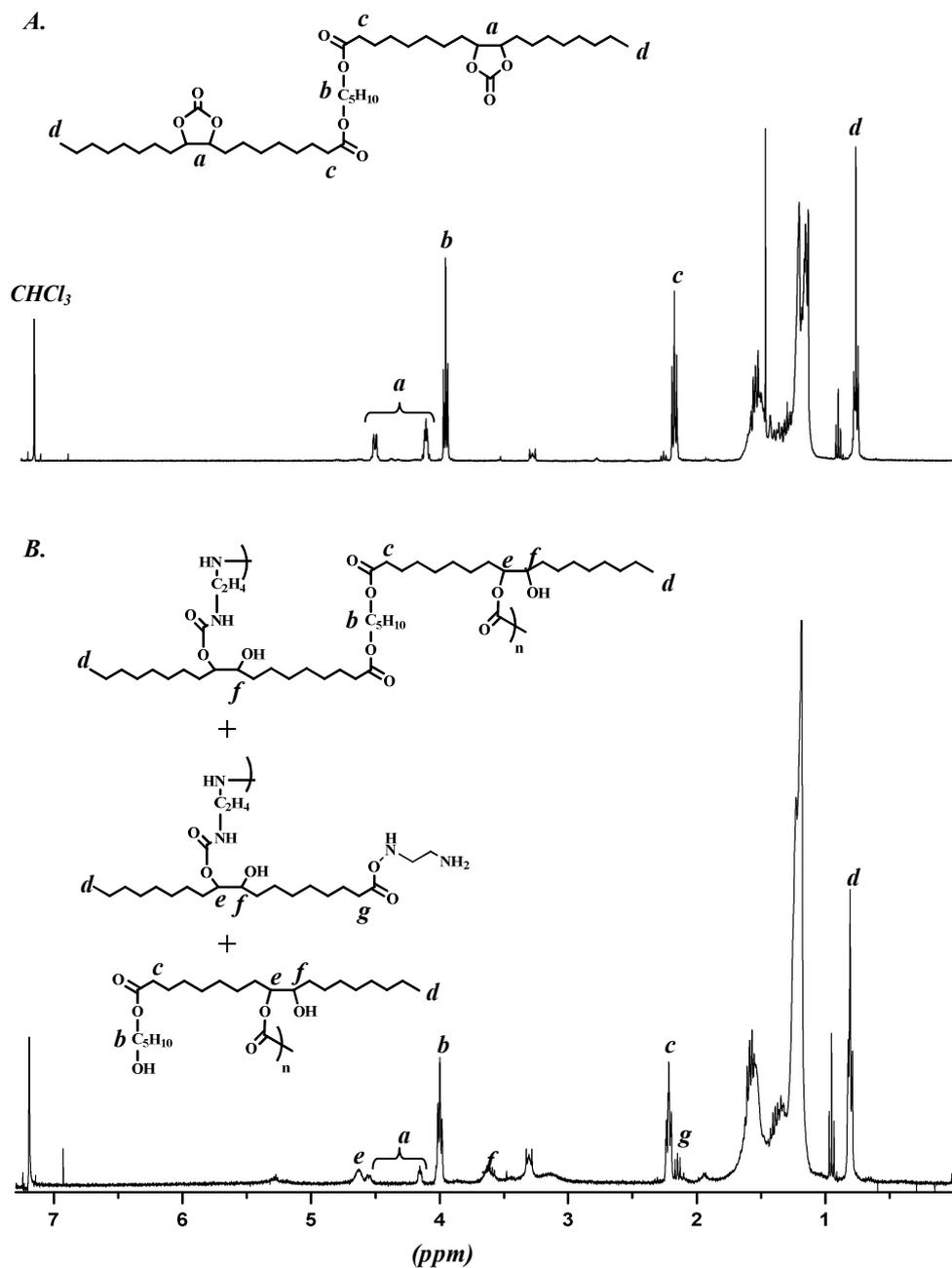


Figure IV- 21 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) d'ICFAD (A) et du polymère préparé avec EDA (B).

### 4.3. CARACTÉRISATION DES POLYURÉTHANES OBTENUS

#### 4.3.1. Analyse des masses molaires des polyuréthanes

Les polyuréthanes formés sont solubles dans le tétrahydrofurane, ce qui permet de déterminer leur masse molaire par chromatographie d'exclusion stérique, en utilisant ce solvant et un étalonnage polystyrène. Les données sont rassemblées dans le Tableau IV- 2. Quelles que soient les conditions de réaction, les masses molaires des polyuréthanes obtenus sont peu élevées ( $>13500$  g/mol) mais varient avec la température et la diamine utilisée.

Pour un couple fixe de monomères, augmenter la température de polymérisation de 70 à 110°C entraîne un léger accroissement des masses molaires. Les valeurs de dispersité  $M_w/M_n$  des polyuréthanes sont en dessous de 1,5, ce qui peut laisser penser à une conversion incomplète ou plutôt à un léger écart à la stœchiométrie. Aussi, les chaînes les plus grandes sont obtenues avec le couple TCFAD/IPDA, à 110°C ( $M_w = 13\ 500$  g/mol), ce qui est en accord avec le fait que le synthon TCFAD est plus réactif que son homologue ICFAD.

Il faut enfin mentionner que l'utilisation d'EDA entraîne la formation de chaînes courtes, avec une masse molaire de l'ordre de 4300 g/mol, phénomène que l'on peut expliquer par la perte de fonctions amine à travers l'amidification de l'ester.

La Figure IV- 22 montre les chromatogrammes SEC des polyuréthanes obtenus à partir des couples TCFAD/IPDA et ICFAD/IPDA, à 110°C. On peut noter l'absence de monomères résiduels dans les polymères finaux.

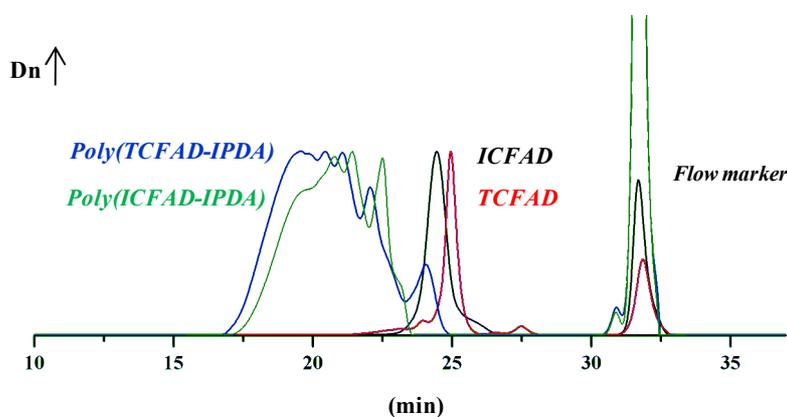


Figure IV- 22 : Chromatogrammes SEC de TCFAD, ICFAD, Poly(TCFAD-IPDA) et poly(ICFAD-IPDA) (solvant THF, étalonnage PS).

#### 4.3.2. Analyse thermomécanique des polyuréthanes

Les polyuréthanes ont été analysés par analyse enthalpique différentielle. Les thermogrammes révèlent la présence d'une température de transition vitreuse  $T_g$  pour tous les échantillons, allant de  $-25$  à  $-13^\circ\text{C}$  (Tableau IV- 22). Les polymères obtenus à partir d'ICFAD possèdent une  $T_g$  systématiquement plus basse que celle des polymères issus de TCFAD. Ceci peut être relié à la masse molaire des poly(ICFAD)s qui est légèrement plus basse que celle des poly(TCFAD). Une autre explication est la présence de chaînes pendantes dans les poly(ICFAD) qui peuvent jouer le rôle de plastifiant dans le matériau, entraînant une diminution de la  $T_g$  (Figure IV- 23). Comme prévu, les  $T_g$  de tous ces polyuréthanes linéaires sont beaucoup plus basses que celles des polymères réticulés issus d'huile de soja carbonaté et d'EDA, dont la  $T_g$  est proche de  $20^\circ\text{C}$ .

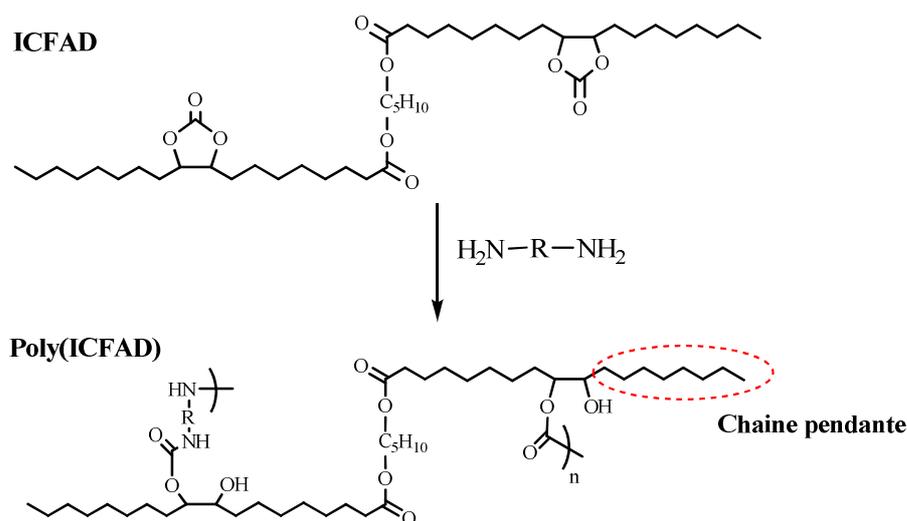


Figure IV- 23 : Présence de chaînes pendantes dans la structure des poly(ICFAD)s.

## CONCLUSION

Dans cette étude, de nouveaux polyuréthanes ont été synthétisés par polyaddition en masse de diamines avec des biscarbonates issus de l'oléate de méthyle, ce qui permet de s'affranchir de l'utilisation d'isocyanates. Ces biscarbonates, appelés ICFAD et TCFAD, sont obtenus par carbonation de leurs précurseurs époxydés, IEFAD et TEFAD, avec du  $\text{CO}_2$ . La miscibilité des dérivés de corps gras avec le  $\text{CO}_2$  a d'abord été étudiée, en fonction de la température ( $70-$

110°C) et de la pression (5-20 MPa). TEFAD, de masse molaire plus basse, est plus volatile que IEFAD, est donc plus soluble dans la phase CO<sub>2</sub> gazeuse. De même, la phase huileuse est davantage gonflée par le CO<sub>2</sub> dans le cas de TEFAD. Ce comportement pourrait gouverner partiellement les cinétiques de carbonatation, réalisées en présence de TBABr comme catalyseur. En effet, pour un couple (P ; T) donné, TEFAD est converti en TCFAD beaucoup plus rapidement que IEFAD. Ceci est aussi dû à la nature très réactive des fonctions époxyde terminales présentes dans TEFAD. Les polyuréthanes obtenus par polyaddition des précurseurs carbonatés avec l'IPDA ou l'EDA affichent des masses molaires relativement faibles allant jusqu'à 13500 g/mol et des températures de transition vitreuse proches de -15°C. On peut aussi noter que la réaction secondaire entre les fonctions amine et le groupement ester des biscarbonates biosourcés n'est pas observée lorsque une diamine secondaire est utilisée comme co-monomère.

## RÉFÉRENCES

---

- (1) *US Pat.*, 6 120 905, 2006.
- (2) G. Rokicki and A. Piotrowska, *Polymer*, 2002, **43**, 2927-2935.
- (3) H. Tomita, F. Sanda and T. Endo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2001, **39**, 162-168.
- (4) B. Tamami, S. Sohn and G. L. Wilkes, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, **92**, 883-891.
- (5) National Institute of Standards and Technology, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- (6) Ö. Güçlü-Üstündag and F. Temelli, *The Journal of Supercritical Fluids*, 2006, **38**, 275-288.
- (7) K. M. Doll and S. Z. Erhan, *J. Agric. Food. Chem.*, 2005, **53**, 9608-9614.
- (8) I. Javni, P. H. Doo and Z. S. Petrovic, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2008, **108**, 3867-3875.
- (9) Z. Li, Y. Zhao, S. Yan, X. Wang, M. Kang, J. Wang and H. Xiang, *Catal. Lett.*, 2008, **123**, 246-251.
- (10) N. Mann, S. K. Mendon, J. W. Rawlins and S. F. Thames, *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2008, **85**, 791-796.

**CHAPITRE V : NOUVEAUX POLYURÉTHANES  
ISSUS DE L'ACIDE OLÉIQUE GLYCOSIDE**

---

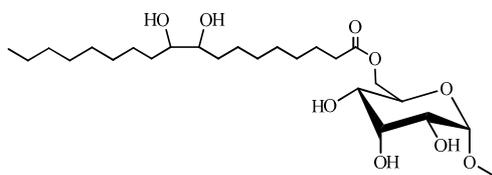


## TABLE DES MATIÈRES

---

<b>1. SYNTHÈSE DE POLYURETHANES A PARTIR DE L'ACIDE OLEIQUE GLYCOSIDE</b>	<b>169</b>
1.1. Analyse spectrale de l'AOG .....	169
1.2. Méthodologie .....	170
1.3. Polymérisation dans le THF .....	171
1.4. Polymérisation dans le DMF .....	176
<b>2. SYNTHÈSE DE COPOLYMERES ISSUS DE L'AOG ET DE L'OLEATE DE PENTANOL.....</b>	<b>177</b>
2.1. Synthèse de réseaux a partir de copolymères AOG/OPH .....	178
2.2. Synthèse de copolymères linéaires .....	180

Ce chapitre traite de la polymérisation d'un nouveau polyol synthétisé par Mr Cédric EPOUNE dans le cadre d'une thèse effectuée en collaboration entre l'ITERG et le Laboratoire de Chimie Organique et Bioorganique (UMR 5246 ICBMS) de l'INSA de Lyon. Il s'agit d'un dérivé de l'acide oléique hydroxylé possédant un groupement glycoside terminal (Figure V- 11). Le motif glycoside est apporté par transestérification, et les fonctions alcool de la chaîne grasse sont générées par époxydation/hydroxylation de la double liaison. Pour simplifier, cette molécule est appelé AOG, pour Acide Oléique Glycoside.



**Figure V- 1 : Structure de l'Acide Oléique Glycoside.**

La plupart des glycopolymères<sup>1</sup> (polymères dont la structure comporte des groupements saccharidiques) synthétisés sont issus de dérivés vinyliques<sup>2</sup>, acryliques<sup>3-5</sup> ou acryloyles<sup>6</sup> sur lesquels sont incorporés des groupements saccharides pendants. La synthèse de polyuréthanes linéaires issus de dérivés glycosidiques a été très peu étudiée car il est difficile d'obtenir un monomère possédant une fonctionnalité de deux, la plupart des sucres possédant plus de 4 fonctions alcool réactives. Néanmoins, dans les années 1990, Deffieux et ses collaborateurs ont travaillé sur la synthèse de polyuréthanes linéaires à partir de seulement deux fonctions alcool primaire du sucrose, les autres alcool secondaire ayant été préalablement protégés.<sup>7</sup> Plus récemment, Hashimoto *et al.* ont synthétisé de nouveaux diols précurseurs de polyuréthanes, à partir de dérivés du glucose.<sup>8</sup>

Dans le cadre de notre étude, la structure de l'AOG se révèle très intéressante en raison de ses multiples fonctions alcool qui en font un précurseur potentiel de réseaux polyuréthane. Après avoir confirmé la structure de l'AOG et décrit les différentes méthodes de synthèse qui permettent l'obtention de polyuréthanes linéaires ou de réseaux, la deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à la modulation des propriétés thermomécaniques de copolymères préparés à partir de l'AOG et de l'oléate de pentanol hydroxylé (OPH).

## 1. SYNTHÈSE DE POLYURETHANES À PARTIR DE L'ACIDE OLEIQUE GLYCOSIDE

### 1.1. ANALYSE SPECTRALE DE L'AOG

La structure chimique de l'AOG est confirmée par l'analyse des spectres RMN  $^1\text{H}$  (Figure V-2) et RMN  $^{13}\text{C}$  (Figure V-3) réalisés respectivement dans le DMF- $d^7$  et le DMSO- $d^6$ . Les signaux relatifs aux protons *e*, *f*, *g*, *h*, *i* et *j* du groupement glycoside se situent entre 4,2 et 5,6 ppm. Le multiplet situé à 4,4 ppm correspond aux protons *b* des carbones porteurs des fonctions alcool de la chaîne C18. Sur le spectre RMN  $^{13}\text{C}$ , les signaux correspondants aux carbones du groupement glycoside se trouvent entre 50 et 75 ppm et ceux des deux carbones *b* se situent à 73,17 ppm.

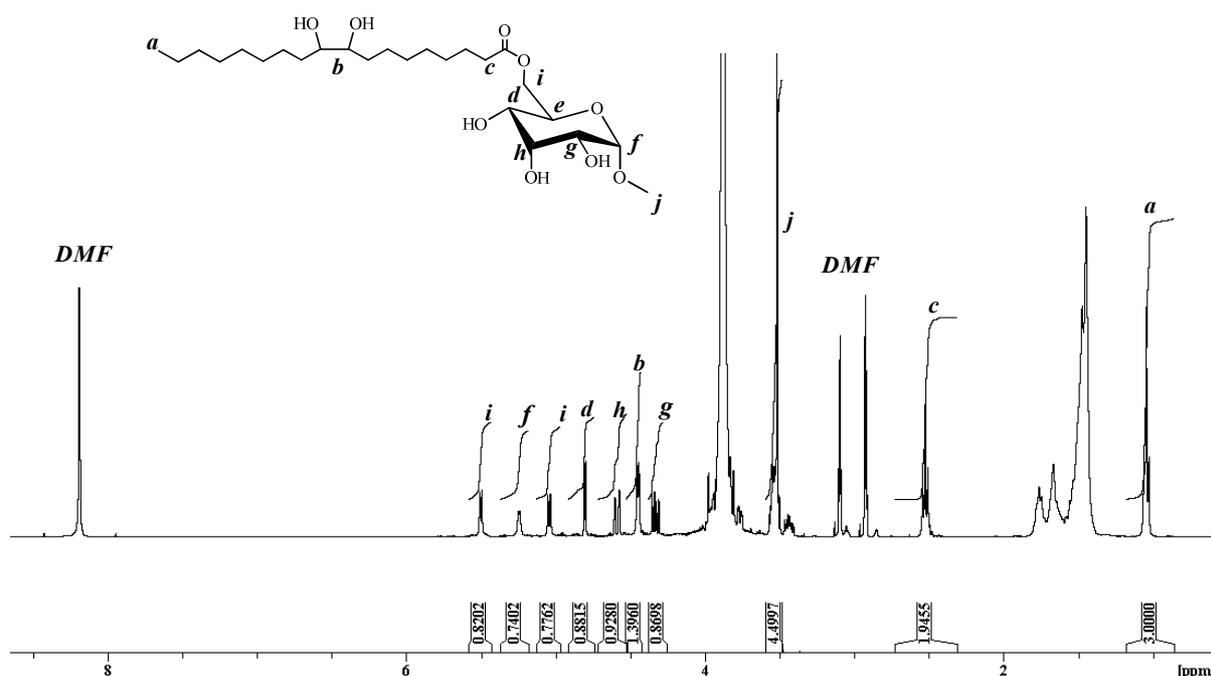


Figure V- 2 : Spectre de RMN  $^1\text{H}$  de l'AOG (DMF- $d^7$ , 400 MHz).

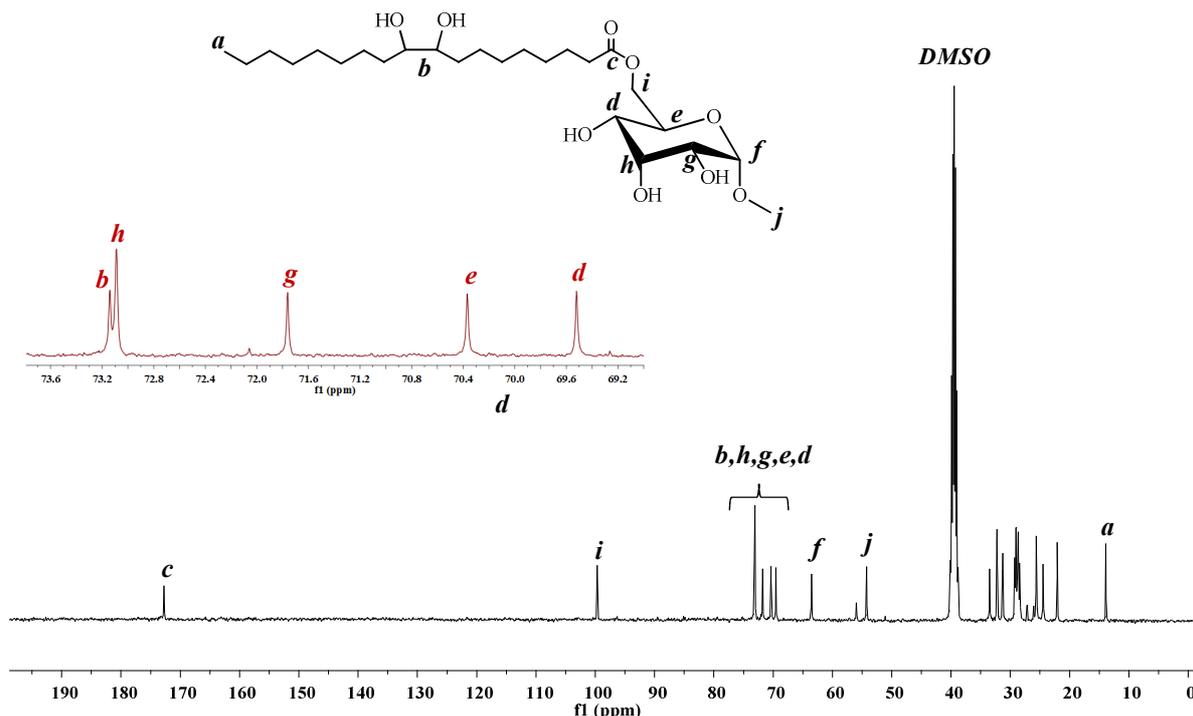


Figure V- 3 : Spectre de RMN <sup>13</sup>C de l'AOG (DMSO-d<sup>6</sup>, 400 MHz).

## 1.2. MÉTHODOLOGIE

L'AOG a été testé comme polyol dans la synthèse de nouveaux polyuréthanes, en présence d'IPDI comme co-monomère (Figure V-4). Les polymérisations ont été catalysées par le DBTDL (0,1<sub>wt</sub>%) et menées à 60°C. Lorsque la réaction est réalisée en masse et pour un rapport molaire NCO/OH de 1, le milieu se fige au bout de quelques minutes, entraînant un mélange hétérogène difficile à caractériser. Le choix d'effectuer la polymérisation dans un solvant (THF ou DMF) permet une meilleure reproductibilité des expériences. Les réactifs sont alors solubilisés à 20% en masse par rapport à la masse totale.

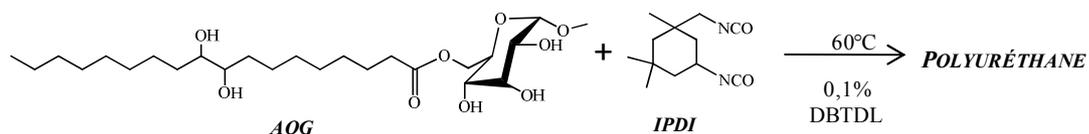


Figure V- 4 : Réaction de l'AOG avec l'IPDI à 60°C en présence de DBTDL.

Le suivi de chaque polymérisation a été réalisé par spectroscopie infrarouge, grâce à la disparition de la bande de vibration des fonctions isocyanate à 2250 cm<sup>-1</sup> ainsi que

l'apparition de celle des fonctions uréthane localisée à  $1530\text{ cm}^{-1}$ . La réaction est considérée comme finie lorsque la bande de vibration des fonctions isocyanate n'évolue plus.

### 1.3. POLYMÉRISATION DANS LE THF

Le Tableau V-1 rassemble les résultats des polymérisations réalisées dans le THF, pour différents rapports molaires fonctions isocyanate / fonctions alcool.

**Tableau V- 1 : Résultats expérimentaux des polymérisations réalisées à partir de l'AOG et de l'IPDI dans le THF.**

	Rapport molaire $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$	Durée de la réaction <sup>a</sup>	Conversion NCO	Solubilité du polymère <sup>b</sup>	$M_w$ (g/mol) / IP <sup>c</sup>	Tg (°C) <sup>d</sup>
<b>1</b>	1	20h	Incomplète	Insoluble dans le THF	-	-
<b>2</b>	0,7	20h	Incomplète	Insoluble dans le THF	-	-
<b>3</b>	0,5	20h	Incomplète	Insoluble dans le THF	-	-
<b>4</b>	0,38	20h	Totale	Soluble dans le THF	13 500 / 1,7	39
<b>5</b>	0,2	20h	Totale	Soluble dans le THF	8 500 / 1,5	38

<sup>a</sup>Déterminée lorsque la bande de vibration des fonctions isocyanate à  $2250\text{ cm}^{-1}$  n'évolue plus. <sup>b</sup> Solubilité du polymère dans le solvant lorsque la réaction n'évolue plus. <sup>c</sup> SEC, solvant DMF, étalonnage PS,  $IP = \text{dispersité} = M_w/M_n$ . <sup>d</sup> DSC, rampe de  $-100^\circ\text{C}$  à  $150^\circ\text{C}$ , à  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Lorsque la polymérisation est réalisée en proportion stœchiométrique de fonctions isocyanate par rapport aux fonctions alcool, on s'attend à l'obtention d'un réseau et à une conversion totale des fonctions réactives (entrée **1**). Or, même si le caractère insoluble du polymère dans le THF témoigne d'une contribution d'au moins 3 fonctions alcool de l'AOG, l'analyse par infrarouge du polyuréthane montre la présence de fonctions alcool et isocyanate résiduelles. En effet, la bande de vibration des fonctions isocyanate à  $2250\text{ cm}^{-1}$  diminue pendant 20h mais ne disparaît pas complètement.

Ces observations sont toujours valables lorsque les fonctions isocyanate sont introduites en défaut (entrées 2 et 3). En effet, pour des rapports molaires compris entre 0,5 et 1, la conversion des fonctions isocyanate reste incomplète, ce qui se traduit par une absence de réactivité de certaines fonctions alcool.

Pour des rapports molaires inférieurs ou égaux à 0,38, la conversion des fonctions isocyanate est complète au bout de 20h comme le montre le suivi cinétique en infrarouge sur la Figure V-5. De façon remarquable, les polyuréthanes ainsi obtenus sont solubles dans le THF (entrées 4 et 5). Ces résultats amènent à penser que cette valeur seuil de 0,38 correspond à ne considérer que la seule contribution de seulement deux fonctions alcool sur les cinq que comporte ce polyol.

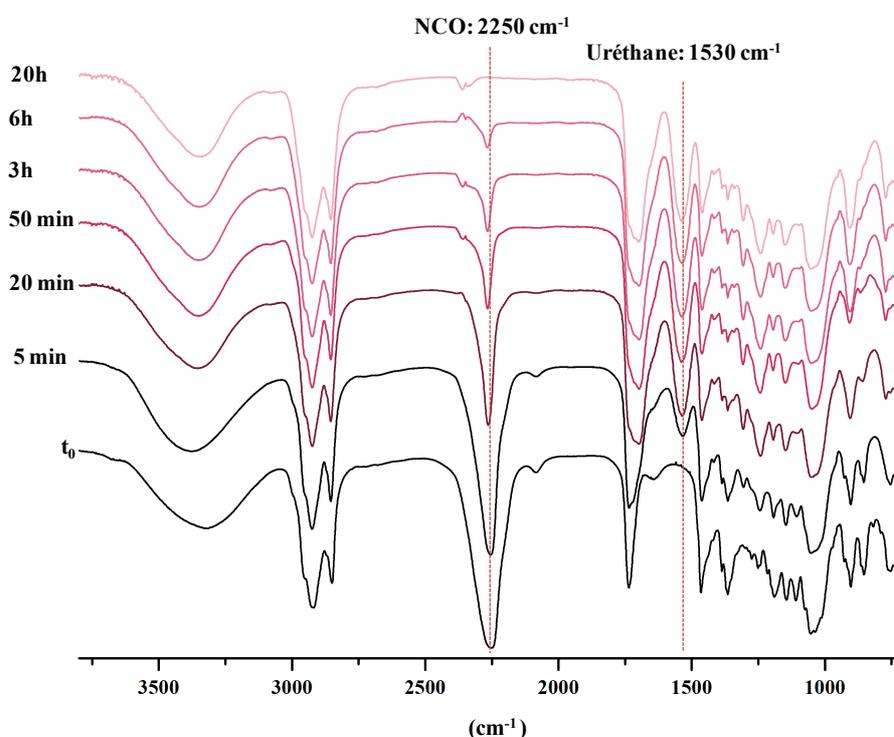


Figure V- 5 : Suivi cinétique par spectroscopie infrarouge de la polymérisation de l'AOG avec l'IPDI.

L'analyse du spectre RMN  $^1\text{H}$  du polyuréthane obtenu révèle la disparition du signal à 4,40 ppm des deux protons *b* des carbones porteurs des fonctions alcool de la chaîne C18 (Figure V-6). A l'inverse, les signaux localisés à 4,25 ppm, 4,50 ppm et 4,75 ppm relatifs aux protons *d*, *g* et *h* des carbones porteurs des fonctions alcool du groupement glycoside n'ont pas disparu, ce qui semble indiquer que ces fonctions alcool n'ont pas réagi lors de la polymérisation.

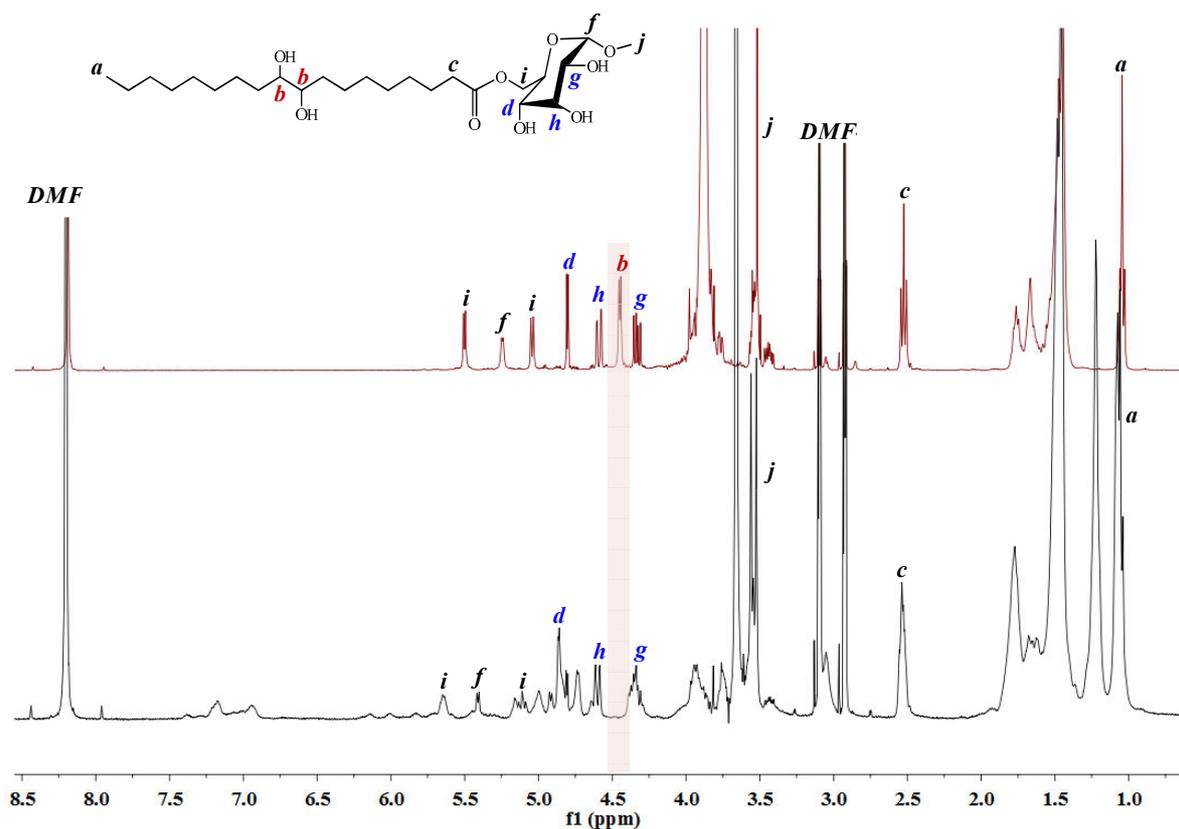


Figure V- 6 : Spectres RMN <sup>1</sup>H (DMF-d<sup>7</sup>, 400 MHz) de l'AOG (en rouge) et du polyuréthane linéaire (en noir).

Le spectre RMN <sup>13</sup>C du polyuréthane représenté Figure V-7 confirme les résultats obtenus précédemment. La comparaison avec le spectre RMN <sup>13</sup>C de l'AOG montre que les fonctions alcool de la chaîne C18 ont été consommées alors que celles du groupement glycoside ont été conservées. En effet, le signal à 73,17 ppm relatif aux deux carbones *b* porteurs des alcools de la chaîne C18 disparaît à la fin de la polymérisation, alors que les pics à 73,08 ppm, 71,77 ppm et 69,55 ppm correspondants respectivement aux carbones *e*, *d* et *g* du groupement glycoside sont encore présents.

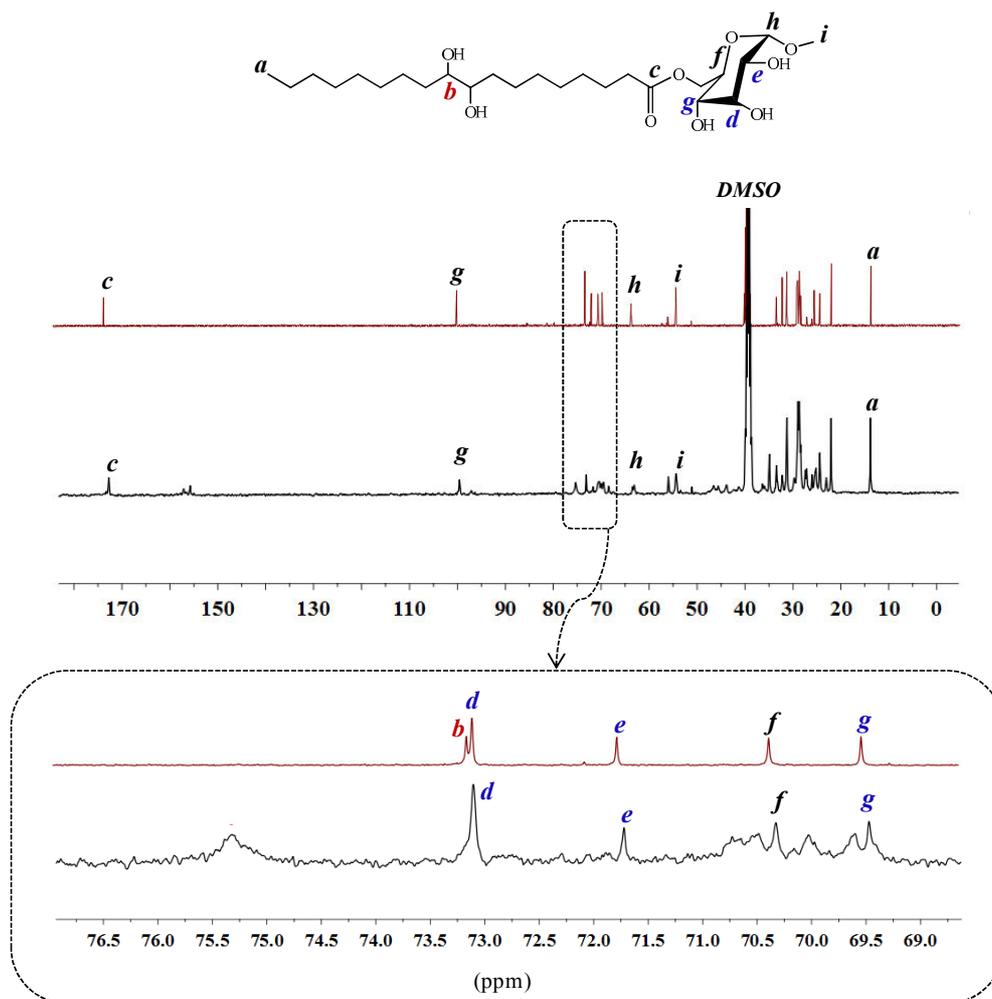


Figure V- 7 : Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ , 400 MHz) de l'AOG (en rouge) et du polyuréthane linéaire (en noir).

Le fait que les deux fonctions alcool de la chaîne C18 réagissent prioritairement dans le THF paraît plausible dans la mesure où le glucose n'est pas soluble dans le THF, contrairement aux dérivés d'acide gras. La sélectivité de ces deux types de fonction alcool dans ce solvant permet donc d'obtenir des polyuréthanes linéaires pour un rapport molaire proche de 0,4. La réaction envisagée est alors la suivante :

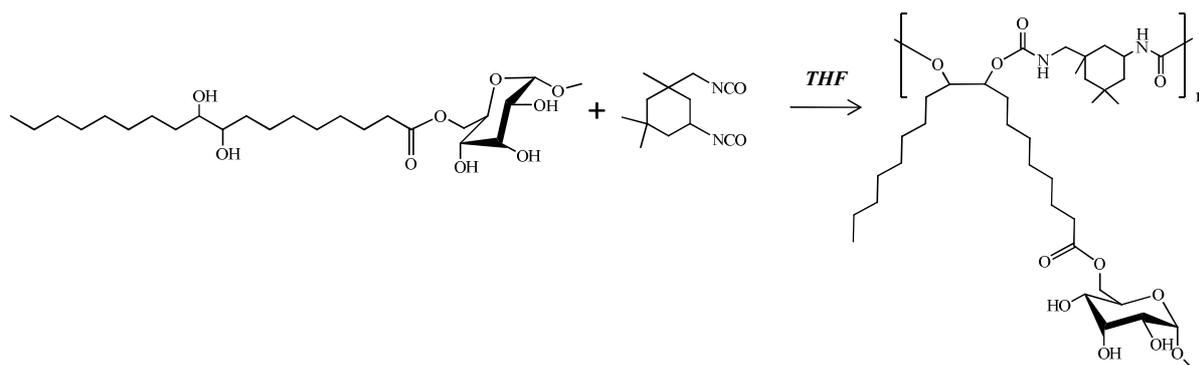


Figure V- 8 : Polymérisation de l'AOG avec l'IPDI dans le THF conduisant à la synthèse d'un polyuréthane linéaire.

Un suivi des masses molaires a été réalisé dans l'essai 4, c'est-à-dire pour un rapport molaire NCO/OH optimisé conduisant à un polyuréthane linéaire (Figure V-9). Dans ce cas, un polyuréthane de l'ordre de  $M_w=13\ 500$  g/mol est obtenu. La relative faible valeur de la masse molaire est sûrement due au fait que l'on n'a pas atteint la parfaite stœchiométrie des fonctions alcool de la chaîne C18 par rapport aux fonctions isocyanate.

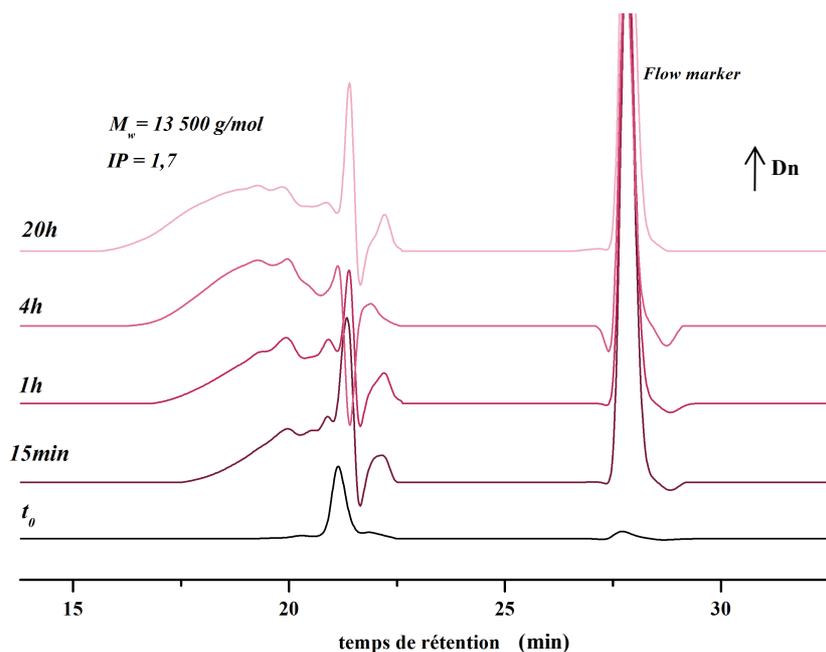


Figure V- 9 : Evolution du chromatogramme SEC du polyuréthane linéaire préparé à partir de l'AOG et de l'IPDI à 60°C (étalonnage PS, solvant DMF).

La polymérisation de l'AOG avec l'IPDI dans le THF a donné des polyuréthanes linéaires pour un rapport molaire isocyanate/alcool de 0,38. Il est ensuite apparu intéressant de choisir un solvant qui favorise l'obtention d'un réseau 3D.

## 1.4. POLYMÉRISATION DANS LE DMF

Des essais de polymérisation ont aussi été réalisés dans le DMF, qui s'avère être un bon solvant de l'AOG. Le Tableau V-2 rassemble les résultats obtenus lors des polymérisations effectuées dans ce solvant, pour différents rapports fonctions isocyanate / fonctions alcool.

**Tableau V- 2 : Résultats expérimentaux des polymérisations réalisées à partir de l'AOG et de l'IPDI dans le DMF.**

	Rapport molaire $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$	Durée de la réaction <sup>a</sup>	Conversion NCO	Solubilité du polymère <sup>b</sup>	Tg (°C) <sup>c</sup>
<i>1</i>	1	15h	Totale	Insoluble dans le DMF	149
<i>2</i>	0,7	15h	Totale	Insoluble dans le DMF	99
<i>3</i>	0,5	15h	Totale	Insoluble dans le DMF	69
<i>4</i>	0,2	15h	Totale	Insoluble dans le DMF	35

<sup>a</sup>Déterminée lorsque la bande de vibration des fonctions isocyanate à  $2250\text{ cm}^{-1}$  n'évolue plus. <sup>b</sup> Solubilité du polymère dans le solvant lorsque la réaction n'évolue plus. <sup>c</sup> DSC, rampe de  $-100^{\circ}\text{C}$  à  $200^{\circ}\text{C}$ ,  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Toutes les polymérisations menées pour des rapports molaires variant de 0,2 à 1 conduisent à une conversion totale des fonctions isocyanate et à l'obtention de polymères insolubles dans le DMF. Ce résultat s'explique logiquement par l'entière réactivité des cinq fonctions alcool dans ce solvant.

## 1.5. ANALYSE THERMOMÉCANIQUE DES POLYURÉTHANES

La caractérisation des polyuréthanes par analyse enthalpique différentielle révèle des  $T_g$  proche de  $38^{\circ}\text{C}$  pour les polyuréthanes linéaires et allant de  $35$  à  $149^{\circ}\text{C}$  pour les réseaux 3D. Les propriétés thermiques des réseaux peuvent en effet être modulées selon la valeur du rapport molaire NCO/OH qui influe directement sur la densité du réseau. Les températures de transition vitreuse varient alors de  $35^{\circ}\text{C}$  pour un rapport molaire de 0,2 à  $149^{\circ}\text{C}$  pour un rapport molaire de 1 (Figure V-10).

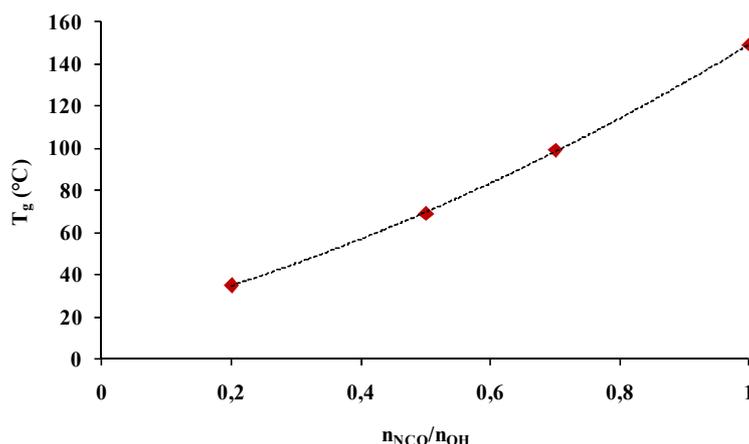


Figure V- 10 : Evolution de la  $T_g$  du réseau 3D en fonction du rapport fonctions isocyanate / fonctions alcool.

Les polyuréthanes synthétisés à partir de dérivés d'acides gras présentent la plupart du temps des  $T_g$  basses, souvent négatives. C'est par exemple le cas des polyuréthanes linéaires issus des diols C18-R-C18 décrits dans le chapitre I, pour lesquels les  $T_g$  ne dépassent pas  $-15^\circ\text{C}$ . A l'inverse, les polyuréthanes issus de l'AOG présentent des  $T_g$  bien plus hautes. L'incorporation de motifs AOG dans les polyuréthanes issus de synthons à base oléique pourrait donc être une solution pour augmenter la  $T_g$  de ces matériaux. C'est ce que nous avons testé.

## 2. SYNTHÈSE DE COPOLYMERES ISSUS DE L'AOG ET DE L'OLEATE DE PENTANOL

Dans l'objectif de moduler les propriétés thermomécaniques de polyuréthanes de basses  $T_g$ , une série de copolymères ont été synthétisés à partir de l'oléate de pentanol hydroxylé (OPH) et de l'AOG. Des polyuréthanes linéaires ou des réseaux 3D ont été formés selon la nature du solvant utilisé lors de la polymérisation (Figure V-11).

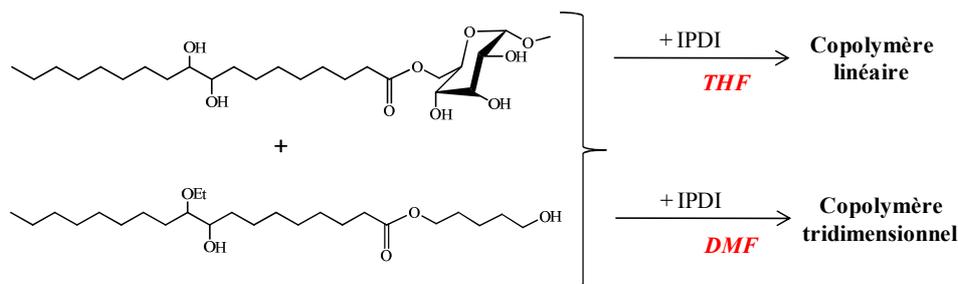


Figure V- 11 : Synthèse de copolymères linéaires statistiques ou de réseaux 3D issus du mélange AOG/OPH.

### 2.1. SYNTHÈSE DE RESEAUX 3D A PARTIR DE COPOLYMERES AOG/OPH

Les réactions de polymérisation ont été effectuées dans le DMF, l'IPDI étant introduit en proportion stœchiométrique par rapport au nombre total de fonctions alcool. Les copolymères AOG/OPH sont préparés à partir de différentes fractions molaires en AOG.

La conversion totale est atteinte lorsque la bande de vibration des fonctions isocyanate disparaît complètement en infrarouge. La Figure V-12 représente à titre d'exemple le spectre infrarouge d'un réseau de polyuréthane AOG/OPH préparé à partir de 20% molaire en AOG.

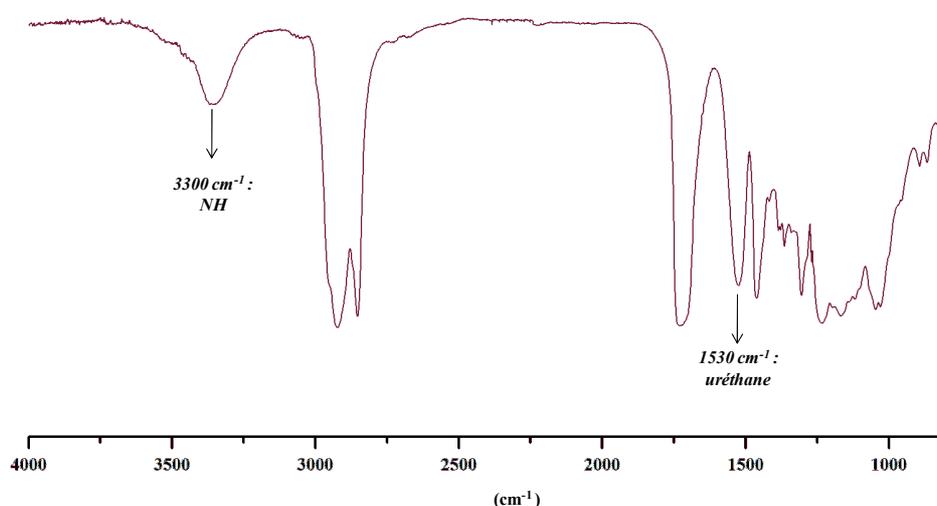


Figure V- 12 : Spectre infrarouge d'un réseau de polyuréthane AOG/OPH préparé à partir de 20% molaire en AOG.

L'analyse par AED des polyuréthanes résultants révèle clairement l'influence de l'AOG sur la  $T_g$  du matériau (Figure V-13), celle-ci augmentant linéairement avec la fraction molaire en AOG. Elle varie de  $-36^\circ\text{C}$  pour un taux en AOG de 0% à  $149^\circ\text{C}$  pour 100% d'AOG incorporé (Figure V-14).

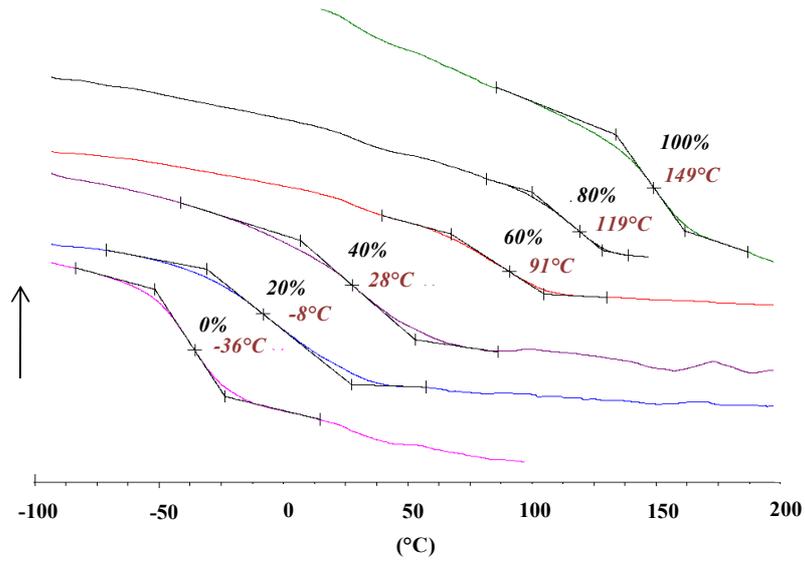


Figure V- 13 : Thermogrammes des réseaux de polyuréthanes AOG/OPH préparés à partir de fractions molaires en AOG variant de 0 à 100% (rampe -100 à 200°C, 10°C/min).

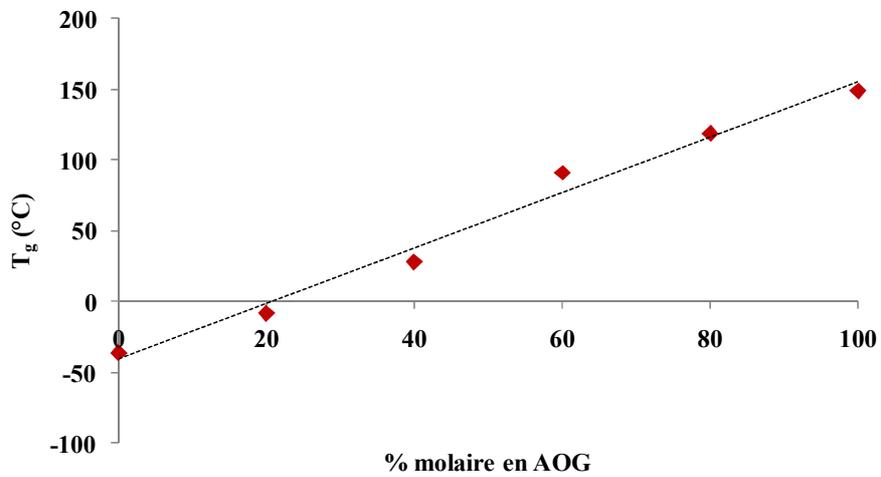


Figure V- 14 : Evolution de la T<sub>g</sub> des réseaux de polyuréthanes en fonction de la fraction molaire en AOG.

Ce résultat est très intéressant car il permet l'accès à des réseaux de polyuréthanes biosourcés présentant des propriétés thermomécaniques modulables.

## 2.2. SYNTHÈSE DE COPOLYMÈRES LINÉAIRES

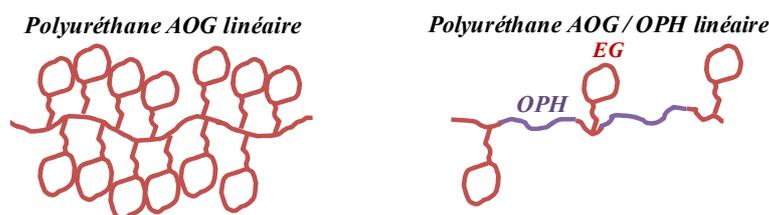


Figure V- 15 : Représentation schématique d'une chaîne de polyuréthane linéaire possédant des motifs AOG et d'une chaîne de copolymère linéaire AOG/OPH.

Les polymérisations ont été réalisées dans le THF. Seules les deux fonctions alcool de la chaîne C18 de l'AOG et les deux fonctions alcool de l'OPH sont prises en compte pour calculer la quantité d'IPDI à ajouter. Comme précédemment, l'AOG est incorporé à différentes fractions molaires variant de 0 à 100%. Les conversions totales sont atteintes lorsque la bande de vibration des fonctions isocyanate a complètement disparu en Infrarouge. Le Tableau V-3 rassemble les valeurs des masses molaires et des  $T_g$  des polyuréthanes obtenus.

Tableau V- 3 : Masses molaires et  $T_g$  des polyuréthanes linéaires AOH/OPH en fonction de la fraction molaire en AOG.

	Fraction molaire en AOG	$M_w$ (g/mol) <sup>a</sup>	$M_w/M_n$	$T_g$ (°C) <sup>b</sup>
1	100%	15 600	1,8	39
2	80%	14 500	1,8	32
3	60%	13 100	1,7	24
4	40%	12 900	1,6	11
5	0%	13 500	1,7	-36

<sup>a</sup> SEC, solvant DMF, étalonnage PS. <sup>b</sup> DSC, rampe de -50°C à 100°C, 10°C/min.

Les valeurs des masses molaires des copolymères AOG/OPH varient légèrement en fonction de la proportion en AOG, la plus grande (15 600 g/mol) étant obtenue pour l'homopolymère préparé à partir de l'OPH. Ceci peut s'expliquer par le fait que ce dernier possède une fonction alcool terminal plus réactive.

Les thermogrammes obtenus par DSC révèlent logiquement des  $T_g$  plus basses que celles des réseaux de polyuréthane, entre  $-36$  et  $39^\circ\text{C}$  (Figure V-16). L'évolution de la  $T_g$  des polyuréthanes linéaires en fonction de la proportion en AOG semble suivre une tendance polynomiale, contrairement au cas précédent (Figure V-17).

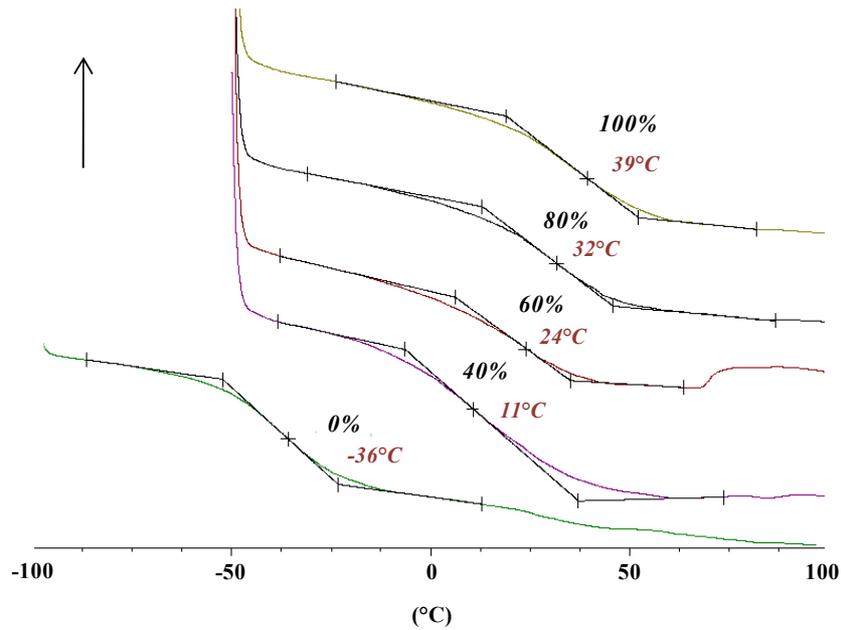


Figure V- 16 : Thermogrammes DSC des polyuréthanes linéaires AOG/OPH préparés à partir de fractions molaires en AOG variant de 0 à 100% (rampe  $-100$  à  $100^\circ\text{C}$  pour le polyuréthane issu du MEP seul et rampe de  $-50$  à  $100^\circ\text{C}$  pour les autres,  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

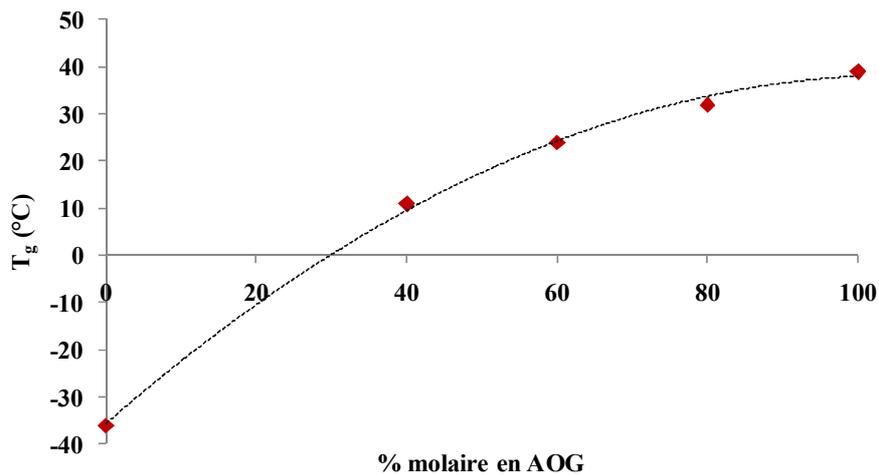


Figure V- 17 : Evolution de la  $T_g$  des polyuréthanes linéaires en fonction de la fraction molaire en AOG.

## CONCLUSION

---

De nouveaux polyuréthanes ont été synthétisés à partir de l'acide oléique glycoside (AOG) possédant 5 fonctions alcool dont 2 sur la chaîne C18. La fonctionnalité de ce synthon est facilement contrôlée en sélectionnant un solvant approprié. En effet, l'utilisation de THF inhibe la réactivité des fonctions alcool situées sur le groupement glycoside, ce qui permet l'obtention de polyuréthanes linéaires de masses molaires proches de 14 000 g/mol et de  $T_g$  égale à 39°C. Les polymérisations réalisées dans le DMF ont conduit à des réseaux 3D car toutes les fonctions alcool sont consommées, la  $T_g$  du polymère le plus dense atteignant 149°C. L'incorporation de motif AOG a permis de moduler les propriétés thermomécaniques de polyuréthanes de basse  $T_g$  issus de l'oléate de pentanol. Des réseaux de copolyuréthanes et des copolyuréthanes thermoplastiques ont été préparés à partir de différentes fractions molaires en AOG, donnant des  $T_g$  allant de -36°C (0% d'AOG) à 149°C (100% d'AOG) dans le cas de réseaux, et de -36°C à 39°C pour les homologues linéaires. Cette famille de monomères qui combinent des dérivés d'huiles végétales et de sucres nous semble particulièrement intéressante et ouvre la voie à de nouveaux matériaux biosourcés aux propriétés originales.

## RÉFÉRENCES

---

- (1) V. Ladmiral, E. Melia and D. M. Haddleton, *Eur. Polym. J.*, 2004, **40**, 431-449.
- (2) R. Narain, D. Jhurry and G. Wulff, *Eur. Polym. J.*, 2002, **38**, 273-280.
- (3) J. Bernard, X. Hao, T. P. Davis, C. Barner-Kowollik and M. H. Stenzel, *Biomacromolecules*, 2005, **7**, 232-238.
- (4) M. T. Barros and K. T. Petrova, *Eur. Polym. J.*, 2009, **45**, 295-301.
- (5) R. Narain and S. P. Armes, *Biomacromolecules*, 2003, **4**, 1746-1758.
- (6) S. Muthukrishnan, H. Mori and A. H. E. Müller, *Macromolecules*, 2005, **38**, 3108-3119.
- (7) D. Jhurry and A. Deffieux, *Eur. Polym. J.*, **33**, 1577-1582.
- (8) K. Hashimoto, K. Yaginuma, S. I. Nara and H. Okawa, *Polym. J.*, 2005, **37**, 384-390.



## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

---

Cette étude s'inscrit dans le cadre d'une collaboration étroite entre le LCPO et l'ITERG, centre technique industriel en oléochimie, avec l'objectif de développer de nouveaux polymères bio-sourcés de spécialités. Cette collaboration s'est concrétisée en 2007 par l'établissement d'une Unité Mixte Technologique (UMT-Polygreen), labellisée par le Ministère de l'Agriculture et de la Pêche et visant à unir les compétences complémentaires des deux entités.

L'objectif de l'étude menée dans le cadre de cette thèse était le développement de nouveaux synthons monomères issus de l'oléate de méthyle et leur utilisation en chimie des polymères et des polyuréthanes plus spécifiquement.

Dans un premier temps, des diols de type (HO)C<sub>18</sub>-R-C<sub>18</sub>(OH) ont été synthétisés par transestérification de l'oléate de méthyle avec différents diols HO-R-OH où R représente un motif aromatique, aliphatique ou poly(éthylène glycol). Les deux fonctions alcool localisées sur les chaînes C<sub>18</sub> ont été apportées par des méthodes douces comme la voie époxydation/hydroxylation des doubles liaisons ou par réaction thiol-ène pour obtenir des fonctions alcool primaire plus réactives vis-à-vis des isocyanates. Ces synthons de type diester ont la particularité d'être bien définis et de conduire à des polyuréthanes linéaires de masses

molaires de l'ordre de 25 000 g/mol, lesquels présentent alors des propriétés thermomécaniques ( $T_g$  entre  $-51^\circ\text{C}$  et  $-16^\circ\text{C}$ ) et rhéologiques pouvant être modulées selon la nature du groupement R.

Une étude approfondie a ensuite été réalisée sur le comportement en solution aqueuse des diols (HO)C18-R-C18(OH) comportant un groupement central poly(éthylène glycol) de masse molaire 600 g/mol ou 2000 g/mol. Des analyses réalisées par diffusion de la lumière et TEM ont révélé dans les deux cas un auto-assemblage original de morphologie toroïdale, de rayon proche de 70 nm. Néanmoins, les micelles composées de (HO)C18-PEG<sub>600</sub>-C18(OH) se sont révélées plus stables avec la température. Les propriétés tensioactives de ces diols ont été ensuite mises à profit pour la synthèse de particules de polyuréthanes auto-stabilisées dans l'eau, de diamètre 170 nm, sans utiliser de tensioactifs supplémentaires.

Une autre voie de synthèse des polyuréthanes, alternative à l'utilisation d'isocyanates, a été ensuite explorée. Ainsi, des synthons biscarbonates C18-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>-C18 et C10-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>-C10 ont été préparés par la réaction de carbonatation de leurs homologues époxydés avec du CO<sub>2</sub>. Grâce à un suivi cinétique réalisé *in situ* dans une cellule spécialement conçue pour cette étude, il a été établi qu'en présence de TBABr, une température de  $120^\circ\text{C}$  et une pression de 10 MPa sont les conditions optimales pour cette réaction de carbonatation. Les précurseurs biscarbonates ont ensuite été polymérisés en masse en présence d'éthylènediamine ou d'isophoronediamine, pour obtenir des matériaux de basses  $T_g$ ,  $-15^\circ\text{C}$ , et de masse molaire de l'ordre de 13 500 g/mol.

Enfin, le dernier chapitre traite de l'étude d'un nouveau polyol, l'acide oléique glycoside, issu de la transestérification de l'acide oléique avec un monosaccharide. Ce synthon s'est avéré intéressant en raison du contrôle de sa fonctionnalité en fonction du solvant de polymérisation. En effet, il s'est avéré possible d'obtenir des polyuréthanes linéaires dans le THF par la seule réactivité des deux fonctions alcool de la chaîne C18 et des réseaux 3D lorsque les polymérisations sont conduites dans le DMF où toutes les fonctions alcool, y compris celles du groupement glycoside, réagissent. Ce synthon permet ainsi l'accès à des matériaux de haute  $T_g$ , jusqu'à  $150^\circ\text{C}$  pour les réseaux les plus denses. Il a donc été incorporé avantageusement comme comonomère pour moduler les propriétés thermomécaniques des polyuréthanes thermoplastiques de basse  $T_g$ , issus de l'oléate de méthyle.

En conclusion, ces nouveaux synthons dérivés de l'oléate de méthyle (polyols, polyépoxydes, polycarbonates) ont permis la préparation de polyuréthanes thermoplastiques aux propriétés variables. Les polyuréthanes obtenus sont le plus souvent des polymères liquide-visqueux,

pouvant trouver applications dans les cosmétiques, les peintures ou les adhésifs, pour ne citer que ces seuls exemples. Au cours de cette thèse, de nombreuses voies de synthèse ont été explorées et ouvrent des perspectives particulièrement intéressantes. La synthèse des particules de polyuréthanes auto-stabilisées en dispersion aqueuse est un sujet prometteur qui mérite d'être poursuivi et étudié de façon encore plus approfondie. L'élaboration de nouveaux copolymères (statistiques ou à blocs) à partir de synthons issus de corps gras aux propriétés très différentes est aussi un sujet très intéressant dans la mesure où il permet une large modulation de propriétés –et donc des applications– de ces matériaux.

Enfin, il est important de souligner que ce partenariat entre l'ITERG et le LCPO s'est concrétisé par le dépôt de cinq brevets, actuellement en cours d'extension à l'international. A court terme, le développement à plus grande échelle (scale-up) de ces synthons biosourcés et des polymères qui en sont issus sera réalisé dans le nouveau Centre Européen de Développement des Oléo-Produits (CEDOP), plateforme au sein de l'ITERG qui sera effective dans le courant de l'année 2011.



**TABLE DES MATIÈRES**


---

<b>1. REACTIFS.....</b>	<b>192</b>
<b>2. EQUIPEMENTS SPECIFIQUES.....</b>	<b>192</b>
2.1. Caractérisations .....	192
2.2. Mesures de solubilité dans le CO <sub>2</sub> et réaction de carbonatation.....	193
<b>3. PROCEDURES EXPERIMENTALES.....</b>	<b>194</b>
3.1. Synthèse des diols diesters C18-R-C18.....	194
3.1.1. Synthèse des diesters C18-R-C18 par transestérification.....	195
3.1.2. Synthèse des diols par la voie époxydation/ouverture des époxydes.....	196
3.1.3. Synthèse des diols par la réaction thiol-ène .....	196
3.2. Synthèse des diesters C10-C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> -C10.....	197
3.3. Expériences réalisées en présence de CO <sub>2</sub> .....	197
3.3.1. Mesures de solubilité des TEFAD et IEFAD dans le CO <sub>2</sub> .....	197
3.3.2. Synthèse des TCFAD et ICFAD .....	198
3.4. Synthèse des polyuréthanes .....	198
3.4.1. A partir des diols C18-R-C18.....	198
3.4.2. A partir de l'acide oléique glycoside.....	198
3.4.3. A partir des TCFAD et ICFAD .....	200
3.4.4. Synthèse de particules de polyuréthanes dans l'eau.....	200

## 1. RÉACTIFS

---

L'oléate de méthyle (pur à 90%) a été fourni par l'ITERG. Le bromure de tétrabutylammonium (TBABr), l'acide undécénoïque, le 1,5-pentanediol, le 1,4-benzènediméthanol, les poly(éthylène glycol)s de masse molaire 200, 600 et 2000 g/mol, l'isophorone diamine (IPDA), l'éthylène diamine (EDA), l'éthanol (99%), le mercaptoéthanol et l'acide métachloroperbenzoïque (m-CPBA, 75%) ont été achetés chez Aldrich. Tous ces réactifs sont utilisés sans purification supplémentaire sauf le m-CPBA qui a été recristallisé. Le catalyseur d'Hoveyda-Grubbs est utilisé sans purification. Son prélèvement s'effectue par pesée, directement en boîte à gants où il est stocké.

Le tétrahydrofurane (THF - J.T Baker, 99%) est séché sur hydrure de calcium puis distillé sur paroi froide. Le dichlorométhane (J.T Baker, 99%) est utilisé sans être préalablement distillé.

L'éthylène (Air Liquide) est séché par passage à travers deux colonnes de tamis (13X et 3A). Le CO<sub>2</sub> (Air Liquide, qualité FSC 98%) est utilisé tel quel.

## 2. EQUIPEMENTS SPÉCIFIQUES

---

### 2.1. CARACTÉRISATIONS

Les chromatographies d'exclusion stérique (SEC) dans le THF (1 mL/min, 40°C) ont été réalisées avec un appareil de type Varian équipé d'une pompe HPLC JASCO de type 880-PU, de colonnes TOSHAAS TSK, d'un détecteur à indice de réfraction (Varian, série RI-3) et d'un détecteur UV/visible (JASCO 875). Les analyses par SEC dans le DMF (0,7 mL/min, 40°C) ont été réalisées en présence de LiBr (1 g/L) comme sel chaotrope. L'appareillage Varian est équipé d'un détecteur à indice de réfraction et de trois colonnes de type TOSHAAS TSK montées en série et calibrées avec des étalons de polystyrène.

Les spectres de RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C ont été enregistrés avec un spectromètre Brüker série AC 400 (400 MHz) à température ambiante.

Les mesures de diffusion de la lumière ont été effectuées avec le goniomètre ALV5000 Laser de ALV. La source du rayonnement est un laser hélium-néon dont la longueur d'onde est égale à 632,8 nm. Il est équipé d'un corrélateur ALV-5000/EPP Multiple Tau Digital possédant un temps d'échantillonnage initial de 125 ns. Les mesures ont été réalisées entre 15°C et 54°C grâce à un bain thermostaté. Les solutions analysées ont été préparées par dissolution du diol C18-PEG<sub>x</sub>-C18 dans de l'eau Milli-Q à la concentration massique désirée. Les solutions sont filtrées à travers des filtres de 0,1 µm puis analysées 3h après. Les mesures de dynamique ont été effectuées à différents angles (de 40° à 130°). Les fonctions de corrélation ont été traitées par la méthode CONTIN. Le programme utilisé pour ces traitements est le logiciel d'acquisition et de contrôle d'ALV : ALV-5000E.

Les cinétiques des synthèses des polyuréthanes ont été réalisées *in situ* à l'ISM, par spectroscopie ATR-FTIR en utilisant un spectromètre ThermoOptek 6700 et ATR diamant Simple Réflexion « Golden Gate ». Les monomères sont préalablement mélangés avec le catalyseur et une goutte du mélange est déposée sur le diamant préchauffé à la température requise. Un spectre infrarouge avec une résolution spectrale de 4 cm<sup>-1</sup> est enregistré toutes les 10 minutes.

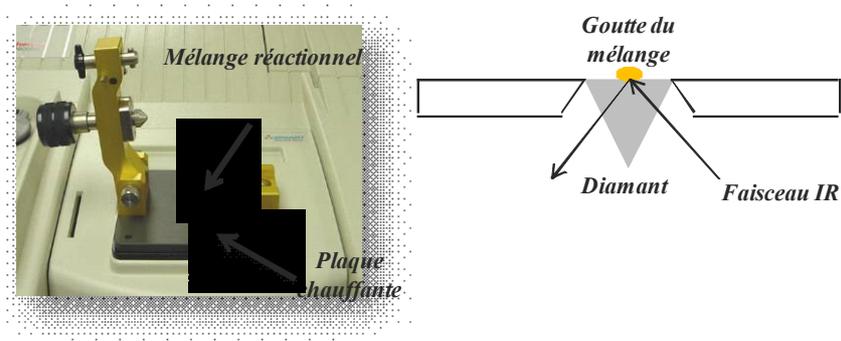


Figure VI- 1 : Suivi *in situ* de la polymérisation par ATR diamant Simple Réflexion « Golden Gate ».

## 2.2. MESURES DE SOLUBILITE DANS LE CO<sub>2</sub> ET REACTION DE CARBONATATION

Conformément à la loi de Beer-Lambert, la mesure des spectres IR nécessite un contrôle du trajet parcouru par le faisceau de lumière afin que la densité optique reste comprise entre 0 (100% de l'intensité lumineuse transmise) et 2 (1% de l'intensité lumineuse transmise), ce qui correspond en pratique aux conditions optimales de détection d'un interféromètre moderne. Les mesures de miscibilité du CO<sub>2</sub> et de l'huile sont réalisées dans une cellule en acier inoxydable équipée de quatre hublots cylindriques en saphir, deux hublots pour les mesures

en absorption infrarouge séparés de 7,2 mm, afin d'accéder à une gamme de longueur d'onde comprise entre 2500 et 7500  $\text{cm}^{-1}$ , et deux hublots permettant une observation directe des échantillons (Figure VI-2). Les cinétiques de la réaction de carbonatation sont réalisées dans la même cellule mais les fenêtres sont en germanium et sont espacées de 100  $\mu\text{m}$  afin d'accéder à une gamme de nombres d'ondes compris entre 700 to 5000  $\text{cm}^{-1}$ . Les hublots sont positionnés sur un support. Les imperfections de surface sont compensées par un joint de 100  $\mu\text{m}$  en Kapton® disposé entre les hublots et le support afin d'assurer l'étanchéité selon de principe de Poulter. L'étanchéité entre les supports de hublots et la cellule est maintenue au moyen d'un joint en Téflon®. Le chauffage de l'ensemble se fait par quatre cartouches (Watlow Firerod) réparties dans le corps même de la cellule et connectées à une unité de contrôle. Un premier thermocouple situé à proximité d'une des cartouches chauffantes est associé au système de régulation tandis qu'un second placé au plus près de l'échantillon permet de surveiller la température de ce dernier ( $\Delta T=0,5$  °C). Le dispositif autorise une utilisation dans une gamme de température allant de l'ambiante à 200°C pour une plage de pression comprise entre 1 et 50 MPa. La cellule est reliée par l'intermédiaire d'un tube capillaire à un système de pressurisation permettant d'élever la pression jusqu'à 50 MPa.

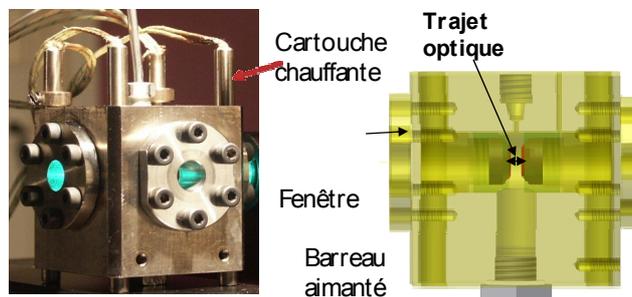


Figure VI- 2 : Cellule en acier utilisée lors des mesures de solubilité des EFAD dans le  $\text{CO}_2$  et lors des cinétiques de carbonatation.

### 3. PROCEDURES EXPERIMENTALES

---

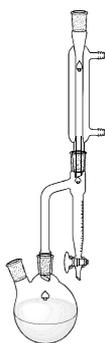
#### 3.1. SYNTHÈSE DES DIOLS DIESTERS C18-R-C18

Les synthèses des diols C18-R-C18 ont été réalisées à partir de l'oléate de méthyle et de cinq diols : le pentanediol, le benzènediméthanol, le PEG<sub>300</sub>, le PEG<sub>600</sub> et le PEG<sub>2000</sub>. Les modes

opératoires des différentes étapes sont les mêmes quel que soit le diol utilisé lors de la transestérification, à l'exception de quelques points qui seront signalés.

### ***3.1.1. Synthèse des diesters C18-R-C18 par transestérification***

Dans un ballon bicol de 100 mL muni d'une trappe DeanStark surmontée d'un réfrigérant et équipé d'un barreau aimanté (Figure VI-3), sont mélangés l'oléate de méthyle (5g, 17 mmol), le diol (8,5 mmol) et l'acétate de zinc (1% en masse par rapport à la masse totale des réactifs). Le ballon est immergé dans un bain d'huile à 160°C lorsque le pentanediol et les poly(éthylène glycol)s sont utilisés et à 140°C pour le cas du benzènediméthanol. Le méthanol produit lors de la réaction est recueilli dans la trappe DeanStark. Au bout de 6h, la température est élevée à 200°C et le milieu est cryodistillé sous vide ( $10^{-3}$  bar) pendant 30 minutes.



**Figure VI- 3 : Montage expérimental utilisé lors de la réaction de transestérification.**

#### ***Purification du mélange obtenu après transestérification par chromatographie sur colonne de silice :***

Dans le cas des diesters de pentanediol et de benzènediméthanol, la colonne est remplie de 200g de silice et l'éluant utilisé est un mélange composé de 60% d'acétate d'éthyle et de 40% d'heptane. Dans le cas des diesters de poly(éthylène glycol)s, la colonne est remplie de 200g de silice greffée C18 et l'éluant utilisé est un mélange composé de 98% de méthanol et de 2% d'eau distillée. Les plaques de chromatographie sur couche mince (CCM) de la migration des différents mélanges sont représentées sur la Figure VI-4.

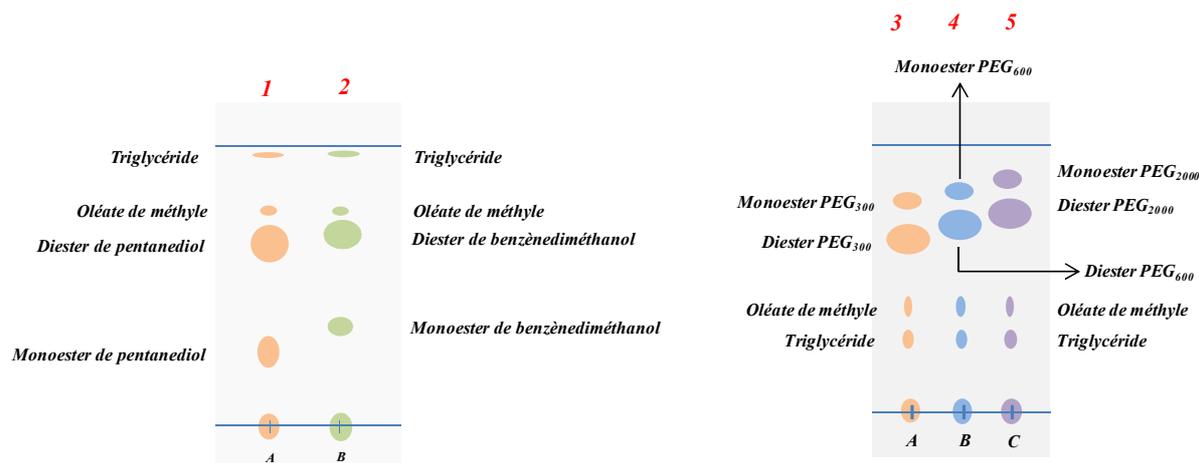


Figure VI- 4 : Migration sur CCM des mélanges riches en C18-R-C18 pour lorsque R est (1) du pentanediol, (2) du benzènediméthanol, (3) un PEG<sub>300</sub>, (4) un PEG<sub>600</sub> et (5) un PEG<sub>2000</sub>.

### 3.1.2. Synthèse des diols par la voie époxydation/ouverture des époxydes

#### 3.1.2.1. Etape d'époxydation

Dans un ballon de 250mL équipé d'un barreau aimanté sont mélangés 100 mL de dichlorométhane et 5g (1eq) du diester précédemment synthétisé. Puis le m-CPBA (1,2eq) est ajouté pendant 10 minutes à température ambiante. Le milieu est laissé sous agitation pendant 3h. Le mélange est ensuite transféré dans une ampoule à décanter et lavé deux fois avec 40 mL d'une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium et deux fois avec 40 mL d'une solution saturée de bicarbonate de soude. La phase organique est séchée avec du sulfate de magnésium puis le dichlorométhane est évaporé sous vide à température ambiante.

#### 3.1.2.2. Etape d'ouverture des époxydes

Dans un ballon de 250 mL surmonté d'un réfrigérant sont mélangés 100 mL d'éthanol, 5g du diester époxydé précédemment synthétisé et le catalyseur, l'Amberlyst 15 Dry (200 mg, 4% en masse par rapport à la masse du diester incorporé). La température est élevée à 75°C pendant 20h. A la fin de la réaction le milieu est filtré pour retirer le catalyseur puis l'éthanol est évaporé sous vide à température ambiante.

### 3.1.3. Synthèse des diols par la réaction thiol-ène

Dans un ballon de 100 mL immergé dans un bain de glace et muni d'un barreau aimanté sont mélangés 5g de diester C18-R-C18 issus de l'étape de transestérification et le mercaptoéthanol (6eq). Une lampe UV (225 nm, 8 Watt) est positionnée au dessus du

montage pendant 2h. Le mercaptoéthanol en excès est ensuite retiré du milieu par lavages à l'eau distillé. Le produit est purifié par chromatographie sur colonne de silice. Dans le cas des diesters de pentanediol et de benzènediméthanol, la colonne est remplie de 200g de silice et l'éluant utilisé est un mélange composé de 60% d'acétate d'éthyle et de 40% d'heptane. Dans le cas des diesters de poly(éthylène glycol)s, la colonne est remplie de 200g de silice greffée et l'éluant utilisé est un mélange composé de 98% de méthanol et de 2% d'eau distillée.

### 3.2. SYNTHÈSE DES DIESTERS C<sub>10</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>-C<sub>10</sub>

Dans un ballon de 100 mL préalablement séché, mis sous vide et équipé d'un barreau aimanté sont mélangés l'oléate de méthyle séché par lyophilisation (5g ;  $3,4 \cdot 10^{-2}$  mol), le catalyseur d'Hoveyda (250 mg ; 2,5 % en masse par rapport à la masse de l'oléate de méthyle) dissous dans 20mL de toluène distillé. L'éthylène (1 bar) est introduit à température ambiante. La réaction est arrêtée au bout de 6h. A l'état d'équilibre, le milieu est composé de 48% d'oléate de méthyle de départ, 26% de décène et 26% de 10-undécénoate de méthyle. Ce dernier est extrait par distillation sous vide : la première fraction à 100°C contient du décène; le 10-undécénoate de méthyle est récupéré lorsque la température atteint 180°C. Le résidu est composé d'oléate de méthyle. On procède ensuite à une réaction de transestérification du 10-undécénoate de méthyle avec le pentanediol. La procédure est la même que lors de la transestérification avec l'oléate de méthyle.

### 3.3. EXPÉRIENCES RÉALISÉES EN PRÉSENCE DE CO<sub>2</sub>

#### 3.3.1. Mesures de solubilité des TEFAD et IEFAD dans le CO<sub>2</sub>

Lors de la détermination de la concentration en TEFAD et IEFAD dans la phase riche en CO<sub>2</sub>, la cellule (fenêtres en saphir espacées de 7,2 mm) est partiellement remplie avec environ 1mL de l'un des deux composés à l'aide d'une seringue, de manière à ce que le niveau du liquide se situe en dessous du faisceau infrarouge (Figure VI-5a). Pour la détermination du gonflement de TEFAD et IEFAD, la cellule est retournée de manière à ce que le niveau du liquide se situe au dessus du faisceau infrarouge (Figure VI-5b). Dans les deux cas un petit barreau aimanté est placé dans le fond de la cellule avant de fermer cette dernière. Puis la cellule est chauffée à la température requise et le CO<sub>2</sub> est injecté à la pression désirée. Le système est laissé 15 minutes jusqu'à l'obtention de l'équilibre thermodynamique.

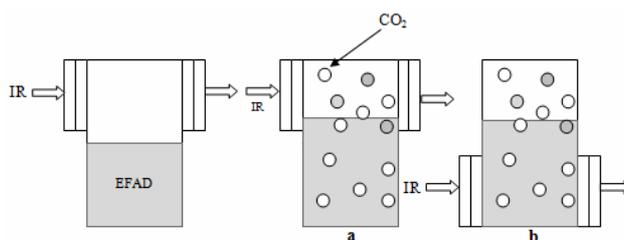


Figure VI- 5 : Représentation schématique d'analyse *in situ* utilisant une cellule optique à transmission.

### 3.3.2. Synthèse des TCFAD et ICFAD

Lors de la réaction de carbonation, IEFAD (1g ; 1,2 mmol) ou TEFAD (1g ; 3,1 mmol) sont préalablement mélangés avec le catalyseur TBABr (30 mg, 3% en masse par rapport à la masse de IEFAD ou EFAD) puis le mélange est introduit à l'intérieur de la cellule (fenêtres en germanium espacées de 100  $\mu\text{m}$ ) dans laquelle est aussi placé un barreau aimanté (Figure VI-). La cellule est ensuite fermée et chauffée à la température requise. Enfin le  $\text{CO}_2$  est incorporé à la pression désirée. L'enregistrement des spectres infrarouge s'effectue 2 minutes après l'injection du gaz dans la cellule puis toutes les 10 minutes. A la fin de la réaction les cartouches chauffantes sont retirées puis la cellule est dépressurisée lorsqu'elle est revenue à température ambiante

## 3.4. SYNTHÈSE DES POLYURÉTHANES

### 3.4.1. A partir des diols C18-R-C18

Dans un ballon de 50 mL muni d'un barreau aimanté sont mélangés le diol C18-R-C18 (5g), l'IPDI (1,1 eq) et le catalyseur DBTDL (0,1 % en masse par rapport à la masse totale des réactifs). Le ballon est ensuite immergé dans un bain d'huile chauffé à 60°C. A la fin de la réaction le polyuréthane obtenu n'est pas précipité. Dans le cas particulier des diols C18-PEG<sub>x</sub>-C18, ces derniers sont séchés par lyophilisation avant d'être utilisés. Le ballon de polymérisation est préalablement séché.

### 3.4.2. A partir de l'acide oléique glycoside

#### 3.4.2.1. Synthèse de polyuréthanes linéaires

Dans un ballon de 250 mL surmonté d'un réfrigérant et muni d'un barreau aimanté sont mélangés l'AOG (5g ; 10,1 mmol) préalablement dissous dans 50 mL de THF, l'IPDI (2,47g; 11,1 mmol) et le catalyseur DBTDL (7,5 mg prélevés à la micropipette). Le ballon est ensuite

immergé dans un bain d'huile chauffé à 60°C. A la fin de la réaction le polyuréthane obtenu n'est pas précipité.

*Pour la synthèse des copolymères AOG/OPH* : En considérant que la fraction molaire en AOG incorporé dans le mélange de monomères AOG/OPH est  $x_{AOG}$  et que la masse totale de diol est de 5g, alors la masse d'IPDI à introduire est calculée de la manière suivante :

$$n_{IPDI} = x_{AOG} \cdot n_{AOG} + [(1 - x_{AOG}) \cdot n_{OPH}] \quad (1)$$

$$m_{AOG} + m_{OPH} = 5 \quad (2)$$

$$(1) + (2) \rightarrow m_{IPDI} = \left[ M_{IPDI} \left[ x_{AOG} \cdot \frac{m_{AOG}}{M_{AOG}} + [(1 - x_{AOG}) \cdot \frac{(5 - m_{AOG})}{M_{OPH}}] \right] \right]$$

Dans un ballon de 250 mL surmonté d'un réfrigérant et muni d'un barreau aimanté sont incorporés 5g d'un mélange AOG/OPH (avec une fraction molaire  $x_{AOG}$  en AOG) dissous dans 50 mL de THF, ainsi que l'IPDI et le catalyseur DBTDL (0,1 % en masse par rapport à la masse totale des réactifs). Le ballon est immergé dans un bain d'huile chauffé à 60°C. A la fin de la réaction le polyuréthane obtenu n'est pas précipité.

#### 3.4.2.2. Synthèse de réseaux de polyuréthanes

Dans un ballon de 250 mL surmonté d'un réfrigérant et muni d'un barreau aimanté sont mélangés l'AOG (5g ; 10,1 mmol) préalablement dissout dans 50 mL de DMF, l'IPDI (5,61 g ; 25,3 mmol) et le catalyseur DBTDL (28 mg, 0,1% en masse par rapport à la masse totale des réactifs). Le ballon est ensuite immergé dans un bain d'huile chauffé à 60°C. A la fin de la réaction le polyuréthane obtenu n'est pas précipité.

*Pour la synthèse des réseaux copolymères AOG/OPH* : En considérant que la fraction molaire en AOG incorporé dans le mélange de monomères AOG/OPH est  $x_{AOG}$  et que la masse totale de diol est de 5g, alors la masse d'IPDI à introduire est calculée de la manière suivante :

$$n_{IPDI} = \frac{5}{2[x_{AOG} \cdot n_{AOG} + [(1 - x_{AOG}) \cdot n_{OPH}]} \quad (1)$$

$$m_{AOG} + m_{OPH} = 5 \quad (2)$$

$$(1) + (2) \rightarrow m_{IPDI} = \left[ \frac{5 \cdot M_{IPDI} \cdot m_{AOG}}{2[x]_{AOG} \cdot M_{AOG}} + [(1 - x)_{AOG}] \cdot \frac{(5 - m_{AOG})}{M_{OPH}} \right]$$

Dans un ballon de 250 mL surmonté d'un réfrigérant et muni d'un barreau aimanté sont incorporés 5g d'un mélange AOG/OPH (avec une fraction molaire  $x_{AOG}$  en AOG) dissous dans 50 mL de DMF, ainsi que l'IPDI et le catalyseur DBTDL (0,1 % en masse par rapport à la masse totale des réactifs). Le ballon est immergé dans un bain d'huile chauffé à 60°C. A la fin de la réaction le polyuréthane obtenu n'est pas précipité.

### 3.4.3. A partir des TCFAD et ICFAD

Dans un ballon de 50 mL muni d'un barreau aimanté sont mélangés le biscarbonate TCFAD (5g ; 10,1 mmol), l'IPDA (1,89 g ; 11,1 mmol) *ou l'EDA* (0,67g ; 11,1 mmol) et le catalyseur DBTDL (0,1% en masse par rapport à la masse totale des réactifs). Le ballon est ensuite immergé dans un bain d'huile chauffé à 70°C (*ou à 110°C*). A la fin de la réaction le polyuréthane obtenu n'est pas précipité.

La procédure reste la même pour la polymérisation de ICFAD.

### 3.4.4. Synthèse de particules de polyuréthanes dans l'eau

Le diol C18-PEG<sub>600</sub>-C18 porteur de fonctions alcool primaire (0,5g ; 0,37 mmol) est préalablement solubilisé dans 100 mL d'eau distillée. La solution est ensuite transférée dans un ballon de 250 mL muni d'une pale mécanique (Figure VI-2). L'IPDI (149 mg ; 0,67 mmol) est incorporé dans le ballon puis la solution est mise sous agitation (800 tr/min). Au bout de 5 minutes, le catalyseur DBTDL (3,2 mg, 0,5% en masse par rapport à la masse totale des réactifs) est introduit dans le mélange. La température du ballon est alors élevée à 60°C pendant 2h.



**Figure VI- 6 : Carrousel de réacteurs à agitation mécanique utilisé pour la synthèse de particules de polyuréthane.**