



Caractérisation des matières premières

.....

Caractérisation des matières premières

Dans cette partie, nous allons examiner les différentes matières premières utilisées afin de vérifier que leur structure correspond bien à celle indiquée par le fournisseur. Nous avons aussi mesuré les caractéristiques qui pouvaient avoir une importance au niveau de leur utilisation comme par exemple l'absorption du rayonnement UV dans le cas des photoamorceurs.

1 . Les huiles végétales

Les huiles végétales étant au centre de notre étude, nous en avons testé trois types dans différentes conditions. Nous avons effectué différents greffages de fonctions réactives sur l'huile de ricin pure, puis sur l'huile de soja époxydée.

L'analyse chimique des huiles a été réalisée avec une approximation. Les huiles sont en réalité des produits statistiques composés majoritairement de triglycérides mais aussi de diglycérides et de monoglycérides, comme nous l'avons expliqué dans l'étude bibliographique (Partie I, Chapitre 2). Or dans cette étude, nous avons considéré que l'huile était uniquement composée de triglycérides de l'acide gras majoritaire. Donc, selon notre approximation, l'huile de ricin est constituée uniquement de triglycérides de l'acide ricinolénique. Le cas de l'huile de soja est un peu différent. Les compositions données dans la littérature [Karleskind, 1992] indiquaient que les triglycérides étaient composés d'environ 2/3 d'acide linoléique et 1/3 d'acide oléique. Donc sur les trois bras du triglycérides, nous avons fixé un bras d'acide oléique et deux bras d'acide linoléique.

1 . 1 . L'huile de ricin (HR)

L'huile de ricin est un produit industriel fourni par NOVANCE.

Son spectre FTIR (figure II.1) présente la bande de vibration des liaisons O-H à 3401 cm^{-1} , la bande d'absorption du carbonyle à 1745 cm^{-1} , une faible bande à 3007 cm^{-1} correspondant aux insaturations ainsi que le pic à 1166 cm^{-1} correspondant à la vibration de la liaison C-O de l'ester et ses deux épaulements à 1095 et 1240 cm^{-1} . Les différents pics observés sont récapitulés dans le tableau III.2.

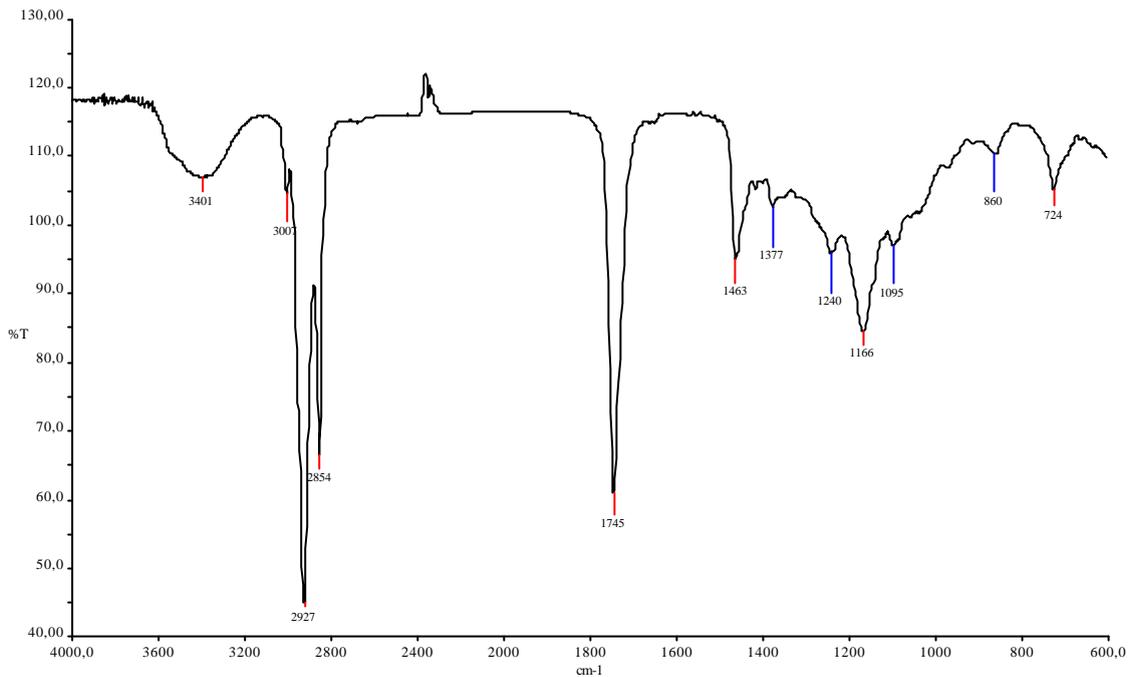


Figure II.1 : Spectre FTIR de l'huile de ricin entre deux faces de NaCl.

Sur le spectre RMN-¹H de l'huile de ricin (figure II.2), on retrouve le massif à 44,2 ppm correspondant aux protons du motif triglycéride. On observe les protons des insaturations à 5,2-5,5 ppm et les protons hydroxyles à 3,6 ppm. L'aire de ces différents pics nous donne des indications quant à la structure de la molécule. On observe 2,6 protons à 3,6 ppm soit 2,6 groupements hydroxyles dans chaque triglycéride et 6,6 protons à 5,2-5,5 ppm soit 3,3 insaturations par molécule. Le fournisseur nous avait indiqué une moyenne de 2,63 groupements hydroxyles par triglycéride. Les deux chiffres concernant les groupements hydroxyles correspondent.

De plus, les analyses élémentaires et les mesures de poids moléculaires moyens en nombre réalisées concordent avec les valeurs calculées. La structure de l'huile de ricin correspond donc bien à ce que le fournisseur nous a indiqué. Elle possède environ 3 groupements hydroxyles et 3 insaturations.

1.2 . L'huile de soja époxydée (HSE)

L'huile de soja époxydée est un produit industriel qui nous a été fourni par CECA (ATOFINA).

Son spectre FTIR (figure II.3) présente les bandes d'absorption caractéristiques des groupements carbonyles à 1743 cm^{-1} et de la liaison C-O de l'ester à 1159 cm^{-1} toujours avec ses deux épaulements à 1106 et 1241 cm^{-1} . Cependant, il faut noter que les groupements époxydes ne sont pas remarquables en spectroscopie infrarouge classique. On n'observe qu'un faible pic à 823 cm^{-1} .

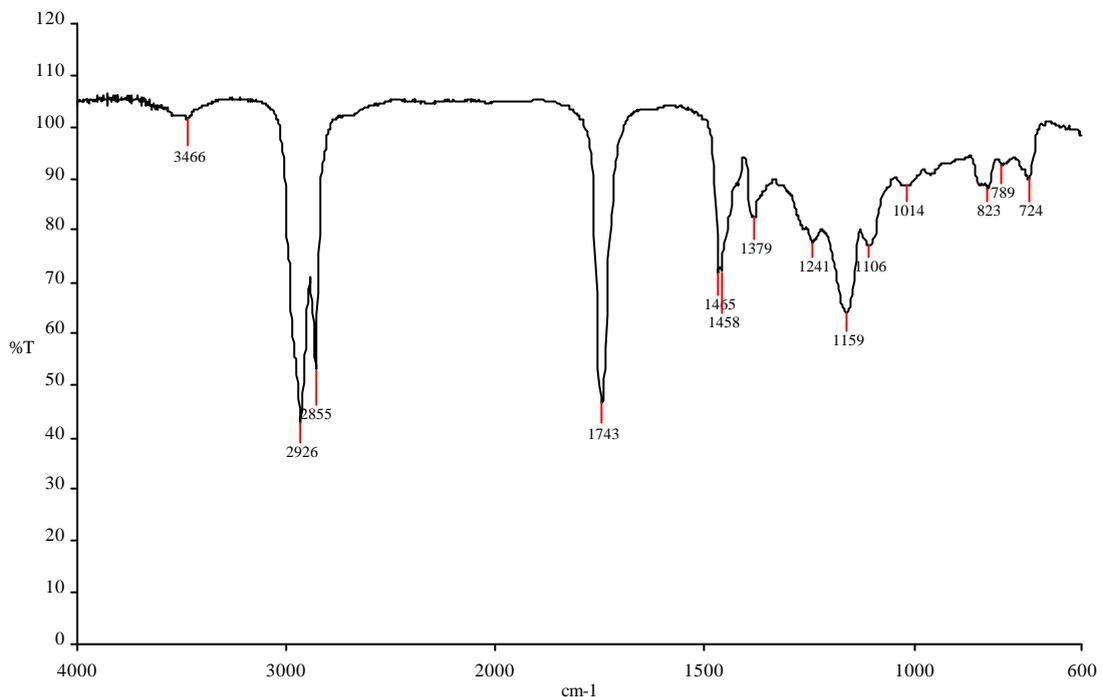


Figure II.3 : Spectre FTIR de l'huile de soja époxydée entre deux faces de NaCl.

Le spectre RMN- ^1H de l'huile de soja époxydée (figure II.4) nous renseigne sur le nombre de groupements époxydes présents dans chaque triglycéride. On observe 10 protons caractéristiques des époxydes à 2,9-3,1 ppm, soit environ 5 groupements oxiranes par molécules. L'approximation qui consiste à dire que les triglycérides de l'huile de soja présentait deux bras d'acide linoléique et un bras d'acide oléique est donc correcte. Cette schématisation donne un total de 5 insaturations par molécule qui, après époxydation, correspondent à 5 groupements oxiranes.

La structure proposée est confirmée par les analyses élémentaires et les mesures de poids moléculaires moyens en nombre effectuées.

2 . Les molécules « greffons »

Nous appellerons « greffons » les molécules organiques que nous grefferons sur les chaînes d'acides gras de l'huile et qui joueront le rôle de fonction réactive externe aux chaînes et polymérisable par une des deux voies qui nous intéressent.

2 . 1 . Le 3-isopropényl- α,α' -diméthylbenzylisocyanate (TMI)

Le 3-isopropényl- α,α' -diméthylbenzylisocyanate (TMI) est un produit liquide commercial que nous nous sommes procurés chez ALDRICH et dont la formule chimique est donnée ci-dessous.

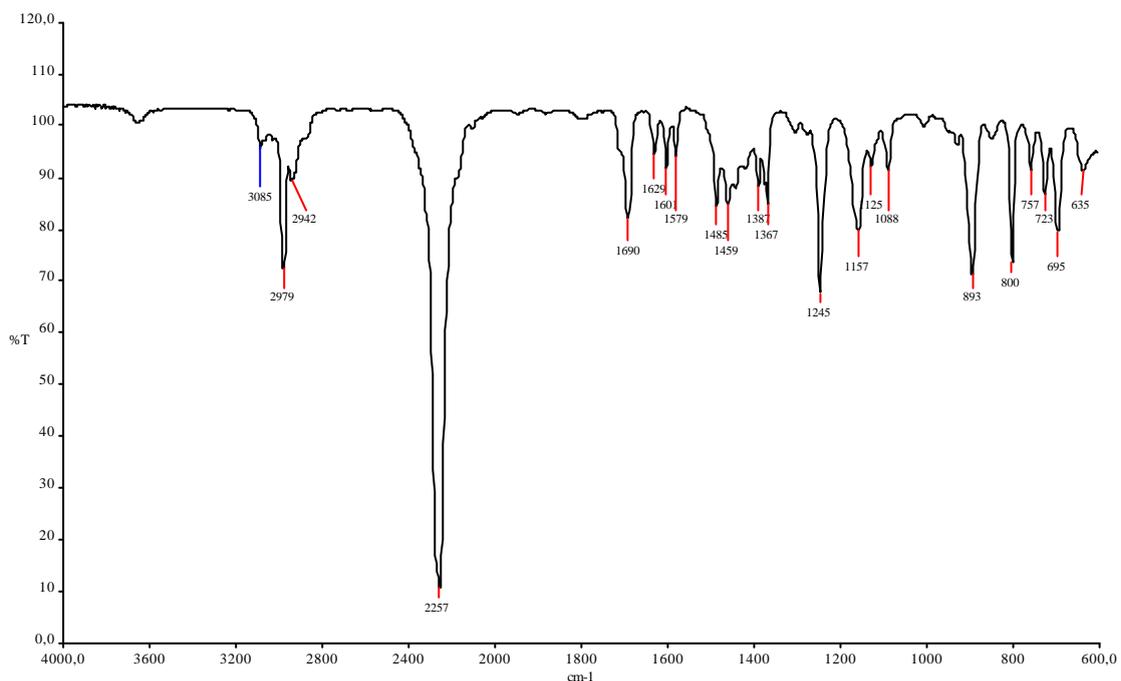
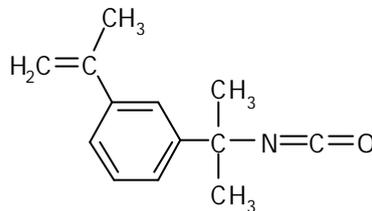


Figure II.5 : Spectre FTIR du TMI entre deux faces de NaCl.

Le spectre FTIR du TMI (figure II.5) présente surtout une très forte bande d'absorption correspondant aux fonctions isocyanates à 2257 cm^{-1} . L'absence de pics à 3600 et 1740 cm^{-1} témoigne de l'absence de TMI hydrolysé et donc de la pureté de ce produit.

Le spectre RMN-¹H (figure II.6) nous confirme la structure du TMI. Le rapport d'intégrales entre les protons 1 et 2 est de 1/3 donc le cycle est bien en configuration méta. On observe aussi la présence des insaturations par le biais des protons numérotés 4 et l'aire du pic correspond à la structure proposée.

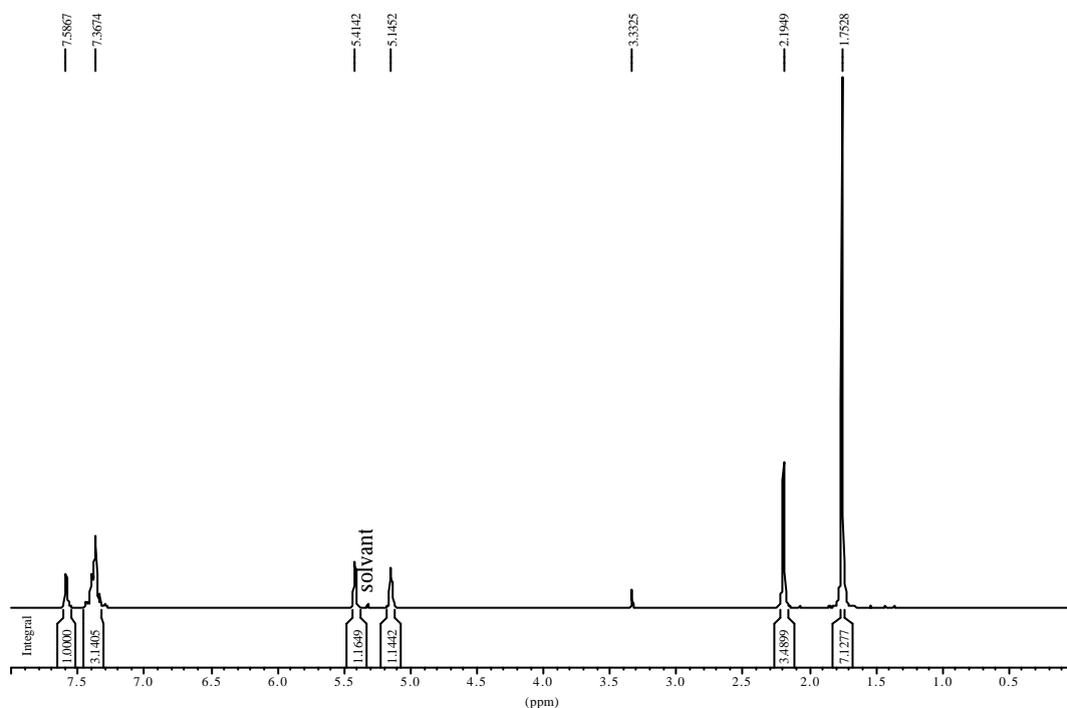


Figure II.6 : Spectre RMN-¹H du TMI dans CD₂Cl₂.

Le tableau III.4 récapitule les différentes caractéristiques du TMI.

Tableau II.3 : Caractéristiques du TMI

FTIR		RMN- ¹ H		
fréquence (en cm ⁻¹)		d (ppm)	i	
3085	v =C-H aromatique	7,6	1	H ₂
2979, 2942	v CH ₃	7,4	3	H ₁
2257	v N=C=O	5,1-5,4	2	H ₄
1690	v C=O	2,2	3	H ₃
1629	v C=C	1,7	7	H ₅
1600, 1579, 1485	respiration du cycle	Structure proposée :		
1459	δ C-CH ₃			
1387	δ C-(CH ₃) ₂			
1245	v C-N			
1157	v C-(CH ₃) ₂			
893, 800	δ C-H aromatique			

2 . 2 . L'éther vinylique de 3-amino-1-propanol (VE)

L'éther vinylique de 3-amino-1-propanol (VE) est un produit commercial fourni par ALDRICH. Il se présente sous la forme d'un liquide incolore dont la structure chimique est représentée ci-dessous.

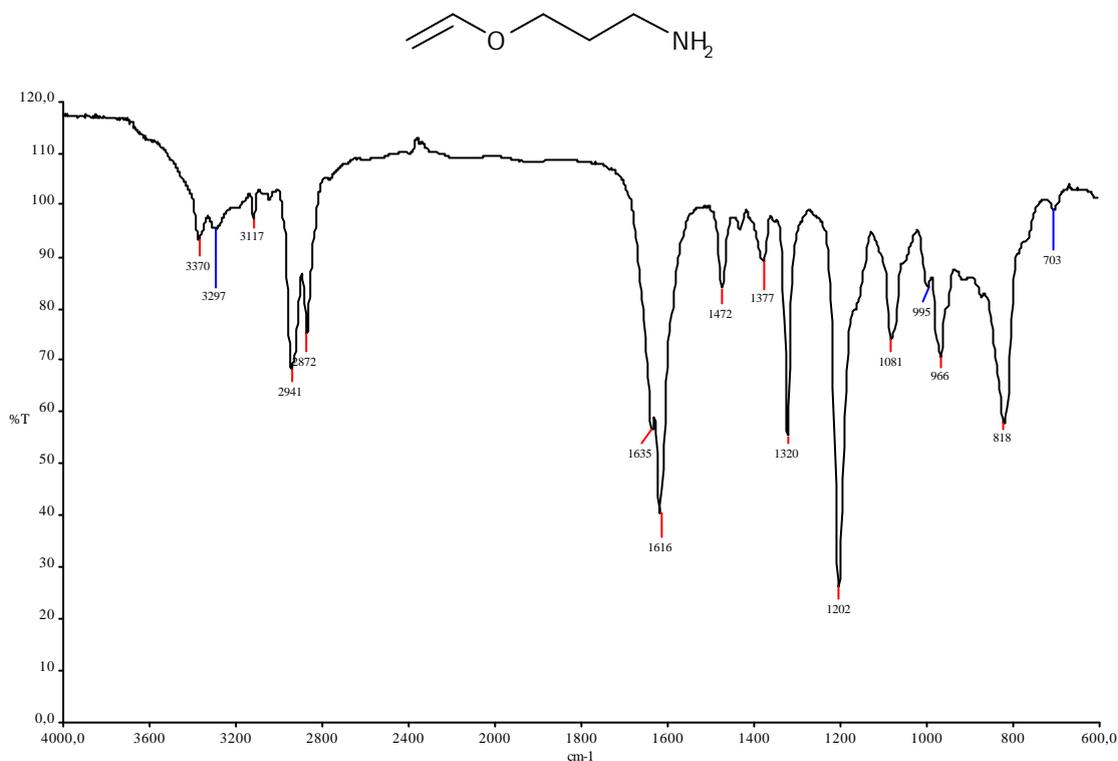


Figure II.7 : Spectre FTIR de VE entre deux faces de NaCl

Le spectre FTIR de VE (figure II.7) montre bien la présence des groupements amine et éther caractéristiques. On observe la bande de vibration du groupement amine primaire à 3297 et 3370 cm^{-1} , celle de la double liaison à 1635 cm^{-1} ainsi que celle de l'éther à 1202 cm^{-1} .

Sur le spectre RMN- ^1H (figure II.8), les protons de la double liaison résonnent à deux endroits différents. Les protons numérotés 1 sont présents à 2,1-2,8 ppm et le proton numéroté 2, plus déblindé à cause de l'atome d'oxygène attenant, est situé à 2,1-2,8 ppm.

Les caractéristiques détaillées de VE sont rassemblées dans le tableau II.4.

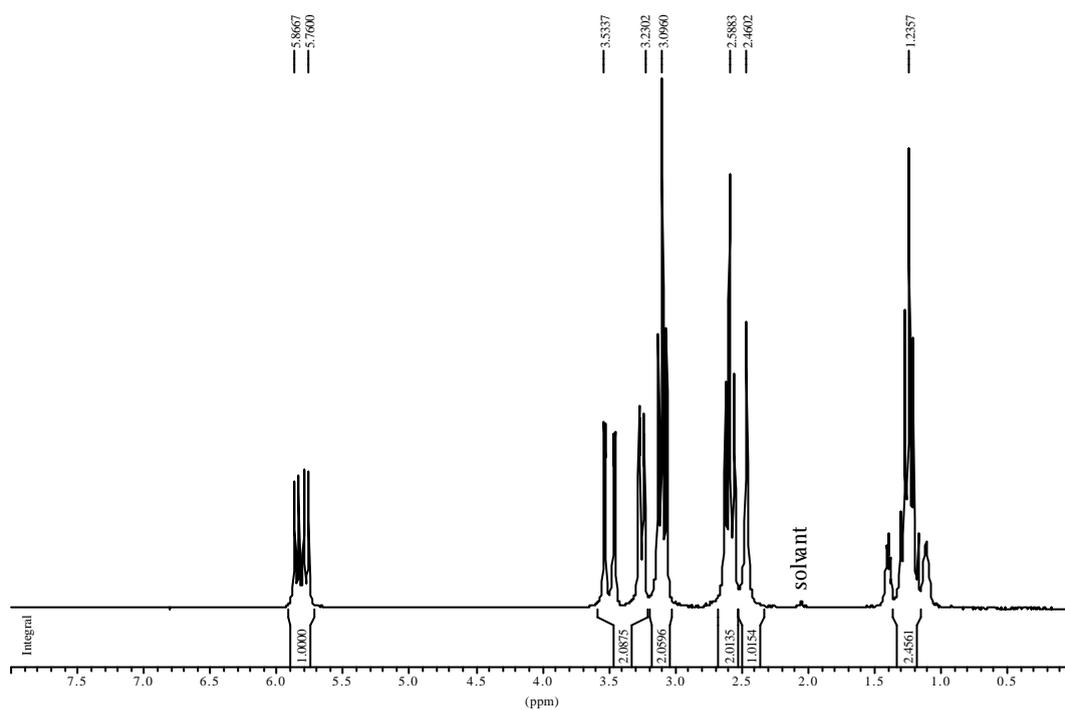


Figure II.8 : Spectre RMN-¹H de VE dans l'acétone-*d*₆.

Tableau II.4 : Caractéristiques de VE.

FTIR		RMN ¹ H		
fréquence (en cm ⁻¹)		d (ppm)	i	
3370, 3297	ν N-H	5,8	1	H ₂
2941, 2872	ν CH ₂	3,2-3,5	2	H ₁
1635, 1616	ν C=C	3,1	2	H ₃
1472	δ CH ₂	2,6	2	H ₄
1320	ν =C-H	2,5	1	H ₆
1202	ν =C-O	1,2	2	H ₅
1081	ν CH ₂ -O			
966	δ C=C-O			
818	δ =CH ₂			

Structure proposée :

$$\begin{array}{cccccc}
 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\
 \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2
 \end{array}$$

2 . 3 . Le chlorure d'acryloïle (AC)

Le chlorure d'acryloïle (AC) est un produit commercial fourni par ALDRICH. Il se présente sous la forme d'un liquide incolore qui exhale une très forte odeur dont la structure chimique est représentée ci dessous.

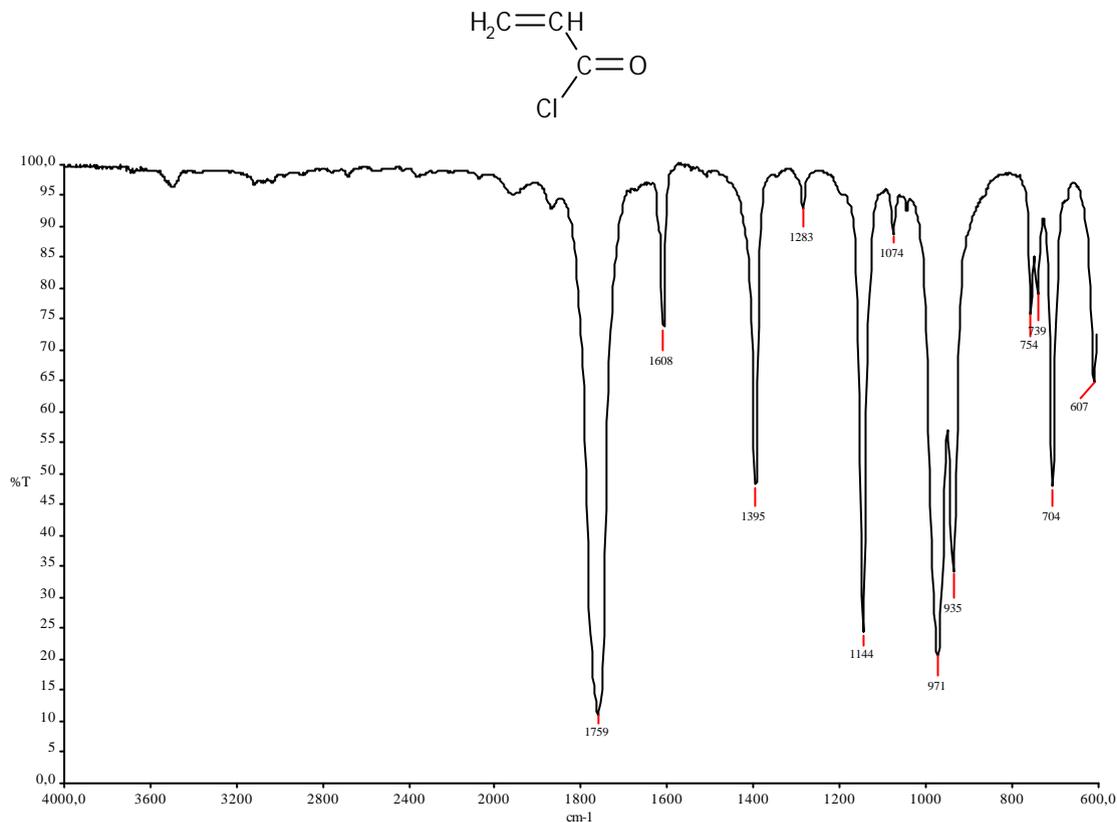


Figure II.9 : Spectre FTIR de AC entre deux faces de NaCl.

Son spectre FTIR (figure II.9) fait apparaître les pics correspondant aux principaux groupements présents dans la molécule. A 1759 cm^{-1} , on observe la vibration du groupement carbonyle. Vers 1608 cm^{-1} , c'est la vibration C=C de la double liaison que l'on observe tandis que le pic à 704 cm^{-1} correspond à la vibration de la liaison C-Cl.

Sur le spectre RMN- ^1H de AC (figure II.10), on observe deux massifs de protons. Le premier à 6,6 ppm correspond au proton vinylique numéroté 2, tandis que le second massif à 6,1-6,4 ppm correspond aux deux protons vinyliques terminaux.

2 . 4 . L'acide acrylique (AA)

L'acide acrylique, commercialisé par ALDRICH, se présente sous la forme d'un liquide incolore et a la structure suivante.

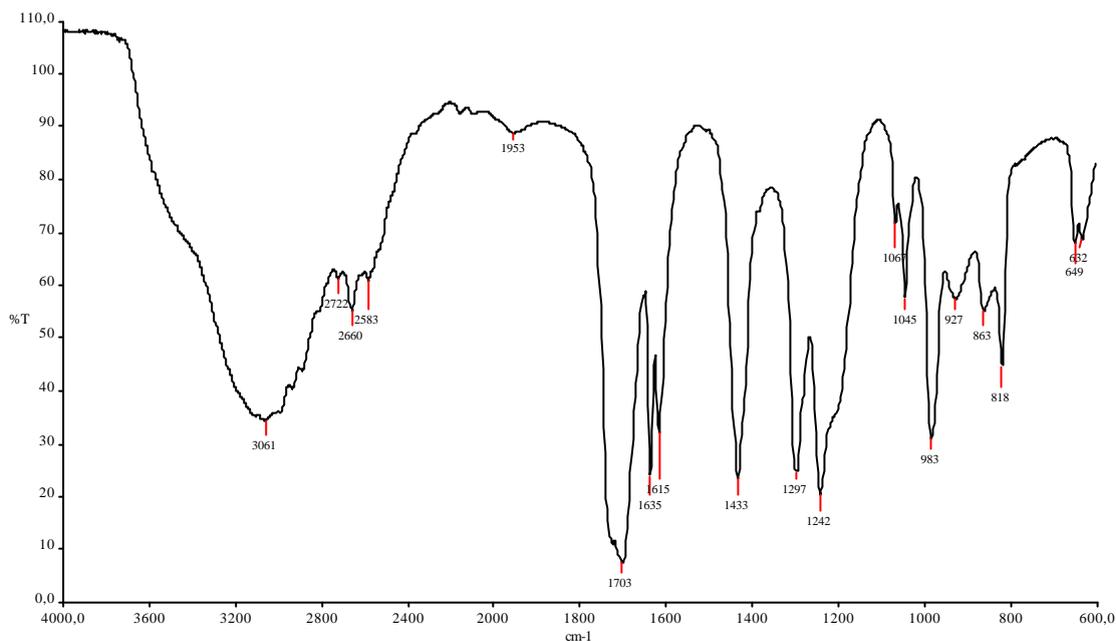
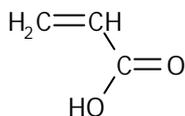


Figure II.11: Spectre FTIR de AA.

On peut noter sur son spectre FTIR (figure II.11), le très large pic des hydroxyles centré à 3061 cm^{-1} , qui est caractéristique des acides carboxyliques. On observe aussi la présence des insaturations à 1615 et 1635 cm^{-1} ainsi que le groupement carbonyle à 1703 cm^{-1} .

Sur le spectre RMN- ^1H (figure II.12), on distingue bien les trois groupes de protons présents dans cette molécule. Le proton du groupement hydroxyle à 12,3 ppm, le proton vinylique numéroté 2 à 6,4 ppm et les deux protons vinyliques terminaux à 5,8-6,1 ppm. Les intégrations des pics sont correctes.

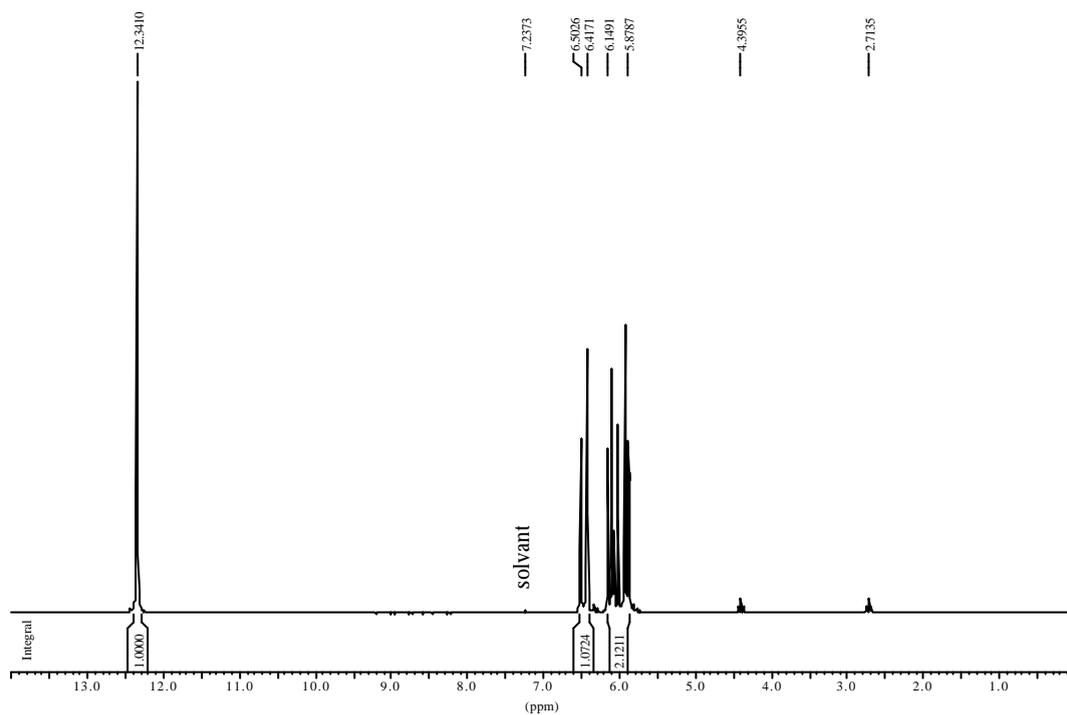


Figure II.12 : Spectre RMN-¹H de AA dans CDCl₃.

Les caractéristiques détaillées de AA sont données dans le tableau II.6.

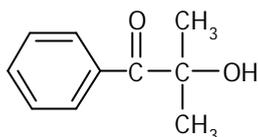
Tableau II.6 : Caractéristiques de AA.

FTIR		RMN- ¹ H		
fréquence (en cm ⁻¹)		d (ppm)	i	
3061	v O-H	6,6	1	H ₂
2722, 2660, 2583	v CH ₂	6,1-6,4	2	H ₁
1703	v C=O	Structure proposée : $ \begin{array}{c} \overset{1}{\text{H}_2\text{C}}=\overset{2}{\text{CH}} \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \overset{3}{\text{HO}} \end{array} $		
1635, 1615	v C=C			
1433	δ CH ₂ (dans le plan)			
1297, 1242	v C-O			
983	δ C-C=O			
818	v =CH ₂ (hors du plan)			

3 . Les photoamorceurs

3 . 1 . Le 2-hydroxy-2-méthyl-1-phenylpropan-1-one (Darocure 1173)

Darocure 1173 est un photoamorceur radicalaire commercialisé par CIBA-GEIGY. Il se présente sous la forme d'un liquide incolore et a la structure chimique suivante.



Son spectre FTIR (figure II.13) montre bien les groupements caractéristiques de la molécule. On observe le groupement hydroxyle à 3455 cm^{-1} , le carbonyle à 1672 cm^{-1} , la liaison C-O à 1171 cm^{-1} , ainsi que les pics représentant le cycle aromatique à 1597 , 1577 et 1446 cm^{-1} .

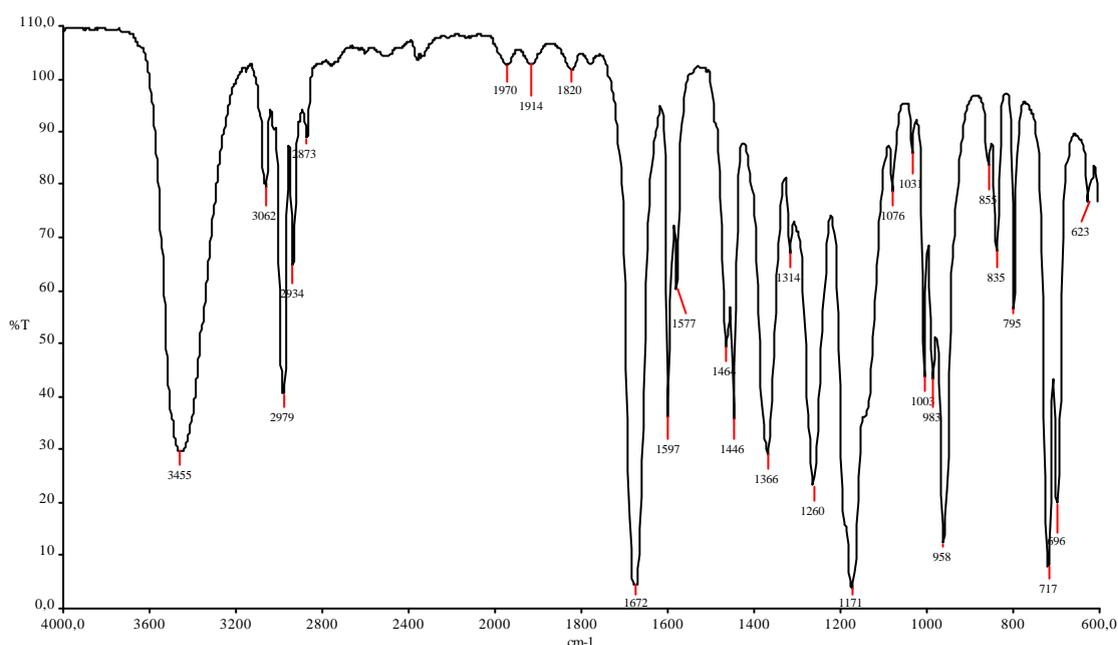


Figure II.13 : Spectre FTIR de Darocure 1173 entre deux faces NaCl.

Le spectre RMN- ^1H de Darocure 1173 (figure II.14) nous confirme que la structure annoncée par le fournisseur est correcte. On retrouve bien les cinq protons aromatiques entre 7,5 et 8 ppm, un proton hydroxyle à 4 ppm et six protons méthyles à 1,6 ppm.

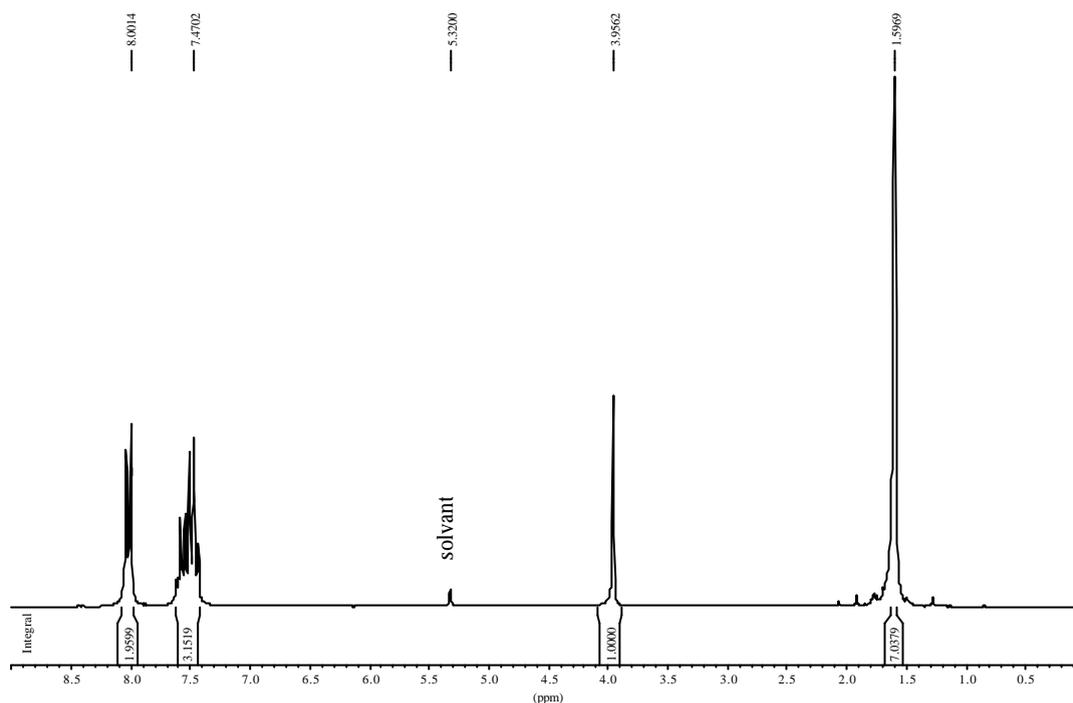


Figure II.14 : Spectre RMN-¹H de Darocure 1173 dans CD₂Cl₂.

Darocure 1173 est un photoamorceur radicalaire. Il était donc important de mesurer sa longueur d'onde d'absorption maximale et de calculer son coefficient d'extinction molaire afin d'évaluer son aptitude à provoquer la polymérisation des huiles modifiées. La figure II.15 représente la courbe d'absorption UV de Darocure 1173 entre 200 et 400 nm. On observe le maximum principal d'absorption à 247 nm ainsi que l'apparition d'un deuxième maximum à 280 nm. Cet épaulement devient plus net quand on augmente la concentration en amorceur. Sur le graphe, nous avons représenté les bandes d'émission d'une lampe à vapeur de mercure de moyenne pression et Darocure 1173 semble absorber à plusieurs longueurs d'onde émises par la lampe.

De plus, grâce à la mesure de l'absorbance maximum à différentes concentrations et à la loi de Beer-Lambert, nous pouvons calculer le coefficient d'extinction molaire de Darocure 1173. Cette valeur représente sa capacité à absorber le rayonnement UV. Ainsi, plus le composé absorbe les UV, plus il a le pouvoir de se décomposer et d'amorcer rapidement la polymérisation. Cette mesure nous servira surtout pour comparer les réactivités des différents photoamorceurs. Pour Darocure 1173, nous avons mesuré un coefficient d'extinction molaire de 14781 mol.L⁻¹.cm⁻¹.

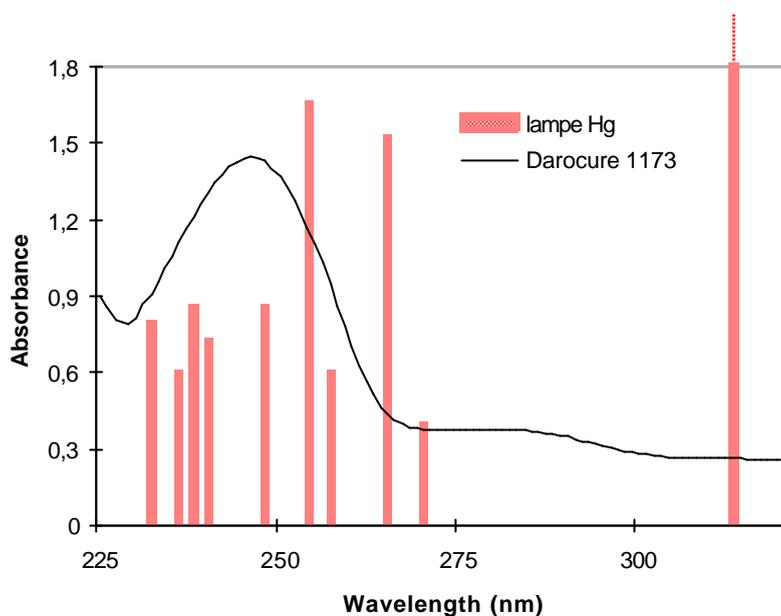


Figure II.15 : Spectre d'absorbance UV de Darocure 1173 et raies d'émission de la lampe à mercure.

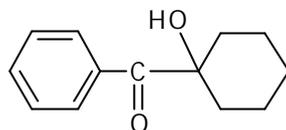
Le tableau II.7 récapitule les différentes caractéristiques de Darocure 1173.

Tableau II.7 : Caractéristiques de Darocure 1173.

FTIR		RMN-1H		
fréquence (en cm^{-1})		d (ppm)	i	
3455	ν O-H	8	2	H ₄ , i=2
3062	ν =C-H	7,4	3	H ₃ , i=3
2979, 2934, 2873	ν CH ₃	3,9	1	H ₁ , i=1
1672	ν C=O	8	2	H ₄ , i=2
1597, 1577, 1446	respiration du cycle			
1260	ν C-O			
1171	ν C-(CH ₃) ₂			
958	ν C-O			
717, 696	δ CH aromatiques hors			
		UV		Structure proposée :
		$\lambda_{\text{max}} = 247 \text{ nm}$		
		$\epsilon = 14781 \text{ mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$		

3 . 2 . le 1-hydroxy-cyclohexyl-phenylcétone (Irgacure 184)

L'Irgacure 184 est un photoamorceur radicalaire commercialisé par CIBA-GEIGY. Il se présente sous la forme d'une poudre blanche. Le fournisseur nous a donné la structure suivante.



On observe sur son spectre FTIR (figure II.16) les pics caractéristiques des groupements OH à 3313 et 3430 cm^{-1} , des insaturations aromatiques à 3054 cm^{-1} , du carbonyle à 1663 et 1676 cm^{-1} libre et lié à l'OH par liaison hydrogène, ainsi que les pics du cycle benzénique à 1594 et 1575 cm^{-1} , et du cyclohexane à 974 et 985 cm^{-1} .

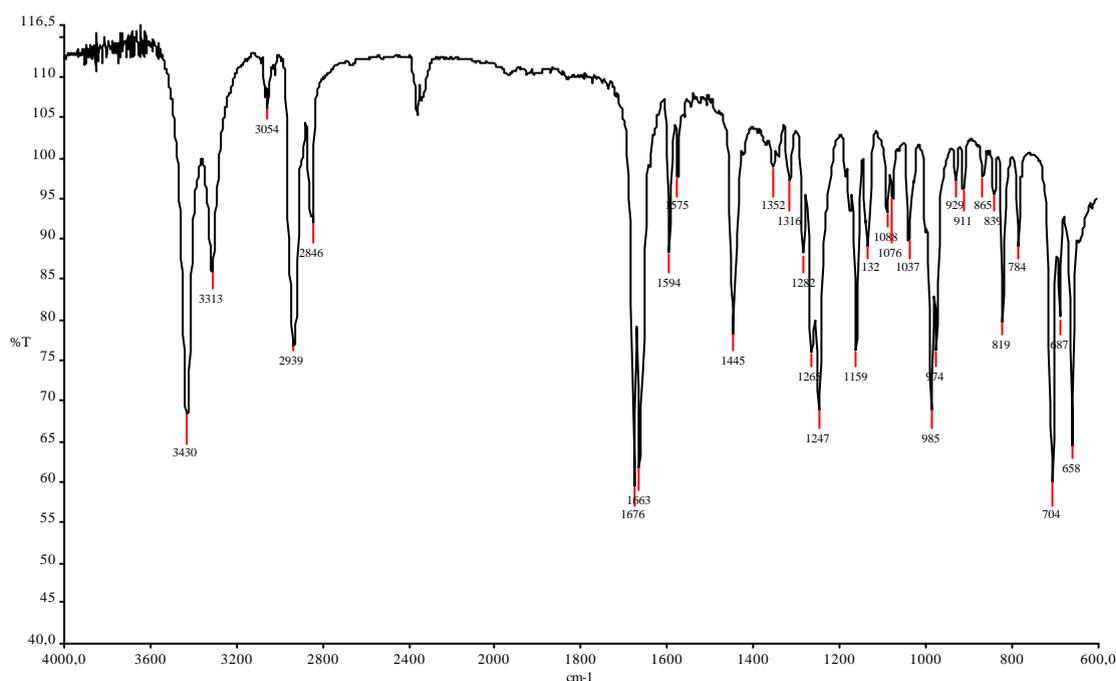


Figure II.16 : Spectre FTIR de Irgacure 184 en pastille KBr.

Le spectre RMN- ^1H de Irgacure 184 (figure II.17) montre clairement la présence du proton correspondant à l'hydroxyle à 3.7 ppm, les protons du cycle benzénique à 6.6 et 7.4 ppm et du cyclohexane entre 0.8 et 1 ppm.

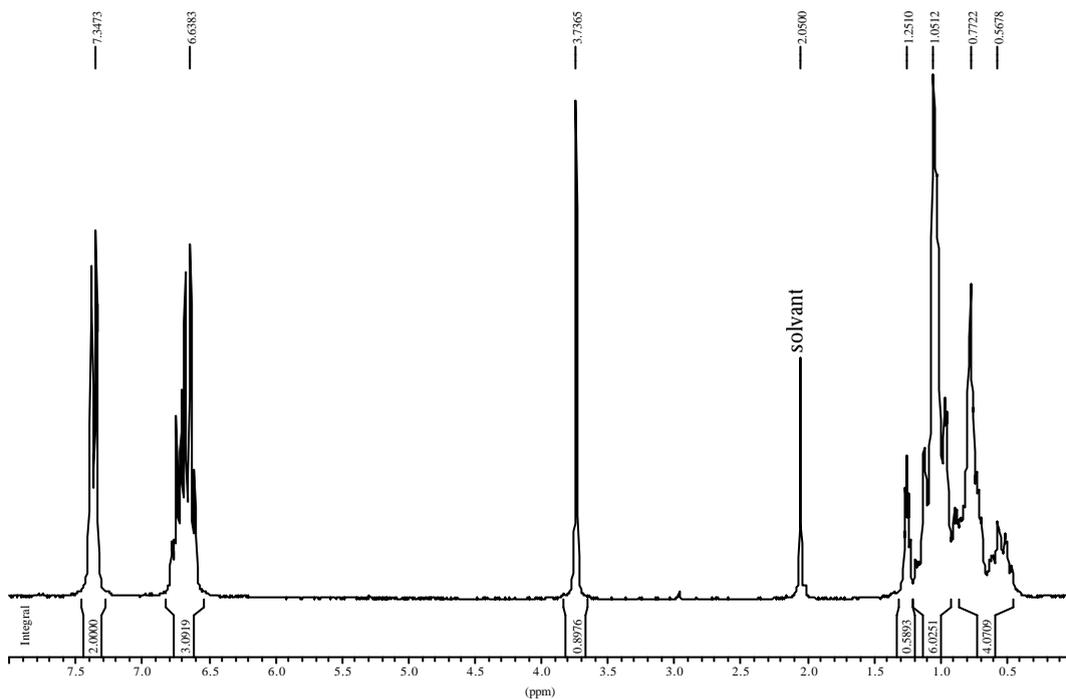


Figure II.17 : Spectre RMN-¹H de Irgacure 184 dans l'acétone-*d*₆.

Nous avons mesuré la capacité de l'Irgacure 184 à absorber le rayonnement UV. Le spectre UV (figure II.18) présente un pic dont le maximum est à 246 nm. Son coefficient d'extinction molaire est de 14460 mol.L⁻¹.cm⁻¹. Cette valeur est proche de celle obtenue pour le Darocure 1173 ce qui permet de comparer leur efficacité respective.

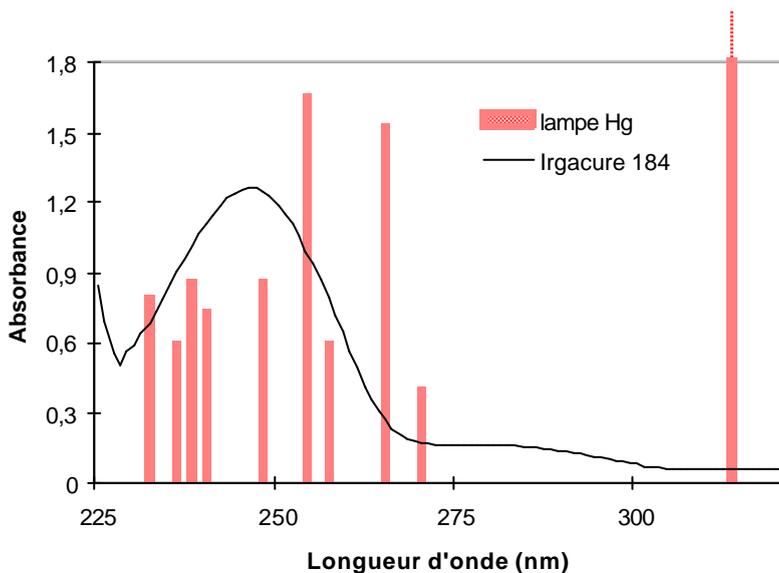
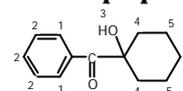


Figure II.18 : Spectre d'absorbance UV de Irgacure 184 et raies d'émission de la lampe à mercure.

Le tableau II.8 récapitule les caractéristiques de l'Irgacure 184.

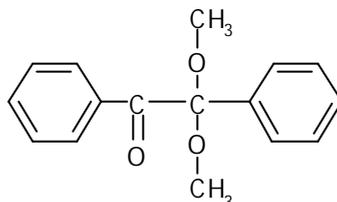
Tableau II.8: Caractéristiques de Irgacure 184.

FTIR		RMN- ¹ H		
fréquence (en cm ⁻¹)		d (ppm)	i	
3313, 3430	v O-H	7,3	2	H ₁
3054	v =C-H aromatique	6,6	3	H ₂
2939, 2846	v CH ₂	3,7	1	H ₃
1663, 1676	v C=O	1	2	H ₄
1594, 1575	respiration du cycle	0,6-0,8	6	H ₅
1445	δ CH ₂	UV		
1247, 1265	v C-O	λ _{max} = 246 nm		
974, 985	cyclohexane	ε = 14460 mol.L ⁻¹ .cm ⁻¹		
704	δ =C-H aromatiques	Structure proposée :		



3 . 3 . le 2,2-dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-one (Irgacure 651)

Irgacure 651 est un photoamorceur radicalaire commercialisé par CIBA-GEIGY. Il se présente sous la forme d'une poudre blanche. Sa structure est la suivante :



Sur son spectre FTIR (figure II.19), on retrouve les pics du groupement carbonyle à 1691 cm⁻¹, des liaisons éthers à 1188, 1236 et 1245 cm⁻¹, des cycles benzéniques à 3087, 1594, 1576 et 1489 cm⁻¹.

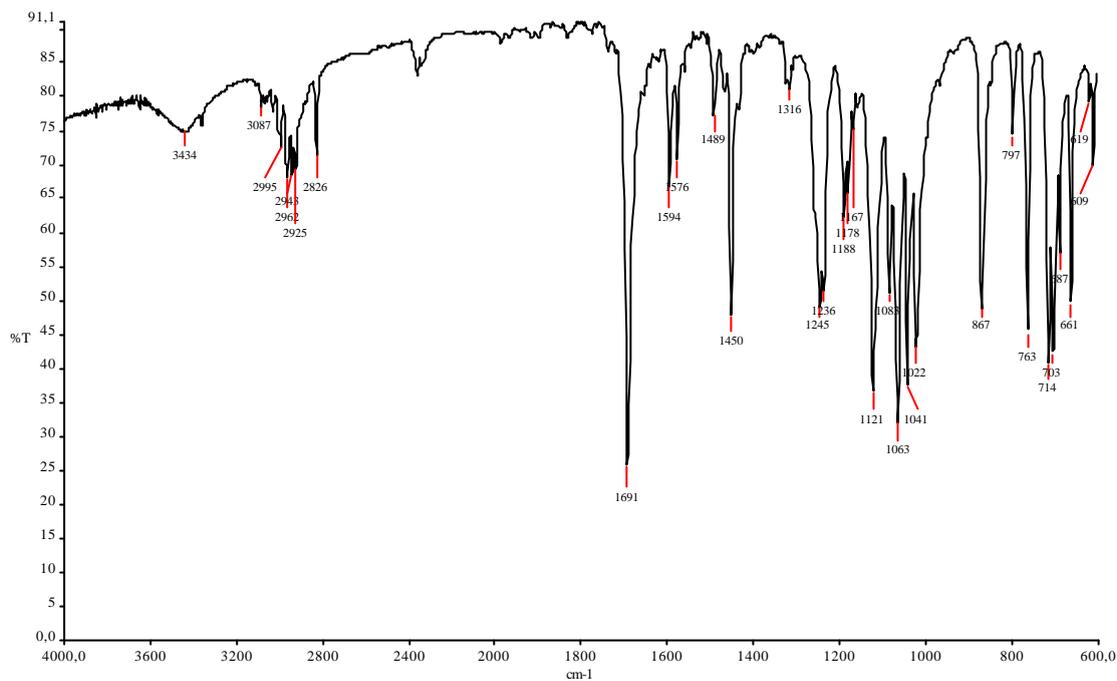


Figure II.19 : Spectre FTIR de Irgacure 651 en pastille KBr.

Le spectre RMN-¹H de Irgacure 651 (figure II.20) nous confirme aussi la structure proposée par le fournisseur.

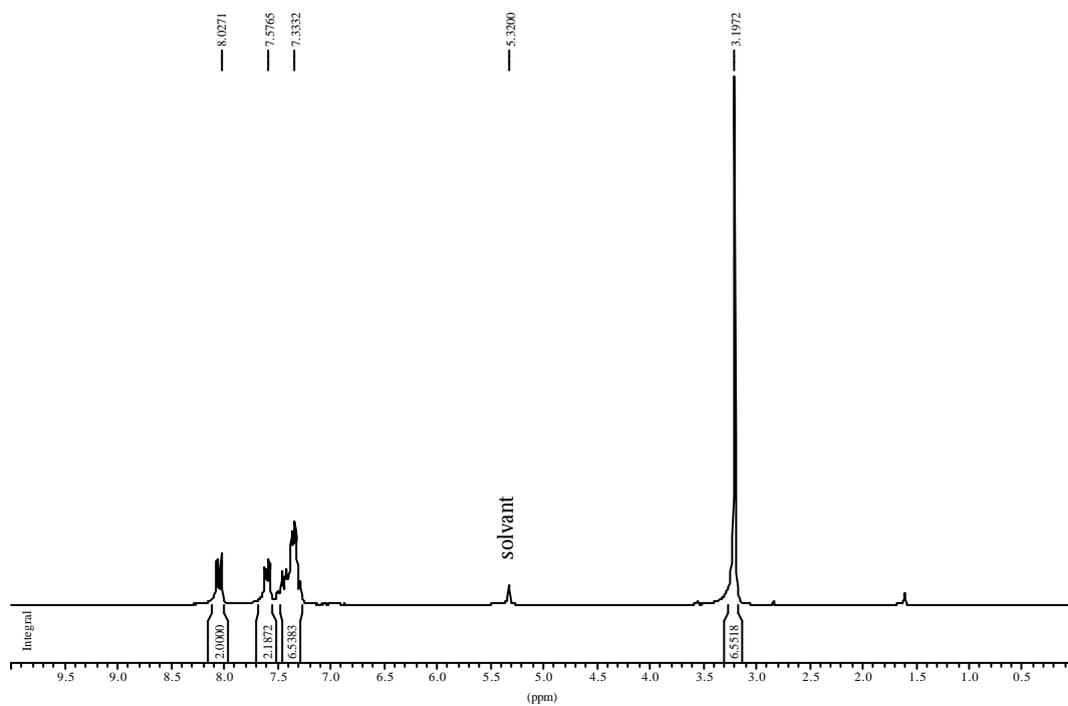


Figure II.20 : Spectre RMN-¹H de Irgacure 651 dans CD₂Cl₂.

Le spectre d'absorbance UV de l'Irgacure 651 (figure II.21) comporte deux pics. Le principal pic, dont le maximum est à 253 nm a un coefficient d'extinction molaire de $9530 \text{ mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. De plus, on observe que l'Irgacure 651 absorbe à plusieurs longueurs d'onde auxquelles la lampe à vapeur de mercure émet.

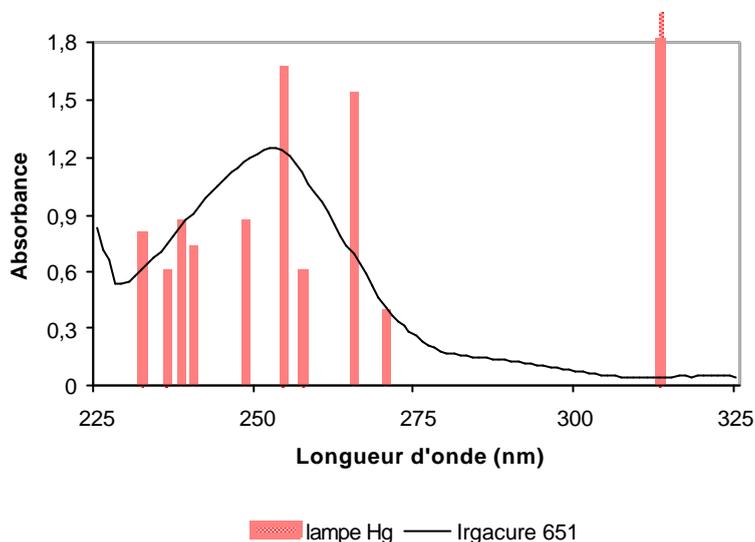


Figure II.21 : Spectre d'absorbance UV de Irgacure 651 et raies d'émission de la lampe à mercure.

Le tableau III.10 récapitule les principales caractéristiques de l'Irgacure 651.

Tableau II.9 : Caractéristiques de Irgacure 651.

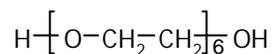
FTIR		RMN- ¹ H		
fréquence (en cm ⁻¹)		d (ppm)	i	
3434	humidité du KBr	7,6	2	H ₃
3087	v =C-H	8	2	H ₄
2995, 2949, 2925, 2826	v CH ₃	3,2	6	H ₁
1691	v C=O	7,3	6	H ₂
1594, 1576, 1489	respiration du cycle aromatique			
1450	δ C-CH ₃ , δ CH ₂			
1245, 1236	v C-O			
1188	v C-O-C-O-C			
1121, 1063, 1041, 1022	monosubstitution des cycles			
797, 714, 703, 687	δ C-H hors du plan aromatique			
		UV		Structure proposée :
		$\lambda_{\text{max}} = 253 \text{ nm}$		
		$\epsilon = 9530 \text{ mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$		

4 . Les oligomères additifs

Les oligomères dits « additifs » sont les molécules que nous avons greffées avec le TMI afin de les utiliser comme diluant réactif dans le cadre de la polymérisation cationique.

4 . 1 . Le polyoxyde d'éthylène glycol (PEO)

Le polyoxyde d'éthylène diol ($M_n \sim 300 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) que nous avons utilisé est un produit commercial liquide fourni par ALDRICH. Sa formule est la suivante, n étant calculé à partir du poids moléculaire indiqué par le fournisseur.



Sur son spectre FTIR (figure II.25), on observe clairement les pics caractéristiques des vibrations des trois groupes principaux de la molécule : les hydroxyles à 3417 cm^{-1} , les CH_2 à 2871 cm^{-1} ainsi que les liaisons éther à 1120 cm^{-1} .

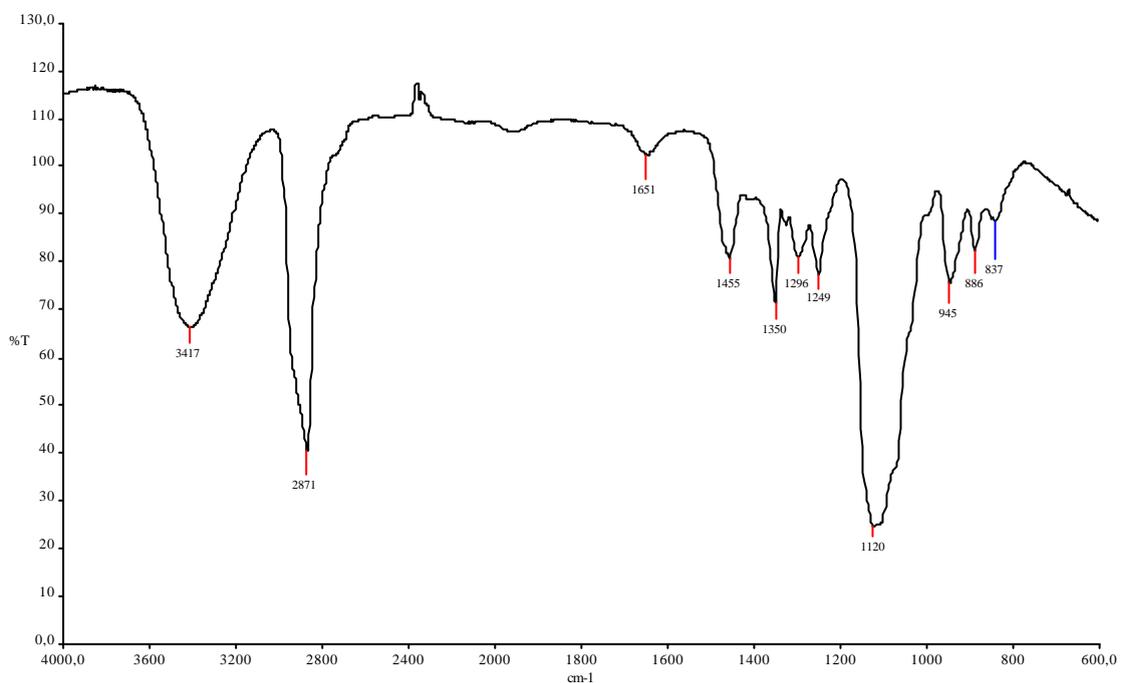


Figure II.25 : Spectre FTIR de PEO entre deux faces NaCl.

Le spectre RMN- ^1H du PEO (Figure II.26) nous renseigne, quant à lui, sur le degré de polymérisation de cet oligomère. L'intégration du pic des protons de la chaîne, numérotés 2, nous donne une valeur de 19, soit un degré de polymérisation, n, de 5 unités environ. Cette valeur

donnerait un poids moléculaire de 248 g.mol^{-1} or on trouve 280 g.mol^{-1} avec la tonométrie. Les valeurs concordent donc entre elles et avec les données du fournisseur qui indiquait un poids moléculaire moyen de 300 g.mol^{-1} .

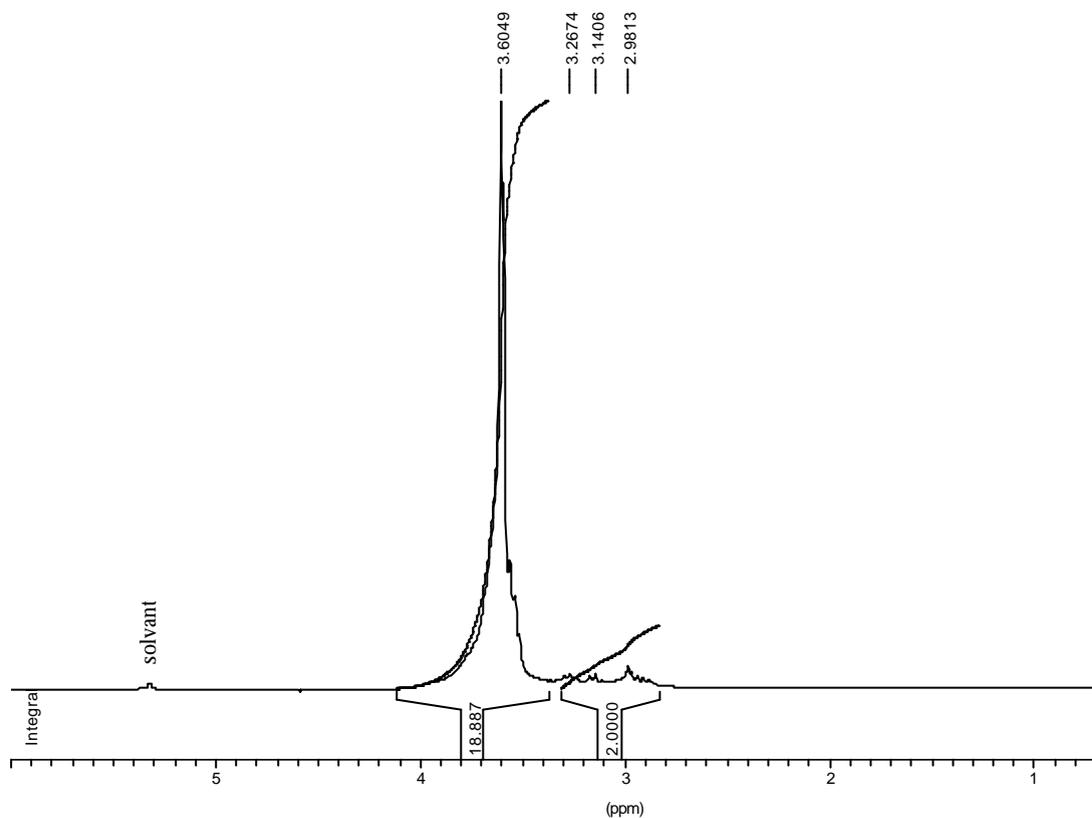
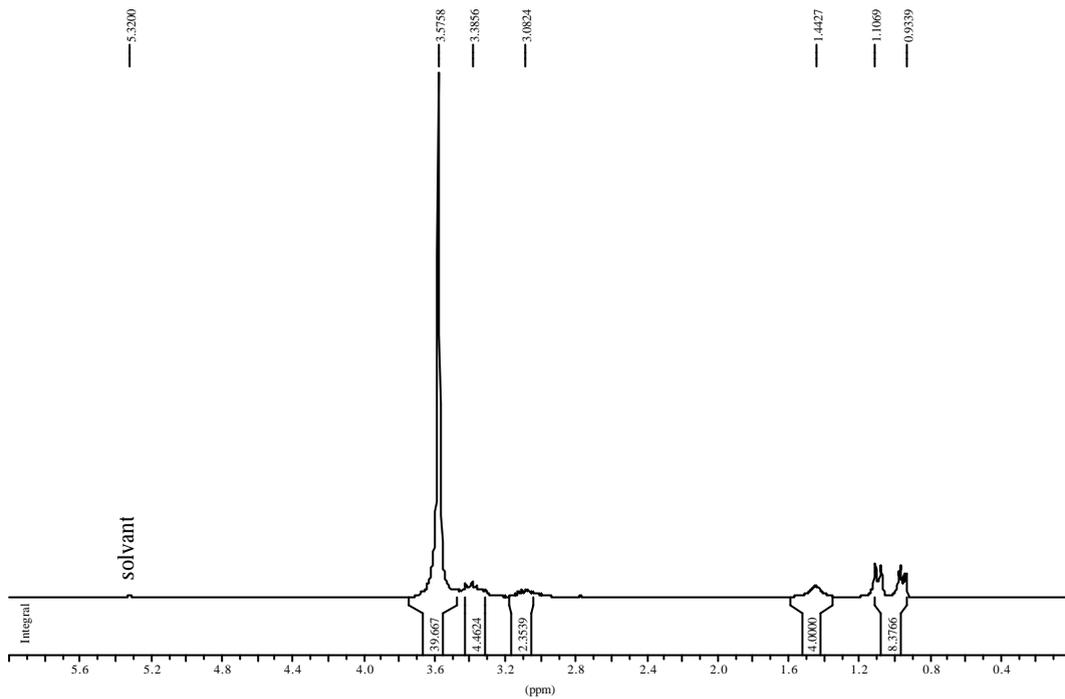


Figure II.26 : Spectre RMN-¹H de PEO dans CD₂Cl₂.

Le tableau III.11 récapitule les différentes observations mesures faites à propos de ce composé.

Tableau II.11 : Caractéristiques de PEO.

FTIR		RMN- ¹ H		
fréquence (en cm ⁻¹)		d (ppm)	i	
3417	v O-H	3,6	18	H ₂
2871	v CH ₂	2,9-3,2	2	H ₁
1455	δ CH ₂	Poids moléculaire moyen en nombre (g.mol⁻¹)		
1350	δ OH	Mn fournisseur	300	
945, 1120	v C-O	Mn	280 (par tonométrie)	
Structure proposée :		248 (calculée à partir de la RMN)		
$\text{H} \left[\overset{1}{\text{O}} - \overset{2}{\text{CH}_2} - \overset{2}{\text{CH}_2} \right]_n \text{OH}$		Transitions thermiques		
		Tg = -73 °C	Tc = -53 °C	Tf = -12 °C

Figure II.28 : Spectre RMN-¹H du JEF dans CD₂Cl₂.

Le tableau II.12 récapitule les caractéristiques de JEF.

Tableau II.12 : Caractéristiques de JEF.

FTIR		RMN- ¹ H		
fréquence (en cm ⁻¹)		d (ppm)	i	
3371	v N-H ₂	3,6	40	H ₅
2870	v CH, CH ₂ , CH ₃	3,4	4	H ₄
1647	δ N-H ₂	3,1	2	H ₃
1456	δ CH ₂ , C-CH ₃	1,4	4	H ₁
1349	δ CH,	0,9-1,1	8	H ₂
1109	v -CH ₂ -O-CH ₂ -	Transitions thermiques		
946	v C-O	T _g = -73°C T _c = -5°C		
Poids moléculaire moyen en nombre		Structure proposée :		
Mn fournisseur	600	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{NH}_2 \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \\ \text{H}_3\text{C} \qquad \qquad \qquad \text{H}_3\text{C} \end{array}$		
Mn expérimentale (tonométrie)	552			
Mn calculée (à partir de la RMN)	572			

