



## Systemes réticulant par voie cationique

.....

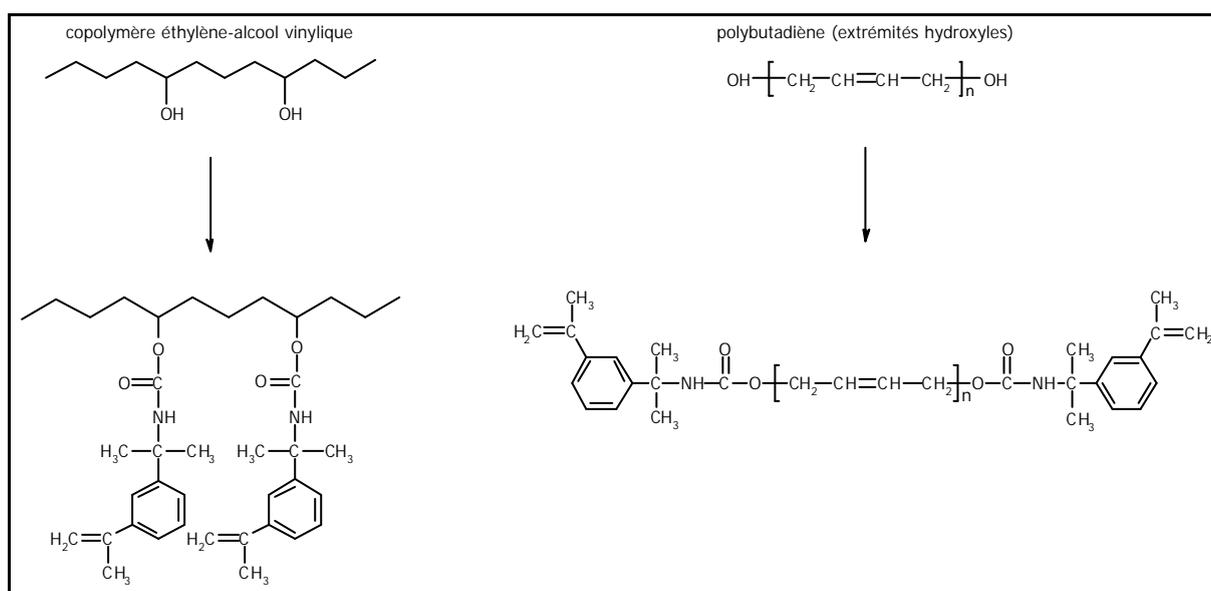


## Systèmes réticulant par voie cationique

Une étude préliminaire nous a permis de vérifier que les huiles végétales, même insaturées, ne possèdent pas une réactivité intrinsèque assez forte pour être polymérisées sans préalable modification. L'encombrement stérique, dû à la taille des triglycérides ainsi que le fait que les insaturations soient 1,2-disubstituées réduisent très fortement leur aptitude à réagir.

Une façon d'augmenter cette réactivité consiste à greffer des groupements réactifs sur les chaînes des acides gras des triglycérides. Ces entités greffées seront donc pendantes aux chaînes et ne seront donc pas perturbées par l'encombrement stérique. Dans le cadre d'une polymérisation cationique, les groupements greffables peuvent être de nature oxirane, éther vinylique ou encore styrénique. Nous avons choisi de tester les deux derniers. Nous décrivons donc dans cette partie le greffage de groupements styréniques ou éther vinyliques sur l'huile de ricin ainsi que sur des oligomères pouvant jouer le rôle de diluants réactifs. Dans un deuxième temps, nous décrivons les polymérisations des produits obtenus.

Le greffage du TMI comme groupement fonctionnel pendant a été réalisé pour fonctionnaliser des copolymères éthylène-alcool vinylique [Ekman et Näsman, 1993] ou, plus récemment, du polybutadiène [Schapman *et al.*, 2002]. La figure V.1 schématise ces fonctionnalisations. Ces polymères fonctionnalisés sont ensuite réticulés soit à haute température, soit sous irradiation d'électrons.



**Figure III.1 :** Modifications de polymères par greffage de groupements styréniques.

Le greffage de groupements éthers vinyliques sur des monomères a été en particulier utilisé afin d'augmenter la réactivité des monomères époxydes [Crivello, 1993 ; Crivello et Kim, 1994 ; Crivello, 2000] par le biais de synthèse multi-étapes comme l'illustre l'équation (1) de la figure III.2. D'autres voies d'introduction d'éthers vinyliques, présentées par l'équation (2) de la figure III.2, ont été explorées pour obtenir des composés destinés à des applications en optoélectronique [Lee *et al.*, 1999]. Une fois modifiés, ces monomères sont destinés à être polymérisés par voie photochimique pour les premiers et par voie thermique pour les seconds.

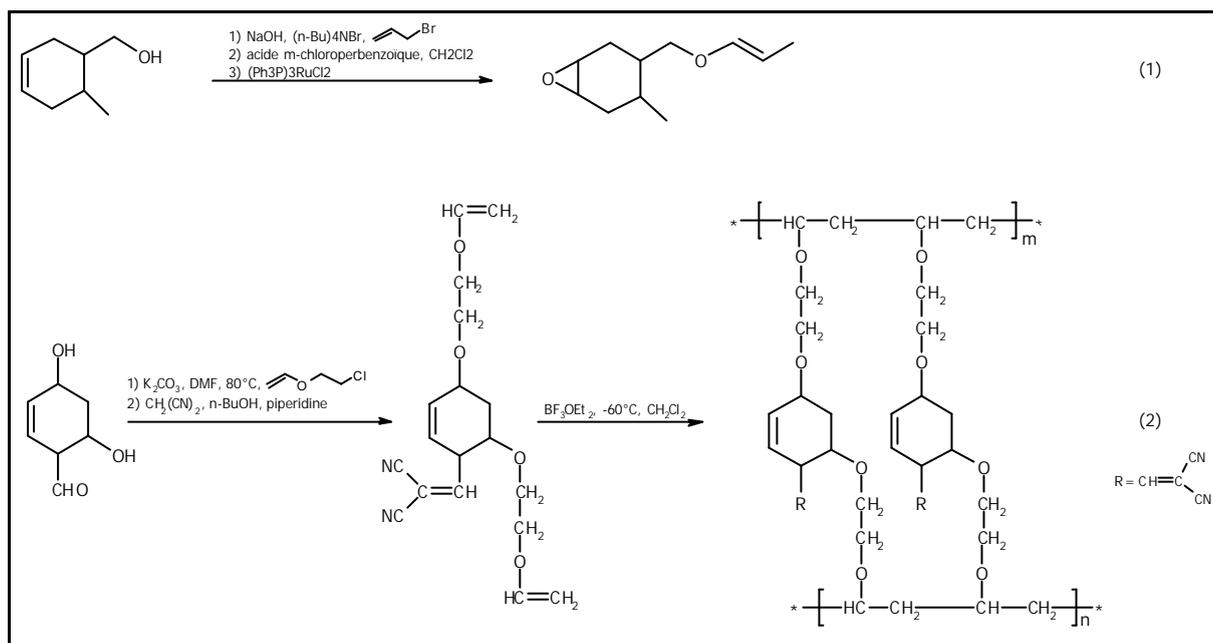
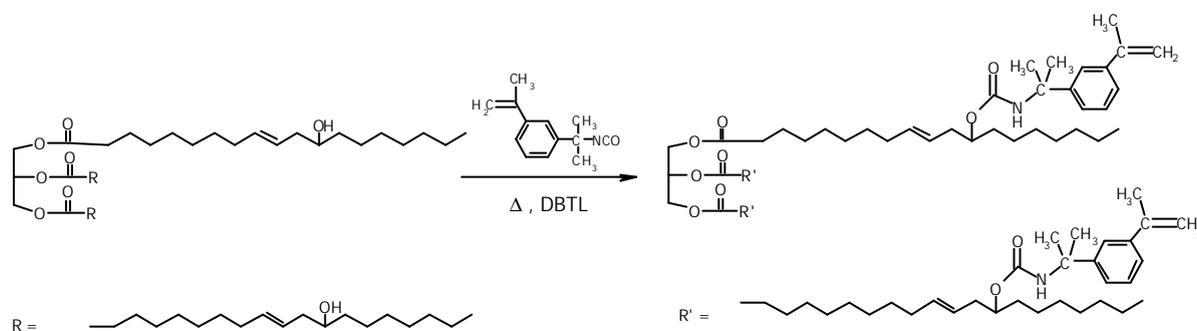


Figure III.2 : Modification de monomères par greffage d'éthers vinyliques.

## 1 . Le système « HR-TMI »

### 1 . 1 . Greffage du TMI sur l'huile de ricin : système « HR-TMI »

Le principe de ce greffage est illustré par la figure III.3. Il s'agit d'une réaction de condensation entre les groupements hydroxyles de l'huile de ricin et le groupement isocyanate du TMI. Cette réaction est totale et ne nécessite donc aucune purification ultérieure si les réactifs sont utilisés en quantités stœchiométriques. Ceci constitue un gros avantage quant à une éventuelle application industrielle. Les groupements styréniques ainsi greffés sont susceptibles de réagir lors d'une polymérisation de type cationique.



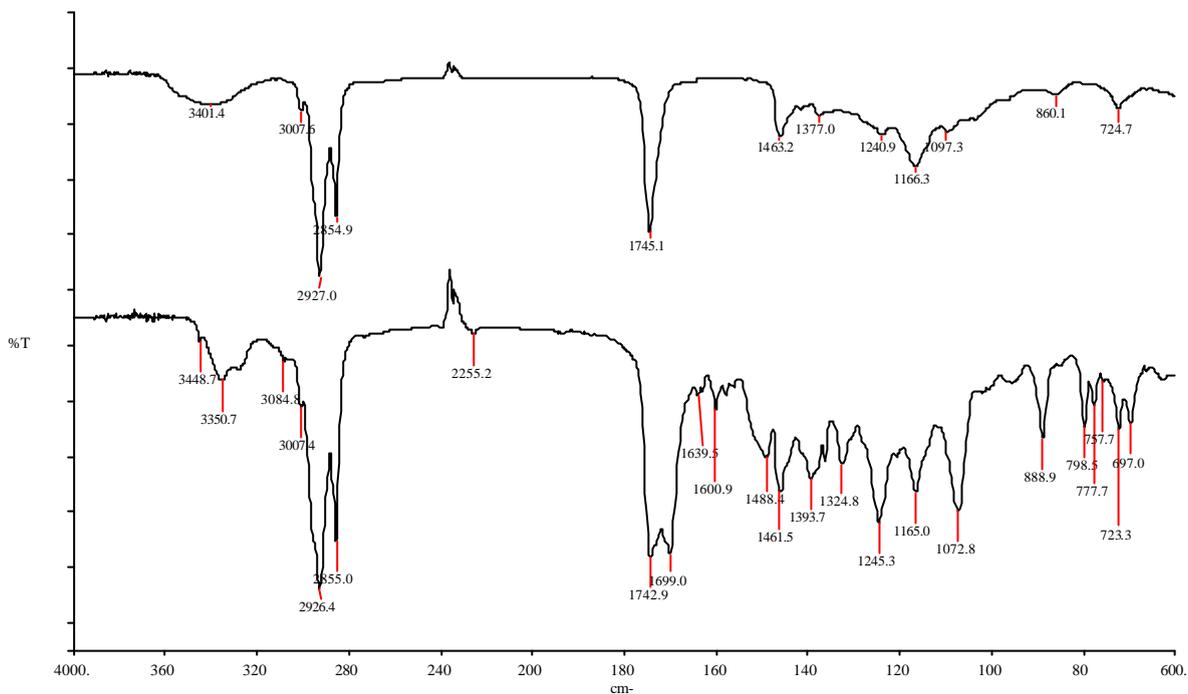
**Figure III.3** : Principe de greffage du TMI sur l'huile de ricin.

#### 1 . 1 . 1 . Mode opératoire

Dans un tricol placé sous azote, muni d'un système d'agitation magnétique et surmonté d'une ampoule d'addition remplie avec 12,05 g (59,9 mmoles) de TMI, on introduit 20 g (21,6 mmoles) d'huile de ricin. L'ensemble est porté à la température désirée (20, 40 ou 80°C) et une fois la température stabilisée, nous avons ajouté le TMI lentement dans le mélange réactionnel ainsi que 0,35mL de dilaurate de dibutylétain (0,6 mmoles, *i.e.*  $10^{-2}$  moles par mole d'isocyanate) qui sera la catalyseur de la réaction. Le mélange réagit alors pendant 4 heures. Le produit obtenu est analysé sans purification ultérieure car la réaction a été effectuée en masse et à la stoechiométrie.

## 1 . 1 . 2 . Résultats

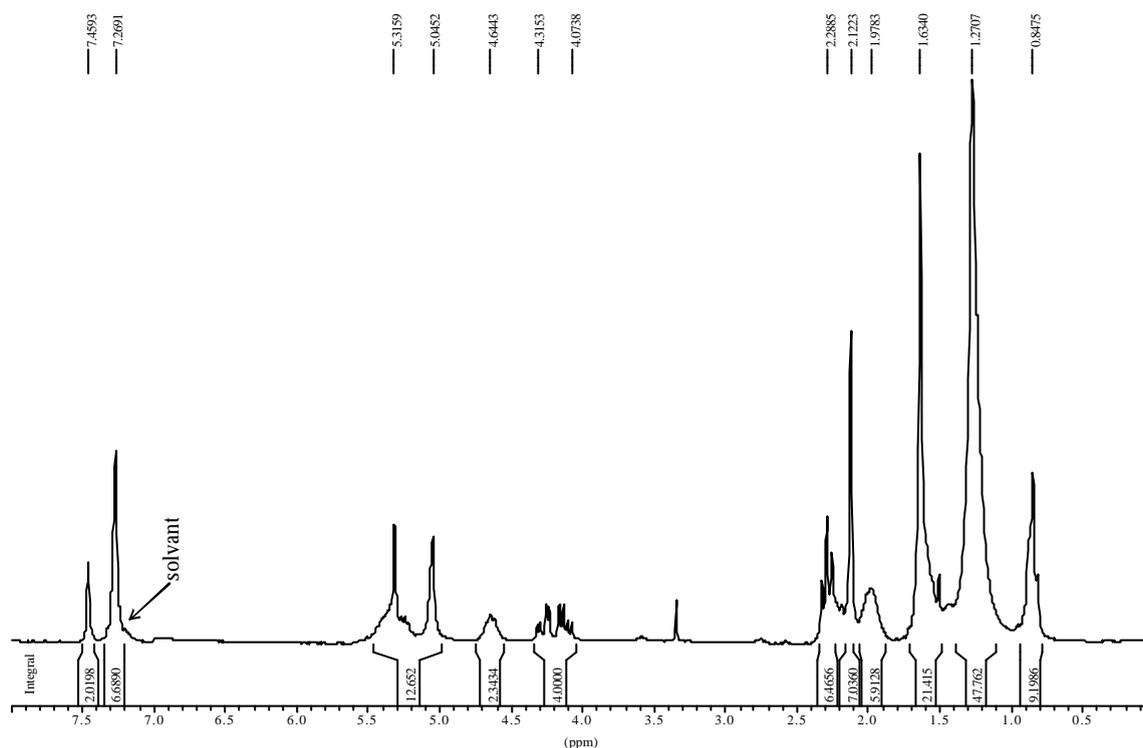
Le produit obtenu a un aspect très visqueux et blanchâtre.



**Figure III.4 :** Spectre FTIR de l'huile de ricin (en haut) et HR-TMI synthétisée à 20°C (en bas) entre deux faces de NaCl.

Le spectre FTIR (figure III.4) nous renseigne sur l'aspect qualitatif du greffage. On observe l'apparition des pics caractéristiques de la liaison -NH vers  $3350\text{ cm}^{-1}$  ainsi que des insaturations vers  $1639\text{ cm}^{-1}$ . De plus, l'apparition d'un deuxième pic correspondant à un groupement carbonyle (C=O) nous confirme la présence de deux carbonyles ayant des environnements différents (figure III.3) : le carbonyle du motif triglycéride et le carbonyle de la jonction uréthane.

Sur le spectre RMN- $^1\text{H}$  de l'huile de ricin initiale (figure II.2), les protons des groupements hydroxyles se situent à 3.6 ppm. Après modification, on voit sur le spectre RMN de la figure III.5 qu'à cette fréquence, il n'y a plus de protons. On observe l'apparition de pics plus marqués vers à 5.2-5.3 ppm qui sont représentatifs de l'apparition des protons du groupement vinylique. On observe également l'apparition des protons aromatiques vers 7.3-7.5 ppm ainsi que les protons du groupement NH vers 4.6 ppm.



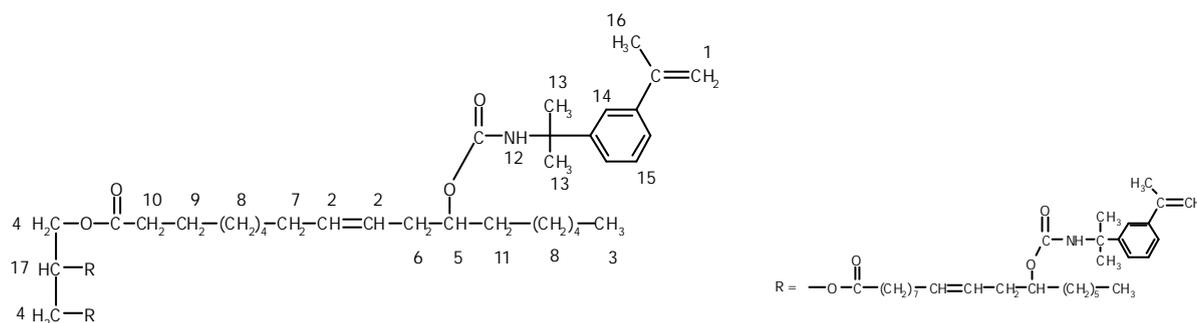
**Figure III.5:** Spectre RMN-<sup>1</sup>H de HR-TMI synthétisé à 20°C (solvant : CDCl<sub>3</sub>).

De plus, grâce à la spectroscopie RMN, on peut calculer le taux de greffage en comparant les aires des pics correspondant aux protons greffés à l'aire d'un pic correspondant à des protons de l'huile de ricin qui ne sont pas modifiés par le greffage. Nous avons choisi de comparer les protons méthyles des acides gras de l'huile de ricin situés à 0,85 ppm avec les protons aromatiques du TMI qui sortent à 7,5 ppm. On obtient alors le taux de greffage, c'est-à-dire le nombre de groupements styréniques greffés par triglycéride. Ainsi, les taux de greffage sont compris entre 1,95 et 2,52 groupements styréniques par triglycérides, soit des rendements compris entre 74 et 96%. Ces valeurs sont récapitulés dans le tableau III.1.

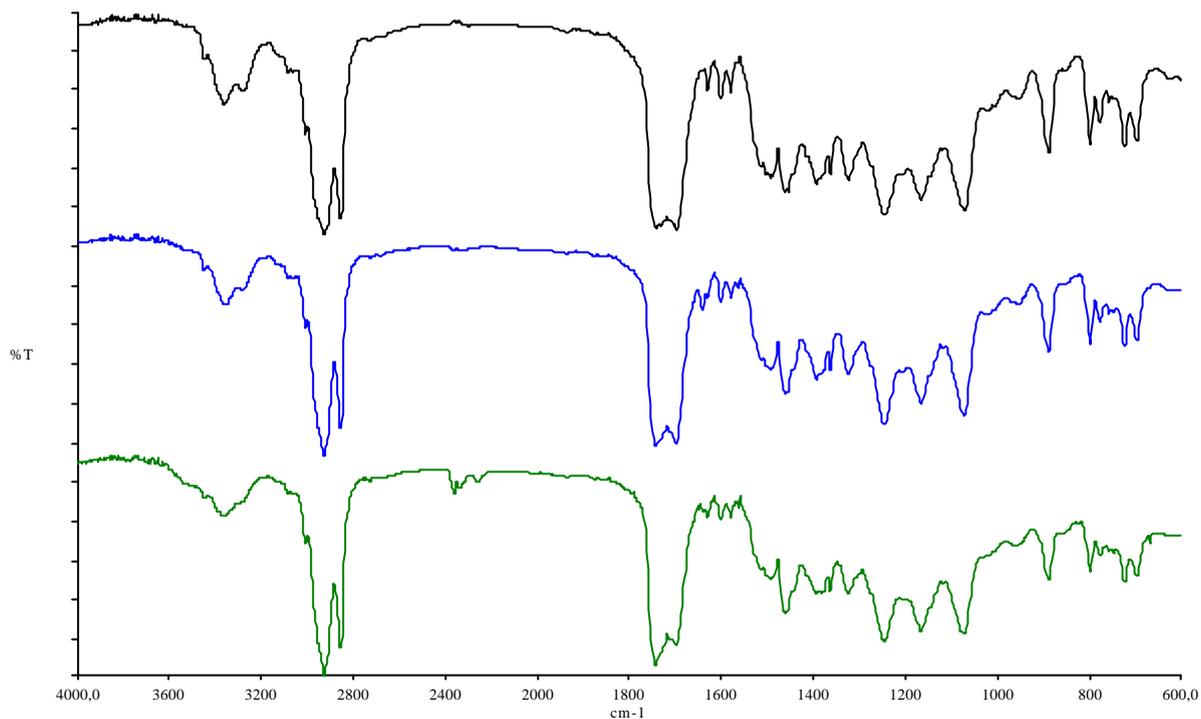
Les observations faites à partir des spectres RMN et FTIR ainsi que les valeurs de taux de greffage sont récapitulées dans le tableau III.1.

**Tableau III.1** : Caractéristiques de HR-TMI synthétisé à différentes températures.

FTIR		RMN-1H				
fréquence (en cm <sup>-1</sup> )		d (ppm)	i			
3350, 3448	v N-H	7,4	2	H <sub>14</sub>		
3084	v =C-H aromatique	7,3	7	H <sub>15</sub>		
3007	v =C-H vinylique	5-5,3	13	H <sub>17</sub> , H <sub>1</sub> et H <sub>2</sub>		
2926, 2855	v CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> , CH	4,6	2	H <sub>5</sub>		
1745	v C=O triglycéride	4-4,3	4	H <sub>4</sub>		
1699	v C=O uréthane	2,3	6	H <sub>10</sub>		
1639	v C=C	2,1	9	H <sub>16</sub> , H <sub>6</sub>		
1600, 1485	respiration du cycle	2	6	H <sub>7</sub>		
1461	δ C-CH <sub>3</sub>	1,6	21	H <sub>11</sub> et H <sub>13</sub>		
1387	δ C-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,3	48	H <sub>9</sub> , H <sub>8</sub>		
1245	v C-N	0,8	9	H <sub>3</sub>		
1165	v C-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<b>Transitions thermiques, taux de greffage par triglycéride et viscosité</b>				
1072	v C-O	Tsynthèse (°C)	20	40	80	
888, 798	δ =C-H aromatique	Tg (°C)	-45	-37	-34	
723		Taux de greffage (nombre de groupements)	1,95	2,43	2,52	
<b>Poids moléculaire moyen en nombre</b>		Viscosité à 500s <sup>-1</sup> (Pa.s)	16,7			
Mn calculée (basée sur la RMN)	1321	<b>Analyse élémentaire</b>				
Mn expérimentale	1075	% calculés (basés sur la RMN)	C : 74,80	H : 9,85	O : 13,26	N : 2,06
		% mesurés	C : 74,83	H : 10,05	O : 13,17	N : 1,95

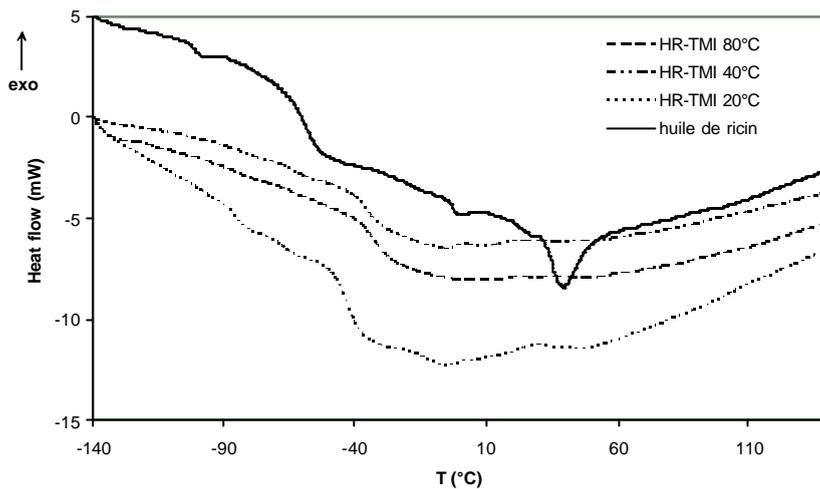
**Structure proposée :**

On peut observer une augmentation du taux de greffage avec la température de synthèse. L'augmentation de la température de synthèse augmente la mobilité moléculaire du milieu réactionnel. Ainsi, la probabilité de rencontre des réactifs est plus grande et le taux de greffage augmente. On peut aussi observer l'augmentation du taux de greffage avec la température de synthèse sur le spectre FTIR de la figure III.6. En effet, quand le greffage est plus poussé on observe un renforcement des pics correspondant aux groupements greffés. Les pics des groupements uréthane et en particulier des groupements N-H à 3400 cm<sup>-1</sup>, le pic du carbonyle à 1700 cm<sup>-1</sup> et des insaturations à 1640 cm<sup>-1</sup> sont plus marqués pour l'échantillon de HR-TMI greffé à 80°C.



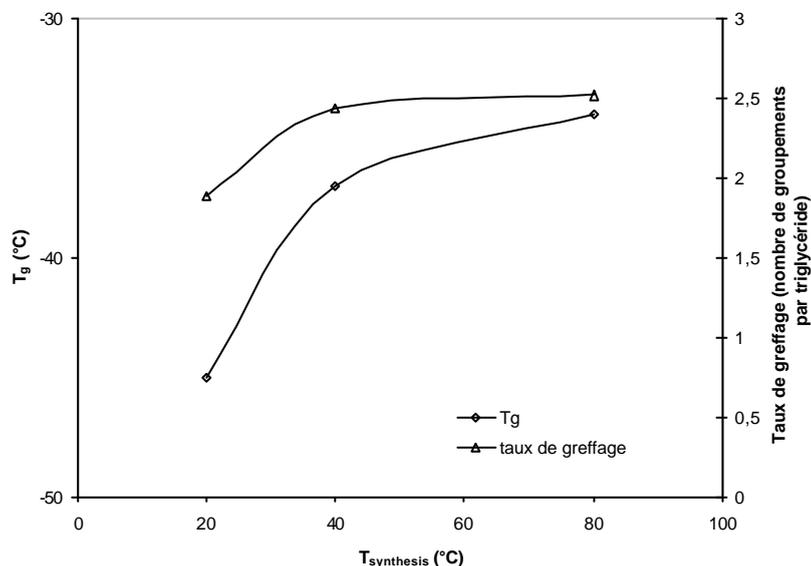
**Figure III.6 :** Spectres FTIR de HR-TMI synthétisé à 20, 40 et 80°C de bas en haut.

De plus, la mesure des températures de transition vitreuse des différentes huiles greffées confirme le succès du greffage. On peut voir sur la figure III.7 que l'huile de ricin présentait une température de transition vitreuse située vers  $-59^{\circ}\text{C}$ . Après greffage, on observe des transitions vitreuses vers  $-45$ ,  $-37$  et  $-34^{\circ}\text{C}$  correspondant aux synthèses de HR-TMI effectuées respectivement à 20, 40 et  $80^{\circ}\text{C}$ . Le greffage implique donc une augmentation de la température de transition vitreuse, c'est-à-dire une « rigidification » des segments moléculaires des triglycérides, due à l'insertion de cycles aromatiques dans la structure des triglycérides et à l'introduction des fonctions N-H permettant la formation des liaisons hydrogènes.



**Figure III.7 :** Thermogrammes DSC de l'huile de ricin avant greffage et après greffage à 20, 40 et 80°C.

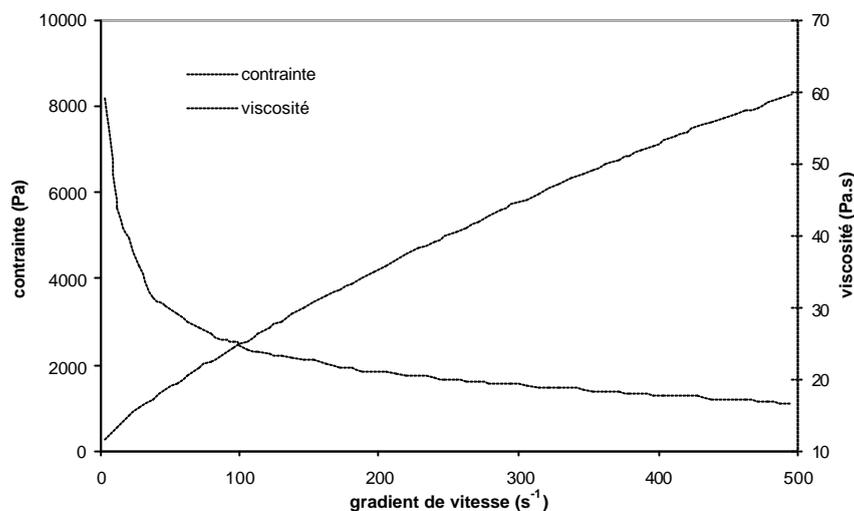
De plus, on observe une augmentation de la température de transition vitreuse avec la température de synthèse de HR-TMI. Cette augmentation suit la même évolution que l'augmentation du taux de greffage, comme on peut le voir sur la figure III.8. Ces observations se rejoignent car en élevant la température de réaction, on augmente le taux de greffage et donc la quantité de cycles aromatiques insérés dans les molécules d'huile.



**Figure III.8 :** Evolution de la température de transition vitreuse et du taux de greffage en fonction de la température de synthèse de HR-TMI

Le rhéogramme de HR-TMI à 20°C (figure III.9) suit une loi puissance dont l'équation est :  $\sigma = 79,7 \cdot \dot{\gamma}^{0,75}$  ( $R^2=0,9998$ ). De plus, la viscosité de HR-TMI est de 16,67 Pa.s pour un gradient de  $500\text{s}^{-1}$  alors qu'elle était de 1,13 Pa.s pour l'huile de ricin. Ces faits confirment donc la

forte augmentation de viscosité de l'huile suite à l'introduction de groupements aromatiques et uréthanes pendant le greffage.



**Figure III.9 :** Rhéogramme de HR-TMI synthétisé à 20°C.

Pour les polymérisations ultérieures, nous avons choisi de nous rapprocher le plus possible d'un produit réalisable industriellement. Ainsi, nous avons privilégié des conditions opératoires douces et donc la modification chimique de l'huile de ricin à température ambiante. L'huile que nous appellerons HR-TMI dans la partie suivante sera donc l'huile de ricin modifiée à 20°C.

## 1 . 2 . Polymérisation thermique du système « HR-TMI »

Une fois greffé, le système HR-TMI possède des insaturations vinyliques pouvant réagir par polyaddition cationique comme c'est le cas pour l' $\alpha$ -méthylstyrène. Plusieurs amorceurs cationiques, tous acides de Lewis, ont été testés à différentes concentrations. Les résultats obtenus sont décrits ci-dessous.

### 1 . 2 . 1 . Mode opératoire

Dans un bicol placé sous azote, muni d'un système d'agitation magnétique, on introduit 1 g de HR-TMI et 1 mL de dichlorométhane (environ 50% v/v). La température de l'ensemble est descendue à -20°C grâce à un mélange d'azote liquide et de méthanol. Une fois la température stabilisée, nous avons ajouté l'amorceur cationique dans le mélange réactionnel à la concentration voulue. Le mélange réagit alors pendant 1 heure puis on ajoute quelques gouttes de triéthylamine

pour arrêter la réaction par neutralisation du milieu réactionnel. Le produit obtenu est purifié sous vide pour éliminer le dichlorométhane et l'excès de triéthylamine puis analysé.

La polymérisation a été tentée avec comme amorceur des acides de Lewis de force croissante. Nous avons utilisé le tétrachlorure d'étain, le tétrachlorure de titane et le dichlorure d'éthylaluminium. Les concentrations utilisées étaient également croissantes.

Dans le cas où nous avons testé la réactivité de HR-TMI par voie radicalaire, le mode opératoire est le suivant. Dans un bicol placé sous azote, muni d'un système d'agitation magnétique, on introduit 2 g de HR-TMI. L'ensemble est porté à 90°C et une fois la température stabilisée, nous avons introduit l'amorceur radicalaire à hauteur de 2% g/g. Nous avons choisi comme amorceur l'azoisobisbutyronitrile (AIBN). Le mélange réagit alors pendant 1 heure puis le produit est analysé sans purification ultérieure.

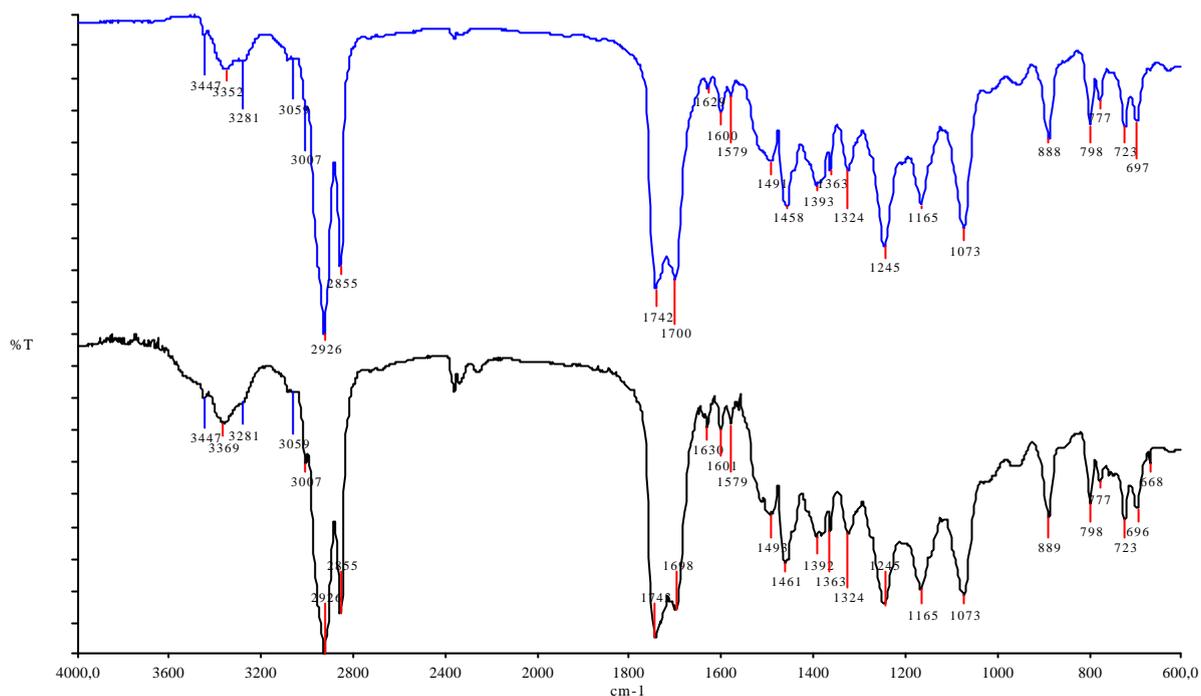
## 1 . 2 . 2 . Résultats

### *1 . 2 . 2 . a . Polymérisation radicalaire avec l'AIBN (2% g/g)*

La première polymérisation que nous avons réalisée avait pour but de montrer que l'huile HR-TMI possédait des insaturations ne réagissant pas par voie radicalaire.

Le produit obtenu a l'aspect pâteux et blanchâtre que l'on observait déjà pour l'huile de départ. Aucun changement de viscosité ou d'aspect n'a été observé au cours de la réaction. De plus, il est soluble dans les solvants chlorés et donc il n'est pas réticulé.

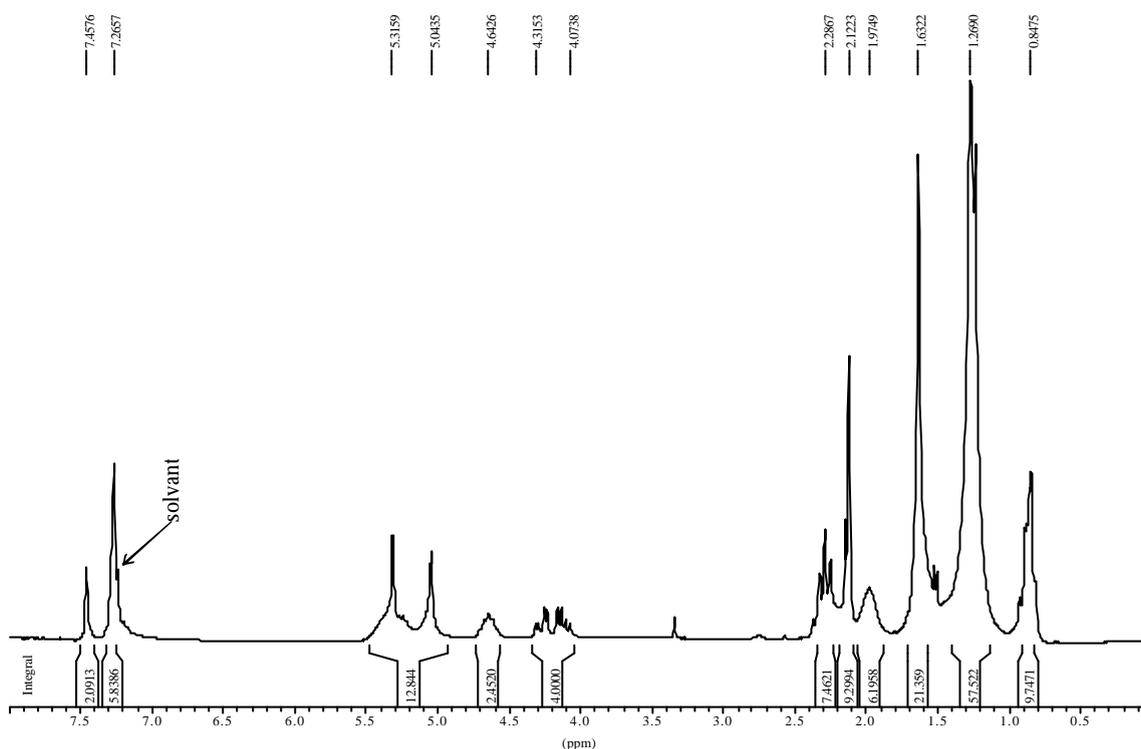
On observe aussi cette absence de changement sur le spectre FTIR de la figure III.10. Les pics correspondant aux insaturations greffées sont toujours présents à 1629 et 888 cm<sup>-1</sup>.



**Figure III.10** : Spectre FTIR de HR-TMI (en bas) et HR-TMI polymérisé avec 2% d'AIBN (en haut) entre deux faces de NaCl.

Le spectre RMN de la figure III.11 nous permet d'affiner les observations faites à partir des spectres FTIR. Le spectre RMN est quasiment identique à celui de HR-TMI (Figure III.4). Les protons de l'insaturation vinylique numérotés 1 sont toujours présents entre 5 et 5,3 ppm et l'aire du pic leur correspondant n'a pas changé.

Au vu des différentes observations, on peut conclure qu'aucune réaction n'a eu lieu et donc que les insaturations vinyliques présentes dans la structure de HR-TMI ne sont pas réactives par voie radicalaire.



**Figure III.11** : Spectre RMN-<sup>1</sup>H de HR-TMI polymérisé avec 2% (g/g) d'AIBN dans CDCl<sub>3</sub>.

### 1. 2. 2. b. Polymérisation avec SnCl<sub>4</sub> (0.01M)

Le premier acide de Lewis testé en tant qu'amorceur de polymérisation cationique a été le tétrachlorure d'étain. Nous l'avons utilisé à une concentration de 0,01 mol.L<sup>-1</sup>.

Le produit obtenu a encore une fois le même aspect que HR-TMI et est soluble dans les solvants chlorés. Il n'est donc pas réticulé.

L'analyse du produit par spectroscopie FTIR est identique à celle du produit décrit ci-dessus. Le spectre ne montre effectivement pas d'évolution vers un produit réticulé car on observe toujours les insaturations vinyliques à 1629 et à 888 cm<sup>-1</sup>.

La RMN du proton a confirmé les observations faites en FTIR. Le spectre RMN est encore une fois quasiment identique à celui de HR-TMI. Les protons de l'insaturation vinylique numérotés 1 sont toujours présents entre 5 et 5,3 ppm et l'aire du pic leur correspondant n'a pas changé car on a 14 protons.

On peut donc conclure qu'aucune polymérisation n'a eu lieu. Le tétrachlorure d'étain n'est peut-être pas un amorceur assez puissant et la concentration choisie n'est peut-être pas assez forte pour amorcer la polymérisation cationique de groupements styréniques. Nous avons donc essayé le tétrachlorure de titane à une concentration de à 0,025 mol/L.

#### 1.2.2.c. Polymérisation avec $TiCl_4$ (0,025M)

Le produit obtenu a visiblement la même viscosité que HR-TMI mais a un aspect orange pâle. De plus, il est soluble dans les solvants chlorés. Il n'est donc toujours pas réticulé.

L'analyse FTIR n'a pas montré d'évolution vers un produit réticulé. On observe toujours les insaturations vinyliques du TMI greffé à 1629 et 889  $cm^{-1}$  comme sur le spectre de la figure III.10.

L'analyse RMN a confirmé le fait qu'il ne s'est rien passé pendant la réaction. Le spectre RMN est encore une fois identique à celui de HR-TMI en ce qui concerne les pics mais aussi leurs intégrales.

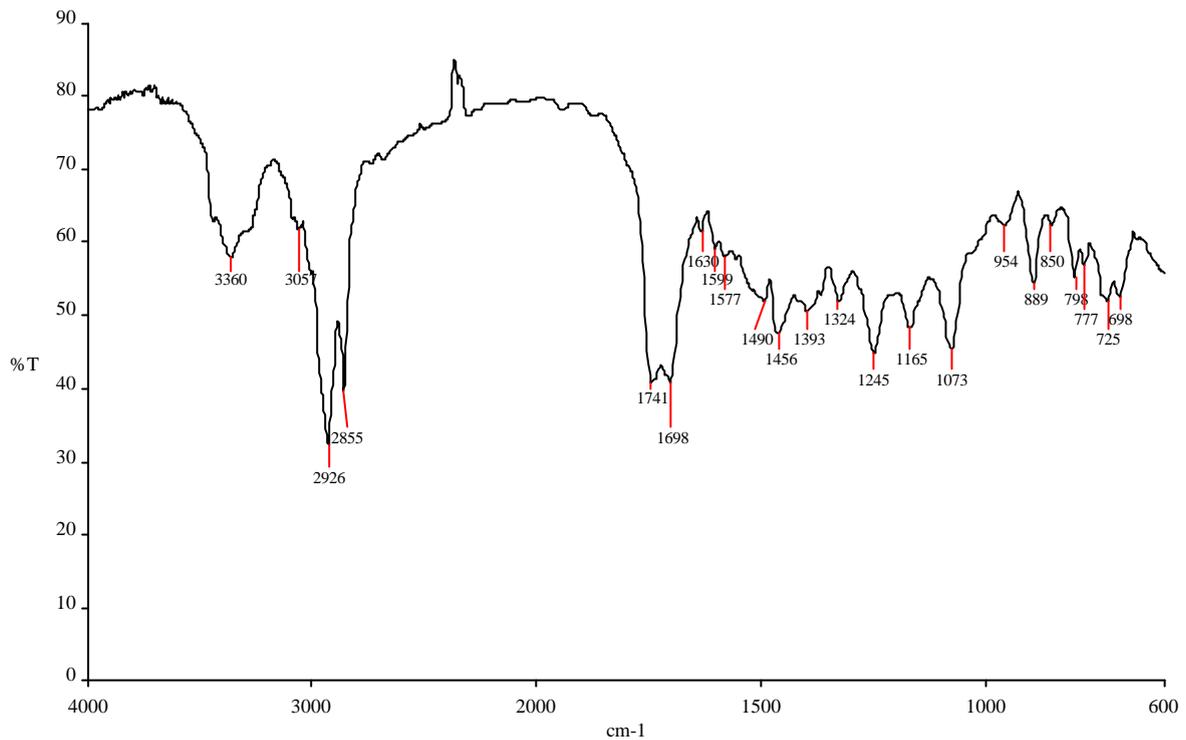
Dans ce cas, aucune polymérisation n'est observée. Nous avons donc tenté d'augmenter la concentration d'amorceur utilisée.

#### 1.2.2.d. Polymérisation avec $TiCl_4$ (0,1M)

Le tétrachlorure de titane a été utilisé à une concentration plus élevée de 0,1 mol/L.

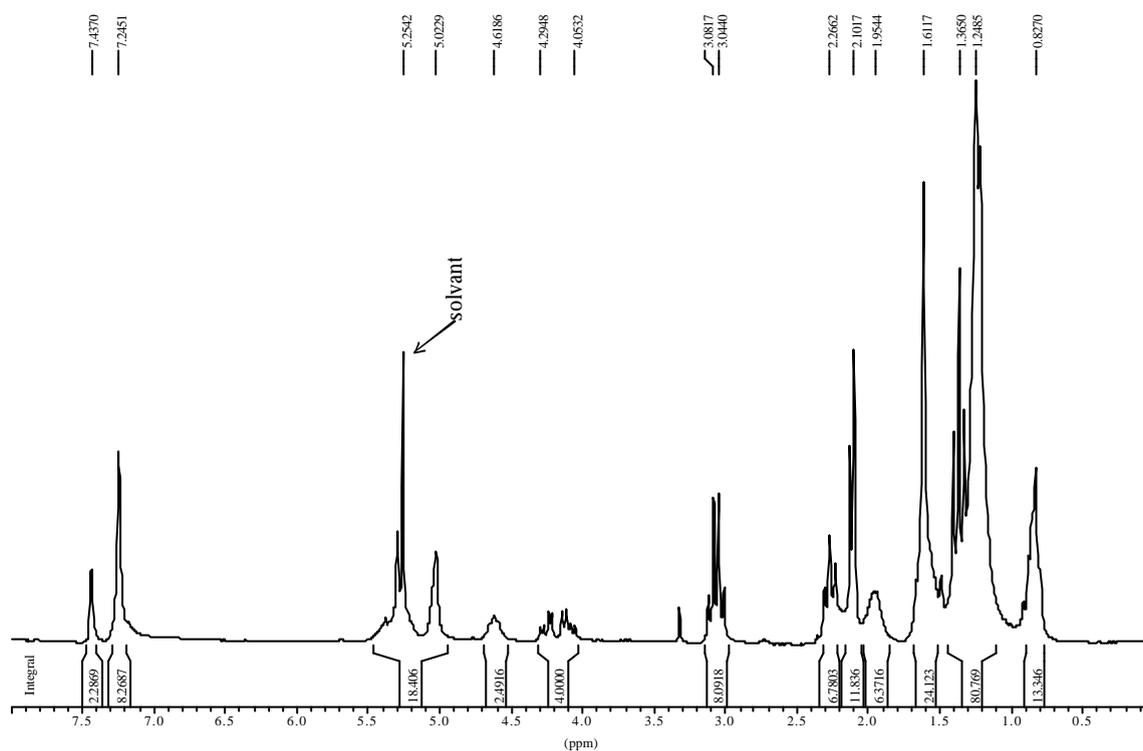
Le produit obtenu a visiblement la même viscosité et le même aspect que HR-TMI. De plus, il est soluble dans les solvants chlorés. Le produit n'est donc pas réticulé. Cependant, on observe un dépôt marron au fond du ballon qui se solubilise dans le dichlorométhane. On peut donc penser qu'il y a eu une oligomérisation de HR-TMI.

L'analyse FTIR de la figure III.12 ne montre effectivement pas d'évolution vers un produit réticulé. On observe toujours les insaturations du TMI greffé à 1630 et 889  $cm^{-1}$ .

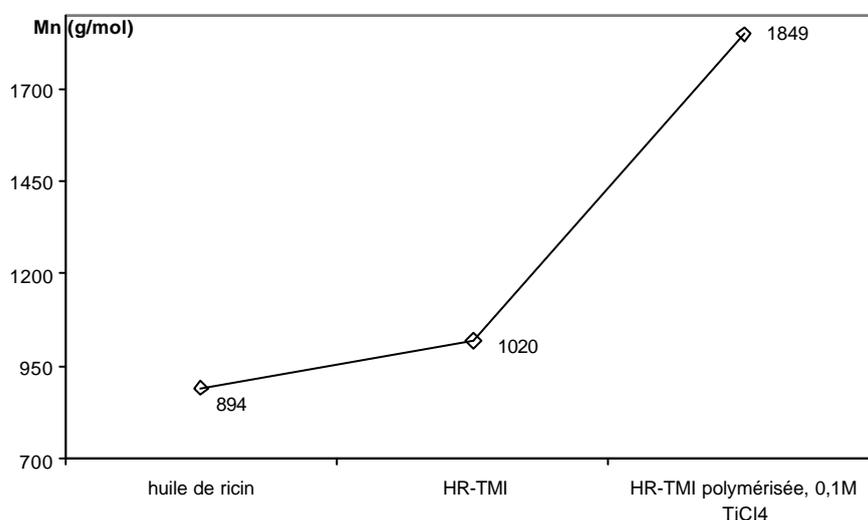


**Figure III.12 :** Spectre FTIR de HR-TMI polymérisé avec  $TiCl_4$  (0,1M) entre deux faces de NaCl.

Le spectre RMN de la figure III.13 montre une évolution. On observe l'apparition d'un pic à 3,1 ppm dont l'aire correspond à 8 protons si on se ramène à la même référence que pour HR-TMI. et d'un second à 1,4 ppm.. Ces changements pourraient confirmer l'oligomérisation que nous avons supposée. Les pics apparus pourraient correspondre aux groupements alkyles de jonction entre deux molécules de HR-TMI et aux groupements méthyles qui ont maintenant changé d'environnement avec le passage d'une double liaison à une chaîne alkyle.



**Figure III.13 :** Spectre RMN- $^1\text{H}$  de HR-TMI polymérisé avec  $\text{TiCl}_4$  (0,1M) dans  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .



**Figure III.14 :** Evolution des poids moléculaires moyens en nombre au cours du greffage et de la polymérisation.

Pour quantifier un peu plus l'oligomérisation, nous avons mesuré le poids moléculaire moyen en nombre du produit obtenu par tonométrie (figure III.14). Nous avons obtenu un poids moyen de  $1849 \text{ g.mol}^{-1}$ , tandis que nous avons mesuré  $894$  et  $1020 \text{ g.mol}^{-1}$  respectivement pour l'huile de ricin et pour HR-TMI. Cette mesure nous confirme bien qu'il y a eu oligomérisation de HR-TMI.

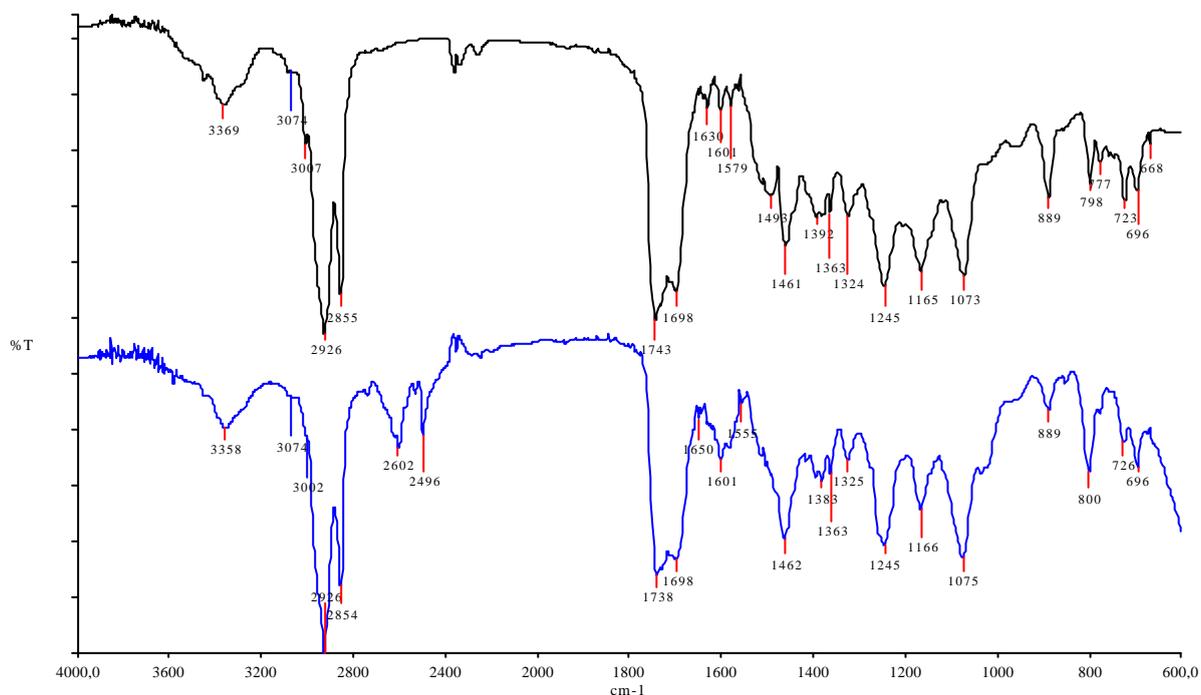
La tonométrie est une méthode très sensible aux impuretés qui font fortement chuter le poids moléculaire mesuré et ne permet donc pas la quantification du degré d'oligomérisation de HR-TMI, ni celle du taux de greffage de l'huile de ricin. Cependant, l'écart de  $829 \text{ g.mol}^{-1}$  entre HR-TMI et le produit de polymérisation n'est pas négligeable. Il y a bien eu oligomérisation.

Les résultats devenant encourageants, nous avons donc tenté la polymérisation de HR-TMI avec un acide de Lewis encore plus fort, le dichlorure d'éthylaluminium, que nous avons utilisé à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

### 1...2...2...e...Polymérisation avec $\text{EtAlCl}_2$ (0,1M)

Le troisième amorceur utilisé a été le dichlorure d'éthylaluminium à hauteur de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

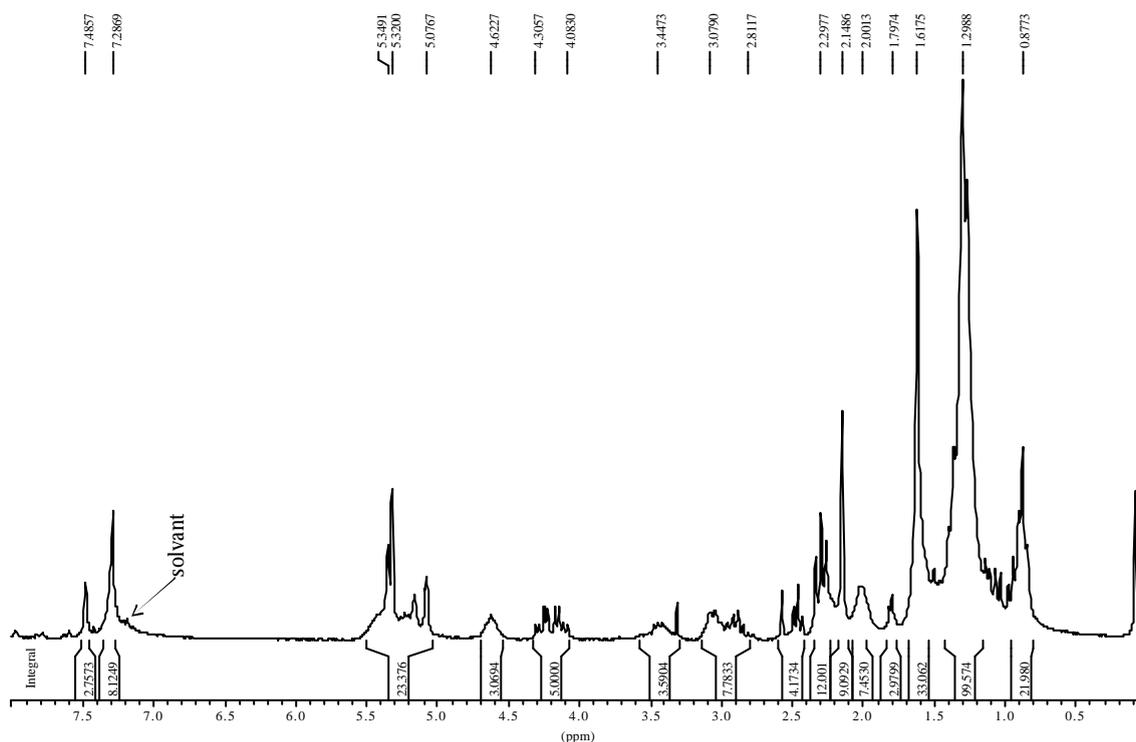
Le produit obtenu a le même aspect que HR-TMI. Le produit obtenu n'est pas réticulé car il est soluble dans les solvants chlorés. Cependant, nous avons observé une légère augmentation de la viscosité au cours de la réaction.



**Figure III15 :** Spectre FTIR de HR-TMI (en haut) et HR-TMI polymérisé avec  $\text{EtAlCl}_2$  (en bas) entre deux faces de NaCl.

Le spectre FTIR de la figure III.15 ne nous permet pas de conclure quant à une éventuelle polymérisation. On observe toujours faiblement les insaturations vinyliques à  $3007\text{ cm}^{-1}$  alors que le pic à  $1630\text{ cm}^{-1}$  est englobé dans le pic du carbonyle à  $1698\text{ cm}^{-1}$  qui s'est élargi. Les pics à  $2500$  et  $2600\text{ cm}^{-1}$  correspondent à des traces du sel formé par la triéthylamine.

Le spectre RMN de la figure III.16 infirme le fait que HR-TMI ait polymérisé. Cependant, comme précédemment une oligomérisation a certainement eu lieu. On observe que plusieurs pics ont des intensités plus fortes que les pics analogues dans le spectre de HR-TMI (figure III.5). Le pic correspondant aux groupements méthyles à  $0,9\text{ ppm}$  voit son aire passer de 10 à 21 protons. Le pic des groupements  $\text{CH}_2$  possède une aire de 100 protons alors qu'elle était de 60 protons dans le spectre de HR-TMI. De plus, plusieurs pics sont apparus à  $3,4\text{ ppm}$ ,  $2,8\text{-}3\text{ ppm}$ ,  $2,5\text{ ppm}$  et  $1,8\text{ ppm}$  et pourraient correspondre aux protons des jonctions entre triglycérides oligomérisés et au changement d'environnement des protons avoisinant.



**Figure III.16 :** Spectre RMN  $^1\text{H}$  de HR-TMI polymérisé avec  $\text{EtAlCl}_2$  (0,1M) dans  $\text{CDCl}_3$ .

Une oligomérisation de HR-TMI a donc eu lieu. Cependant, le composé est toujours soluble donc pas réticulé. De plus, le dichlorure d'éthylaluminium est un catalyseur assez puissant et la

concentration choisie est déjà élevée. Nous ne pouvons donc plus vraiment augmenter la puissance de catalyse de polymérisation. Le problème vient donc de la réactivité des groupements styréniques vis-à-vis de la polyaddition cationique.

### 1 . 3 . Conclusion

Nous avons donc tenté de polymériser par voie cationique HR-TMI avec différents amorceurs de force croissante et à des concentrations croissantes. Cependant, aucun des essais réalisés n'a abouti à la formation d'un polymère réticulé. Nous avons tout au plus obtenu un oligomère avec  $\text{TiCl}_4$  (0,1M) et  $\text{EtAlCl}_2$  (0,1M). Les insaturations vinyliques de HR-TMI sont donc trop « diluées » dans la structure de l'huile modifiée qui, de plus, est plutôt visqueuse.

Deux voies sont alors possibles pour tenter de résoudre ce problème. Nous pouvons soit augmenter le nombre de groupements réactifs dans le milieu réactionnel, soit augmenter la réactivité de l'huile greffée.

Afin d'augmenter le nombre de groupements réactifs dans le milieu, nous avons greffé le TMI sur des oligomères portant des fonctions -OH ou -NH<sub>2</sub>. Les corps de ces deux molécules n'étant que très peu polaires, leur viscosité une fois greffées ne devrait pas être trop élevée.

Afin d'augmenter la réactivité de l'huile greffée, nous avons greffé des groupements plus réactifs que les styréniques sur l'huile de ricin. Notre choix s'est rapidement porté vers les éthers vinyliques. Nous avons donc réalisé le greffage et tenté la polymérisation cationique.

Le chapitre suivant décrit la première voie, *i.e.* l'utilisation du glycérol, d'un polyoxyde d'éthylène glycol et d'une jeffamine, tous trois greffés avec le TMI, comme diluants réactifs.

## 2 . Première approche : utilisation d'oligomères fonctionnalisés comme diluants réactifs

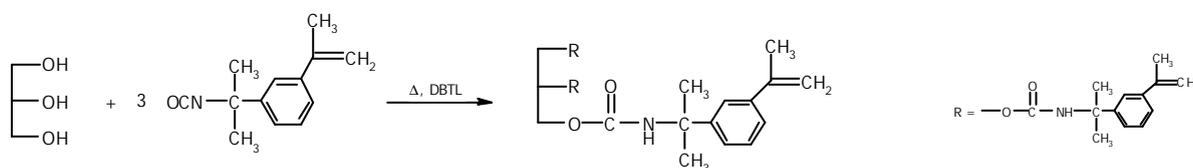
### 2 . 1 . Greffage du TMI sur les oligomères

Le principe du greffage du TMI est le même que celui du greffage du TMI sur l'huile de ricin. Il s'agit d'une condensation entre des groupements hydroxyles ou amines et le groupement isocyanate du TMI.

#### 2 . 1 . 1 . Greffage du TMI sur le glycérol : système « GLY-TMI »

##### 2.1.1.1.a. Mode opératoire

Dans un tricol placé sous azote, muni d'un système d'agitation magnétique et surmonté d'une ampoule d'addition remplie avec 37,5 g (186,5 mmoles) de TMI, on introduit 5,21 g (56,6 mmoles) de glycérol. La réaction a été réalisée à la stoechiométrie, *i.e.* 3 moles d'isocyanate pour 1 mole de glycérol (figure III.17). Une fois l'ensemble stabilisé à température ambiante, nous avons ajouté le TMI lentement dans le mélange réactionnel ainsi que 1 mL de dilaurate de dibutylétain (2 mmoles, *i.e.*  $10^{-2}$  moles par mole d'isocyanate) qui sera la catalyseur de la réaction. Le mélange réagit alors pendant 2 heures. Le produit obtenu est analysé sans purification ultérieure car la réaction a été effectuée en masse et à la stoechiométrie.



**Figure III.17 :** Principe du greffage du TMI sur le glycérol.

### 2.1.1.b. Résultats

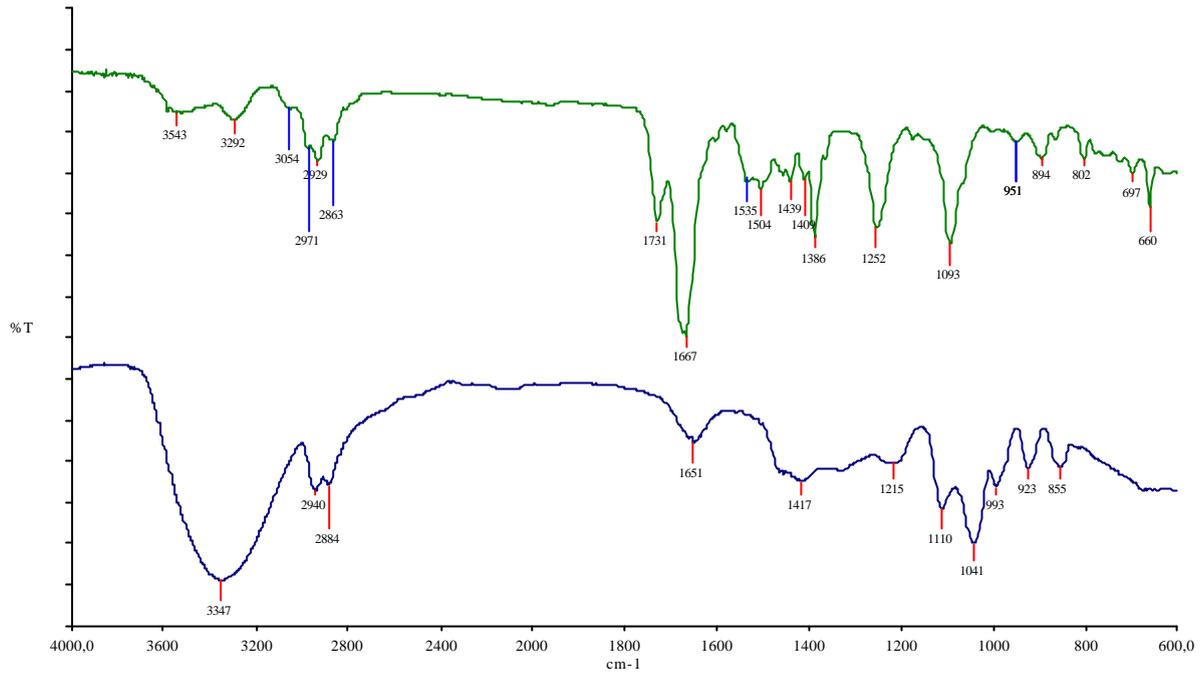
Le produit obtenu a l'aspect d'une gélatine blanchâtre. Il est très visqueux et très peu soluble dans les solvants chlorés, le toluène ou l'acétone. Seuls des solvants très polaires tels que la diméthylformamide ou la N-méthyl pyrrolidone permettent la solubilisation de faibles quantités du produit. La forte viscosité du produit provient de la présence au sein de la molécule de liaisons uréthanes très rapprochées qui forment des liaisons hydrogènes inter- et intra-moléculaires et par ce biais augmentent fortement la cohésion moléculaire. Ceci entraîne aussi la quasi-insolubilité du produit.

Le produit étant totalement insoluble et beaucoup trop visqueux pour espérer une utilisation future dans des mélanges avec les huiles ou dans des polymérisations, les analyses ont été limitées aux spectres FTIR et RMN-<sup>1</sup>H ainsi qu'à la mesure de température de transition vitreuse.

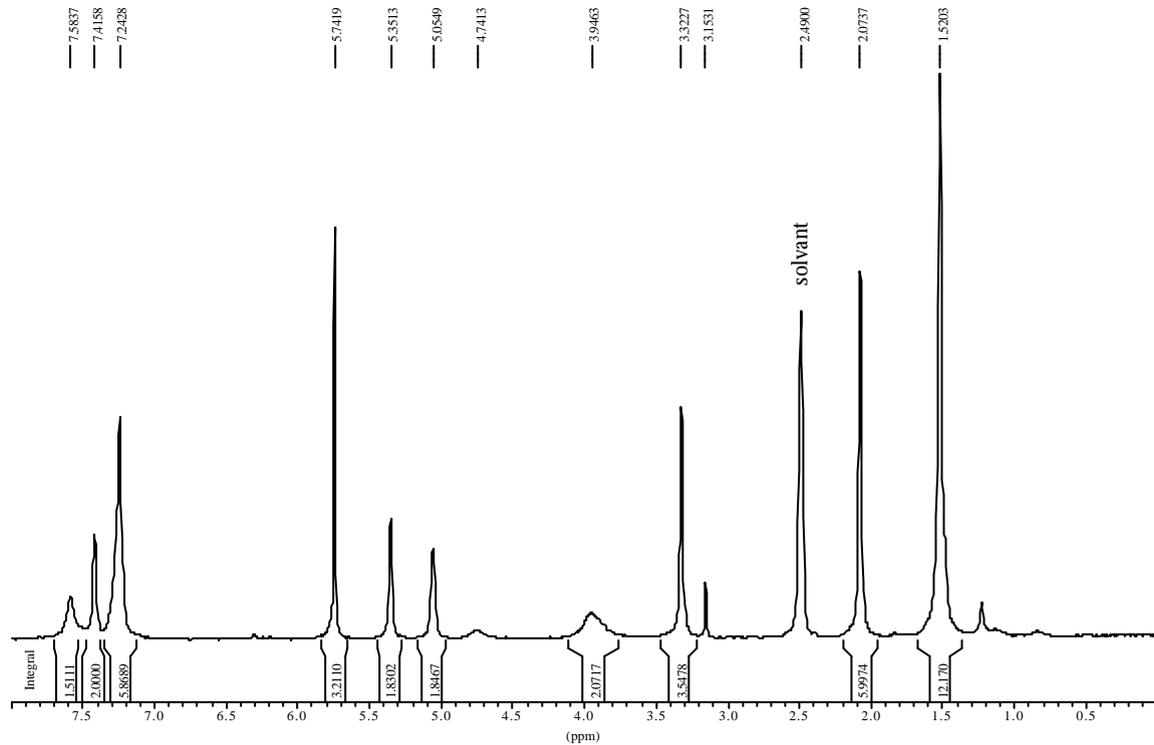
L'analyse FTIR (figure III.18) du produit nous révèle plusieurs changements récapitulés dans le tableau III.2. Sur ce spectre, on observe le changement de forme et d'intensité du pic à 3347 cm<sup>-1</sup> représentant la disparition des groupements hydroxyles et l'apparition des groupements NH des liaisons uréthanes, l'apparition des liaisons NH vers 1252 cm<sup>-1</sup>, l'apparition d'un pic à 1731 cm<sup>-1</sup> correspondant aux groupements carbonyles des liaisons uréthanes, l'apparition des insaturations aromatiques vers 3054 cm<sup>-1</sup>, l'apparition des insaturations aliphatiques du TMI greffé vers 1667 cm<sup>-1</sup>.

Sur le spectre RMN de la figure III.19, on observe sans difficulté les protons correspondant aux insaturations entre 5 et 5,3 ppm. Si on se ramène à une intégration de 5 protons pour le pic de référence à 3,3 ppm correspondant aux protons numérotés 7 (voir tableau III.2), on obtient une intégration de 5,2 pour les protons vinyliques numérotés 3 soit 2,6 groupements styréniques greffés par molécule de glycérol, comme attendu pour une réaction quasiment totale.

Les différentes observations sont récapitulées dans le tableau III.2.

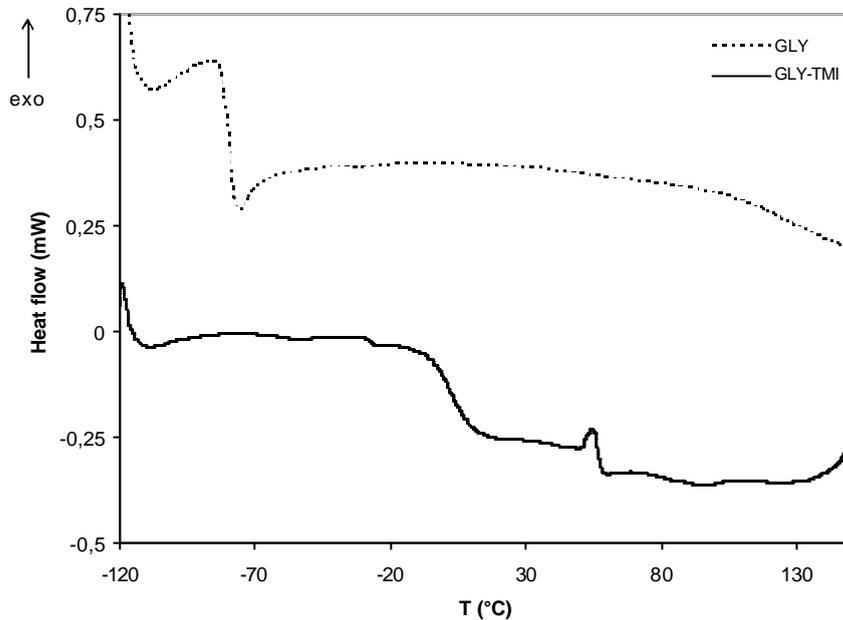


**Figure III.18 :** Spectre FTIR de GLY-TMI (en haut) et GLY (en bas) entre deux faces de NaCl.



**Figure III.19 :** Spectre RMN-<sup>1</sup>H de GLY-TMI dans le DMSO.

On observe sur les thermogrammes de la figure III.20 que le greffage a entraîné une forte augmentation de la température de transition vitreuse de  $-79\text{ }^{\circ}\text{C}$  pour GLY à  $4\text{ }^{\circ}\text{C}$  pour GLY-TMI. Ceci est dû à l'introduction de groupements aromatiques qui rigidifient fortement la molécule

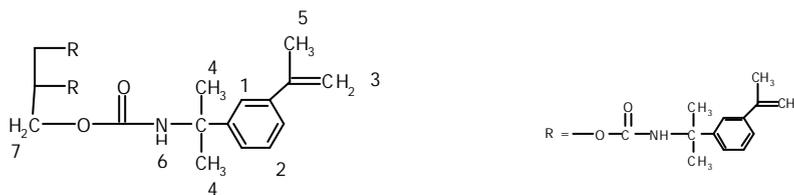


**Figure III.20 :** Thermogrammes DSC de GLY avant et après greffage avec le TMI.

**Tableau III.2 :** Caractéristiques de GLY-TMI.

FTIR		RMN-1H		
fréquence (en $\text{cm}^{-1}$ )		d (ppm)	i	
3543, 3292	$\nu$ N-H	7,4	2	H <sub>1</sub>
3054	$\nu$ =C-H aromatiques	7,2	6	H <sub>2</sub>
2971, 2929, 2863	$\nu$ CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> , CH	5-5,7	4	H <sub>3</sub>
1731	$\nu$ C=O triglycéride	3,9	2	H <sub>6</sub>
1667	$\nu$ C=O uréthane	3,3	4	H <sub>7</sub>
1535, 1504, 1407	respiration du cycle	2,1	6	H <sub>5</sub>
1439	$\delta$ C-CH <sub>3</sub>	1,5	12	H <sub>4</sub>
1386	$\delta$ C-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>			
1252	$\nu$ C-N			
1093	$\nu$ C-O			
894	$\delta$ C-H aromatique hors du	<b>Transitions thermiques</b>		
802	$\delta$ C-H aromatique hors du			
		T <sub>g</sub> = $-79\text{ }^{\circ}\text{C}$		

**Structure proposée :**

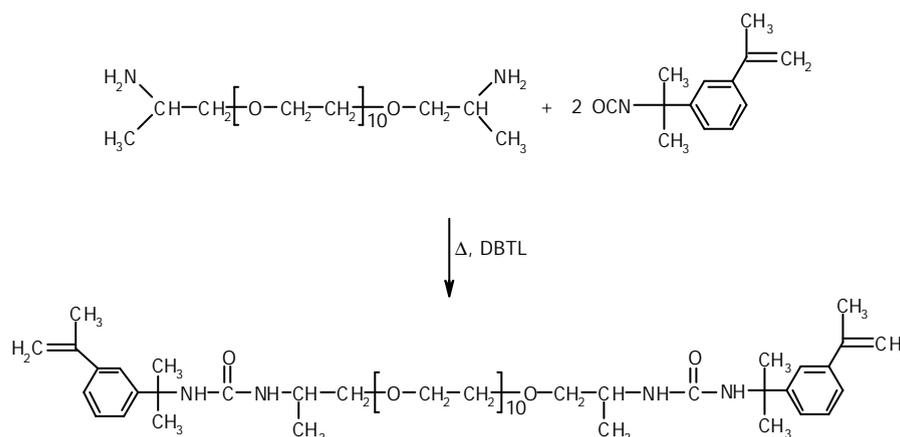


Le greffage est donc quasi-total mais étant trop visqueux et trop peu soluble, le produit n'a pu être utilisé dans la suite de l'étude. Nous avons donc tenté de greffer le TMI sur des molécules possédant des extrémités hydroxyles ou amines et dont la structure était une chaîne oligoéther pouvant contrecarrer le caractère très polaire de la liaison uréthane formée par la réaction de condensation. Nous avons finalement choisi le polyoxyde d'éthylène ainsi qu'une jeffamine car tous deux répondaient à ces spécifications.

## 2 . 1 . 2 . Greffage du TMI sur une jeffamine : système « JEF-TMI »

### 2.1.2.a. Mode opératoire

Dans un tricol placé sous azote, muni d'un système d'agitation magnétique et surmonté d'une ampoule d'addition remplie avec 3,4 g (16,9 mmoles) de TMI, on introduit 5 g (8,3 mmoles) de JEF ( $M_n=600\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). La réaction a été réalisée à la stoechiométrie, *i.e* 2 moles d'isocyanate pour 1 mole de JEF (figure III.21). Une fois l'ensemble stabilisé à température ambiante, nous avons ajouté le TMI lentement dans le mélange réactionnel ainsi que 0,1 mL de dilaurate de dibutylétain (1 mmole, *i.e*  $10^{-2}$  moles par mole d'isocyanate) qui sera la catalyseur de la réaction. Le mélange réagit alors pendant 2 heures. Le produit obtenu est analysé sans purification ultérieure car la réaction a été effectuée en masse et à la stoechiométrie.

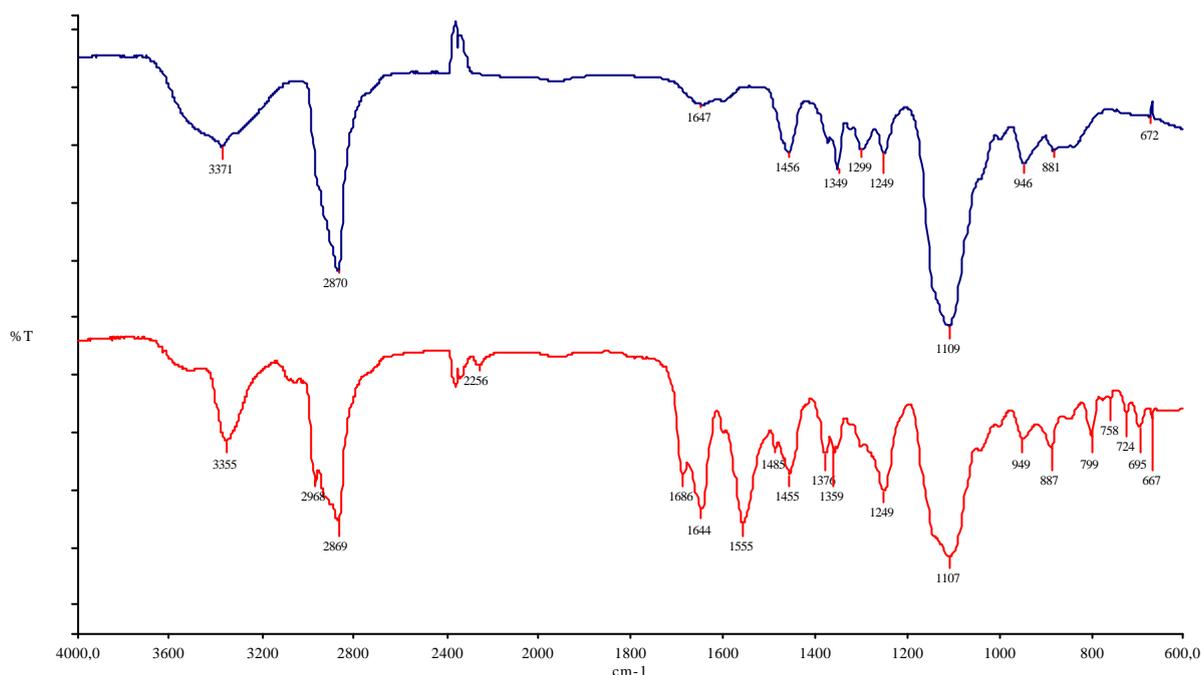


**Figure III.21 :** Principe du greffage du TMI sur la jeffamine.

### 2.1.2.b. Résultats

Le produit a un aspect de gelée jaunâtre. De plus, il est encore une fois très visqueux et peu soluble dans les solvants chlorés ou l'acétone.

Sur le spectre FTIR de la figure III.22, on peut observer le changement de forme et le déplacement vers les plus faibles fréquences du pic à  $3370\text{ cm}^{-1}$  représentant les liaisons NH, l'apparition d'un pic à  $1686\text{ cm}^{-1}$  correspondant à l'apparition du groupement carbonyle de la liaison urée, l'apparition des insaturations aromatiques vers  $3040\text{ cm}^{-1}$  et l'apparition des insaturations aliphatiques du TMI greffé vers  $1644\text{ cm}^{-1}$ .

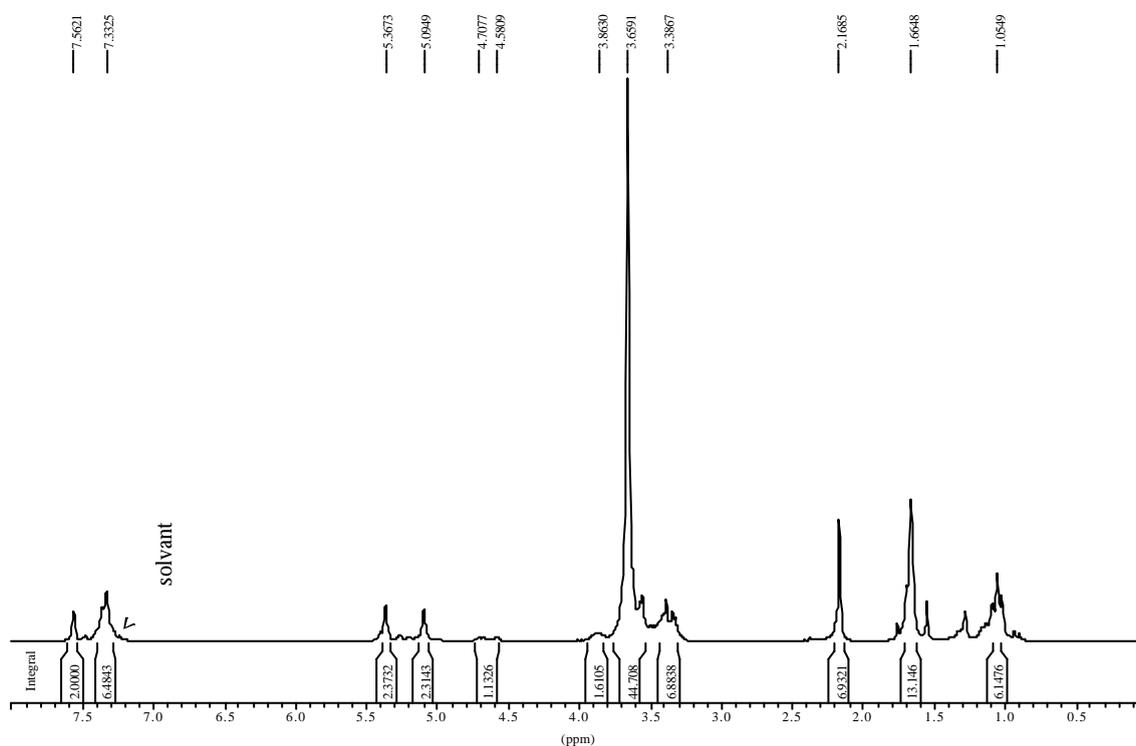


**Figure III.22 :** Spectre FTIR de JEF-TMI (en bas) et JEF (en haut) entre deux faces de NaCl.

L'analyse RMN (figure III.23) nous permet d'observer le changement de structure de la molécule et notamment l'apparition des protons aromatiques numérotés 3 et 4 vers 7,2-7,6 ppm, l'apparition des protons numérotés 2 de l'insaturation aliphatique du TMI vers 5-5,3 ppm.

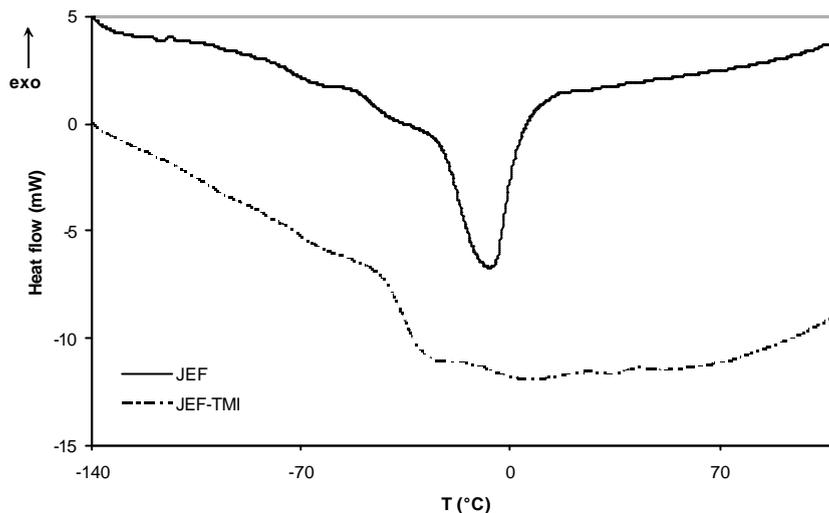
Si on calcule le taux de greffage en prenant comme référence les protons méthyles numérotés 5, on obtient un taux de greffage proche de 100%. Or, la réaction de condensation des groupements «  $\text{NH}_2 + \text{NCO}$  » est une réaction totale et très rapide. On peut donc conclure que le greffage a été total.

Cette analyse nous permet aussi de vérifier une seconde fois le degré de polymérisation de la jeffamine utilisée (voir Partie II.4). On connaît d'après le spectre de la figure III.23, le nombre de protons numérotés 11 présents dans la molécule greffée, donc on peut remonter au degré de polymérisation de JEF avant greffage. On a 44 protons numérotés 11 (voir tableau III.3) et sachant que cette intégration correspond à 4 protons, on trouve un degré de polymérisation  $n \sim 11$ . Or d'après la masse molaire moyenne de JEF, on trouvait  $n \sim 10,6$ . Les deux valeurs sont très proches donc on peut conclure que la réaction entre JEF et le TMI n'a pas été accompagnée de réactions secondaires.



**Figure III.23 :** Spectre RMN-<sup>1</sup>H de JEF-TMI dans CDCl<sub>3</sub>.

On observe tout d'abord sur les thermogrammes de la figure III.24 que le greffage a perturbé la cristallinité de la jeffamine initiale, JEF, car on observe la disparition du pic de fusion des chaînes vers  $-10^{\circ}\text{C}$ . De plus, on note une transition vitreuse de  $-43^{\circ}\text{C}$  pour JEF et de  $-37^{\circ}\text{C}$  pour JEF-TMI. Le greffage n'a donc provoqué qu'une très légère augmentation de la température de transition vitreuse bien qu'on ait introduit dans la molécule des groupements aromatiques. Ceci est dû à la présence dans la jeffamine initiale de groupements  $\text{NH}_2$  qui forment des liaisons hydrogènes fortes, donc la molécule avant greffage est déjà assez « rigide » et l'introduction de groupements aromatiques ne vient pas beaucoup perturber cette cohésion interne.



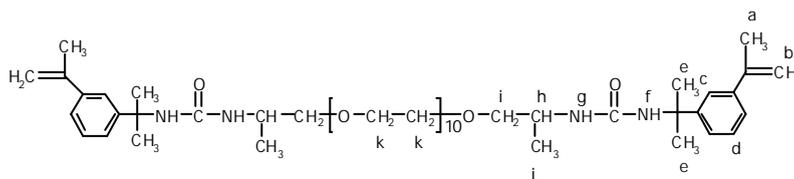
**Figure III.24 :** Thermogrammes DSC de JEF avant et après greffage avec le TMI.

Les caractéristiques FTIR et RMN de JEF-TMI ainsi que l'analyse élémentaire confirmant la structure proposée sont récapitulées dans le tableau III.3.

**Tableau III.3 :** Caractéristiques de JEF-TMI.

fréquence (en $\text{cm}^{-1}$ )	FTIR	RMN- $^1\text{H}$				
		d (ppm)	i			
3355	$\nu$ N-H	7,5	2	H <sub>c</sub>		
3054 (aromatiques), 3010	$\nu$ =C-H aromatiques	7,3	6	H <sub>d</sub>		
2968, 2869	$\nu$ CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> , CH	5-5,3	4	H <sub>b</sub>		
2256	$\nu$ C=O triglycérine	4,6	2	H <sub>f</sub>		
1686	$\nu$ C=O uréthane	3,9	2	H <sub>g</sub>		
1644	respiration du cycle aromatique	3,6	44	H <sub>k</sub>		
1555, 1485	$\delta$ C-CH <sub>3</sub>	3,3	6	H <sub>i</sub> et H <sub>h</sub>		
1455, 1376, 1359	$\delta$ C-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,1	6	H <sub>a</sub>		
1249	$\nu$ C-N	1,6	12	H <sub>e</sub>		
1107	$\nu$ C-O	1	6	H <sub>j</sub>		
887, 799	$\delta$ C-H aromatique					
Analyse élémentaire				Transitions thermiques		
% calculés (basés sur la RMN)		C : 64,06	H : 8,83	O : 21,43	N : 5,75	T <sub>g</sub> = -37 °C
% mesurés		C : 64,25	H : 9,08	O : 22,62	N : 5,69	

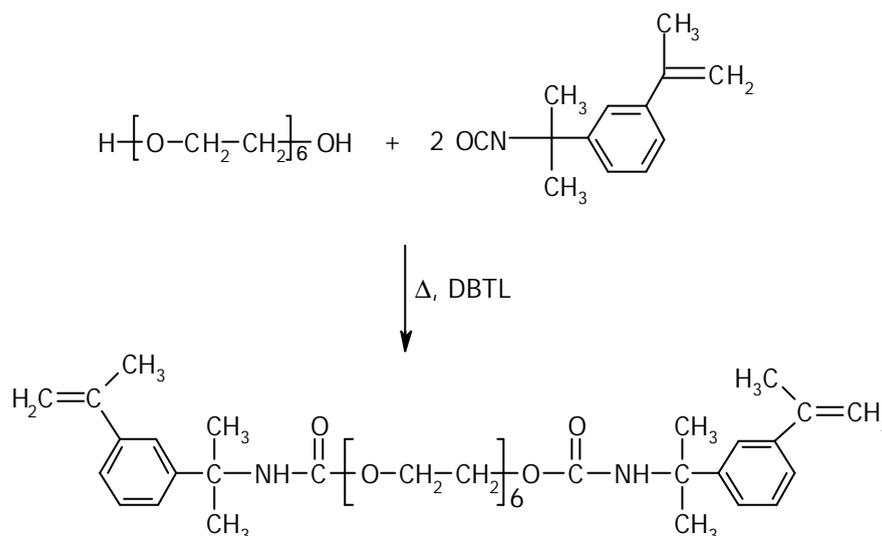
**Structure proposée :**



## 2 . 1 . 3 . Greffage du TMI sur un polyoxyde d'éthylène : système « PEO-TMI »

2 . 1 . 3 . a . Mode opératoire

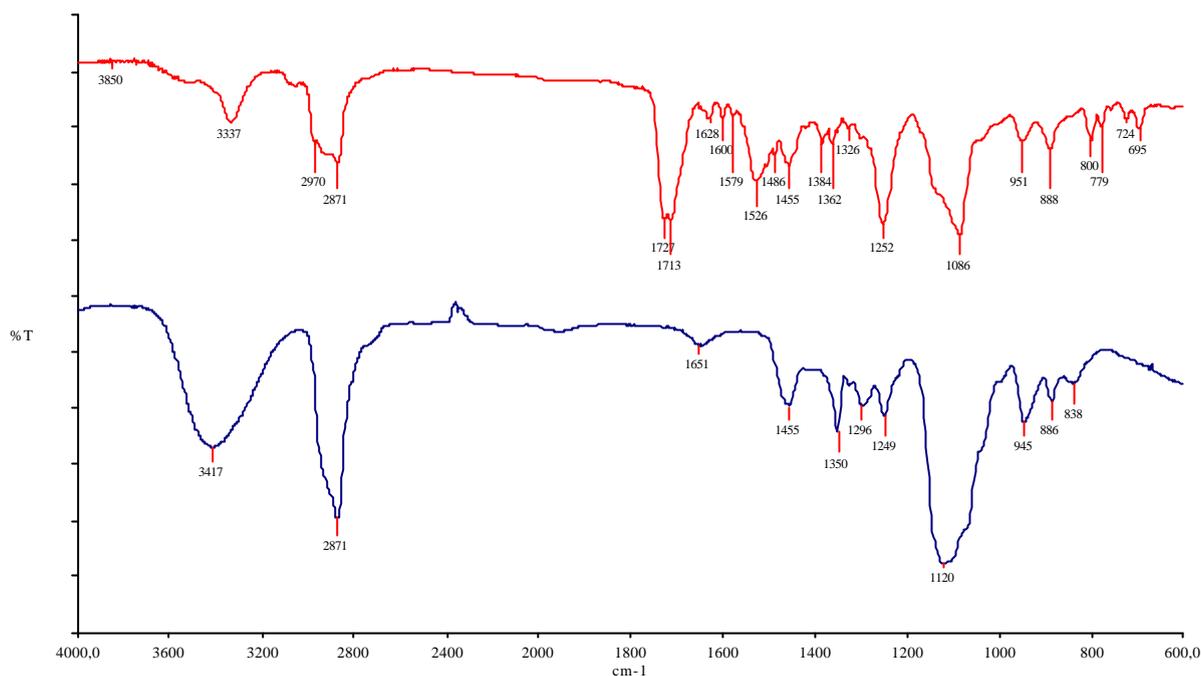
Dans un tricol placé sous azote, muni d'un système d'agitation magnétique et surmonté d'une ampoule d'addition remplie avec 7,06 g (35,1 mmol) de TMI, on introduit 5,03 g (16,8 mmol) de PEO. La réaction a été réalisée à la stoechiométrie, *i.e.* 2 moles d'isocyanate pour 1 mole de PEO (figure III.25). Une fois l'ensemble stabilisé à température ambiante, nous avons ajouté le TMI lentement dans le mélange réactionnel ainsi que 0,2 mL de dilaurate de dibutylétain (0,46 mmol, *i.e.*  $10^{-2}$  moles par mole d'isocyanate) qui sera le catalyseur de la réaction. Le mélange réagit alors pendant 2 heures. Le produit obtenu est analysé sans purification ultérieure car la réaction a été effectuée en masse et à la stoechiométrie.



**Figure III.25** : Principe du greffage du TMI sur le polyoxyde d'éthylène.

2 . 1 . 3 . b . Résultats

Sur le spectre de la figure III.26, on observe clairement le changement de forme et le déplacement vers les plus faibles fréquences du pic à  $3417 \text{ cm}^{-1}$  représentant la disparition des groupements hydroxyles et l'apparition des groupements NH des liaisons uréthanes, l'apparition du pic à  $1713$  et  $1727 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à l'apparition du groupement carbonyle de la liaison uréthane, l'apparition des insaturations aromatiques vers  $3040 \text{ cm}^{-1}$  ainsi que l'apparition des insaturations aliphatiques du TMI greffé vers  $1628 \text{ cm}^{-1}$ .

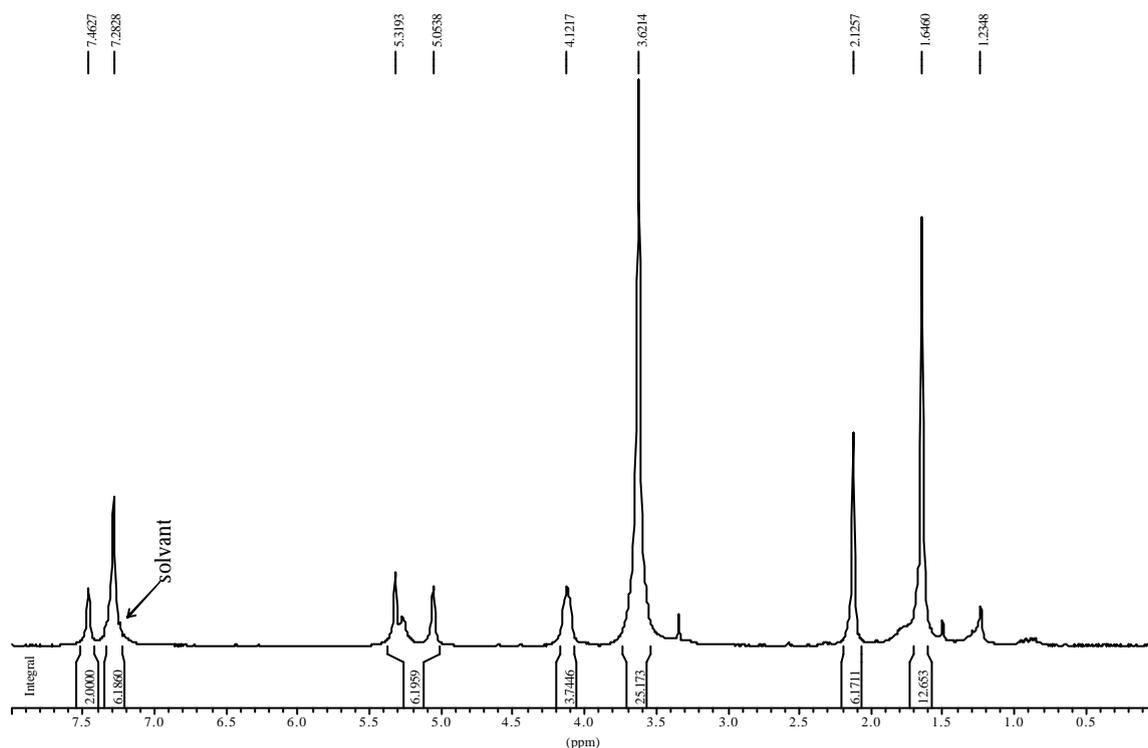


**Figure III.26:** Spectre FTIR de PEO-TMI (en haut) et PEO (en bas) entre deux faces de NaCl.

L'analyse RMN (figure III.27) nous permet d'observer le changement de structure du PEO et notamment l'apparition des protons aromatiques numérotés 3 et 4 vers 7,2-7,6 ppm ainsi que celle des protons vinyliques numérotés 2 du TMI greffé vers 5-5,3 ppm.

Comme pour PEO-TMI, si on calcule le taux de greffage en prenant encore comme référence les protons méthyles numérotés 5, on obtient un taux de greffage proche de 100%. La réaction de condensation des groupements « OH+NCO » n'est pas aussi rapide que la réaction « NH<sub>2</sub>+NCO » mais est tout de même totale.

Cette analyse nous permet aussi de vérifier le degré de polymérisation du PEO utilisé. On connaît d'après le spectre de la figure III.27, le nombre de protons numérotés 7 (voir tableau III.4) présents dans la molécule greffée donc on peut remonter au degré de polymérisation du PEO avant greffage. On a 11,97 protons n°7 et sachant que cette intégration ne correspond qu'à 2 protons, on trouve un degré de polymérisation n~6. Or d'après la masse molaire moyenne du produit, on trouvait n~6,8. Les deux valeurs sont voisines donc on peut une nouvelle fois conclure que le PEO n'a été modifié qu'en ses extrémités lors du greffage.



**Figure III.27 :** Spectre RMN-<sup>1</sup>H de PEO-TMI dans CDCl<sub>3</sub>.

On observe sur les thermogrammes de la figure III.28 que le greffage a perturbé la cristallinité du PEO car on observe la disparition du pic de cristallisation des chaînes vers -52°C et aussi du pic de fusion des chaînes vers -12°C. De plus, on note une transition vitreuse de -73°C pour PEO et de -27°C pour PEO-TMI. Le greffage a donc provoqué une forte augmentation de la température de transition vitreuse. En fait, le PEO est une molécule linéaire très souple et lors du greffage, on introduit aux extrémités de la molécule des groupements aromatiques rigides ainsi que des liaisons uréthanes qui, elles aussi, rigidifient la structure par liaisons hydrogènes plus fortes que celles créées par des groupements -OH.

Le tableau III.4 récapitule les pics observés sur les spectre FTIR et RMN de PEO-TMI.

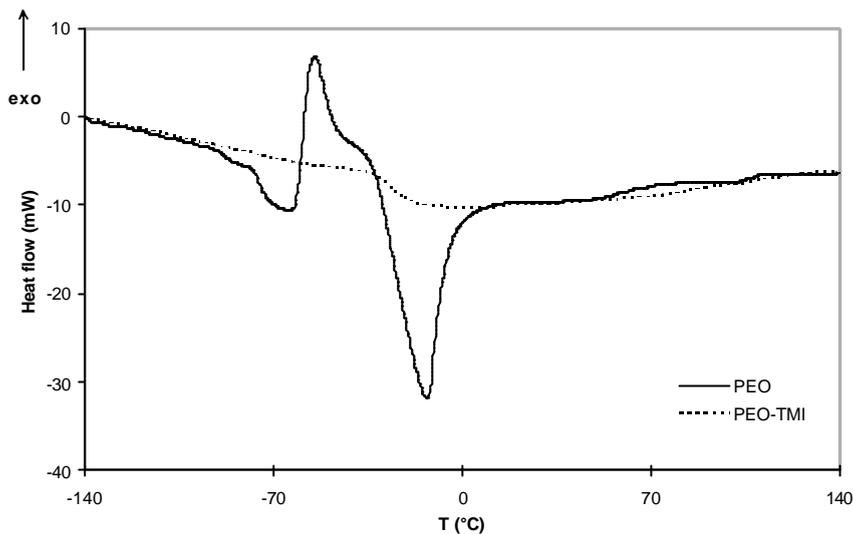
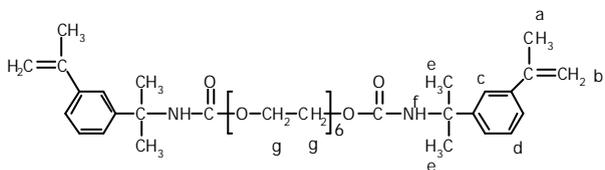


Figure III.28 : Thermogrammes DSC de PEO avant et après greffage avec le TMI.

Tableau III.4 : Caractéristiques de PEO-TMI.

fréquence (en cm <sup>-1</sup> )	FTIR	RMN- <sup>1</sup> H			
		d (ppm)	i		
3337	v N-H	7,5	2	H <sub>c</sub>	
3059	v =C-H aromatiques	7,3	6	H <sub>d</sub>	
2970, 2871	v CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> , CH	5-5,3	6	H <sub>b</sub>	
1720	v C=O	4,1	2	H <sub>f</sub>	
1628	v C=C	3,6	26	H <sub>g</sub>	
1600, 1579, 1526	respiration du cycle aromatique	2,1	6	H <sub>a</sub>	
1455	δ C-CH <sub>3</sub>	1,5	12	H <sub>e</sub>	
1384	δ C-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>				
1252	v C-N				
1093	v C-O				
888, 800	δ C-H aromatique				
<b>Analyse élémentaire</b>					
% calculés (basés sur la RMN)		C : 66,07	H : 8,33	O : 21,43	N : 4,16
% mesurés		C : 64,70	H : 8,62	O : 22,21	N : 3,91
				<b>Transitions thermiques</b>	
				T <sub>g</sub> = -27 °C	

Structure proposée :



## 2 . 2 . Greffage du TMI sur les mélanges huile de ricin/oligomère

Les molécules greffées HR-TMI, PEO-TMI ou JEF-TMI sont difficilement mises en œuvre. Ce sont des matériaux collants et visqueux. Leur mélange n'est donc pas aisé. Aussi, un greffage du TMI directement sur le mélange huile de ricin-oligomère éviterait-il l'étape de mélange préliminaire à la polymérisation. Nous allons décrire ici le greffage du TMI sur des mélange huile de ricin-PEO et huile de ricin-JEF contenant 80 % d'huile (g/g) ainsi que les essais de polymérisation de ces mélanges.

### 2 . 2 . 1 . Cas où l'oligomère est PEO : système « HR/PEO-TMI »

#### 2.2.1.a. Mode opératoire

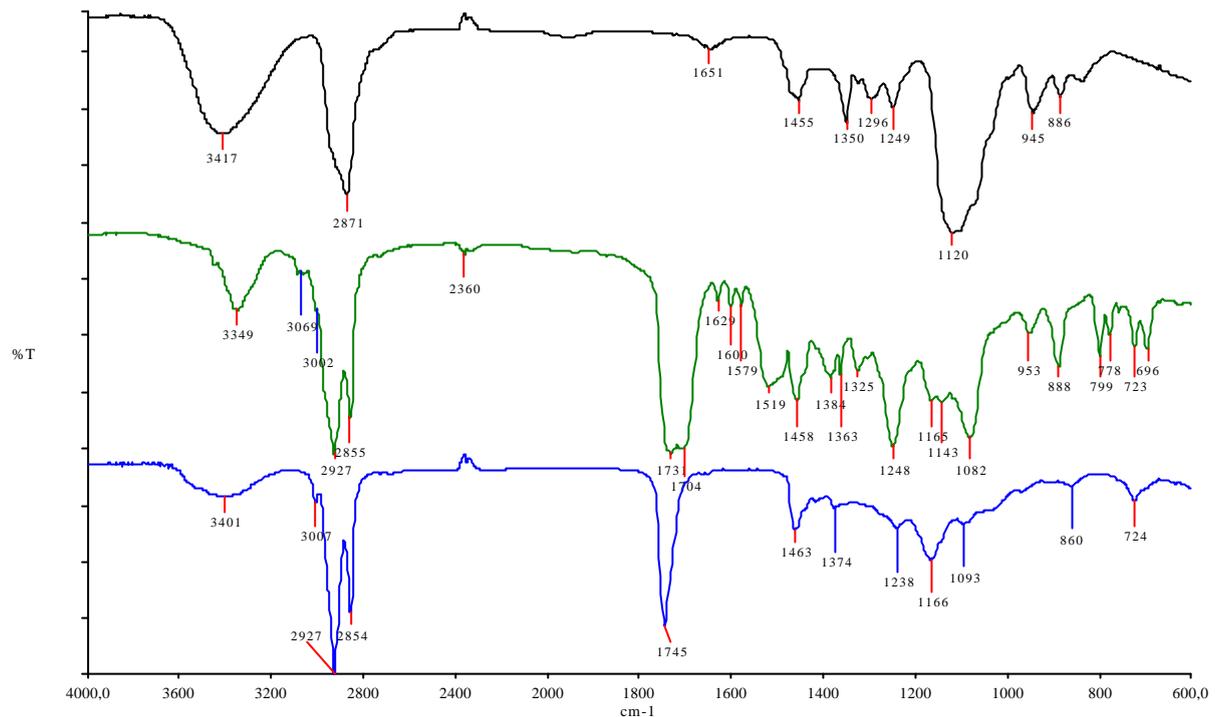
Dans un tricol placé sous azote, muni d'un système d'agitation magnétique et surmonté d'une ampoule d'addition remplie avec 19,43 g (96,6 mmoles) de TMI, on introduit 5,06 g (16,8 mmoles) de PEO et 20,02 g (21,6 mmoles) d'huile de ricin. La réaction a été réalisée à la stoechiométrie, *i.e* 1 mole d'isocyanate pour 1 mole d'hydroxyle. L'ensemble est porté à 80°C pour favoriser le greffage en diminuant la viscosité du milieu réactionnel. Une fois l'ensemble stabilisé à cette température, nous avons ajouté le TMI lentement dans le mélange réactionnel ainsi que 0,54 mL de dilaurate de dibutylétain (1,2 mmoles, *i.e*  $10^{-2}$  moles par mole d'isocyanate) qui sera le catalyseur de la réaction. Le mélange réagit alors pendant 4 heures. Le produit obtenu est analysé sans purification ultérieure car la réaction a été effectuée en masse et à la stoechiométrie. Le produit ainsi obtenu sera noté, dans la suite, HR/PEO-TMI

#### 2.2.1.b. Résultats

Le produit obtenu, HR/PEO-TMI, a un aspect jaunâtre et assez visqueux.

Le spectre FTIR du mélange greffé (figure III.29) confirme que le greffage a bien eu lieu. On observe, comme pour HR-TMI et PEO-TMI, le changement de forme et le déplacement vers les plus faibles fréquences des pics à 3401 et 3417  $\text{cm}^{-1}$  représentant la disparition des groupements hydroxyles et l'apparition des groupements NH des liaisons uréthanes qui sont aussi représentées par le pic à 1248  $\text{cm}^{-1}$ , l'apparition du pic à 1704  $\text{cm}^{-1}$  correspondant au groupement carbonyle de

la liaison uréthane, l'apparition des insaturations aromatiques vers  $3069\text{ cm}^{-1}$  ainsi que l'apparition des insaturations aliphatiques du TMI greffé vers  $1629\text{ cm}^{-1}$ .

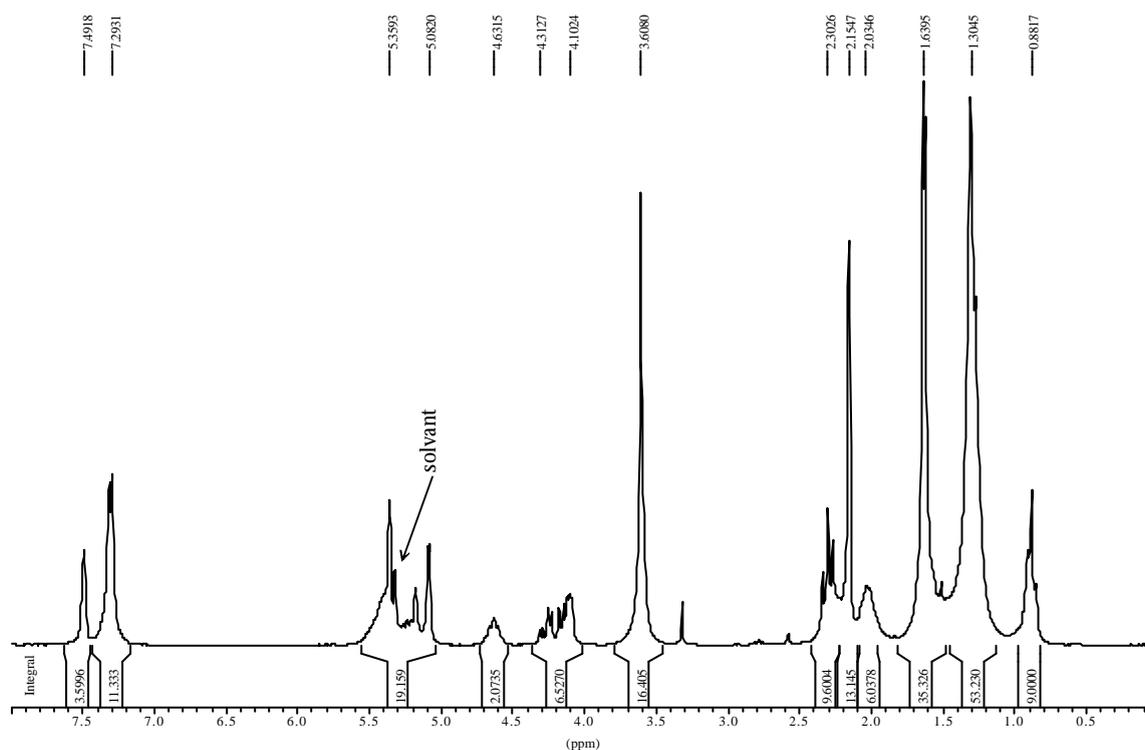


**Figure III.29 :** Spectre FTIR de PEO (en haut), HR/PEO-TMI (au milieu) et l'huile de ricin (en bas) entre deux faces NaCl.

On voit sur le spectre RMN de la figure III.30 l'apparition de pics plus marqués à 5.2-5.3 ppm qui sont représentatifs de l'apparition des protons du groupement vinylique du TMI greffé. On observe également l'apparition des protons aromatiques vers 7.3-7.5 ppm, les protons du groupement uréthane vers 4.6 ppm ainsi que les protons de la partie linéaire de PEO à 3,6 ppm.

Etant donné qu'on a un mélange des deux composés (HR-TMI et PEO-TMI) en proportion massique 80:20 et que la référence d'intégration est faite sur les protons méthyles en bout des chaînes d'acides gras de HR-TMI, les aires des pics correspondant aux protons de HR-TMI seront correctes tandis que les aires des pics correspondant aux protons de PEO-TMI devront être multipliées par 4 pour obtenir les valeurs réelles. On peut donc calculer le taux de greffage de l'huile de ricin et de PEO. Les groupements hydroxyles de PEO sont environ 7 à 10 fois plus réactifs que ceux de l'huile de ricin donc PEO réagit beaucoup plus vite avec le TMI que l'huile de ricin. Ainsi, on considère que le greffage du TMI sur PEO est complet et que PEO-TMI possède donc 8 protons aromatiques. Le pic de référence pour PEO est le pic correspondant aux protons des groupements alkyles de la chaîne linéaire situé à 3,6 ppm. Ce pic a une intégrale de

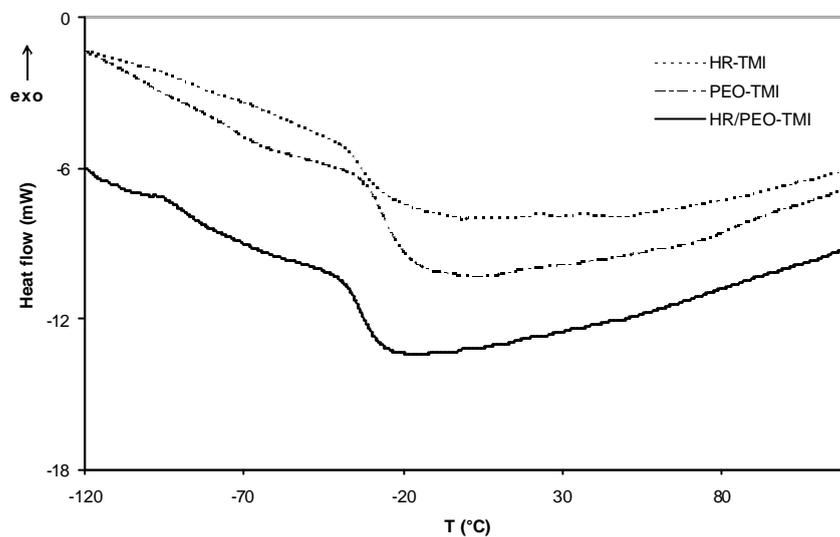
16,4 et doit en principe correspondre à 24 protons. Proportionnellement, l'intensité correspondant aux 8 protons aromatiques doit être égale à un tiers de l'intensité correspondant aux 24 protons, soit 5,46. Sur le spectre RMN, l'intensité totale des pics des protons aromatiques des deux composés greffés entre 7,3 et 7,5 est de 14,93 donc par différence, l'intensité correspondant aux protons aromatiques greffés sur chaque triglycéride d'huile de ricin est de 9,47, soit 3,15 protons aromatiques par chaîne d'acide gras.. De plus, l'huile de ricin utilisée possède seulement 2,63 groupements hydroxyles donc on peut au maximum greffer sur les triglycérides de cette huile 2,63 molécules de TMI soit 10,52 protons aromatiques par triglycéride, soit 3,51 protons aromatiques par chaîne d'acide gras. Grâce au rapport des nombres de protons greffés et greffables sur chaque chaîne d'acide gras, on obtient un taux de greffage de HR-TMI de 2,67 groupements styréniques par triglycéride soit un greffage à 100%



**Figure III.30 :** Spectre RMN-<sup>1</sup>H du mélange HR/PEO-TMI dans CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Le thermogramme de HR/PEO-TMI (figure III.31) présente une transition vitreuse à -34°C. Avant greffage, on avait des températures de transition vitreuse de -59 °C et -73 °C respectivement pour l'huile de ricin et pour PEO. L'introduction de groupements styréniques a donc provoqué une rigidification des molécules. De plus, la transition vitreuse de HR/PEO-TMI

a lieu dans la même gamme de température que celles de HR-TMI et PEO-TMI. Donc les propriétés thermiques de HR/PEO-TMI ainsi que celles de HR-TMI et de PEO-TMI sont dictées uniquement par la structure des groupements styréniques greffés. Les différentes observations faites sont récapitulées dans le tableau III.5.

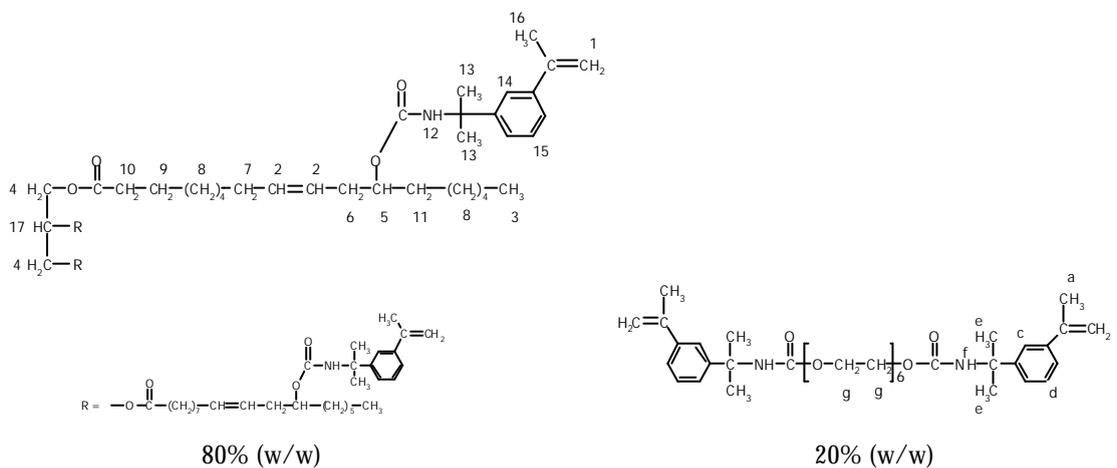


**Figure III.31** : Thermogrammes DSC de HR-TMI, PEO-TMI et du mélange HR/PEO-TMI.

Tableau III.5 : Caractéristiques de HR/PEO-TMI.

FTIR		RMN- <sup>1</sup> H		
fréquence (en cm <sup>-1</sup> )		d (ppm)	i	
3347, 3349	ν N-H	7,5	3,6	H <sub>c</sub> et H <sub>14</sub>
3069	ν =C-H aromatique	7,3	13	H <sub>d</sub> et H <sub>15</sub>
3007	ν =C-H vinylique	5-5,3	19	H <sub>b</sub> , H <sub>1</sub> , H <sub>5</sub> et H <sub>2</sub>
2927, 2855	ν CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> , CH	4,6	2,1	H <sub>12</sub>
1731	ν C=O triglycérine	4,1-4,3	6,5	H <sub>f</sub> et H <sub>4</sub>
1704	ν C=O uréthane	3,6	16,4	H <sub>g</sub>
1629	ν C=C	2,3	9,6	H <sub>6</sub> et H <sub>10</sub>
1600, 1579, 1519	respiration du cycle	2,1	13,1	H <sub>a</sub> et H <sub>16</sub>
1458	δ C-CH <sub>3</sub>	2	6	H <sub>7</sub>
1384	δ C-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,6	35,3	H <sub>e</sub> , H <sub>11</sub> et H <sub>13</sub>
1248	ν C-N	1,3	53	H <sub>8</sub> et H <sub>9</sub>
1165, 1143	ν C-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,9	9	H <sub>3</sub>
1082	ν C-O			
888, 799	δ C-H aromatique			
723	δ CH <sub>2</sub>			
		<b>Transition thermique</b>		
		T <sub>g</sub> = -34 °C		

Structure proposée :



## 2.2.2. Cas où l'oligomère est JEF : système « HR/JEF-TMI »

### 2.2.2.2.a. Mode opératoire

Dans un tricol placé sous azote, muni d'un système d'agitation magnétique et surmonté d'une ampoule d'addition remplie avec 15,6 g (77,6 mmoles) de TMI, on introduit 5,02 g (8,3 mmoles) de JEF et 19,99 g (21,6 mmoles) d'huile de ricin. La réaction a été réalisée à la stoechiométrie, *i.e.* 1 moles d'isocyanate pour 1 mole de -OH et de -NH<sub>2</sub>. L'ensemble est porté à 80°C pour favoriser le greffage en diminuant la viscosité du milieu réactionnel. Une fois l'ensemble stabilisé à cette température, nous avons ajouté le TMI lentement dans le mélange réactionnel ainsi que 0,5 mL de dilaurate de dibutylétain (1,2 mmoles, *i.e.* 10<sup>-2</sup> moles par mole d'isocyanate) qui sera la

catalyseur de la réaction. Le mélange réagit alors pendant 4 heures. Le produit obtenu est analysé sans purification ultérieure car la réaction a été effectuée en masse et à la stoechiométrie.

### 2.2.2.b. Résultats

Le produit obtenu a un aspect visqueux et jaunâtre.

Le spectre FTIR de la figure III.32 nous renseigne sur l'aspect qualitatif du greffage. On observe l'apparition des pics caractéristiques de la liaison -NH vers 3361, 3447 et 1245  $\text{cm}^{-1}$  ainsi que des aromatiques à 3059  $\text{cm}^{-1}$ . De plus, l'apparition d'un deuxième pic correspondant à un groupement carbonyle (-C=O) à 1698  $\text{cm}^{-1}$  nous confirme la présence de deux carbonyles ayant des environnements différents : le carbonyle du motif triglycérider et le carbonyle de la jonction urée. Le pic correspondant aux insaturations vinyliques, normalement situé vers 1630  $\text{cm}^{-1}$  n'est pas visible dans ce cas, car il est recouvert par le pic du carbonyle de la jonction uréthane.

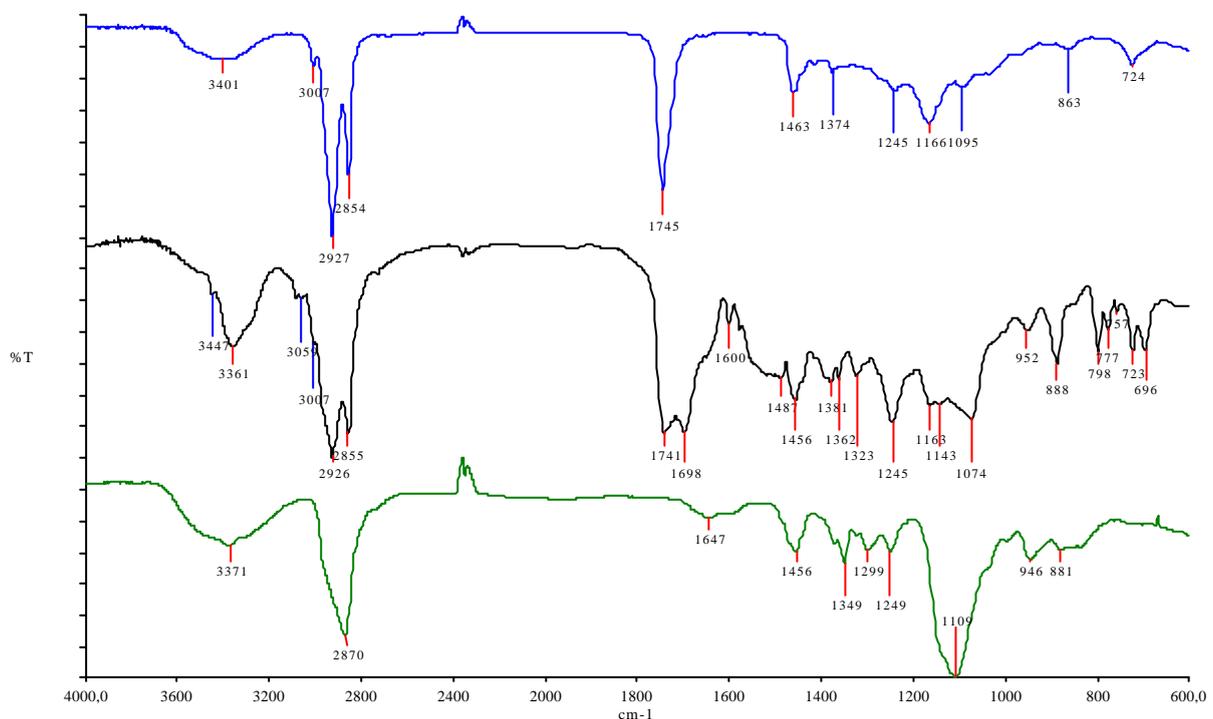
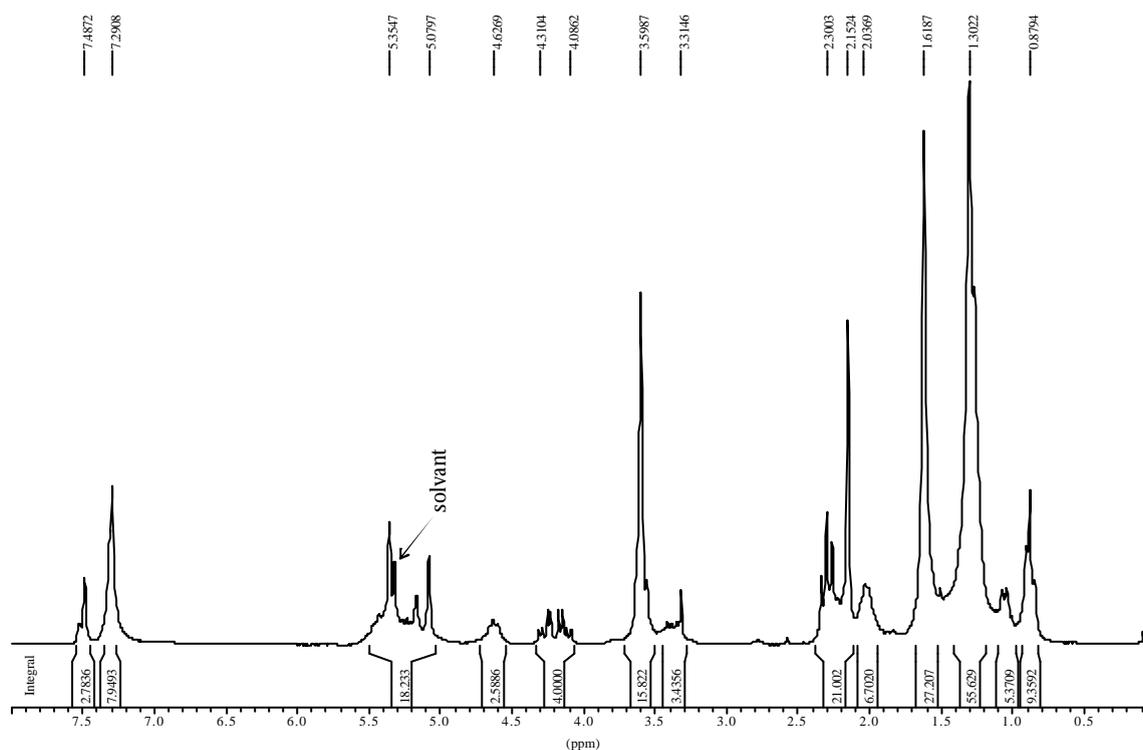


Figure II.32 : Spectre FTIR de HR (en haut), HR/JEF-TMI (au milieu) et JEF (en bas) entre deux faces NaCl.

On voit sur le spectre RMN de la figure III.33 l'apparition de pics plus marqués vers à 5.2-5.3 ppm qui sont représentatifs de l'apparition des protons du groupement vinylique du TMI greffé.

On observe également l'apparition des protons aromatiques vers 7.3-7.5 ppm, les protons du groupement uréthane vers 4.6 ppm ainsi que les protons de la partie linéaire de PEO à 3,6 ppm.

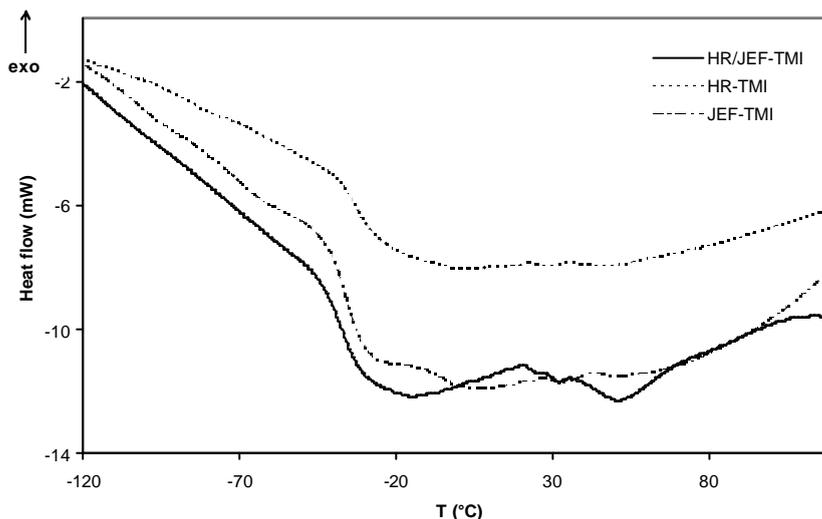
Etant donné qu'on a un mélange des deux composés (HR-TMI et JEF-TMI) en proportion massique 80:20 et que la référence d'intégration est faite sur les protons du motif triglycérade de HR-TMI, seules les aires des pics correspondant aux protons de HR-TMI seront correctes sans calculs ultérieurs. Pour obtenir les intégrales des pics correspondant à JEF-TMI, nous prendrons comme référence le pic à 3,6 ppm correspondant aux protons alkyles de la chaîne linéaire interne de JEF et qui comporte 40 protons. Donc un proton de JEF-TMI possède une valeur d'intégration de 0,51. Les valeurs des intégrales présentées dans le tableau III.6 sont les valeurs expérimentales et ne tiennent pas compte de ces calculs.



**Figure III.33 :** Spectre RMN-<sup>1</sup>H du mélange HR/JEF-TMI dans CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

De plus, grâce à la spectroscopie RMN, on peut calculer le taux de greffage de l'huile de ricin et de JEF. Les groupements amines primaires de JEF sont beaucoup plus réactifs que ceux de l'huile de ricin donc JEF réagit beaucoup plus vite avec le TMI que l'huile de ricin. Ainsi, on considère que le greffage du TMI sur JEF est complet et que JEF-TMI possède donc 8 protons

aromatiques. Le pic de référence pour JEF est le pic correspondant aux protons des groupements  $\text{CH}_2$  de la chaîne linéaire situé à 3,6 ppm. Ce pic a une intégrale de 15,8 et doit en principe correspondre à 40 protons. Proportionnellement, l'intensité correspondant aux 8 protons aromatiques greffés sur JEF doit être égale à 3,2. Sur le spectre RMN, l'intensité totale des pics des protons aromatiques des deux composés greffés entre 7,3 et 7,5 est de 10,7 donc par différence, l'intensité correspondant aux protons aromatiques greffés sur chaque triglycérade d'huile de ricin est de 7,5 soit 2,5 protons aromatiques par chaîne d'acide gras. De plus, l'huile de ricin utilisée possède seulement 2,63 groupements hydroxyles donc on peut au maximum greffer sur les triglycérades de cette huile 2,63 molécules de TMI soit 10,52 protons aromatiques par triglycérade, soit 3,51 protons aromatiques par chaîne d'acide gras. Grâce au rapport des nombres de protons greffés et greffables sur chaque chaîne d'acide gras, on obtient un taux de greffage de HR-TMI de 2,13 groupements styréniques par triglycérade, soit un rendement de 81%.



**Figure III.34 :** Thermogramme DSC de HR-TMI, JEF-TMI et du mélange HR/JEF-TMI.

Les thermogrammes de la figure III.34 donnent une température de transition vitreuse de  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Les deux produits greffés séparément présentaient des transitions vitreuses situées vers  $-37\text{ }^{\circ}\text{C}$  pour JEF-TMI et vers  $-34\text{ }^{\circ}\text{C}$  pour HR-TMI. On obtient donc une valeur de  $T_g$  très proche pour le mélange de ces deux produits. On a donc bien rigidifié les deux molécules en introduisant des groupements aromatiques dans leurs structures respectives.

Les observations faites à partir des spectres RMN et FTIR ainsi que les valeurs de taux de greffage sont récapitulées dans le tableau III.6.

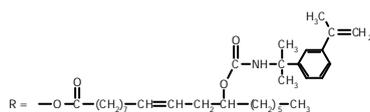
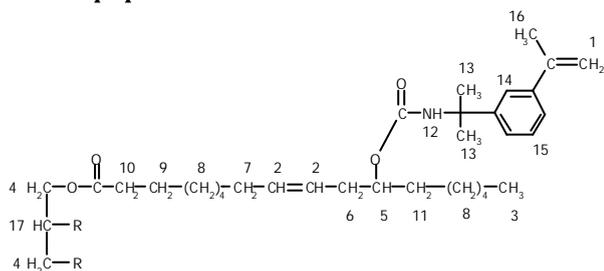
**Tableau III.6 :** Caractéristiques de HR/JEF-TMI.

FTIR		RMN- <sup>1</sup> H		
fréquence (en cm <sup>-1</sup> )		d (ppm)	i	
3361, 3447	ν N-H	7,5	4	H <sub>c</sub> , H <sub>14</sub>
3059	ν =C-H aromatique	7,3	12	H <sub>d</sub> et H <sub>15</sub>
3007	ν =C-H vinylique	5-5,3	24	H <sub>b</sub> , H <sub>g</sub> , H <sub>f</sub> , H <sub>5</sub> , H <sub>1</sub> et H <sub>2</sub>
2926, 2855	ν CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> , CH	4,6	3	H <sub>12</sub>
1741	ν C=O	4-4,3	5	H <sub>4</sub>
1698	ν C=O	3,6	20	H <sub>k</sub>
1600, 1487	respiration du cycle	3,3-3,4	4	H <sub>i</sub> et H <sub>h</sub>
1456	δ C-CH <sub>3</sub>	2,3	14	H <sub>6</sub> et H <sub>10</sub>
1381	δ C-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,1	14	H <sub>a</sub> et H <sub>16</sub>
1245	ν C-N	2	9	H <sub>7</sub>
1163, 1143	ν C-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,6	38	H <sub>e</sub> , H <sub>11</sub> , H <sub>9</sub> et H <sub>13</sub>
1074	ν C-O	1,3	78	H <sub>8</sub>
888, 798	δ C-H aromatique	1	6	H <sub>j</sub>
723	δ CH <sub>2</sub>	0,9	13	H <sub>3</sub>

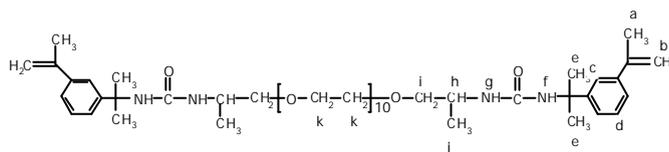
**Transition thermique**

T<sub>g</sub> = -35 °C

Structure proposée :



80% (g/g)



20% (g/g)

## 2 . 3 . Polymérisations cationiques des systèmes «HR/PEO-TMI » et «HR/JEF-TMI »

### 2 . 3 . 1 . Système « HR/PEO-TMI »

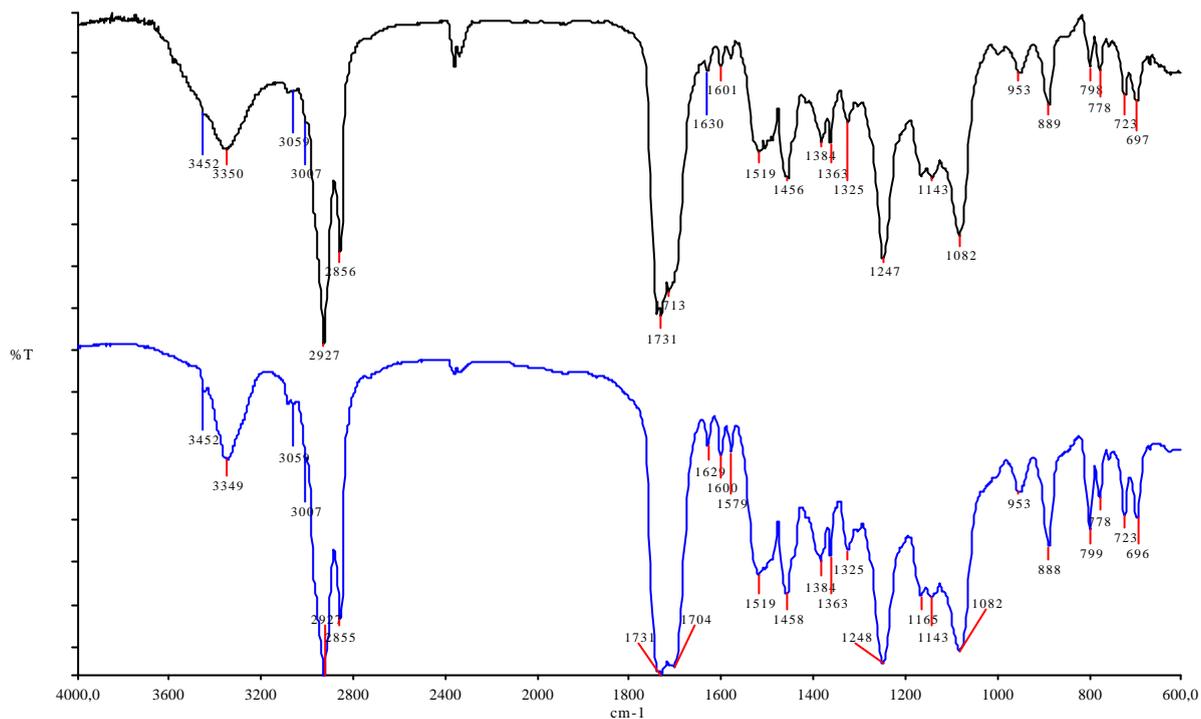
#### 2.3.1.a. Mode opératoire

Dans un bicol placé sous azote, muni d'un système d'agitation magnétique, on introduit 2,04 g du mélange HR/PEO-TMI et 2,05 mL de dichlorométhane (environ 50% v/v). La température de l'ensemble est descendue à -20°C grâce à un mélange d'azote liquide et de méthanol. Une fois la température stabilisée, nous avons ajouté 0,165mL d'amorceur cationique, *i.e.* le dichlorure d'éthylaluminium à une concentration de 0,1M, dans le mélange réactionnel. Le mélange réagit alors pendant 1 heure puis on le laisse revenir à température ambiante en ajoutant quelques gouttes de triéthylamine pour neutraliser le milieu réactionnel. Le produit obtenu est alors précipité dans l'éther puis purifié sous vide pour éliminer les traces des différents solvants (éther, dichlorométhane, triéthylamine) puis analysé.

#### 2.3.1.b. Résultats

Le produit de la polymérisation a le même aspect que HR/PEO-TMI avant polymérisation, *i.e.* jaunâtre et visqueux. De plus, nous n'avons pas noté d'augmentation de viscosité notable du milieu réactionnel lors de la polymérisation. Le produit de polymérisation est soluble dans les solvants chlorés et n'est de ce fait pas réticulé.

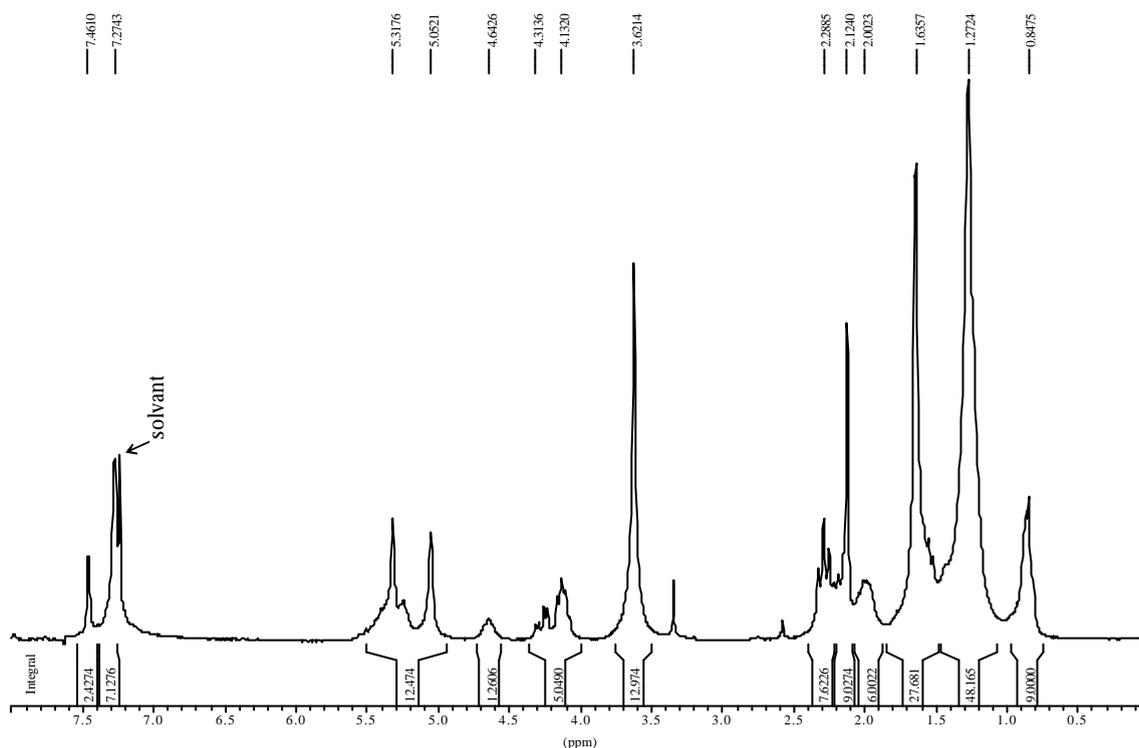
Le spectre FTIR (figure III.35) ne montre pas d'évolution significative du point de vue de la structure chimique entre HR/PEO-TMI et le produit. Les insaturations du TMI greffé sont toujours présentes à 888 et 1630  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figure III.35 :** Spectre FTIR de HR/PEO-TMI (en bas) et HR/PEO-TMI polymérisé (en haut) entre deux faces NaCl.

L'analyse RMN (figure III.36) confirme le fait qu'il ne s'est rien passé pendant la polymérisation. Le spectre RMN est identique à celui de HR/PEO-TMI (figure III.30) en ce qui concerne les pics mais aussi leurs intégrales. Les protons des insaturations du TMI greffé numérotés 1 (voir tableau III.5) sont toujours présents entre 5 et 5,3 ppm et l'aire du pic leur correspondant a juste légèrement diminué en passant de 16 à 12 protons.

HR/PEO-TMI ne montre donc aucun signe de polymérisation cationique. On observe tout au plus une dimérisation des triglycérides.



**Figure III.36** : Spectre RMN- $^1\text{H}$  du mélange HR/PEO-TMI polymérisé avec  $\text{EtAlCl}_2$  (0,1M) dans  $\text{CDCl}_3$ .

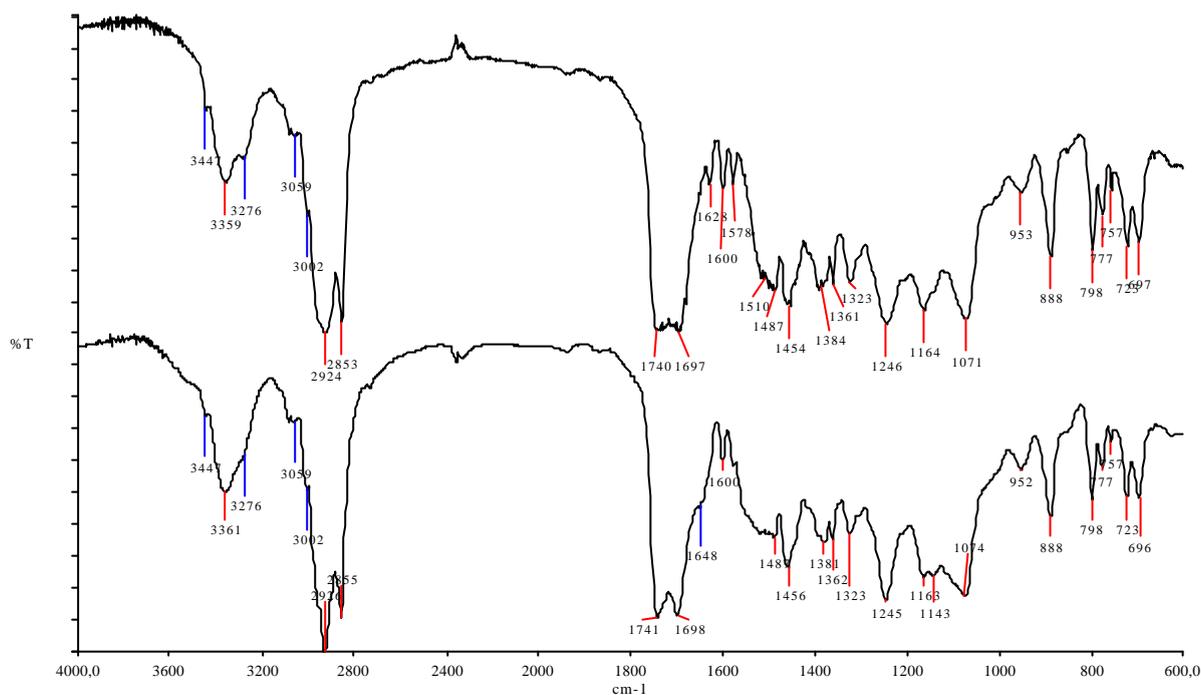
### 2 . 3 . 2 . Système « HR/JEF-TMI »

#### 2 . 3 . 2 . a . Mode opératoire

Dans un bicol placé sous azote, muni d'un système d'agitation magnétique, on introduit 2,02 g de HR/JEF-TMI et 2,04 mL de dichlorométhane (environ 50% v/v). La température de l'ensemble est descendue à  $-20^\circ\text{C}$  grâce à un mélange d'azote liquide et de méthanol. Une fois la température stabilisée, nous avons ajouté 0,162 mL d'amorceur cationique, i.e. le dichlorure d'éthylaluminium à une concentration de 0,1 M, dans le mélange réactionnel. Le mélange réagit alors pendant 1 heure puis on le laisse revenir à température ambiante en ajoutant quelques gouttes de triéthylamine pour neutraliser le milieu réactionnel. Le produit obtenu est alors précipité dans l'éther puis purifié sous vide pour éliminer les traces des différents solvants (éther, dichlorométhane, triéthylamine) puis analysé.

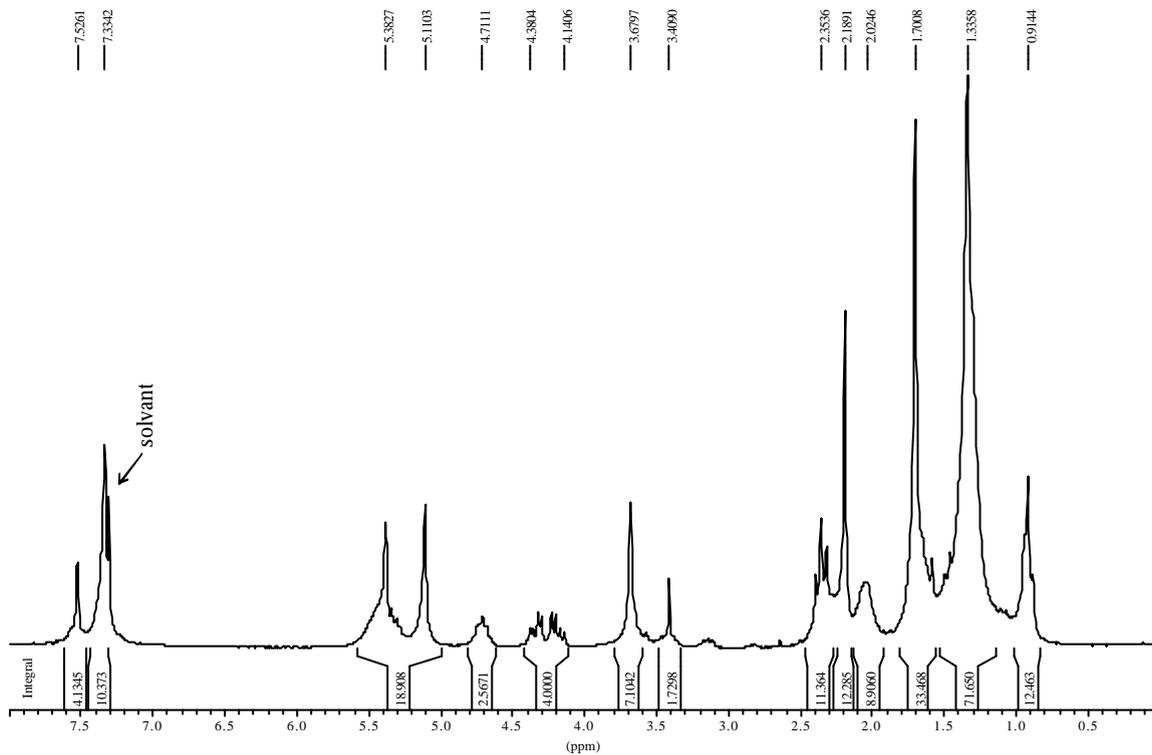
### 2.3.2.b. Résultats

Le spectre FTIR (figure III.37) ne montre pas d'évolution significative vers un produit polymérisé. Les insaturations du TMI greffé sont toujours présentes à 888 et le pic à 1630  $\text{cm}^{-1}$  a été englobé dans celui des groupements carbonyles.



**Figure III.37 :** Spectre FTIR de HR/JEF-TMI avant (en haut) et après polymérisation (en bas) entre deux faces NaCl.

L'analyse RMN (figure III.38) montre aussi qu'il ne s'est rien passé pendant la polymérisation. Le spectre RMN est identique à celui de HR/JEF-TMI (figure III.33) en ce qui concerne les pics mais aussi leurs intégrales. Les protons des insaturations vinyliques numérotés 1 (voir tableau III.6) sont toujours présents entre 5 et 5,3 ppm et l'aire du pic leur correspondant a juste légèrement augmenté en passant de 16 à 19 protons.



**Figure III.38** : Spectre RMN-<sup>1</sup>H du mélange HR/JEF-TMI polymérisé avec EtAlCl<sub>2</sub> (0,1M) dans CDCl<sub>3</sub>.

HR/JEF-TMI ne polymérise donc pas par voie cationique dans les conditions que nous avons choisies.

## 2 . 4 . Conclusion

Nous avons donc réussi à greffer le TMI sur le glycérol, un polyoxyde d'éthylène et sur une jeffamine. La viscosité des produits étant très élevée à cause de la polarité des jonctions styréniques, nous avons greffé le TMI directement sur les mélanges huile de ricin/oligomère avec succès. Cependant la polymérisation de ces mélanges n'a pas permis d'obtenir un polymère réticulé.

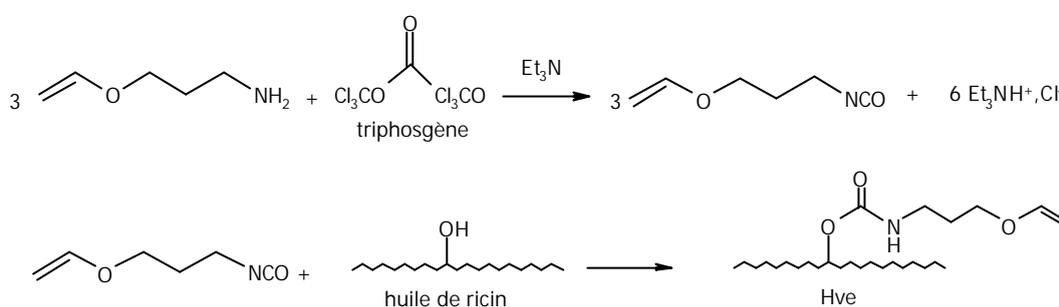
Nous avons ensuite choisi une deuxième approche consistant à greffer des groupements plus réactifs que les fonctions styréniques.

### 3 . Deuxième approche : le système « HR-VE »

#### 3 . 1 . Greffage de VE sur l'huile de ricin : système « HR-VE »

Le principe du greffage, illustré par la figure III.39 peut être décomposé en deux étapes :

- la transformation de l'amine portant le groupement éther vinylique en isocyanate grâce au triphosgène selon la synthèse de Eckert et Forster [Eckert et Forster, 1986],
- la condensation in-situ de l'huile de ricin avec l'isocyanate formé.



**Figure III.39:** Principe du greffage de l'amine éther vinylique sur l'huile de ricin.

En raison de la sensibilité des fonctions isocyanates à la présence d'eau, l'étape de transformation de l'amine en isocyanate est réalisée en milieu anhydre.

##### 3 . 1 . 1 . Mode opératoire

Une solution contenant 4,48 g (15,1 mmoles) de triphosgène, en excès de 5% par rapport à la stoechiométrie, dissous dans 10 mL de dichlorométhane préalablement séché sur hydrure de calcium est placée dans un ballon tricol muni d'une agitation magnétique, d'un reflux, d'une ampoule d'addition et placé sous balayage d'azote. La solution d'éther vinylique (4,45 g *i.e.* 9,9 mmoles) dans le dichlorométhane (10 mL) est ajoutée goutte à goutte dans le milieu réactionnel maintenu à 5°C. La solution de triéthylamine (8,6 g *i.e.* 0,14 mole) dans le dichlorométhane (10 mL), en excès de 10% par rapport à la stoechiométrie, est alors ajoutée, elle aussi, goutte à goutte. Lorsque cette addition est terminée, le mélange réagit pendant 2 heures. Ensuite, 14,95 g (16,1 mmoles) d'huile de ricin dissoute dans 10 mL de dichlorométhane et 0,8 mL (1,8 mmoles, *i.e.* 10<sup>-2</sup> mole par mole d'isocyanate) de dilaurate de dibutylétain, catalyseur de la réaction de greffage,

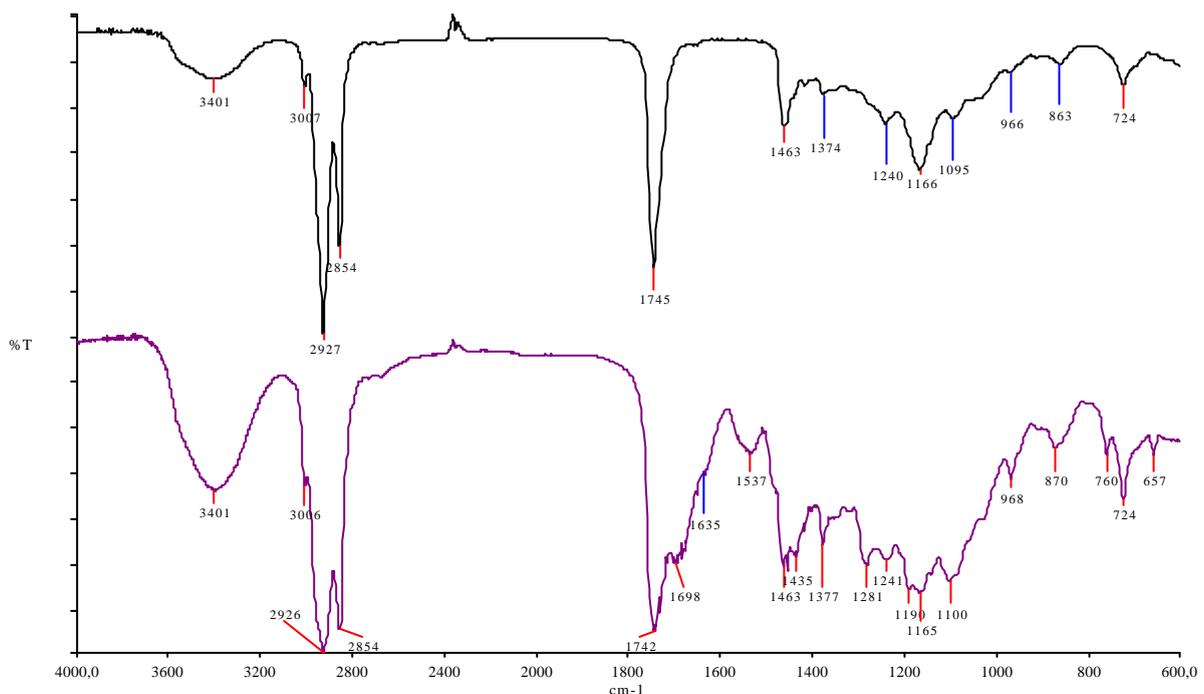
sont alors ajoutés au milieu réactionnel. Le mélange est alors porté au reflux du dichlorométhane et maintenu à cette température pendant 2 heures.

Après refroidissement, une extraction liquide-liquide avec de l'eau est réalisée. Les sels formés étant solubles dans l'eau, la phase organique, contenant l'huile greffée, les restes éventuels d'éther vinylique et de triéthylamine et le solvant de la réaction, est récupérée. Cette phase est d'abord séchée sur sulfate de sodium puis le solvant est évaporé. Enfin, les restes de solvant et éventuellement de réactifs sont éliminés sous vide secondaire.

### 3 . 1 . 2 . Résultats

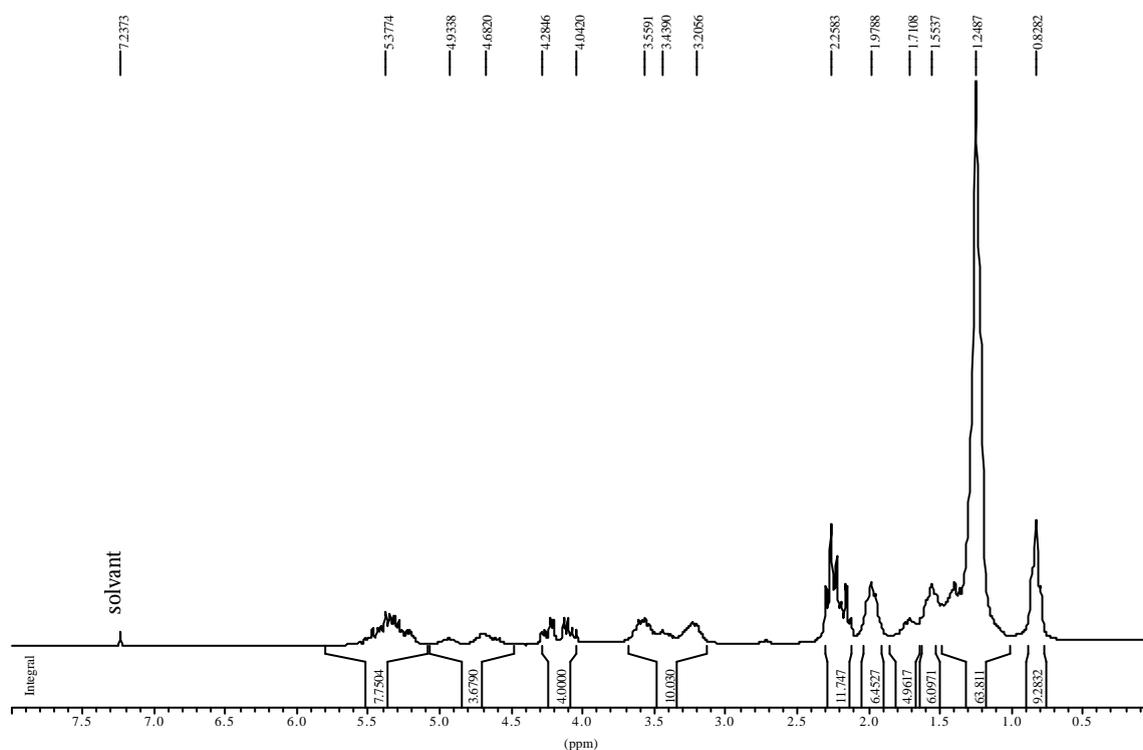
Le produit obtenu a la même viscosité que l'huile de ricin initiale et a une couleur marron.

L'analyse infrarouge (figure III.40) révèle plusieurs changements. On observe l'apparition d'un deuxième pic correspondant au groupement carbonyle de la jonction uréthane à  $1698\text{ cm}^{-1}$ . De plus, le pic correspondant aux deux carbonyles englobe celui des insaturations de l'éther vinylique situées vers  $1635\text{ cm}^{-1}$ . Un pic apparaît aussi à  $1281\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la vibration du groupement  $=\text{C}-\text{O}$  de l'éther vinylique greffé. On observe aussi le pic correspondant à la déformation des groupements N-H de la liaison uréthane à  $1537\text{ cm}^{-1}$ .



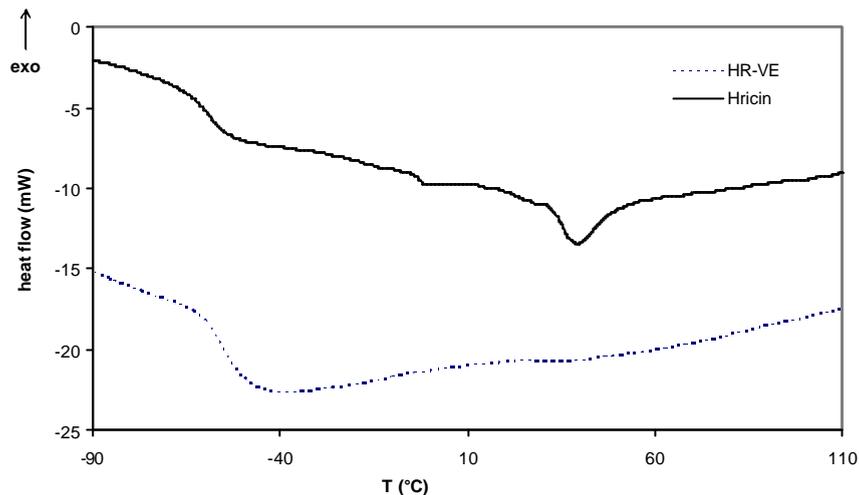
**Figure III.40:** Spectre FTIR de l'huile de ricin (en haut) et de HR-VE (en bas) entre deux faces de NaCl.

Le spectre RMN- $^1\text{H}$  de la figure III.41 nous permet de quantifier le greffage des groupements éthers vinyliques. On observe l'apparition des protons des groupements greffés à 3,2-3,6 ppm. Ce massif correspond aux protons n° 14 et 16 (voir tableau III.7) mais aussi aux protons hydroxyles non greffés. On a une intégrale qui correspond au greffage de deux éthers vinyliques. Un autre groupe de pics apparaît avec le greffage à 4,7-4,9 ppm et correspond aux protons de la chaîne d'acide gras numérotés 3 situés à la jonction avec le greffon ainsi qu'au proton numéroté 11 de la jonction uréthane. En comparant l'intégrale de ce pic avec celle des protons méthyles numérotés 1 situés en bout de chaîne des acide gras, on obtient un taux de greffage de 1,7 groupement éther vinylique par triglycérade soit un rendement de 65%.



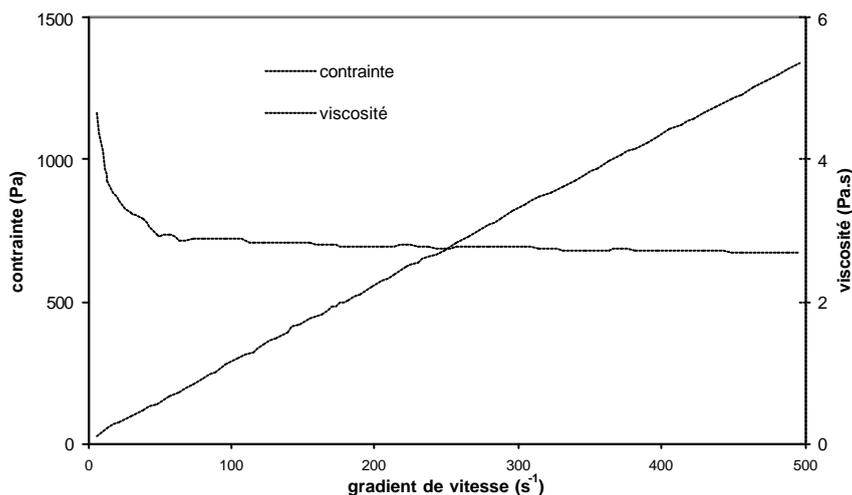
**Figure III.41** : Spectre RMN- $^1\text{H}$  de HR-VE dans  $\text{CDCl}_3$ .

Les thermogrammes DSC de la figure III.42 ne montrent pas d'évolution significative de la température de transition vitreuse. Ceci est en accord avec le faible taux de greffage qui nous indique qu'il reste des groupements hydroxyles dans la structure de HR-VE.



**Figure III.42 :** Thermogrammes DSC de l'huile de ricin et de HR-VE.

Le rhéogramme de HR-VE (figure III.43) suit une loi puissance dont l'équation est :  $\sigma = 17,7 \cdot \dot{\gamma}^{0,92}$  ( $R^2=0,9997$ ). On peut voir que l'exposant se rapproche de 1 donc le comportement de HR-VE se rapproche d'un comportement newtonien. De plus, la viscosité de HR-VE est de 2,69 Pa.s pour un gradient de  $500\text{s}^{-1}$  alors qu'elle était de 1,13 Pa.s pour l'huile de ricin. Ces faits confirment donc que les structures de l'huile de ricin et de HR-VE sont proches en termes de cohésion interne des triglycérides.



**Figure III.43 :** Rhéogramme de HR-VE.

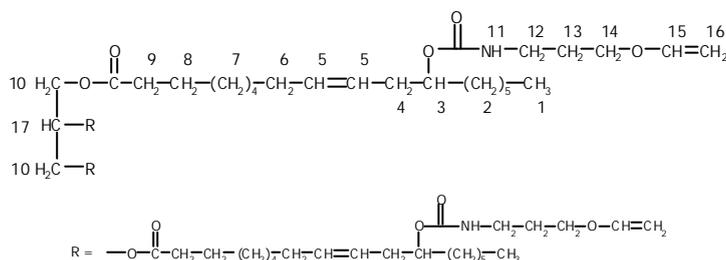
Pour compléter ces analyses spectroscopiques, nous avons mesuré le poids moléculaire moyen en nombre de HR-VE. Nous avons  $1179\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Cette valeur se rapproche de  $1128\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , valeur

calculée à partir du taux de greffage obtenu par RMN. Les caractéristiques observées ci-dessus sont récapitulées dans le tableau III.7.

**Tableau III.7 :** Caractéristiques de HR-VE.

FTIR		RMN- <sup>1</sup> H			
fréquence (en cm <sup>-1</sup> )		d (ppm)	i		
3401	v O-H non greffés + v N-H	5,2-5,5	8	H <sub>5</sub> , H <sub>15</sub> et H <sub>17</sub>	
3005	v =C-H	4,7-4,9	4	H <sub>3</sub> et H <sub>11</sub>	
2927, 2854	v CH <sub>2</sub> , CH	4-4,3	4	H <sub>10</sub>	
1742	v C=O triglycride	3,2-3,6	10	H <sub>14</sub> , H <sub>16</sub> et OH non	
1698	v C=O uréthane	2,3	12	H <sub>9</sub> , H <sub>12</sub>	
~1635	v C=C	2	6	H <sub>6</sub>	
1537	δ N-H	1,7	5	H <sub>4</sub>	
1463	δ CH <sub>2</sub>	1,5	6	H <sub>8</sub>	
1435, 1377	δ C-CH <sub>3</sub>	1,2-1,4	64	H <sub>2</sub> , H <sub>7</sub> et H <sub>13</sub>	
1281	v =C-O	0,8	9	H <sub>1</sub>	
1190, 1165	v CH-O, CH <sub>2</sub> -O	<b>Poids moléculaire (g.mol<sup>-1</sup>)</b>			
968	δ =C-H	Mn calculée (basée sur la RMN)		1128	
724	δ CH <sub>2</sub>	Mn expérimentale		1179	
Analyse élémentaire				Transitions thermiques	
% calculés (basés sur la	C : 69,95	H : 10,61	O : 17,59	N : 2,11	T <sub>g</sub> = -55°C
% mesurés	C : 69,32	H : 10,71	O : 16,77	N : 3,20	

**Structure proposée :**



### 3 . 2 . Polymérisations cationique du système « HR-VE »

#### 3 . 2 . 1 . Mode opératoire

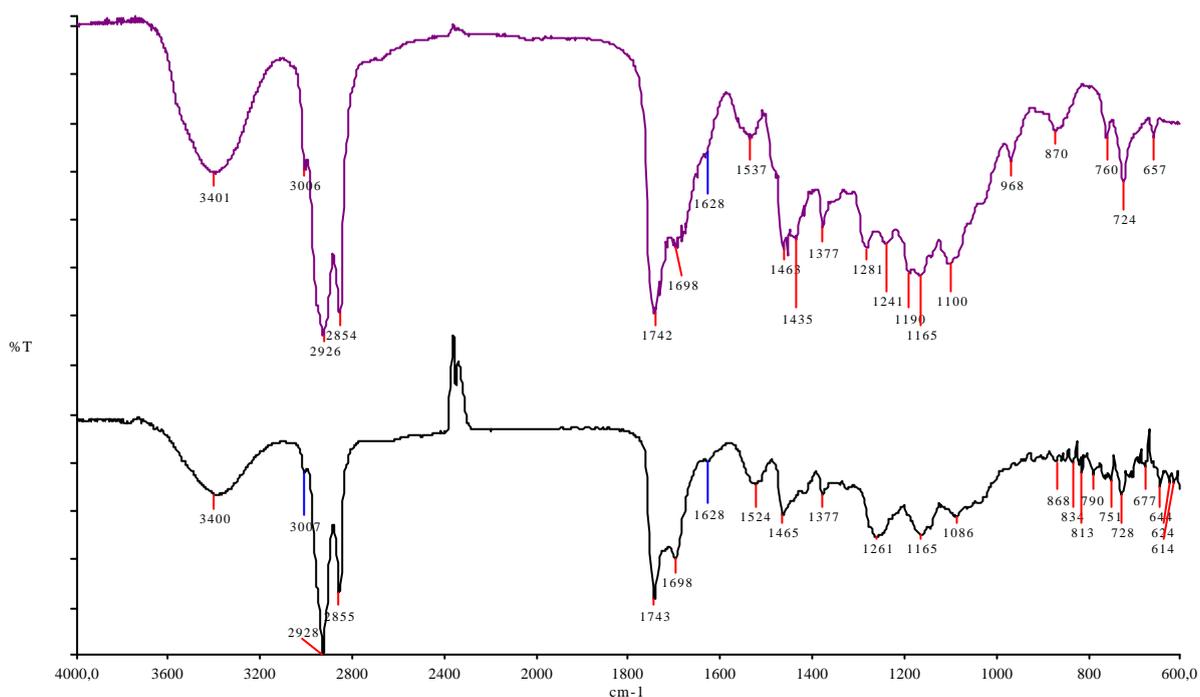
Dans un bicol placé sous azote, muni d'un système d'agitation magnétique, on introduit 1 g de HR-VE et 1 mL de dichlorométhane (environ 50% v/v). La température de l'ensemble est descendue à -20°C grâce à un mélange d'azote liquide et de méthanol. Une fois la température stabilisée, nous avons ajouté l'amorceur cationique, le trifluorure de bore étherate, dans le mélange réactionnel à une concentration de 0,01M. Le mélange réagit alors pendant 1 heure puis on ajoute quelques gouttes de triéthylamine pour neutraliser le milieu réactionnel. Le produit

obtenu est purifié sous vide pour éliminer les traces de dichlorométhane et de triéthylamine puis analysé.

### 3 . 2 . 2 . Résultats

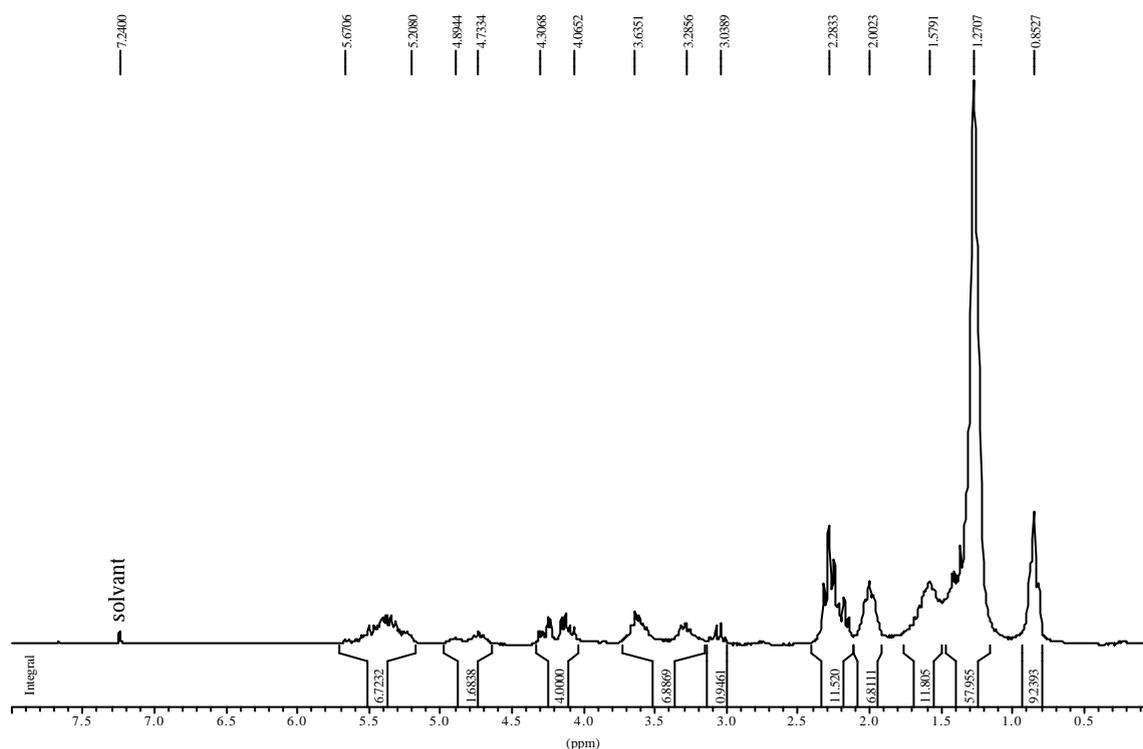
Le produit obtenu est soluble dans le dichlorométhane et nous n'avons observé aucune augmentation significative de la viscosité pendant la réaction. Il n'y a donc pas eu de réticulation.

Sur le spectre FTIR (figure III.44), on observe un peu mieux le pic correspondant aux insaturations greffées à  $1628\text{ cm}^{-1}$ . Le pic correspondant aux groupements carbonyles est moins large et ne l'englobe plus. Cependant, le pic à  $968\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la déformation des  $=\text{C-H}$  a disparu. Il y a peut-être donc eu oligomérisation de HR-VE.



**Figure III.44 :** Spectre FTIR de HR-VE avant (en haut) et après polymérisation (en haut) entre deux faces de NaCl.

Le spectre RMN du produit (figure III.45) présente quelques menus changements. Un petit pic est apparu à 3 ppm intégrant pour un proton. L'intégrale du massif de pics à 3,3-3,6 ppm a légèrement diminué, passant de 10 à 7 protons. Ces changements pourraient confirmer l'oligomérisation que nous supposions.



**Figure III.45 :** Spectre RMN-<sup>1</sup>H de HR-VE polymérisé dans CDCl<sub>3</sub>.

De plus, nous avons mesuré les poids moléculaires moyens en nombre avant et après polymérisation. Avant polymérisation, HR-VE avait un  $M_n$  de  $1179 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  tandis qu'après polymérisation, on trouve un  $M_n$  de  $2088 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Ceci confirme l'oligomérisation postulée pour HR-VE.

### 3 . 3 . Conclusion

Nous avons donc réussi à greffer un amino éther vinylique sur l'huile de ricin. Le taux de greffage maximum obtenu est de 1,3 groupement éther vinylique par triglycéride. Cette fonctionnalité étant inférieure à 2, nous n'avons pas eu de réticulation, mais tout au plus une oligomérisation.

## 4 . Conclusion sur les systèmes réticulant par voie cationique

La première approche pour pallier le manque de réactivité de HR-TMI consistait à utiliser des molécules réactives pour jouer le rôle de synergiste lors de la polymérisation de HR-TMI, ces molécules possédant les mêmes fonctions réactives que HR-TMI, *i.e.* des groupements styréniques.

Nous avons donc greffé le TMI sur le glycérol. Cependant, nous avons obtenu un produit trop visqueux à cause du caractère fortement polaire des jonctions uréthanes. Nous l'avons ensuite greffé sur PEO et JEF car la présence dans leur structure d'une chaîne carbonée linéaire pouvait contrecarrer le caractère fortement polaire de la jonction uréthane. Les greffages ont été réussis mais les viscosités de ces produits étaient encore élevées, rendant leur mélange avec HR-TMI difficilement réalisable. Afin d'éviter l'étape de mélange, nous avons greffé le TMI directement sur le mélange huile de ricin/oligomère. Les polymérisations cationiques des mélanges HR/PEO-TMI et HR-JEF-TMI n'ont cependant produit que des oligomères mais pas de polymère réticulé.

Ainsi que ce soit pour HR-TMI ou pour les mélanges greffés, la concentration en fonctions alcényles dans le milieu réactionnel est trop faible et cela induit une réactivité amoindrie pour ces composés qui ne peuvent réagir dans le cadre d'une polymérisation cationique. De plus, l'augmentation de viscosité due à la liaison uréthane et l'encombrement stérique des triglycérides sont autant de facteurs qui réduisent l'accessibilité des insaturations styréniques greffées.

La seconde approche consistait à greffer des groupements éthers vinyliques plus réactifs que les groupements styréniques. Cependant, nous n'avons pas réussi à pousser le greffage assez loin et aucune réticulation n'a eu lieu ultérieurement.

Les systèmes réticulant par voie cationique ne sont donc pas encore assez optimisés pour pouvoir être appliqués aux encres et vernis photopolymérisables.