



HAL
open science

Fonctionnalisation et photopolymérisation de l'huile de lin en vue de l'élaboration de nouveaux matériaux sans émissions de composés organiques volatiles (COV)

Ornella Zovi

► **To cite this version:**

Ornella Zovi. Fonctionnalisation et photopolymérisation de l'huile de lin en vue de l'élaboration de nouveaux matériaux sans émissions de composés organiques volatiles (COV). Autre. INSA de Rouen, 2009. Français. NNT : 2009ISAM0011 . tel-00560888

HAL Id: tel-00560888

<https://theses.hal.science/tel-00560888>

Submitted on 31 Jan 2011

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

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

INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE ROUEN

N° attribué par la bibliothèque

THESE

Présentée par

Ornella ZOVI

En vue de l'obtention du grade de

Docteur de l'INSA de Rouen

Spécialité : Chimie macromoléculaire

Ecole Doctorale Normande de Chimie

Fonctionnalisation et photopolymérisation de l'huile de lin
en vue de l'élaboration de nouveaux matériaux sans émission
de composés organiques volatils (COV)

Soutenue le 27 novembre 2009 devant le jury composé de :

M. C. BUNEL	Examineur
MME. L. LECAMP	Examineur
MME. C. LOUTELIER-BOURHIS	Examineur
M. I. ILIOPOULOS	Examineur
M. X. COQUERET	Rapporteur
M. A. CRESPIY	Rapporteur

A mes parents

A Jean

Arrivée au terme de cette thèse, j'éprouve un sentiment doux et agréable. Si le soulagement d'être parvenue à réaliser ce travail contribue certes à cette sensation, celle-ci provient essentiellement de mon plaisir d'adresser mes remerciements aux personnes qui m'ont entourée efficacement et/ou chaleureusement tout au long de cette aventure.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé dans le laboratoire Polymères, Biopolymères, Surfaces (PBS) et plus particulièrement dans le laboratoire de Matériaux Macromoléculaires (L₂M) de l'INSA de Rouen dirigé par le Professeur Claude Bunel. Je lui témoigne toute ma reconnaissance pour m'avoir, d'une part, accueillie dans son équipe de recherche et d'autre part pour avoir dirigé ce travail de thèse. Je le remercie pour ses conseils avisés et son soutien.

Je ne saurais assez remercier Laurence Lecamp (couramment appelée « Chef ») pour m'avoir communiqué, avec autant de ferveur, ses connaissances dans les différents domaines de ce projet. Son encadrement a été très enrichissant grâce à un judicieux mélange entre liberté et soutien. Par ailleurs, je lui suis particulièrement reconnaissante pour sa grande disponibilité à discuter de mes derniers résultats ou des prochaines manips. Certes, je n'ai pu acquérir sa grande connaissance de l'outil informatique mais je pense avoir beaucoup appris à ses côtés, que ce soit sur le plan scientifique ou sur les rapports humains.

Pour la patience dont elle a fait preuve à mon égard, ainsi que pour son immense gentillesse, je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Corinne Loutelier-Bourhis, qui a réalisé les études en spectrométrie de masse présentées dans ce travail. Sa

connaissance de cette technique a été plus que bénéfique pour la compréhension des mécanismes étudiés.

Merci à mes « petites mains », Hélène et Issam, de passage (plus ou moins long) dans notre laboratoire, pour avoir participé activement à l'avancement de mes travaux. Une mention spéciale pour Issam (mon behloul) avec qui j'ai apprécié nos longs débats sur le « choc » des cultures. Je te remercie simplement pour ce que tu es.

Je remercie aussi tous les thésards du laboratoire (et d'ailleurs) pour avoir rigolé, réfléchi, débattu, déconné, craqué fait la fête et des fois...travaillé avec eux : Marc, pour son « self control » inégalable mais aussi pour ses géniaux de blind tests, Mélanie pour nos discussions de filles, Benjamine pour ses conseils avisés en biodégradation, Thomas mon acolyte (ou plus exactement mon alcoolique !), Nicolas (ma belle brune), Larissa (pour les grands moments sur notre forum), Anaïs pour son côté fleur bleue, Antoine (spéciale dédicace à tes chemises), Najib pour son délicieux thé à la menthe, Florian, Preetha, Anne-So, Hugues...et tous les autres.

Je tiens à témoigner de mon affection à tous ceux qui contribuent à rendre agréable la vie au labo. Hortense (communément appelée « mamie ») qui sera toujours là pour nous, Philippe (Ah, gros dossier là !) pour son humour corrosif, pour la rédaction du « LDP mag' », pour sa bonne humeur et...pour tout le reste ! Mumu pour sa gentillesse et son côté très humain (il faut bien avouer que nos petites discussions me manquent !), Benoit pour sa disponibilité et sans qui le labo tournerait nettement moins bien, Nicolas (mon coloc de bureau) pour son soutien quasi quotidien, ses conseils, sa disponibilité et

aussi sa patience. Et Fabrice (♪ Je suis rital et je le reste ♪) qui nous réserve toujours une surprise au moment de nous dire bonjour !

Cette thèse a également été l'occasion de découvrir l'envers du décor de l'enseignement, qui s'est révélé extrêmement intéressant. Cette expérience était d'autant plus enrichissante que j'ai bénéficié de l'expérience d'enseignants compétents et passionnés. Je pense en particulier à Isabelle, Michèle, Nasreddine, auprès de qui j'ai beaucoup appris. J'espère avoir l'opportunité de continuer à appliquer leurs nombreux conseils tout en gardant leur motivation !

Je remercie sincèrement mes amis, qui, sans être présents au laboratoire, ont toujours été là : Sandie (merci pour ton collier trois rangs symbolisant les trois années de thèse !), Teddy (mon témoin de cœur), Ludo, Léon et Mamat (mes coloc's) pour nos soirées incontournables sur Le Mans. Et puis Anne-So, Sam, Adrien, Amandine, Charles, Sophie (ma cop's), Damien....

Evidemment, j'ai une immense pensée pour Fabien pour m'avoir accompagnée durant la dernière ligne droite. Je te remercie pour ton soutien et ton réconfort dans les moments difficiles, d'avoir eu les mots justes pour me rassurer et surtout pour le sentiment de bonheur qui émane de moi quand tu es à mes côtés et/ou dans mes pensées, et pour toutes les aventures que je me réjouis de vivre avec toi !

Enfin, alors que cette thèse parachève ma formation scolaire, je voudrais terminer en remerciant infiniment ceux qui sont là depuis le début et qui ont posé les bases de ce que je suis aujourd'hui : mes parents. Merci à vous.

Liste d'abréviations

Produits :

COV : composé organique volatil

TAG : triglycérides

AG : acide gras

Ln : acide linoléique

L : acide linoléique

AE : acide élaïdique

O : acide oléique

S : acide stéarique

P : acide palmitique

SM : stéarate de méthyle

LM : linoléate de méthyle

OE : oléate d'éthyle

AM : anhydride maléique

HEMA : 2-hydroxyéthyl-méthacrylate

Techniques d'analyse :

DMA : analyse mécanique dynamique

TGA : analyse thermogravimétrique

SEC : chromatographie d'exclusion stérique

IR-TF : infra-rouge à transformée de Fourier

RMN : résonance magnétique nucléaire

MS : spectrométrie de masse

HRMS : spectrométrie de masse haute résolution

LC/MS : chromatographie liquide couplée spectrométrie de masse

<i>Introduction générale</i>	<i>1</i>
<u>Chapitre 1 : Etude bibliographique</u>	4
<u>1. Les huiles végétales</u>	4
<u>1.1. Généralités sur les huiles végétales</u>	4
1.1.1. Traitement des huiles	4
1.1.2. Utilisation des huiles	5
1.1.3. Composition des huiles	6
1.1.4. Caractéristiques des huiles	7
1.1.4.1. Indice d'acide	7
1.1.4.2. Indice d'iode	8
1.1.5. Siccativité	9
1.1.6. Méthodes d'analyse des huiles	11
<u>1.2. Réactions sur les triglycérides</u>	12
1.2.1. A basse température (entre 60 et 100°C) et en présence d'oxygène	12
1.2.2. A haute température (au-dessus de 200°C) et en l'absence d'oxygène	15
<u>2. Modification chimique des huiles végétales</u>	19
<u>2.1. Réactions sur les insaturations</u>	19
2.1.1. Epoxydation	20
2.1.2. Styrénation	20
2.1.3. Carbonylation	22
2.1.4. Hydrogénation sélective	23
2.1.5. Hydroxylation	23
2.1.6. Hydroxybromination	24
2.1.7. Alkylation	25
2.1.8. Acylation	25
2.1.9. Maléinisation	26
2.1.10. Dimérisation	27
2.1.11. Métathèse	28
<u>2.2. Réactions sur les fonctions ester</u>	28
2.2.1. Transestérification	28
2.2.2. Hydrolyse	29
2.2.3. Amidation	30

<u>2.3. Réactions sur les fonctions hydroxyle</u>	30
2.3.1. Déshydratation	30
2.3.2. Acétoacétylation	31
2.3.3. Estérification	31
<u>2.4. Réactions sur les cycles oxirane</u>	32
2.4.1. Hydroxylation	33
2.4.2. Acrylation et réactions similaires	33
2.4.3. Polymérisation anionique par ouverture de cycle	34
2.4.4. Formation d'épissulfides ou d'aziridines	34
<u>2.5. Récapitulatif</u>	35
<u>3. Généralités sur la photopolymérisation</u>	36
<u>3.1. Principe</u>	36
<u>3.2. Photopolymérisation par voie radicalaire</u>	38
3.2.1. Photoamorceurs de type Norrish I	38
3.2.2. Photoamorceurs de type Norrish II	40
3.2.3. Mécanisme réactionnel	42
<u>3.3. Photopolymérisation par voie cationique</u>	43
3.3.1. Photoamorceurs	43
3.3.2. Mécanisme réactionnel	44
<u>3.4. Photosensibilisateurs</u>	45
<i>Conclusion</i>	46
<u>Chapitre 2 : Standolisation des huiles végétales</u>	53
<i>Introduction</i>	53
<u>1. Choix de l'huile végétale</u>	54
<u>1.1. Composition chimique des huiles</u>	54
<u>1.2. Standolisation des différentes huiles végétales</u>	55
<u>1.3. Caractérisation de l'huile de lin</u>	59
1.3.1. Par RMN ¹ H	60
1.3.2. Par IR-TF	61

1.3.3. Par spectrométrie de masse	61
<u>2. Standolisation de l'huile de lin</u>	65
<u>2.1. Etude cinétique de la réaction</u>	65
<u>2.2. Etude mécanistique de la réaction</u>	69
2.2.1. Par spectroscopie Infra-rouge à transformée de Fourier	71
2.2.2. Par RMN	72
2.2.3. Par spectrométrie de masse	76
2.2.3.1. Avant propos	76
2.2.3.2. Etude de l'huile de lin standolisée	79
2.2.3.3. Etude sur des molécules modèles	80
2.2.3.3.1. Acide gras et ester d'acide gras saturés	81
2.2.3.3.1.1. Etude de l'acide laurique (AL)	81
2.2.3.3.1.2. Etude du stéarate de méthyle (SM)	84
2.2.3.3.2. Acide gras et ester d'acide gras mono-insaturés	85
2.2.3.3.2.1. Etude de l'acide élaïdique (AE)	85
2.2.3.3.2.1.1. Etude MS ² de l'ion [(2 AE - 2H) - H] ⁻ à m/z 561	86
2.2.3.3.2.1.2. Etude MS ² de l'ion [(2 AE) - H] ⁻ à m/z 563	89
2.2.3.3.2.1.3. Etude MS ² de l'ion [(3 AE - 2H) - H] ⁻ à m/z 843	91
2.2.3.3.2.2. Etude de l'oléate d'éthyle (OE)	95
2.2.3.3.3. Etude du mélange acide élaïdique (AE) et acide linoléique (L)	96
2.2.3.3.3.1. Etude MS ² de l'ion à m/z 599 correspondant à l'espèce [(2 L - 2H) _{mod} + Li] ⁺	99
2.2.3.3.3.2. Etude MS ² de l'ion à m/z 603	101
2.2.3.3.3.2.1. correspondant à l'espèce [(L + AE) _{mod} + Li] ⁺	101
2.2.3.3.3.2.2. correspondant à l'espèce [(2 AE - 2H) _{mod} + Li] ⁺	104
2.2.3.3.3.2.3. Récapitulatif sur l'ion à m/z 603	105
2.2.3.3.4. Conclusion sur l'étude des molécules modèles	106
2.2.3.4. Application à l'huile de lin standolisée et saponifiée	107

2.2.3.4.1. Etude des dimères	110
2.2.3.4.1.1. Etude MS ² de l'ion à m/z 563 correspondant aux espèces [(L _n + L - 2H) + Li] ⁺ et/ou [(2L _n) + Li] ⁺	110
2.2.3.4.1.2. Etude MS ² de l'ion à m/z 565 correspondant aux espèces [(L _n + O - 2H) + Li] ⁺ et/ou [(L _n + L) + Li] ⁺ et/ou [(2L - 2H) + Li] ⁺	114
2.2.3.4.1.3. Etude MS ² de l'ion à m/z 567 correspondant aux espèces [(L _n + O) + Li] ⁺ et/ou [(L + O - 2H) + Li] ⁺ et/ou [(2L) + Li] ⁺	116
2.2.3.4.1.4. Etude MS ² de l'ion à m/z 569 correspondant aux espèces [(L + O) + Li] ⁺ et/ou [(2 O - 2H) + Li] ⁺	117
2.2.3.4.1.5. Etude MS ² de l'ion à m/z 561 correspondant à l'espèce [(2 L _n - 2H) + Li] ⁺	119
2.2.3.4.1.6. Récapitulatif sur les dimères	120
2.2.3.4.2. Etude des trimères	121
<i>Conclusion</i>	122
<u>Chapitre 3 : Fonctionnalisation de l'huile de lin</u>	124
<i>Introduction</i>	124
<u>1. Greffage de l'anhydride maléique (AM)</u>	125
<u>1.1. Mécanisme de la réaction de greffage de l'anhydride maléique</u>	125
1.1.1. Mélange d'anhydride maléique (AM) et de stéarate de méthyle (SM)	126
1.1.2. Mélange d'anhydride maléique (AM) et d'oléate d'éthyle (OE)	127
1.1.3. Mélange d'anhydride maléique (AM) et de linoléate de méthyle (LM)	131
1.1.3.1. Etude MS ² de l'ion [(LM + AM - 2H) + Li] ⁺ à m/z 397	133
1.1.3.2. Etude MS ² de l'ion [(LM + AM) + Li] ⁺ à m/z 399	135
1.1.3.3. Conclusion	138
<u>1.2. Partie expérimentale</u>	138
1.2.1. Conditions opératoires du greffage de l'anhydride maléique	138
1.2.2. Méthodes de suivi de la réaction de greffage	138
1.2.2.1. Par RMN ¹ H	138
1.2.2.2. Par dosage en retour des fonctions anhydride	139
1.2.2.3. Estimation du rendement de la réaction de greffage	140
<u>1.3. Greffage de l'anhydride maléique sur l'huile de lin standolisée</u>	140

1.3.1. Composition du mélange réactionnel	140
1.3.2. Mode opératoire	142
1.3.3. Cinétique de la réaction de greffage	142
1.3.4. Rendement de la réaction de greffage	144
<u>1.4. Greffage de l'anhydride maléique sur l'huile de lin vierge puis standolisation</u>	147
1.4.1. Composition du mélange réactionnel	147
1.4.2. Mode opératoire	148
1.4.3. Cinétique de la réaction de greffage et de standolisation	148
1.4.4. Rendement de la réaction de greffage	149
<u>2. Greffage de l'HEMA</u>	151
<u>2.1. Méthodes de suivi de la réaction de greffage</u>	152
2.1.1. Par spectroscopie IR	152
2.1.2. Par dosage direct des fonctions acide carboxylique	153
<u>2.2. Optimisation des conditions opératoires</u>	154
2.2.1. Influence de la température	154
2.2.2. Utilisation d'inhibiteur et de catalyseur	156
2.2.3. Quantité d'HEMA	158
2.2.4. Conditions opératoires retenues	159
<u>2.3. Greffage de l'HEMA sur l'huile de lin maléinisée</u>	159
<i>Conclusion</i>	161
<u>Chapitre 4 : Elaboration et caractérisation des matériaux</u>	164
<i>Introduction</i>	164
<u>1. Photopolymérisation des huiles modifiées</u>	164
<u>1.1. Méthode de suivi de la réaction de photopolymérisation</u>	164
<u>1.2. Optimisation des conditions opératoires de photopolymérisation</u>	165
1.2.1. Choix du photoamorceur	166
1.2.2. Influence de la concentration en amorceur	167
1.2.3. Influence de la température	168
1.2.4. Influence de l'intensité du rayonnement UV	169

1.2.5. Conditions choisies pour la photopolymérisation	170
<u>1.3. Photopolymérisation des différentes huiles modifiées</u>	170
<u>2. Caractérisation des matériaux obtenus</u>	172
2.1. <u>Caractérisation visuelle</u>	172
2.2. <u>Propriétés thermiques</u>	173
2.3. <u>Propriétés mécaniques</u>	175
2.4. <u>Propriétés de surface</u>	178
2.5. <u>Propriétés de résistance aux solvants</u>	182
2.6. <u>Biodégradabilité</u>	184
2.6.1. Principe du test de Respirométrie	185
2.6.2. Résultats obtenus	187
<i>Conclusion</i>	190
 <i>Conclusion générale</i>	 192
 <i>Annexe 1 : Techniques d'analyses</i>	 195
1. Spectroscopie IRTF-ATR	195
2. Résonance magnétique nucléaire (RMN)	197
3. Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)	197
4. Analyse mécanique dynamique (DMA)	198
5. Analyse thermogravimétrique (TGA)	199
6. Spectrométrie de masse (MS)	200
7. Rhéologie	202
8. Angle de contact	205
9. Spectrométrie UV-visible	207
 <i>Annexe 2 : Calcul de la composition de l'huile</i>	 208
 <i>Annexe 3 : Protocoles expérimentaux</i>	 215
1. Protocole du dosage de l'anhydride maléique après greffage	215
2. Biodégradation	216
2.1. Préparation des matériaux à base d'huile de lin	216
2.2. Préparation de la terre	216

Sommaire

2.3. Détermination de la teneur en carbone de la terre	216
2.4. Test de biodégradation des matériaux à base d'huile de lin	217
3. Synthèse du linoléate de méthyle	218
4. Saponification de l'huile de lin standolisée	218
5. Réaction de Wagner	219
<i>Annexe 4 : Publications</i>	220
1. Contribution of two approaches using electrospray ionization with multi-stage mass spectrometry for the characterization of linseed oil	
2. New investigations on the Stand Reaction of Linseed Oil	

Introduction générale

Actuellement, la chimie des polymères s'oriente sur le remplacement des produits dérivés du pétrole car ces derniers ne sont pas renouvelables et ne s'inscrivent donc pas dans une politique de développement durable. Par ailleurs, l'industrie doit s'adapter aux restrictions liées aux problèmes environnementaux et donc trouver des solutions satisfaisantes pour la protection de l'environnement d'où l'idée d'élaborer de nouveaux matériaux à partir de produits d'origine naturelle et par un procédé n'émettant pas de COV. Notre choix s'est tourné vers les huiles naturelles comme produit de départ.

Ces composés ont déjà fait l'objet de nombreuses études et sont utilisés après modification chimique (époxydation, norbornisation ...) en copolymérisation avec d'autres monomères de synthèse, comme diluants réactifs ou encore comme comonomère dans la synthèse de réseaux interpénétrés. Les applications vont des matériaux composites, aux encres d'impression et revêtements.

L'originalité de ce projet réside dans l'utilisation de ces composés naturels comme constituant majoritaire du matériau final et consiste à mettre en œuvre une chimie :

- simple, au moyen de réactions permettant de conserver au maximum le caractère naturel des huiles et pouvant être réalisées successivement dans le même réacteur, sans formation de produit secondaire qui nécessiterait des étapes d'élimination et de purification,
- propre, c'est-à-dire réalisée en l'absence totale de solvant, rapide et peu coûteuse en énergie.

Les huiles végétales siccatives ont la propriété de s'oxyder à l'air libre pour former une pellicule dure, résistante et imperméable, capable de protéger le substrat sur lequel elle a été appliquée en couches minces. Ce processus de séchage étant très long (plusieurs jours), ces huiles subissent souvent un traitement thermique (standolisation). Il se produit alors une polymérisation qui accroît la viscosité de ces huiles et leur vitesse de séchage, en favorisant la formation d'une pellicule protectrice particulièrement souple et imperméable. Mais là encore, les temps de séchage restent très longs (plusieurs heures).

Nous avons donc eu l'idée de coupler à ce procédé thermique de standolisation, un procédé photochimique de polymérisation. Ce procédé, reconnu pour être propre et peu coûteux en énergie, offre l'avantage de conduire à des réactions très rapides.

Néanmoins, les doubles liaisons présentes sur les chaînes d'acides gras n'étant pas réactives sous UV, il faut envisager d'insérer des groupements fonctionnels plus réactifs.

L'élaboration de ces nouveaux matériaux se déroulera ainsi en trois étapes : une étape de standolisation, suivie ou précédée d'une étape de modification chimique permettant d'insérer des groupements fonctionnels photopolymérisables (de type acrylate) sur les chaînes d'acides gras, et enfin une étape de photopolymérisation.

Les enjeux visés sont de diminuer au maximum le taux de doubles liaisons résiduelles sur les acides gras avant l'étape de photopolymérisation et d'introduire un minimum de réactif chimique pour rester dans un concept « chimie verte ».

La première partie de ce manuscrit sera consacrée à l'étude bibliographique sur le sujet. Nous verrons, tout d'abord, quelques généralités sur les huiles végétales. Les différentes réactions de modifications chimiques possibles sur les triglycérides seront, ensuite, passées en revue. Enfin, le principe ainsi que les notions de base de la photopolymérisation seront présentées en fin de chapitre.

La seconde partie de cette thèse consistera en la caractérisation des huiles végétales, notamment celle de l'huile de lin, ainsi qu'à l'étude de la réaction de standolisation de cette huile. L'essentiel du chapitre 2 sera consacré à l'étude des mécanismes mis en jeu lors de la standolisation. Afin de mieux appréhender les réactions ayant lieu au cours de la standolisation, cette étude sera, dans un premier temps, réalisée sur des molécules modèles avant d'être transposée à l'huile de lin standolisée et saponifiée. Les résultats expérimentaux seront donnés au cours de ce chapitre.

La modification chimique de l'huile de lin fera l'objet du chapitre 3. Le procédé de modification chimique des triglycérides retenu dans le cadre de cette étude se déroulera en deux étapes. Tout d'abord, l'anhydride maléique sera greffé sur les chaînes d'acides gras, afin

d'introduire des fonctions d'ancrage, qui permettront ensuite, de greffer le 2-hydroxyéthyl-méthacrylate (HEMA) qui apportera les fonctions photopolymérisables.

Enfin, un quatrième chapitre portera sur l'élaboration par photopolymérisation et sur la caractérisation des matériaux obtenus à base d'huile de lin. Cette caractérisation permettra de déterminer les propriétés physico-chimiques, mécaniques et thermiques de ces matériaux. Par ailleurs, une étude sur la biodégradabilité des matériaux sera menée.

Chapitre 1

Etude bibliographique

Introduction

Les huiles sont essentiellement constituées de triglycérides ou de triesters d'acides gras et contiennent, en très faible quantité, d'autres constituants que l'on peut classer en grandes familles: phosphatides, cérides, constituants insaponifiable, etc. Nous ne décrivons pas ici ces produits car un inventaire assez complet est disponible dans la littérature¹. En revanche, nous nous focaliserons sur les triglycérides qui constitueront la matière première de base de cette étude.

La première partie de ce chapitre sera consacrée à quelques généralités sur les huiles végétales. Lors d'une deuxième partie, nous nous intéresserons aux réactions de modification réalisées sur ces huiles. Enfin, la dernière partie présentera quelques rappels sur la photopolymérisation.

1. Les huiles végétales

1.1. Généralités sur les huiles végétales

1.1.1. Traitement des huiles

Plusieurs étapes sont nécessaires pour passer des graines végétales aux huiles végétales. La figure 1 illustre ces différentes étapes appliquées aux graines de lin.

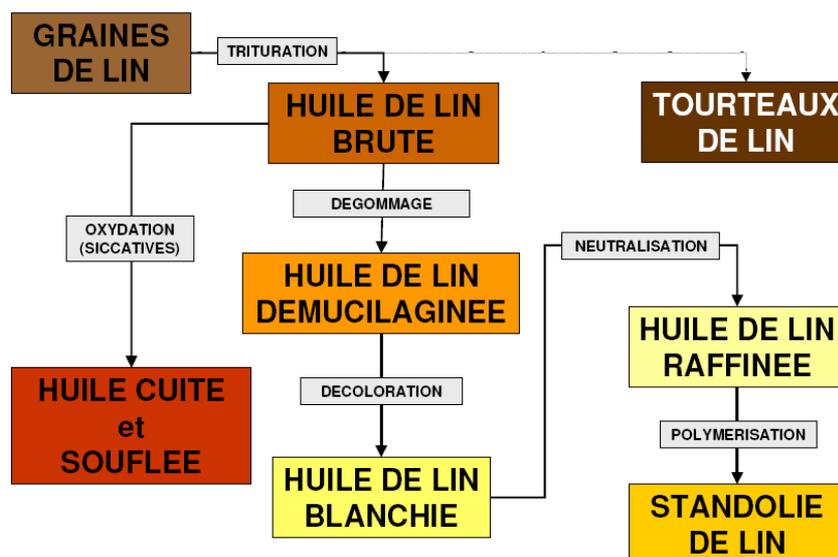


Figure 1 : Traitement des huiles

La trituration est l'opération consistant à extraire l'huile des graines, en broyant les graines par friction. Cette opération est divisée en quatre étapes :

- le broyage
- le malaxage
- la séparation solide/liquide
- la séparation huile/eau

A l'issue de cette étape, de l'huile brute est obtenue ainsi que des tourteaux de lin.

L'oxydation consiste à « sécher » les huiles obtenues grâce à l'oxygène de l'air. Cette opération sera détaillée plus loin.

Le dégomme permet de débarrasser les huiles des éléments qui ne sont pas des triglycérides. Les gommes sont hydrolysées en milieu acide et se détachent alors des triglycérides.

La décoloration sert à éliminer les pigments contenus dans les corps gras. En effet, ceux-ci risquent de se dégrader dans le temps, faisant alors varier la couleur de l'huile.

La neutralisation sert à éliminer les acides gras (qui sont les impuretés les plus représentées dans les huiles raffinées), composés susceptibles d'accélérer l'oxydation de l'huile. Elle se fait à l'aide de soude caustique suivie d'un lavage à l'eau et enfin d'un séchage.

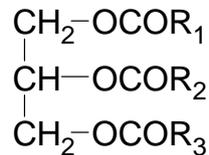
La polymérisation permet de réticuler thermiquement les chaînes d'acides gras des huiles. Cette opération est aussi appelée standolisation.

1.1.2. Utilisation des huiles

Seul un tiers de la production mondiale des corps gras est destiné à un usage industriel. Les deux tiers de la production sont en effet destinés à l'alimentation. Parmi les multiples usages industriels des corps gras, on peut citer la fabrication des savons, des acides gras, etc. Les triglycérides sont également à l'origine de nombreux produits chimiques qui peuvent entrer dans la composition d'une multitude de produits : lubrifiants², produits cosmétiques³, produits pharmaceutiques⁴, peintures⁵, etc.

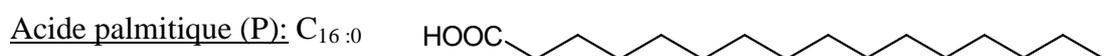
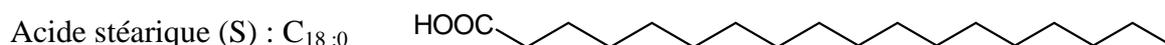
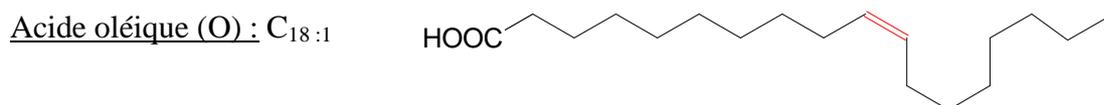
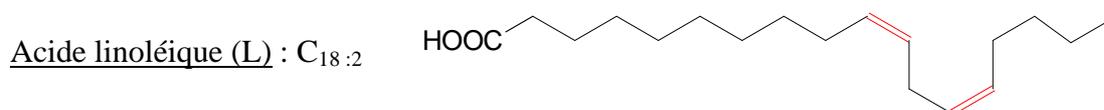
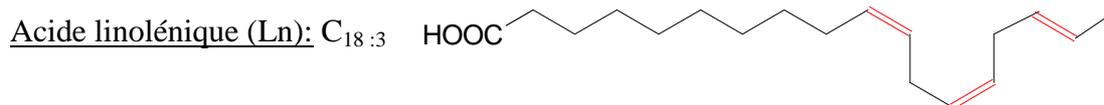
1.1.3. Composition des huiles

Les huiles végétales et animales sont des triesters du glycérol HOCH₂-CHOH-CH₂OH et d'acides gras R-COOH. Leur formule générale peut s'écrire :



R₁, R₂, R₃ sont des longues chaînes alkyles (en majorité des acides gras en C₁₂, C₁₄, C₁₆ ou C₁₈, saturés ou non). Les triglycérides peuvent être homogènes, c'est-à-dire que R₁=R₂=R₃ ou mixtes lorsque R₁, R₂, R₃ sont différents. Plusieurs types d'acides gras entrent dans la composition de chaque huile et les triglycérides sont le plus souvent mixtes. La différence de composition des huiles en acides gras modifie les caractéristiques physiques et chimiques des huiles. Ainsi, la température de fusion d'un triglycéride est très variable en fonction de la présence ou non de doubles liaisons et de l'isomérisation des insaturations des acides gras⁶. Des pourcentages élevés d'acide linoléique ou d'acide linoléique (respectivement diinsaturé et triinsaturé) ont un effet d'accélération de la vitesse d'oxydation de ces huiles.

Les acides gras majoritairement présents dans les huiles végétales sont les suivants :



Dans les acides gras présents dans les huiles végétales et à température ambiante, les doubles liaisons adoptent la configuration Z (cis)⁶. La nomenclature officielle voudrait que l'on appelle les isomères cis/trans : « isomères Z/E ». Cependant, dans le cas des acides gras insaturés, la confusion n'est pas possible du fait de l'absence de ramifications et d'hétéroatomes. Un isomère cis est toujours Z et un isomère trans est toujours E. Les auteurs continuant d'employer généralement la notation cis/trans, nous conserverons cette notation dans la suite de ce travail.

Les compositions des huiles les plus courantes sont données dans le tableau 1. Plutôt que des valeurs absolues, nous indiquerons des fourchettes de pourcentages trouvées dans la littérature^{7,8}. En effet, les pourcentages massiques en acides gras dans chaque type d'huile varient selon plusieurs paramètres, tels que l'origine géographique et le climat, les variétés de la plante, la saison de récolte, etc.⁹.

Huiles	C _{18:3} (%)	C _{18:2} (%)	C _{18:1} (%)	C _{18:0} (%)	C _{16:0} (%)
huile de lin	48-58	13-18	17-22	4-7	5-7
huile de soja	6-12	46-56	20-30	2-7	7-10
huile de carthame	1	62-80	10-20	2-7	6-8
huile d'œillette	0	65-80	20-25	2-5	4-8

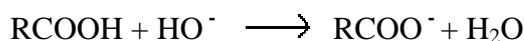
Tableau 1 : Compositions moyennes en acides gras de certaines huiles végétales

1.1.4. Caractéristiques des huiles

1.1.4.1. Indice d'acide

L'indice d'acide témoigne de la « fraîcheur » d'une huile et correspond à la masse nécessaire d'hydroxyde de potassium (en milligramme) à ajouter, pour un gramme d'huile, afin de neutraliser tous les acides gras libres dans la prise d'essai^{10,11}.

L'indice d'acide est déterminé par un dosage acide/base en retour. Le corps gras réagit avec un excès connu de potasse alcoolique selon la réaction suivante :



L'excès de potasse est alors dosé par une solution d'acide chlorhydrique.

1.1.4.2. Indice d'iode

Les trois chaînes d'acides gras n'étant pas forcément identiques, celle qui est en proportion majoritaire donne les caractéristiques siccatives à l'huile. Ainsi, on classe les huiles en trois catégories: siccatives, semi-siccatives ou non siccatives. Ces catégories sont définies selon soit leur indice d'iode¹², soit leur indice de séchage¹³.

L'indice de séchage est défini comme :

« *pourcentage d'acide linoléique + 2 fois le pourcentage d'acide linoléique* »

L'indice d'iode exprime le degré d'insaturation d'un corps gras. Il peut se déterminer par dosage des doubles liaisons par du diiode, et correspond alors à la masse de diiode, exprimée en gramme, fixée pour 100 g de corps gras. Pour faciliter la réaction d'addition, le réactif de Wijs (ICl) est utilisé préférentiellement à I₂.

D'abord, ICl est introduit en excès et réagit sur les doubles liaisons selon la réaction d'addition suivante :



puis, l'excès d'ICl est transformé en I₂ selon la réaction suivante :



Le diiode formé est alors dosé par le thiosulfate de potassium selon la réaction :



Par la suite, nous préférerons utiliser l'indice d'iode que nous jugeons plus rigoureux.

Les trois catégories d'huiles et leur indice d'iode respectif sont présentées dans le tableau 2.

Type d'huile	Indice d'iode
siccative	> 150
semi-siccative	110 à 150
non siccative	0 à 110

Tableau 2 : Classement des huiles végétales en fonction de leur indice d'iode

Toutefois, l'indice d'iode doit être complété par la position des doubles liaisons et leur conjugaison afin de caractériser correctement la siccativité d'une huile. En effet, pour un triglycéride de composition donnée, la position relative des acides gras au sein du triglycéride modifie la réactivité chimique du triglycéride^{14,15}.

L'huile de lin est l'huile siccative la plus couramment utilisée. Le principal acide gras de cette huile est l'acide linoléique qui contient trois insaturations. Elle possède un indice d'iode de 180.

L'huile semi-siccative la plus courante est l'huile de soja. L'huile de soja possède un indice d'iode de 130 et est composée principalement de triglycérides d'acides linoléique et oléique.

Concernant les huiles non-siccatives, nous pouvons citer l'huile de ricin composée majoritairement de l'acide ricinoléique qui est un acide gras monoinsaturé, d'où le faible indice d'iode de cette huile (environ 80-90).

1.1.5. Siccativité

La siccativité des huiles végétales est une indication sur leur aptitude à « sécher », à température ambiante, en présence de l'oxygène de l'air. La siccativité est officiellement définie comme « la propriété que possèdent certaines substances appliquées en couche mince,

d'évoluer de façon irréversible de l'état liquide à l'état solide par polymérisation oxydative sous l'action de l'air, et éventuellement de la lumière »¹⁶. Cette propriété est due à la présence d'insaturations contenues dans les chaînes aliphatiques des acides gras qui composent l'huile. En présence de l'oxygène de l'air, les doubles liaisons induisent une polymérisation radicalaire et donc le séchage du matériau.

L'oxydation des huiles a été mise en évidence par l'absorption de molécules d'oxygène¹⁷. Jusqu'en 1950, deux hypothèses concernant la réaction de l'huile avec l'oxygène ont coexisté. La première hypothèse supposait une saturation de la liaison éthylénique par fixation de l'oxygène, tandis que la deuxième impliquait la formation d'hydroperoxydes sur un carbone allylique. Cette seconde hypothèse s'est avérée être correcte car il a été observé qu'il y avait formation d'hydroperoxydes alors que les doubles liaisons étaient conservées¹⁸. Il est apparu que le mécanisme d'oxydation ne peut être expliqué que par une réaction radicalaire impliquant l'arrachement d'un atome d'hydrogène allylique¹⁹ par un radical libre. En effet, les huiles contiennent des impuretés aisément oxydables, telles que des hydroperoxydes formés au cours des procédés de fabrication, etc. Les radicaux (notés X[•]) issus de la décomposition thermique de ces impuretés, ou générés au contact de l'atmosphère, peuvent arracher un atome d'hydrogène de la chaîne d'acide gras et amorcer une réaction d'oxydation radicalaire^{20,21} (figure 2).

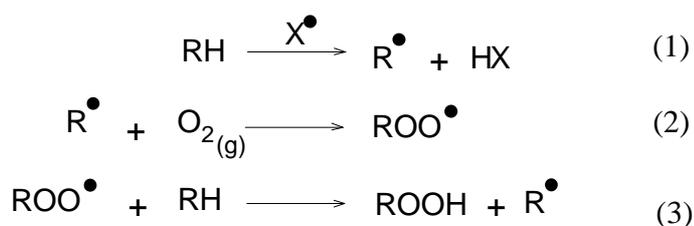


Figure 2 : réaction d'oxydation par O₂.

En fait, la réaction (2) doit être décomposée en plusieurs étapes. En effet, le radical R[•] (dans le cas du linoléate de méthyle ou de tout autre ester d'acide gras à groupement méthylène doublement activé par des doubles liaisons) peut évoluer vers un état plus stable où les doubles liaisons sont conjuguées et dont la configuration a pu être modifiée. Cette réaction d'isomérisation radicalaire est très rapide et précède l'addition d'oxygène sur le radical. La formation d'hydroperoxydes s'interprète donc par le mécanisme²² représenté sur la figure 3.

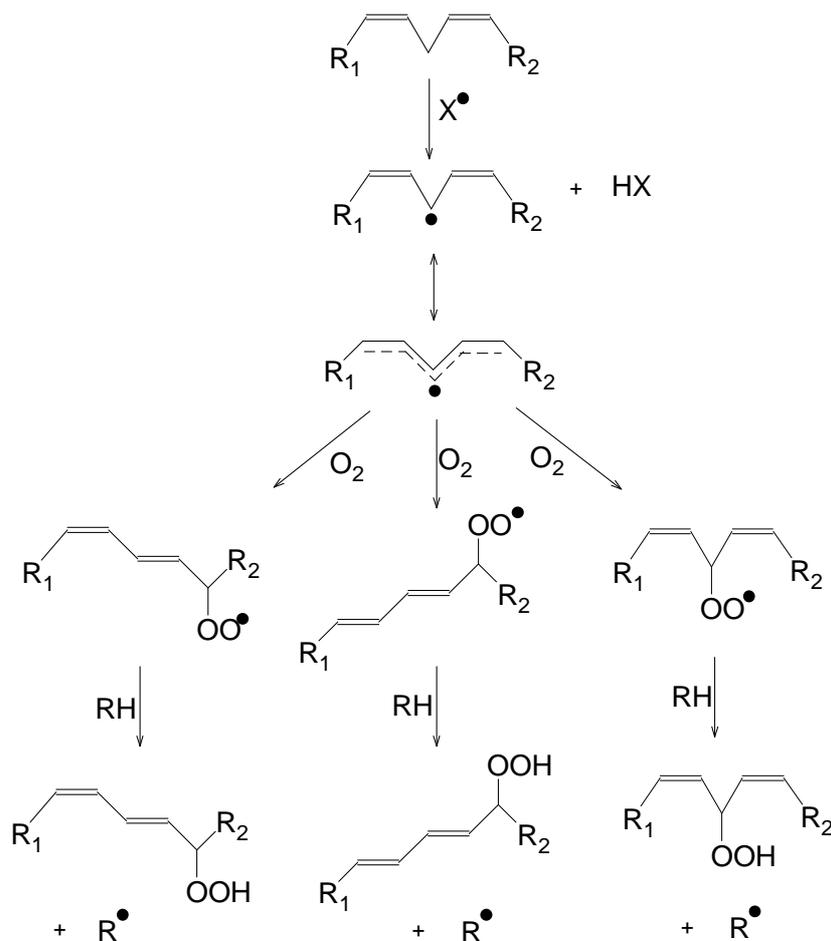


Figure 3 : mécanisme de formation d'hydroperoxydes

1.1.6. Méthodes d'analyse des huiles

Les progrès apportés aux méthodes analytiques peuvent dispenser de certaines des manipulations chimiques précédemment évoquées.

Ainsi l'indice d'iode peut être déterminé par spectroscopie RAMAN^{23,24} par mesure de l'intensité de la bande $\nu(c=c)$ vers 1650 cm^{-1} . L'indice d'iode peut aussi être déterminé par RMN 1H ²⁵, ainsi que par spectroscopie IRTF²⁶ (infra-rouge à transformée de Fourier).

L'indice d'acide, quant à lui, peut être obtenu par spectroscopie IRTF²⁷ qui permet de quantifier les acides libres contenus dans les corps gras par mesure de l'intensité de la bande $\nu(c=o)$ vers 1710 cm^{-1} .

Les techniques qui apportent le plus de renseignements sur un corps gras sont sans nul doute les méthodes chromatographiques. Notamment, la connaissance de la composition en acides gras d'une huile permet souvent son identification. Le plus souvent cette composition en acides gras est déterminée après transestérification des triglycérides en esters méthyliques d'acides gras et séparation de ces esters méthyliques par chromatographie en phase gazeuse^{8,28,29}. Les esters méthyliques sont identifiés par la méthode du nombre de carbone équivalent ou de la longueur de la chaîne équivalente³⁰, grandeurs liées au temps de rétention. Les temps de rétention varient également en fonction de la position de la double liaison sur la chaîne carbonée³¹.

La composition en triglycérides dans les huiles peut être obtenue par un couplage de la chromatographie liquide avec un détecteur à diffusion de lumière laser³² ainsi que par la RMN ¹H³³. L'électrochromatographie capillaire semble améliorer la résolution par rapport à la chromatographie liquide³⁴ pour l'analyse des triglycérides dans les huiles végétales.

Notons enfin que l'on peut différencier les isomères *trans* des isomères *cis* en fonction de leur temps de rétention en chromatographie gazeuse³⁵.

1.2. Réactions sur les triglycérides

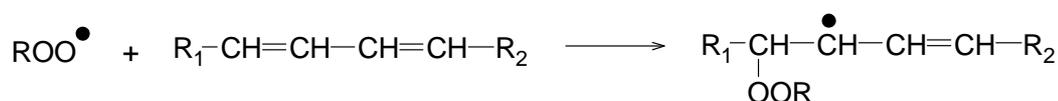
Lors des différentes études visant à comprendre les réactions ayant lieu entre les triglycérides, les auteurs se sont aperçu que les deux facteurs majeurs étaient la température ainsi que l'oxygène. En effet, en faisant varier ces paramètres, les réactions sur les triglycérides ne sont pas semblables. C'est pourquoi nous avons distingué deux domaines :

- A basse température (entre 60 et 100°C) et en présence d'oxygène
- A haute température (au dessus de 200°C) et en l'absence d'oxygène

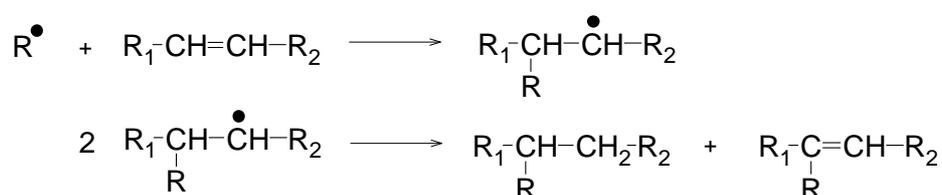
1.2.1. A basse température (entre 60 et 100°C) et en présence d'oxygène

Le premier mécanisme proposé par Mayo³⁶, met en œuvre une réaction d'addition des radicaux directement sur les doubles liaisons conjuguées. Mayo a observé lors des oxydations d'alcènes que la réaction d'addition d'un radical peroxy sur la double liaison est très

majoritaire pour les alcènes qui présentent des doubles liaisons conjuguées ou des atomes d'hydrogènes allyliques très peu réactifs.



Récemment, Muizebelt³⁷ a mis en évidence l'addition radicalaire sur les doubles liaisons conjuguées de l'acide ricinoïque, par spectrométrie de masse. Les réactions d'addition et de dismutation mènent à des masses différentes.



Ces réactions n'interviennent que pour un acide gras avec des doubles liaisons conjuguées (le radical formé étant alors stabilisé par résonance) et ne sont donc pas observées avec l'acide linoléique. Ce mécanisme d'addition radicalaire sur les doubles liaisons peut constituer une autre voie de réticulation possible.

Higuchi *et al.*³⁸ ont transposé ce mécanisme à l'huile de carthame photo-oxydée. La disparition des doubles liaisons serait due à l'addition d'un radical peroxy ROO^\bullet sur les doubles liaisons conjuguées et les auteurs observent par spectrométrie RAMAN une bande à 870 cm^{-1} qu'ils attribuent à la présence de peroxydes.

Un deuxième mécanisme mentionné pour expliquer la disparition des doubles liaisons est la formation d'époxydes³⁹ ou d'épidioxydes⁴⁰. Cependant, les faibles concentrations en épidoxydes obtenues par les différents auteurs ne permettent pas de considérer ces produits comme responsables de la disparition des doubles liaisons. Par contre, les époxydes ont souvent été identifiés soit pour des faibles degrés d'oxydation (corps gras alimentaires)¹⁹, soit pour des degrés d'oxydation plus importants (cas des peintures)³⁷. Les époxydes peuvent être formés par réaction des hydroperoxydes sur les doubles liaisons et ainsi contribuer à la disparition des insaturations⁴¹ (figure 4).

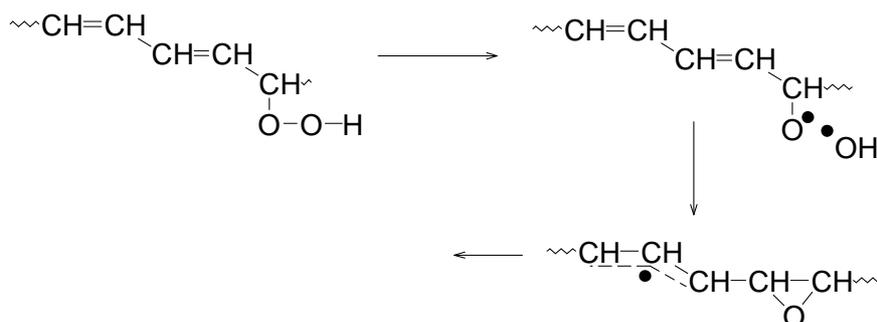


Figure 4 : Formation d'époxydes par réaction des hydroperoxydes sur les doubles liaisons

Deux autres voies de formation des époxydes ont été proposées^{42,43}. Les deux réactions envisageables apparaissent sur les figures 5 et 6. Ces réactions permettent également de justifier la saturation des chaînes d'acides gras.

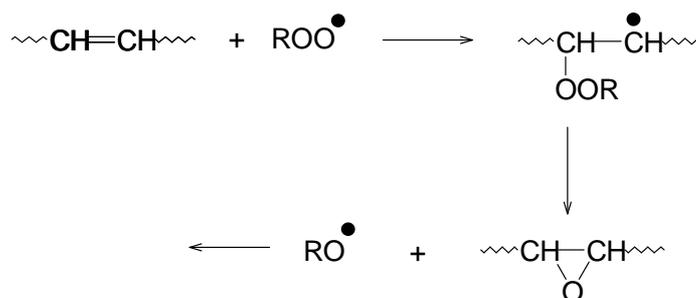


Figure 5 : Formation d'époxydes

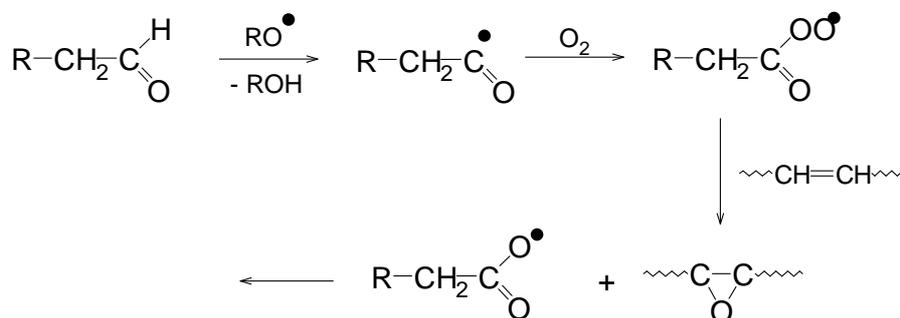


Figure 6 : Formation d'époxydes

L'apparition des hydroperoxydes a pu être observée par spectrométrie IR avec une bande d'absorption large dans la zone des hydroxyles vers 3440 cm^{-1} ⁴⁴. Cependant, pour

déceler les faibles taux d'oxydation, il est nécessaire d'utiliser des méthodes de dérivation qui permettent une identification des produits d'oxydation à des concentrations beaucoup plus faibles⁴⁵. La formation d'hydroperoxydes a aussi été étudiée par spectrométrie UV-visible⁴⁶ ainsi que par les méthodes chromatographiques couplées à la spectrométrie de masse.

Les époxydes ont pu être isolés grâce aux méthodes chromatographiques couplées à la spectrométrie de masse.

L'indice de peroxyde a été déterminé par thermoluminescence, mais il semble que pour évaluer l'état d'oxydation d'un corps gras, la méthode la plus adaptée soit la détermination chimique de l'indice de peroxyde par iodométrie. Des méthodes iodométriques dérivées permettent même de mesurer des degrés d'oxydation très faibles (nanomoles de peroxyde).

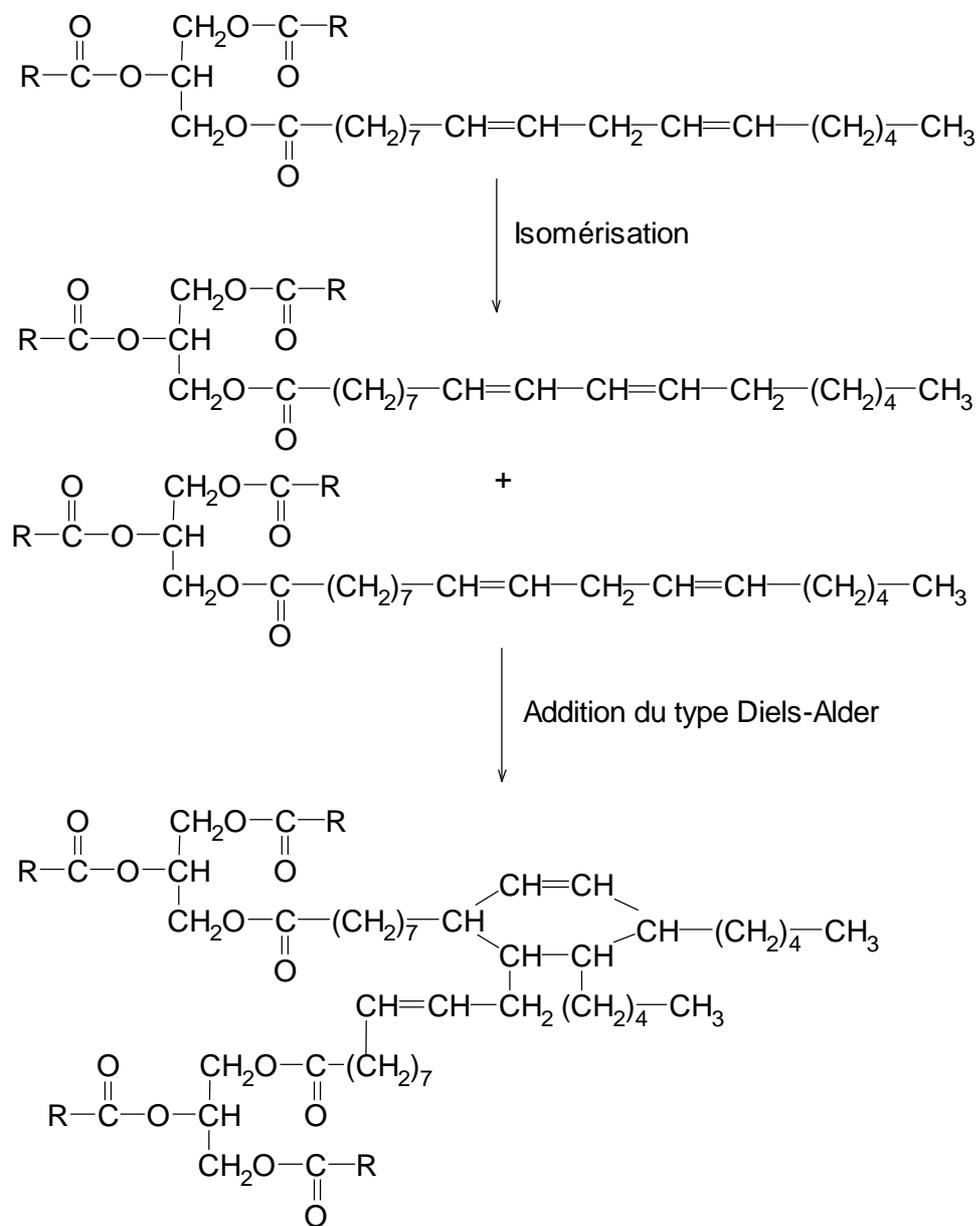
1.2.2. A haute température (au-dessus de 200°C) et en l'absence d'oxygène

La réaction mise en jeu s'appelle la standolisation. C'est une réaction qui consiste à chauffer les huiles brutes à haute température. Les « huiles cuites » issues de cette réaction sont appelées : standolies, d'après une appellation hollandaise. Lors de la standolisation, il se produit une polymérisation thermique qui accroît la viscosité des huiles et ainsi leur vitesse de « séchage », en favorisant la formation d'une pellicule protectrice particulièrement souple et imperméable.

Cette réaction a fait l'objet de nombreuses études dans les années 50. En effet, plusieurs théories⁴⁷ ont été proposées pour tenter d'expliquer le mécanisme de standolisation, mais aucune ne permet de l'affirmer de façon précise.

La première théorie développée dans les années 1930 par Kappelmeier⁴⁸ et Scheiber⁴⁹ défend le principe de la formation de liaisons covalentes entre les triglycérides, pouvant aboutir à la gélification par formation d'un réseau tridimensionnel. Cette hypothèse comprend deux étapes (figure 7). Tout d'abord, l'isomérisation en un système de doubles liaisons

conjuguées, réaction relativement lente imposant la vitesse. Ensuite, une réaction de Diels-Alder rapide entre les glycérides, conduisant à une addition progressive des molécules.



R = radical linoléyle

Figure 7 : Théorie de Kappelmeier-Scheiber : Réaction interglycéridique.

En 1943, Pestemer et Tschinkel⁵⁰ ainsi que Mendl et Maschka⁵¹ ont critiqué cette théorie en se basant sur d'autres observations expérimentales. En effet, ils ont constaté, au début de la réaction, une baisse très rapide du nombre d'insaturations et une augmentation de

la masse molaire beaucoup moins rapide que celle à laquelle on pouvait s'attendre. En revanche, en fin de réaction, le nombre d'insaturations varie très faiblement alors que la masse molaire augmente rapidement. Pestemer et Tschinkel propose donc une deuxième théorie qui expliquerait ces phénomènes par une réaction préliminaire entre deux groupements insaturés à l'intérieur d'une molécule de triglycéride, réaction désignée sous le nom de « réaction intra-glycéridique ». Cette réaction ne changerait pas la masse molaire mais se ferait entre radicaux d'acides estérifiés par la même molécule de glycérol, résultant d'une intradimérisation. L'accroissement final de la masse molaire résulterait d'une réaction intermoléculaire entre dimères et/ou groupements monomères (figure 8).

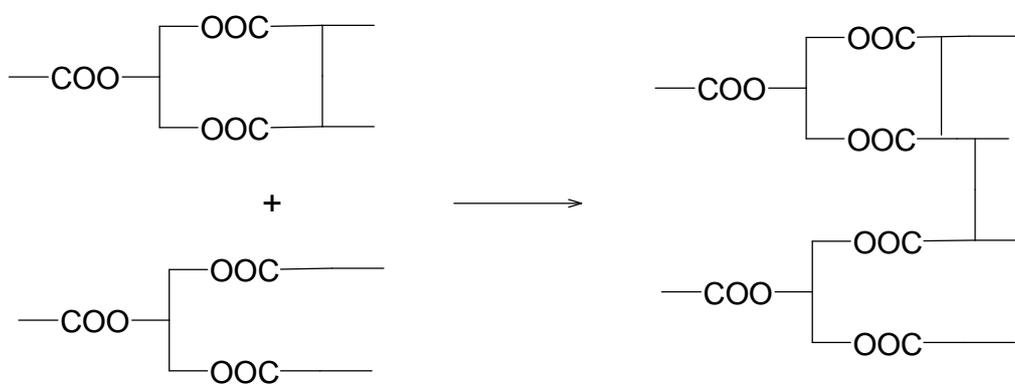


Figure 8 : Mécanisme réactionnel proposé par Pestemer et Tschinkel

En 1958, Rushman et Simpson proposent une troisième théorie dite théorie de l'addition méthylenique. Ils ont étudié la cinétique de polymérisation du linoléate de méthyle non conjugué, en particulier en début de réaction. Ils ont alors montré que la dimérisation a une vitesse initiale finie, alors que la concentration initiale en isomère conjugué est nulle. L'isomérisation n'est donc pas une condition nécessaire pour la polymérisation. La formation d'isomère conjugué se produit en même temps que la dimérisation. Le mécanisme proposé est alors le suivant.

1°) Echange d'un hydrogène α -méthylenique entre deux molécules de linoléate avec formation de radicaux libres (figure 9).

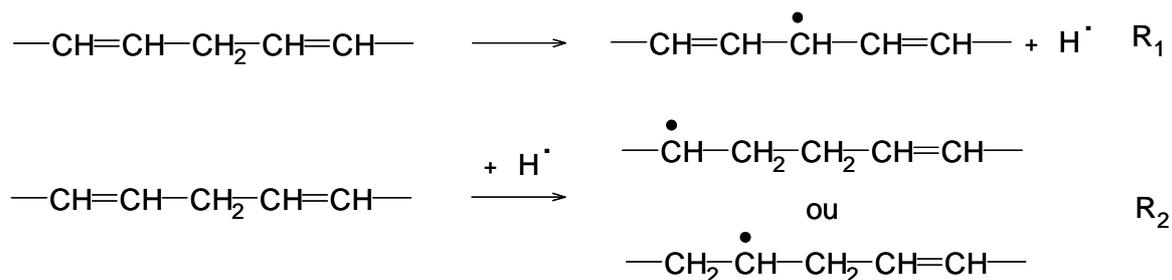


Figure 9 : Mécanisme proposé par Rushman et al.

2°) R₁ est stabilisé par résonance (figure 10).

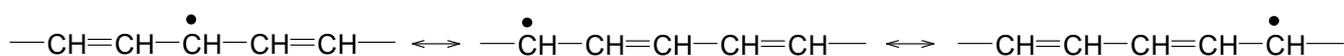


Figure 10 : Formes mésomères

3°) Les dimères peuvent se former par réactions entre R₁ et R₂, et donnent alors des composés non cycliques (figure 11).

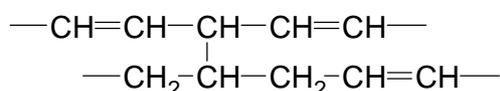


Figure 11 : Formation de dimères

Cependant, Rushman et Simpson^{52,53} reconnaissent qu'il doit se produire ultérieurement une cyclisation dont ils n'indiquent pas le mécanisme.

Il a par ailleurs été montré, qu'à température ambiante, les doubles liaisons des triglycérides qui sont en configuration *cis*, passent en configuration *trans* dès lors que les huiles sont chauffées à haute température. Hénon *et al.*⁵⁴, ont étudié l'isomérisation de l'acide linoléique et celle de l'acide linoléique et déterminent le degré d'isomérisation (DI). Le degré d'isomérisation est le rapport entre, par exemple, la proportion d'acide linoléique *trans* et la proportion totale d'acide linoléique dans le mélange. Il s'est avéré que le degré d'isomérisation de l'acide linoléique ainsi que celui de l'acide linoléique, est indépendant de la composition initiale de l'huile, mais varie en fonction de la température et du temps de

chauffage. Le passage de la configuration cis à la configuration trans a lieu au-dessus de 210°C pour l'acide linoléique alors qu'elle a lieu au-dessus 250°C pour l'acide linoléique⁵⁴.

Par ailleurs, lorsque les huiles sont chauffées à haute température pendant plusieurs heures, la quantité de diènes conjugués va en croissant jusqu'à une valeur seuil de la viscosité, puis décroît rapidement, en relation directe avec la disparition rapide de l'acide linoléique non conjugué⁵⁵. Ceci indique donc qu'il se produit une réaction de polymérisation.

Le schéma global de la standolisation est certainement fort complexe, d'autant qu'il doit être retouché pour tenir compte de nombreuses réactions secondaires dont l'importance respective exacte reste encore à évaluer. Les réactions d'addition du type Diels-Alder et méthylénique sont possibles même si la plupart des auteurs privilégient la théorie soutenue par Kappelmeier-Scheiber.

2. Modification chimique des huiles végétales

Les huiles végétales possèdent toutes plusieurs sites potentiellement réactifs dans leur structure : les insaturations et les fonctions ester. En plus de ces deux groupements fonctionnels, certaines huiles végétales possèdent d'autres fonctions chimiques dans leur état d'origine. Par exemple, l'huile de ricin possède des fonctions hydroxyle sur ses chaînes d'acides gras, et l'huile de vernonia possède des cycles oxirane.

Nous allons passer en revue les différentes modifications chimiques possibles sur les différents sites réactifs des huiles végétales.

2.1. Réactions sur les insaturations

Les insaturations des triglycérides offrent de nombreuses possibilités pour fonctionnaliser des huiles végétales.

2.1.1. Époxydation

Il existe deux méthodes principales d'époxydation en utilisant soit du peroxyde d'hydrogène (figure 12), soit les peracides (figure 13).

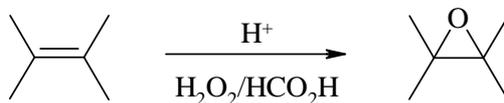


Figure 12 : Méthode d'époxydation des huiles végétales en utilisant du peroxyde d'hydrogène⁶¹

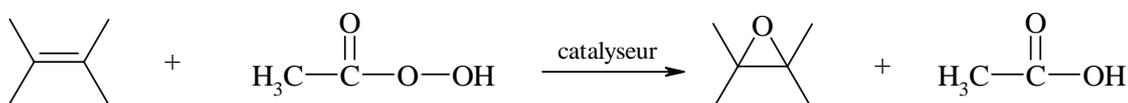


Figure 13 : Méthode d'époxydation des huiles végétales en utilisant un peracide⁵⁶

L'utilisation des peracides est la méthode la plus couramment utilisée dans l'industrie⁵⁷⁻⁵⁹. Dans ce cas, la réaction d'époxydation se déroule en solution (acide acétique) pour éviter les réactions secondaires. De plus, cette réaction nécessite, pour obtenir des rendements corrects, un bon contrôle des conditions opératoires. En effet, si le pH est trop acide ou bien si la température dépasse 60°C, les cycles époxydes formés peuvent réagir avec le peracide et s'ouvrir en groupement hydroxyle et acétoxy.

L'époxydation avec le peroxyde d'hydrogène est moins contraignante au niveau du pH, de la température et de l'utilisation des solvants⁶⁰⁻⁶³. De plus, cette méthode d'époxydation ne donne pas lieu à des réactions secondaires. Cependant, elle nécessite l'emploi d'un catalyseur de transfert de phase afin d'obtenir de bons rendements⁶⁴.

2.1.2. Styréation

La styréation est une modification des huiles végétales qui consiste à greffer des molécules de polystyrène sur les chaînes d'acide gras. La styréation permet d'insérer 30 à 40 % de motifs styréniques dans les résines alkydes⁶⁵.

Deux méthodes de styrénation sont décrites :

- La méthode « classique » consiste à créer des radicaux sur les carbones allyliques grâce à la décomposition thermique d'un amorceur radicalaire comme le peroxyde de benzoyle. Ensuite, l'homopolymérisation du styrène permet d'obtenir un greffon polystyrène sur les chaînes d'acides gras⁶⁶ (figure 14).

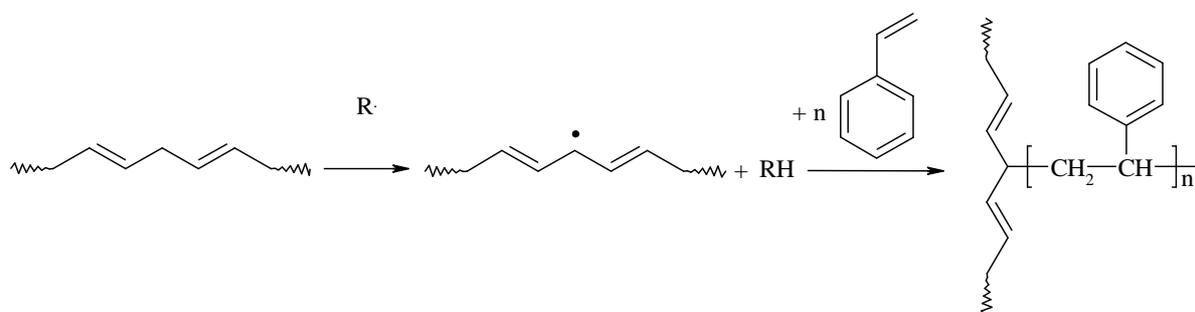


Figure 14 : Méthode « classique » de styrénation des huiles végétales

- La seconde méthode, aussi appelée : « méthode des macromonomères », est réalisée en plusieurs étapes⁶⁷. D'abord, une transestérification a lieu entre l'huile végétale et le glycérol afin d'obtenir un mélange de glycérides possédant des groupements hydroxyle qui sont ensuite estérifiés par l'ajout d'acide acrylique. L'ouverture thermique de la double liaison acrylique amorce alors la polymérisation du styrène (figure 15).

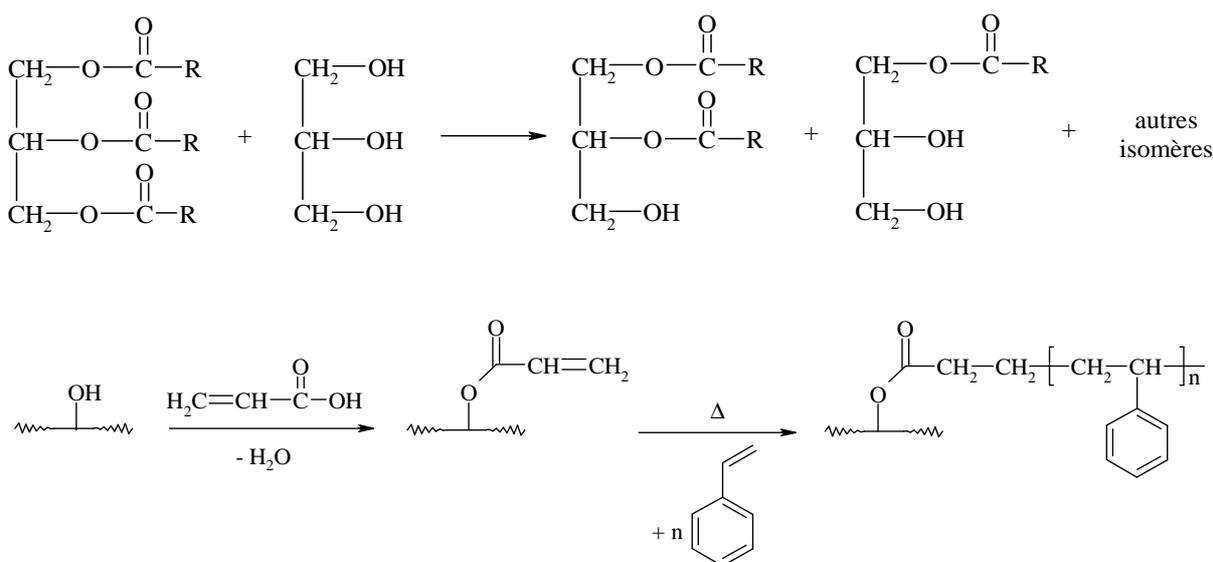


Figure 15 : Méthode des macromonomères pour la styrénation des huiles végétales

2.1.3. Carbonylation

Il existe différentes méthodes pour introduire un groupement carbonyle au sein des chaînes d'acides gras.

L'hydroformylation⁶⁸, également appelée oxo-procédé, permet d'introduire une fonction aldéhyde sur les triglycérides (figure 16) en utilisant un complexe métallique, généralement, à base de cobalt.

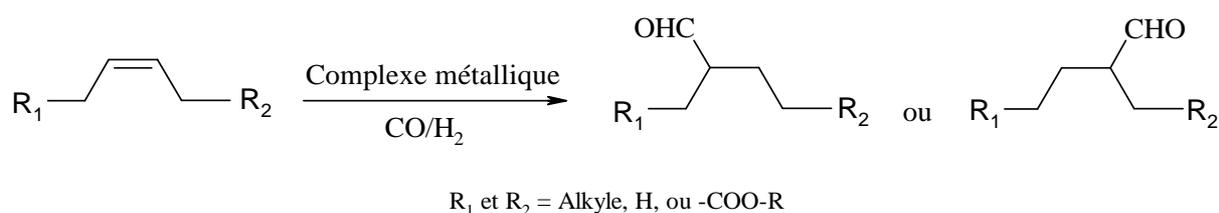


Figure 16 : Réaction d'hydroformylation sur les insaturations des huiles végétales

L'introduction d'une fonction aldéhyde sur les chaînes d'acides gras offre une nouvelle voie de synthèse pour les polyols, les polyacides ainsi que les polyesters et les polyamines. Les produits obtenus sont principalement utilisés comme plastifiants, dans les lubrifiants ou les peintures⁶⁹.

Il est aussi possible d'introduire des fonctions acide carboxylique sur les doubles liaisons des huiles. Pour ce faire, les deux réactions principales sont l'hydroxycarboxylation et la réaction de Koch (figure 17).

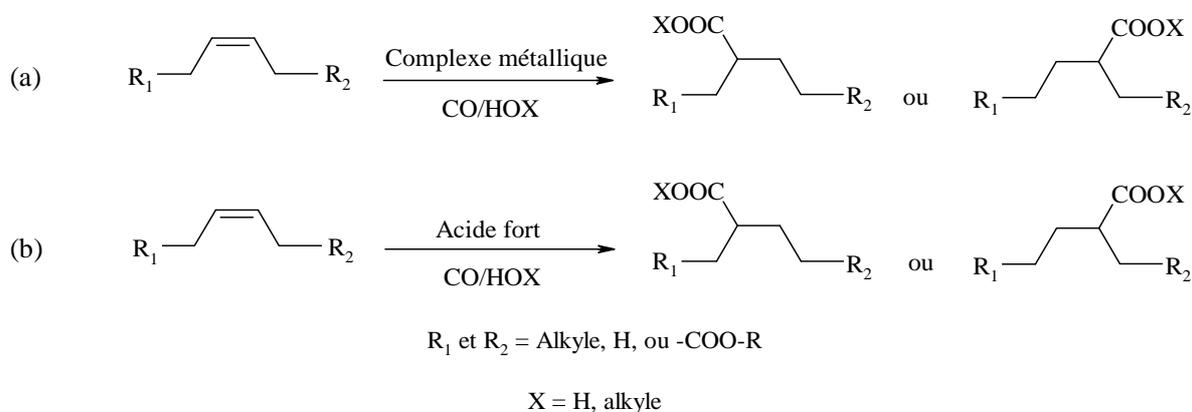


Figure 17 : Réaction d'hydroxycarboxylation (a) et réaction de Koch (b) pour l'introduction d'une fonction acide carboxylique sur les doubles liaisons des huiles végétales⁷⁰

L'introduction d'une fonction acide carboxylique est intéressante pour la production de polyesters ou de polyamines.

2.1.4. Hydrogénation sélective

L'hydrogénation des huiles consiste à diminuer le nombre de doubles liaisons de ces dernières afin d'accroître leur stabilité et surtout de diminuer leur point de fusion^{71,72}. Il n'est, cependant, pas possible d'obtenir des huiles totalement saturées⁷³ (figure 18).

Les produits issus de l'hydrogénation sont largement utilisés comme lubrifiant.

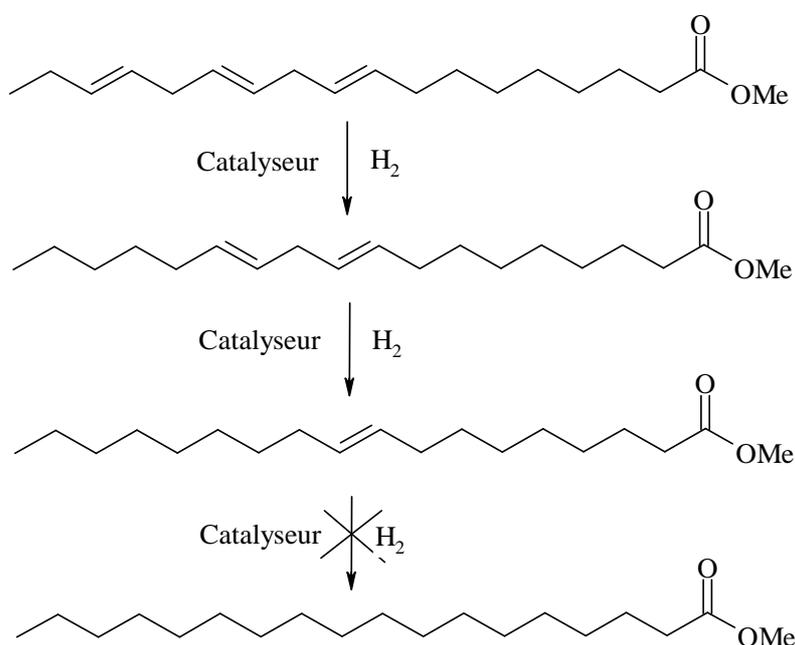


Figure 18 : Hydrogénation sélective des huiles végétales

Les principaux catalyseurs utilisés sont le palladium ou le nickel de Raney ou encore des oxydes métalliques, tels que l'oxyde de cuivre-chrome.

2.1.5. Hydroxylation

La présence de groupements hydroxyle sur les chaînes d'acides gras des huiles rend possible de nombreuses modifications chimiques (voir § 2.3).

Il est à noter que certaines huiles végétales, comme l'huile de ricin, possède déjà des fonctions hydroxyle dans leur état d'origine. Pour les huiles ne possédant pas ces

groupements fonctionnels, il est possible de les introduire en procédant à une oxydation des doubles liaisons des triglycérides (figure 19), c'est ce que l'on appelle la réaction d'hydroxylation^{74,75}.

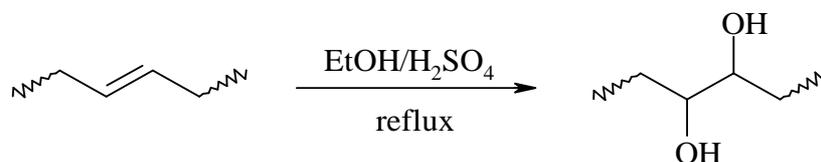


Figure 19 : Hydroxylation des huiles végétales

Les huiles hydroxylées peuvent alors jouer le rôle de polyols lors et entrer dans la fabrication des mousses polyuréthanes.

2.1.6. Hydroxybromation

Hormis les insaturations sur les chaînes d'acides gras des huiles végétales, ces dernières ne possèdent pas de réelles fonctions chimiques. En effet, la modification des huiles végétales n'est pas toujours aisée sur les doubles liaisons. C'est pourquoi certaines réactions, telles que l'hydroxybromation⁶⁶, permettent d'introduire une fonction d'ancrage sur les triglycérides (figure 20).

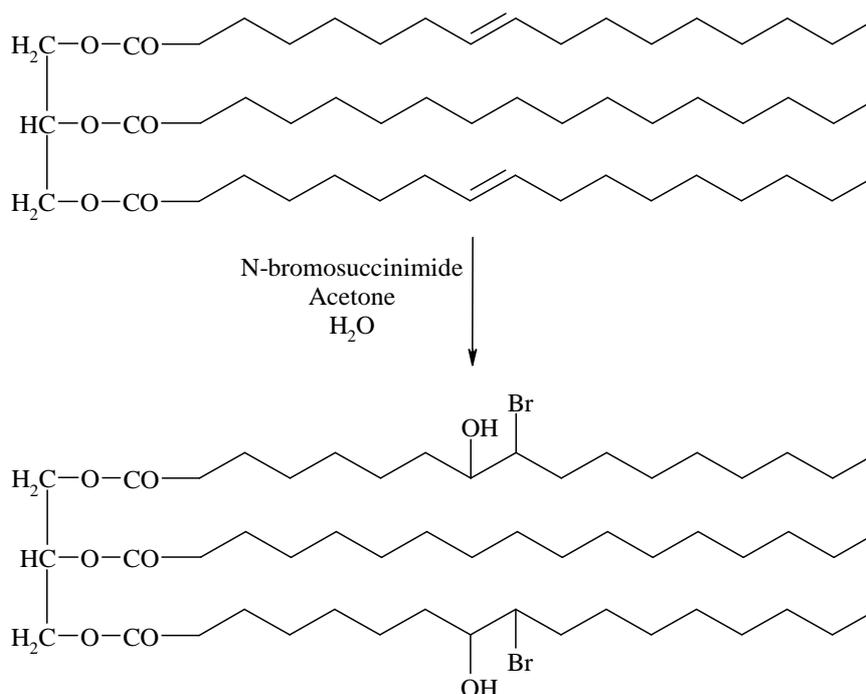


Figure 20 : Hydroxybromation des triglycérides

L'intérêt de cette réaction est d'introduire deux fonctions chimiques, une fonction hydroxyle et un brome, en une seule étape.

Généralement, les produits obtenus lors de l'hydroxybromation sont ensuite utilisés en tant que copolymères ou bien, sont modifiés par une fonction acrylique afin d'être utilisés pour la photopolymérisation.

2.1.7. Alkylation

L'alkylation de Friedel et Crafts permet d'introduire un groupement isopropyle sur les doubles liaisons des huiles^{76,77} (figure 21). De cette manière, les huiles deviennent totalement saturées, par conséquent, leur résistance à l'oxydation augmente.

Cependant, ce procédé n'est pas économique car il est nécessaire d'utiliser deux molécules de chlorure d'éthylaluminium pour une molécule d'acide gras.

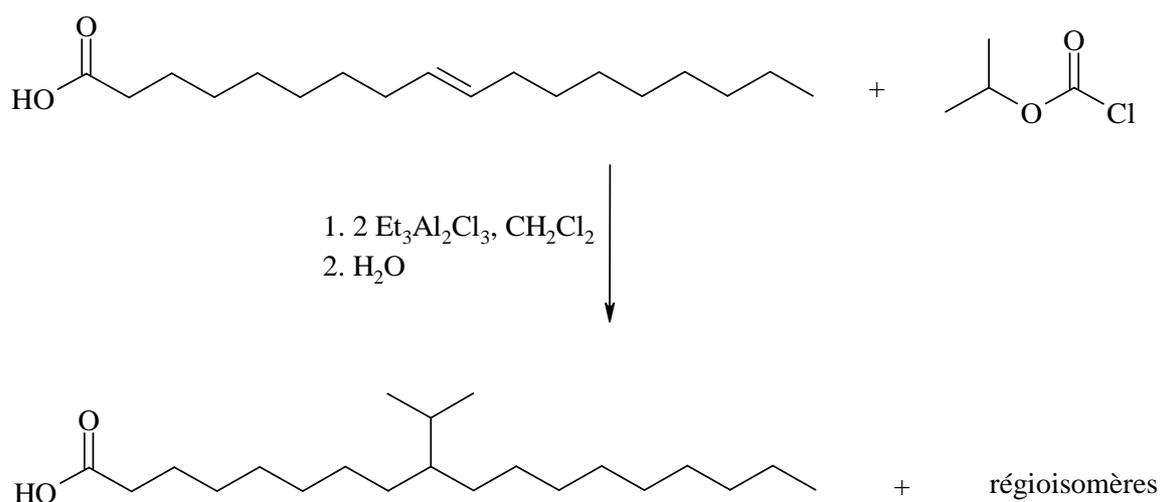


Figure 21 : Réaction d'alkylation de Friedel et Crafts

Les huiles modifiées par cette réaction sont utilisées dans l'industrie cosmétique⁷³.

2.1.8. Acylation

Il est possible d'introduire une fonction cétone sur les chaînes d'acides gras en utilisant la réaction d'acylation de Friedel et Crafts^{78,79} (figure 22).

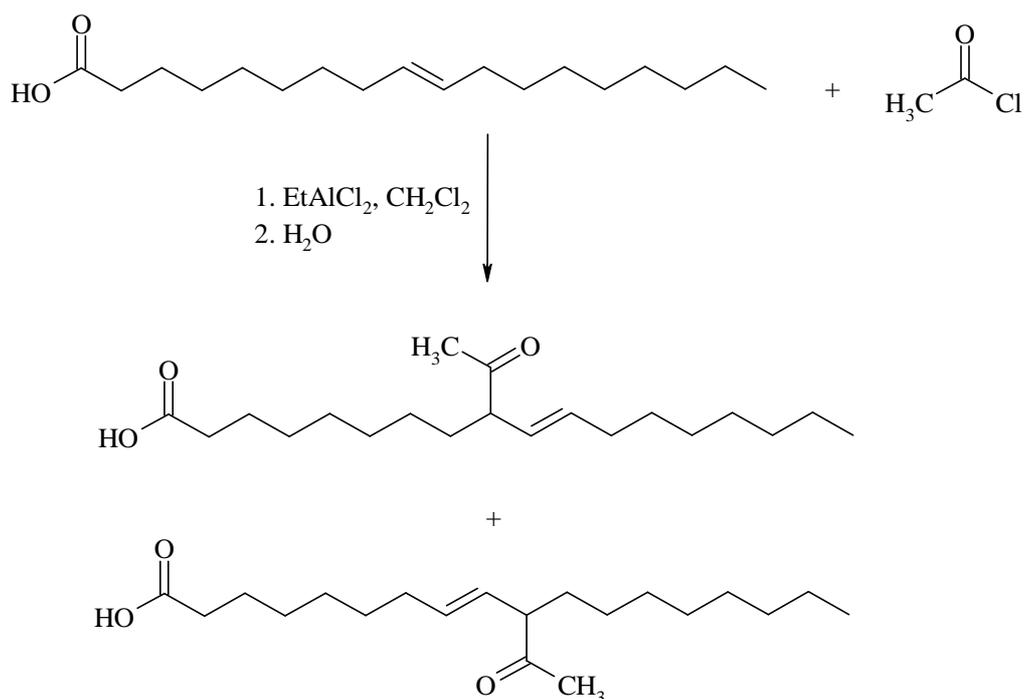


Figure 22 : Réaction d'acylation de Friedel et Crafts

Lors de cette réaction, un mélange d' α et β cétones insaturées sont obtenues.

Tout comme la réaction d'alkylation, l'acylation de Friedel et Crafts n'est pas économique car elle nécessite une grande quantité de catalyseur très coûteux.

2.1.9. Maléinisation

Une autre méthode possible pour fonctionnaliser les huiles végétales est la maléinisation⁸⁰⁻⁸³. Cette réaction consiste à introduire des fonctions anhydride sur les chaînes d'acides gras des huiles (figure 23).

Les applications majeures des huiles maléinisées sont les émulsifiants, les agents réticulants, etc.

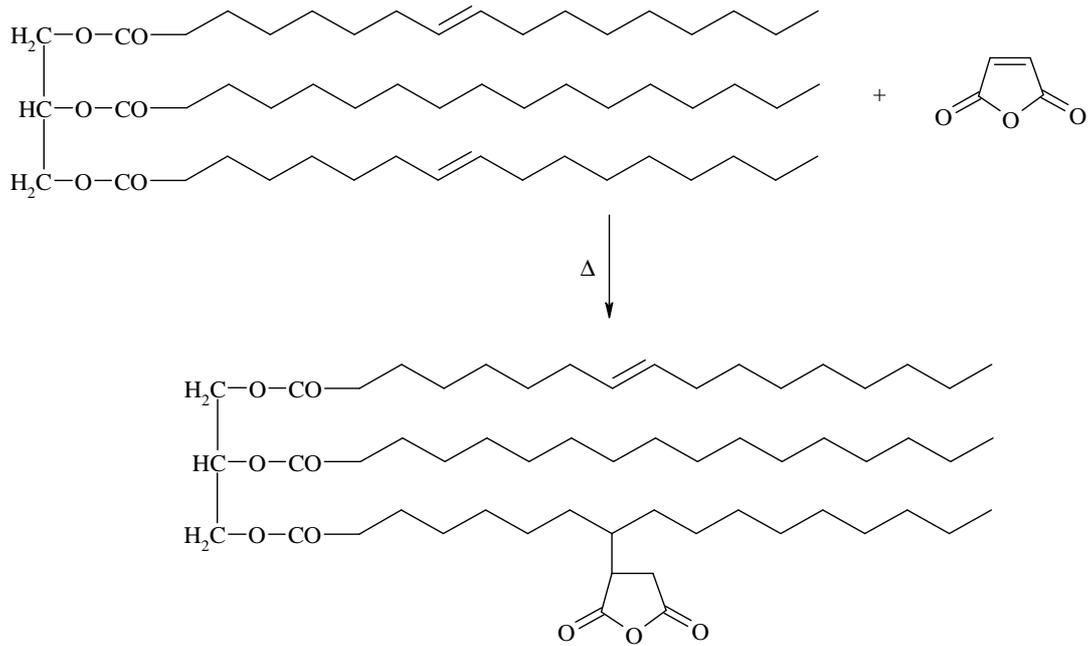


Figure 23 : Maléinisation des huiles végétales

2.1.10. Dimérisation

Il existe deux manières de dimériser les chaînes d'acides gras des huiles⁷⁰, soit par addition de type Diels-Alder (figure 24), soit par addition radicalaire (figure 25).

La dimérisation par addition de Diels-Alder implique, au moins, un acide di-insaturé qui joue le rôle de diène.

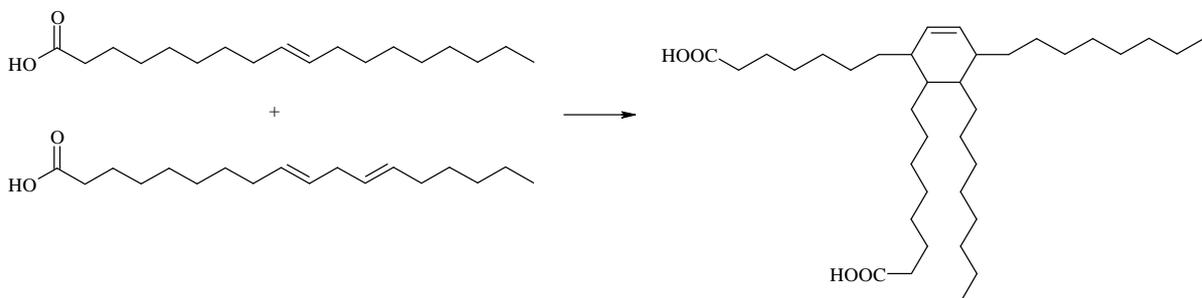


Figure 24 : Formation de dimères par réaction d'addition de Diels-Alder

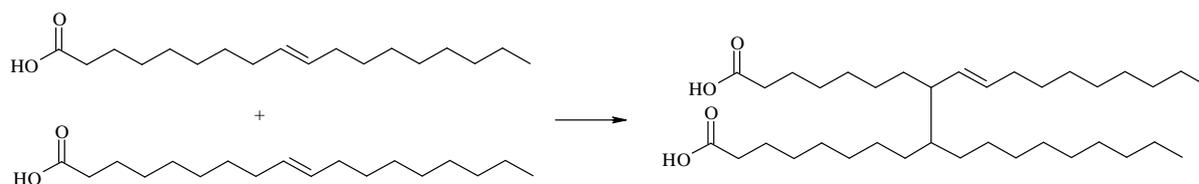


Figure 25 : Formation de dimères par réaction d'addition radicalaire

Les dimères obtenus sont, par exemple, utilisés dans la synthèse des polyesters ou de polyamides qui serviront ensuite dans l'élaboration d'adhésifs « hot melt ».

2.1.11. Métathèse

La réaction de métathèse⁸⁴ a été découverte dans les années 50. Le but de cette réaction est de former un nouveau composé éthylénique à partir de deux composés éthyléniques (figure 26).

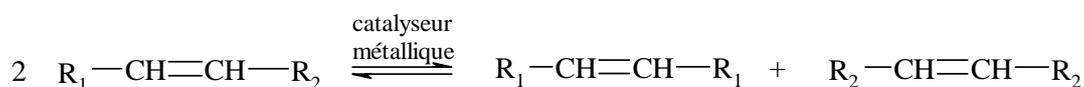


Figure 26 : Principe de la métathèse

2.2. Réactions sur les fonctions ester

2.2.1. Transestérification

La transestérification^{85,86} des triglycérides est une réaction le plus souvent utilisée pour former des mono ou di-glycérides (figure 27), soit en présence d'un catalyseur classique (H₂SO₄, APTS...), soit par une enzyme.

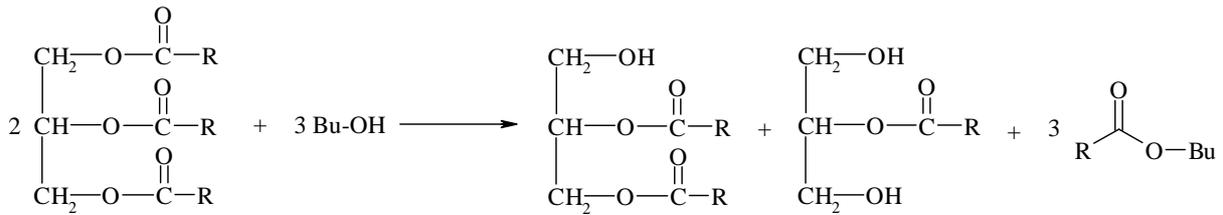


Figure 27 : Transestérification des triglycérides

Un cas particulier de l'alcoolyse (figure 27) est la glycérolyse⁷⁰ (figure 28).

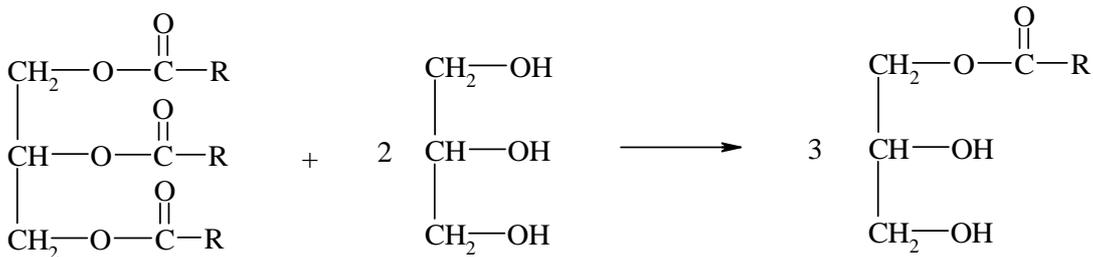


Figure 28 : Réaction de glycérolyse des huiles végétales

2.2.2. Hydrolyse

L'hydrolyse⁷⁰ des triglycérides permet de dissocier les acides gras du glycérol (figure 29).

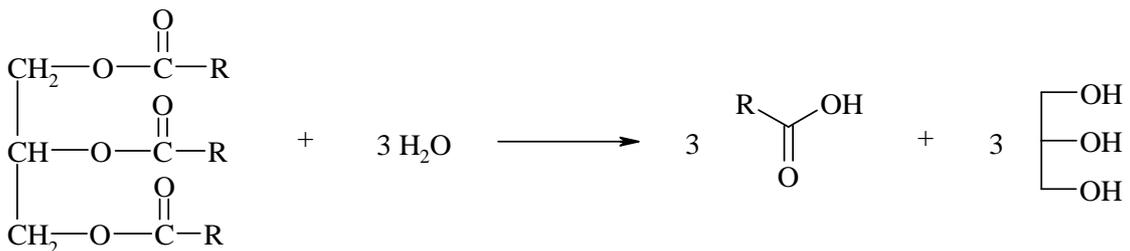


Figure 29 : Hydrolyse des triglycérides

Cette hydrolyse peut être réalisée avec un catalyseur tel qu'un acide, une base ou encore en présence d'une enzyme.

Les acides gras peuvent alors être utilisés séparément dans différentes réactions.

2.2.3. Amidation

L'amidation⁸⁷⁻⁸⁹ des triglycérides permet de former des mono-glycérides possédant, à une de leurs extrémités, une ou deux fonction(s) amine(s) (figure 30).

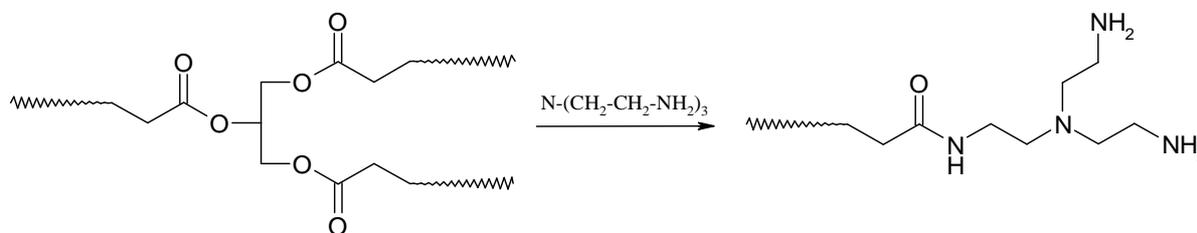


Figure 30 : Formation de mono glycéride par amidation de triglycéride

Ces composés peuvent être utilisés comme diluant réactif ou encore dans les résines alkydes.

2.3. Réactions sur les fonctions hydroxyle

Les fonctions hydroxyle peuvent être présentes naturellement dans les huiles (huile de ricin) ou résulter d'une première étape de modification (Cf § 2.1.5). La présence de fonctions hydroxyle sur les chaînes d'acides gras des huiles rend alors possible de nombreux types de réactions chimiques.

2.3.1. Déshydratation

La déshydratation^{90,91} concerne essentiellement l'huile de ricin et est très utilisée industriellement pour produire des huiles siccatives souvent destinées aux peintures et revêtement de surface.

La déshydratation est réalisée à haute température (250°C) en présence d'un catalyseur tel que le bisulfate de sodium (figure 31).

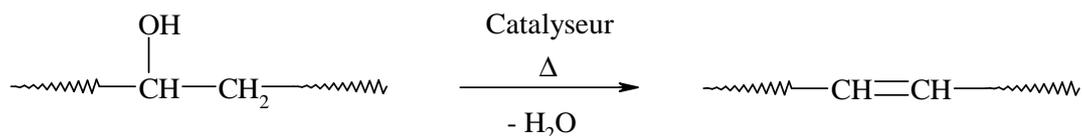


Figure 31 : Déshydratation des triglycérides

Grâce à ce traitement, le nombre d'insaturations augmente et, par conséquent, le pouvoir d'oxydo-polymérisation ou siccativant des huiles augmente.

2.3.2. Acétoacétylation

L'acétoacétylation permet d'introduire des β -cétones sur les chaînes d'acides gras des huiles⁹². Pour cela, les groupements hydroxyle réagissent avec l'acétoacétate de *t*-butyle (figure 32).

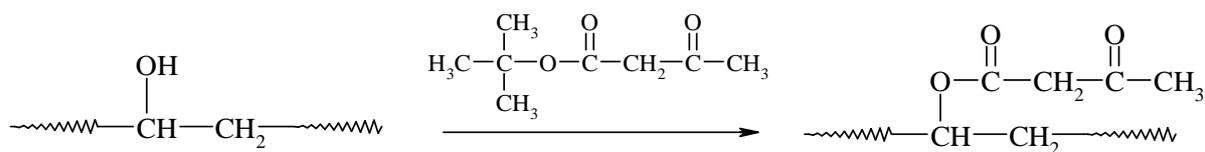


Figure 32 : Acétoacétylation de l'huile de ricin

Les produits obtenus à l'issue de l'acétoacétylation sont, par exemple, utilisés dans la formulation de revêtements.

2.3.3. Estérification

Cette réaction a été largement étudiée⁹³⁻⁹⁵ et peut avoir lieu aussi bien en milieu basique qu'en milieu acide (figure 33).

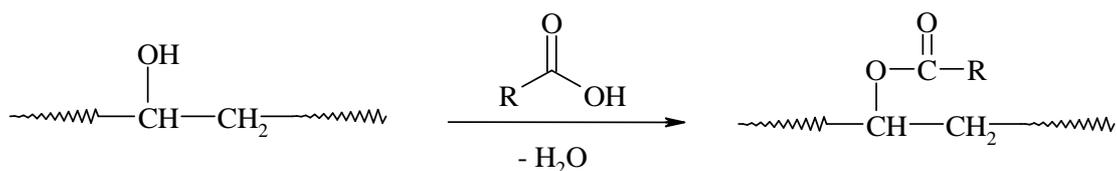


Figure 33 : Estérification des huiles

à partir des fonctions hydroxyles des chaînes d'acides gras

Les esters d'acides gras peuvent être employés comme émulsifiant dans l'alimentation, comme tensioactifs pour les savons, comme agents dispersants ou encore dans les carburants biologiques.

Le greffage d'anhydride maléique peut aussi avoir lieu sur les fonctions hydroxyle des chaînes d'acides gras⁹⁶ via une estérification (figure 34).

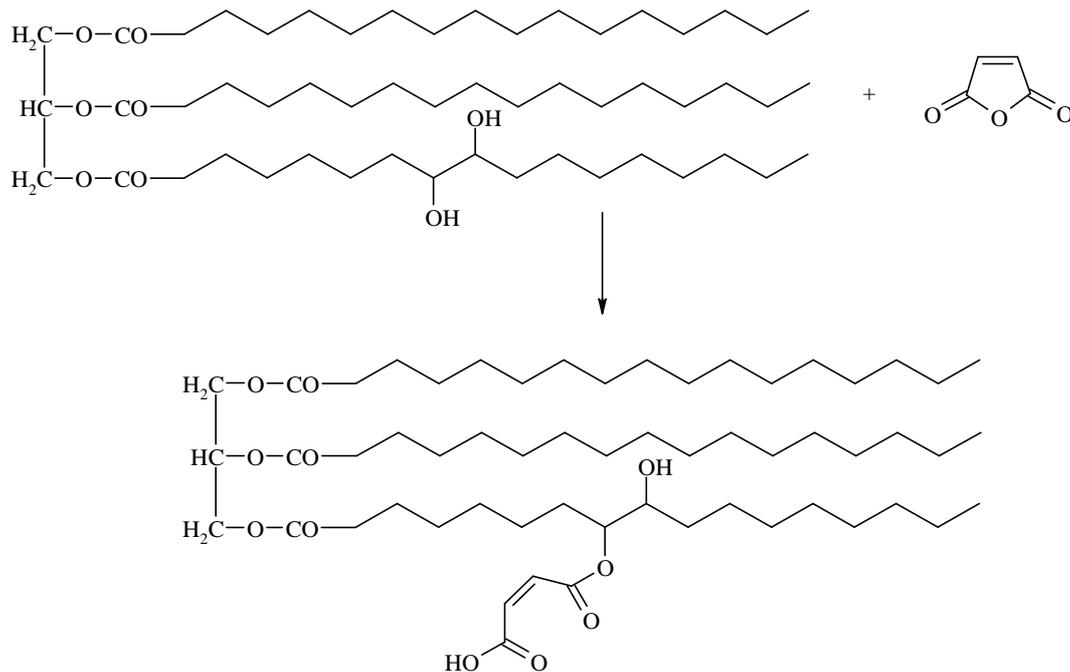


Figure 34 : Estérification des huiles hydroxylées par l'anhydride maléique

Les produits obtenus peuvent être employés dans la copolymérisation avec d'autres monomères.

2.4. Réactions sur les cycles oxirane

Nous nous sommes aussi intéressés aux réactions possibles sur les groupements oxirane. En effet, les cycles époxyde sont des groupements assez réactifs qui peuvent être présents naturellement dans les huiles végétales (huile de vernonia) ou résulter d'une première étape de modification chimique (Cf § 2.1.1).

2.4.1. Hydroxylation

L'une des réactions les plus courantes sur les cycles oxirane est l'ouverture du cycle pour former deux fonctions hydroxyle⁵⁶ (figure 35).

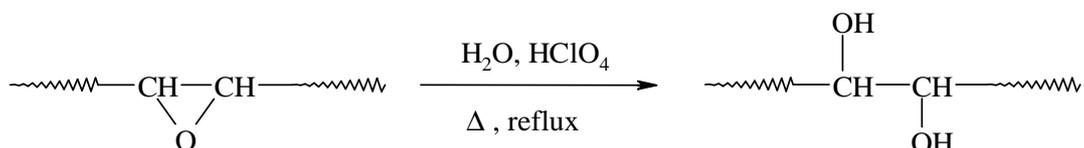


Figure 35 : Formation de deux fonctions hydroxyle par ouverture du cycle époxyde

Les produits obtenus de cette façon peuvent être utilisés pour l'élaboration de mousse polyuréthane.

2.4.2. Acrylation et réactions similaires

Il est possible d'ouvrir le cycle époxyde de façon à introduire une fonction acrylique^{66,96} (figure 36). De cette façon, les produits obtenus peuvent être engagés dans une polymérisation radicalaire.

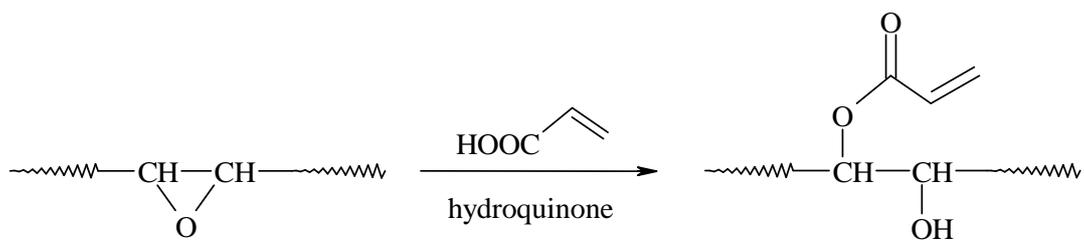


Figure 36 : Acrylation des huiles époxydées

Les huiles acrylées peuvent ensuite être photopolymérisées par voie radicalaire⁹⁷.

Il existe de nombreuses réactions chimiques basées sur le même principe que l'acrylation. En effet, le cycle époxyde s'ouvre en formant, d'une part une fonction hydroxyle et d'autre part, le dérivé du réactif utilisé. Nous pouvons, par exemple, citer les travaux de Zlatanovic et al.⁹⁸ permettant d'introduire une fonction méthoxy (étherification) ou encore les

travaux de Guo et al.⁹⁹ pour l'introduction d'un atome de brome sur les chaînes d'acides gras, et enfin des travaux qui ont montré qu'il est possible d'introduire une fonction amine^{100,101}.

2.4.3. Polymérisation par ouverture de cycle

La réaction d'un alcoolate¹⁰² permet de former un réseau tridimensionnel à partir d'huile époxydée par polymérisation anionique par ouverture de cycle (figure 37).

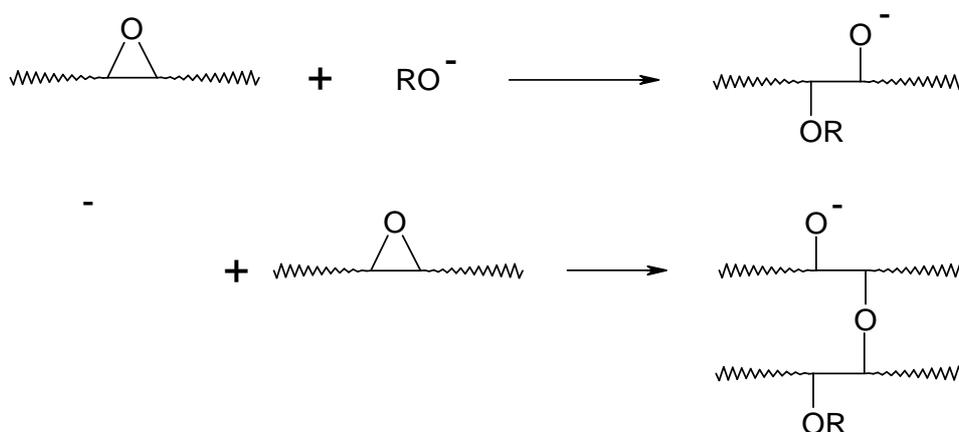


Figure 37 : Réaction de polymérisation anionique par ouverture de cycle

Les huiles époxydées peuvent également être photopolymérisées par voie cationique^{103,104}.

Ce type de produit peut être utilisé pour les revêtements.

2.4.4. Formation d'épisulfures ou d'aziridines

Les huiles époxydées peuvent être modifiées sans ouverture du cycle oxirane. En effet, la formation d'épisulfures ou d'aziridines permet « d'insérer », respectivement, dans le cycle, un atome de soufre ou d'azote⁷⁵ (figures 38 et 39).

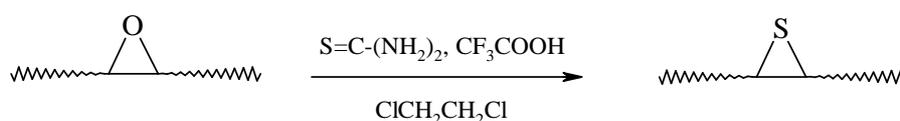


Figure 38 : Formation d'épisulfure

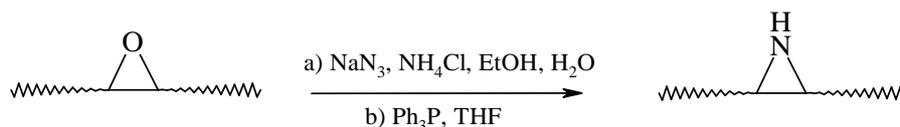


Figure 39 : Formation d'aziridine

Ces produits sont, généralement, utilisés comme intermédiaire de synthèse. En effet, l'insertion d'un atome de soufre ou d'azote sur les chaînes d'acides gras des huiles offre de nouvelles voies de synthèses de polymères.

2.5. Récapitulatif

L'essentiel des différentes réactions que nous venons de voir ainsi que les applications usuelles des produits obtenus sont regroupées sur la figure 40.

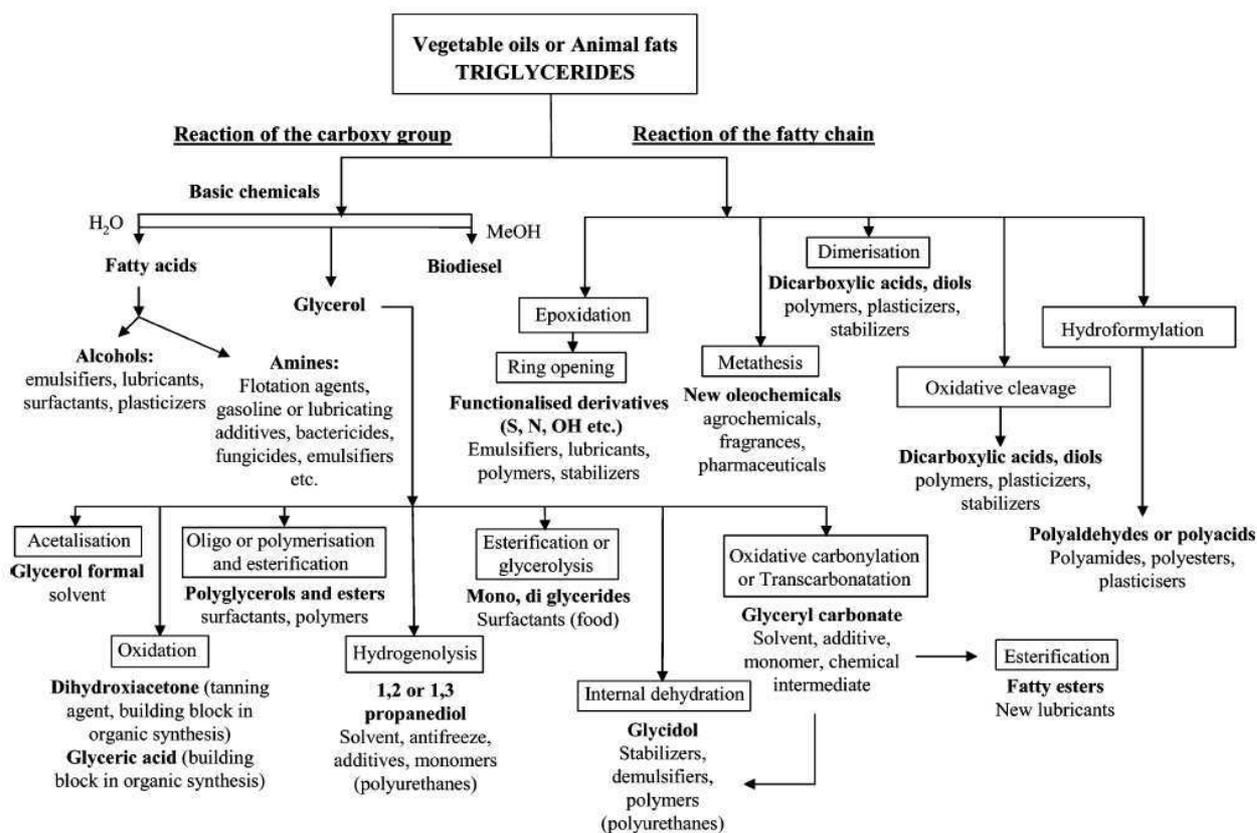


Figure 40 : Récapitulatif des différentes modifications chimiques pouvant être réalisées sur les huiles végétales⁷⁰

3. Généralités sur la photopolymérisation

Le traitement par irradiation sous UV est devenu une technologie très répandue qui a trouvé plusieurs applications industrielles grâce à ses nombreux avantages¹⁰⁵.

Pour un procédé de séchage sous UV, une formulation est essentiellement constituée des deux composés chimiques de base suivants :

- une résine macromoléculaire portant une ou plusieurs fonctions réactives qui, en polymérisant, donne naissance à un réseau polymère tridimensionnel
- un photoamorceur qui, sous l'action du rayonnement UV, génère des centres actifs vis-à-vis du groupement fonctionnel de la résine.

En plus de ces deux constituants principaux, des additifs (stabilisants, agents mouillants, charges, pigments ...) peuvent être ajoutés pour améliorer notamment les propriétés finales du matériau.

3.1. Principe

La photopolymérisation est un processus de polymérisation sous rayonnement UV. Il nécessite la plupart du temps l'emploi de petites molécules appelées photoamorceurs. En l'absence d'irradiation, ces molécules (photoamorceurs) se trouvent à l'état fondamental. Lors de l'absorption d'un photon possédant une énergie suffisante, les molécules passent à un état excité se traduisant par un transfert d'électron de HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) à LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

Ces excitations conduisent, soit par coupure homolytique soit par arrachement d'hydrogène d'un composé donneur de protons, à la formation de radicaux ou d'ions. En présence de monomères, ces espèces actives sont susceptibles d'amorcer la polymérisation (figure 41).

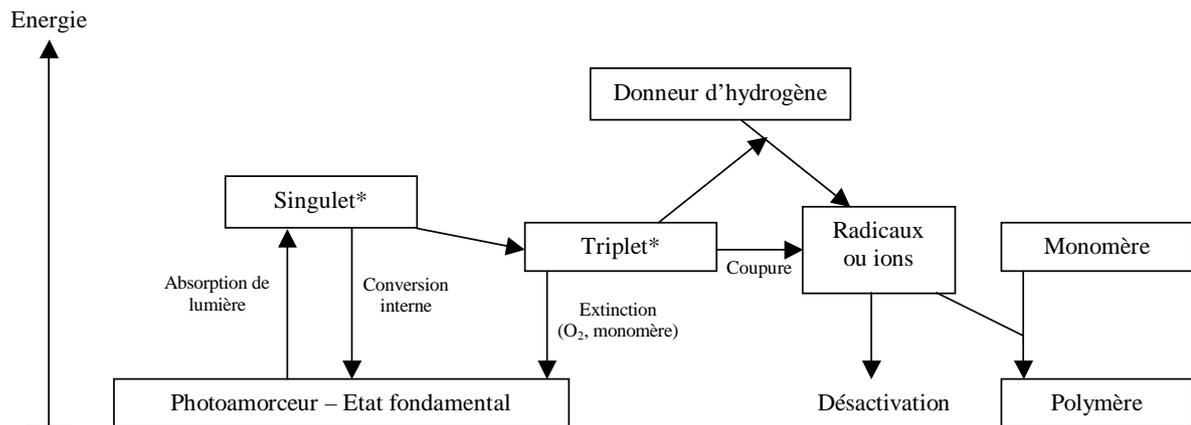


Figure 41 : Schéma du processus de photopolymérisation¹⁰⁶

Pour être efficace, un photoamorceur doit satisfaire un certain nombre de critères¹⁰⁶⁻¹⁰⁹ :

- il doit présenter une forte absorption dans le domaine d'émission de la source lumineuse utilisée,
- les états singulet et triplet doivent avoir une courte durée de vie pour éviter la désactivation par l'oxygène moléculaire ou le monomère,
- les ions ou radicaux issus des états excités doivent être produits avec un rendement quantique (rapport du nombre de molécules transformées au nombre de photons absorbés) aussi élevé que possible et être réactifs envers le monomère,
- il doit présenter une solubilité suffisante dans le mélange,
- sa stabilité au stockage doit être élevée.

Selon la nature de l'espèce activée, la polymérisation fera intervenir un mécanisme radicalaire ou ionique (essentiellement cationique).

Ce procédé possède de nombreux avantages. Il permet entre autres d'obtenir un système 100% solide sans émission de solvant, et consomme peu d'énergie en comparaison du procédé thermique. Le développement de ce système depuis ces dernières années est donc compréhensible.

3.2. Photopolymérisation par voie radicalaire

Le choix du photoamorceur est d'une importance primordiale dans le processus de polymérisation amorcée par un rayonnement lumineux puisqu'il gouverne directement la vitesse de réaction. Un photoamorceur adéquat doit tout d'abord présenter une forte absorption dans le domaine d'émission de la source lumineuse utilisée. De plus, les états excités singulet et triplet formés doivent avoir une courte durée de vie pour éviter leur capture par l'O₂ moléculaire, et les radicaux issus des états excités doivent être produits avec un rendement quantique aussi élevé que possible et être réactifs envers le groupement monomère. Par ailleurs, la concentration du photoamorceur doit être telle que la lumière photonique émise puisse pénétrer la solution exposée, autrement la polymérisation ne se produira qu'en surface. En général, les concentrations en photoamorceur utilisées sont de l'ordre de 3 % en masse¹¹⁰.

En plus de l'efficacité de l'amorçage, d'autres facteurs doivent être pris en compte dans le choix du photoamorceur, telles que la solubilité dans le monomère, la stabilité à la conservation et la nature des produits de photolyse qui ne doivent pas être colorés ou toxiques et ne doivent pas induire de dégradation du polymère lors du vieillissement.

Les divers photoamorceurs radicalaires principalement utilisés aujourd'hui peuvent être classés en 2 grandes catégories en fonction de la nature du mécanisme impliqué dans la photolyse :

- ceux donnant des radicaux par coupure homolytique, dits photoamorceurs de type I¹¹¹⁻¹¹⁴,
- ceux donnant des radicaux par arrachement d'hydrogène d'un composé donneur de protons, dits photoamorceurs de type Norrish II^{115,116}.

3.2.1. Photoamorceurs de type I

Sous irradiation UV, ces photoamorceurs subissent une coupure homolytique conduisant à la formation de 2 radicaux susceptibles d'amorcer plus ou moins efficacement la polymérisation des composés vinyliques et acryliques (figure 42).

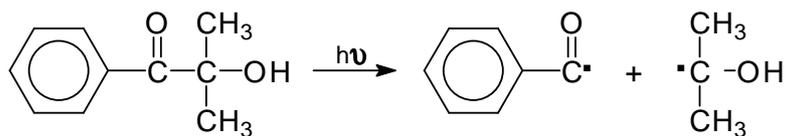
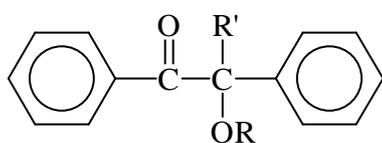
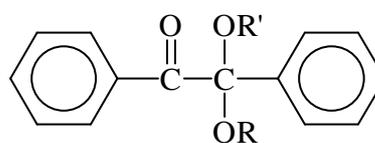


Figure 42 : Photolyse du 2-hydroxy-2-méthyl-1-phényl-propan-1-one (DAROCUR 1173[®] - Ciba Geigy Specialties)

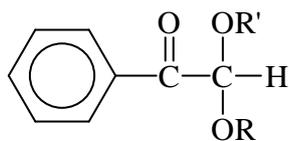
Les photoamorceurs les plus efficaces appartenant à cette classe sont :



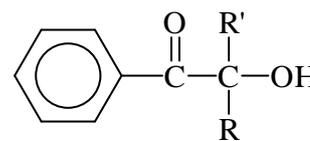
éthers de benzoïne



cétals benzyliques



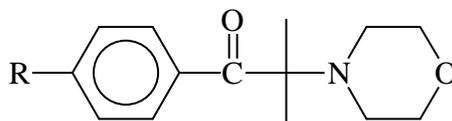
dérivés de l'acétophénone



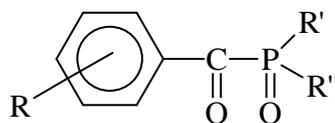
hydroxyalkylphénones

D'autres photoamorceurs présentant ce mécanisme de photoclivage se révèlent très efficaces en milieu pigmenté. Il s'agit :

- des morpholinocétones ^(117,118) :



- des oxydes d'acylphosphine ^(119,120) :



On distingue les mono-acylphosphines (MAPO) et les bis-acylphosphines (BAPO) (figure 43). La différence entre ces deux molécules réside dans la quantité de radicaux formés. Kolczak et al¹²¹ ont montré, qu'en comparaison avec les MAPO qui génèrent deux radicaux, les BAPO génèrent quatre radicaux susceptibles d'amorcer la polymérisation.

Nom	Structure
MAPO: 2,4,6-triméthylbenzoyl-diphénylphosphine oxide (Lucirin TPO® BASF)	
BAPO: bis-(2,4,6-triméthylbenzoyl)-phényl phosphine oxide (Irgacure 819® - Ciba-Geigy Specialties)	

Figure 43 : Structure chimique de deux oxydes d'acylphosphine

3.2.2. Photoamorceurs de type II

Sous l'effet du rayonnement UV, ces photoamorceurs arrachent un proton¹²² à une molécule ayant un hydrogène labile conduisant ainsi à la formation de deux radicaux (figure 44).

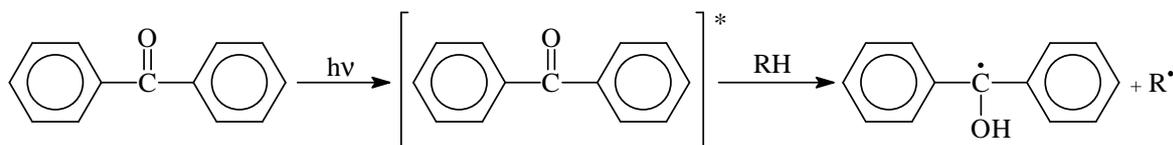
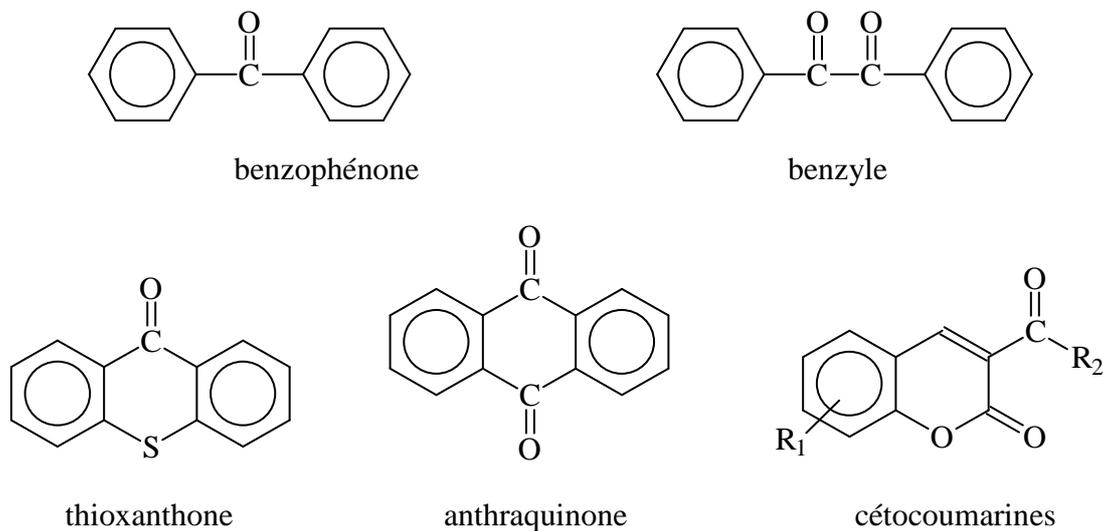


Figure 44 : Principe d'activation de la benzophénone

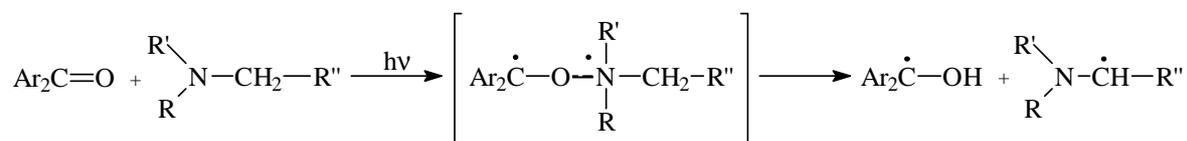
L'amorçage de la polymérisation se fait généralement par l'intermédiaire du radical alkyle, alors que le radical cétyle inactif disparaît par réaction de couplage.

Dans cette catégorie, on trouve une très large gamme de composés portant des groupements carbonyles. Parmi les composés les plus représentatifs de cette forme d'amorçage, on peut citer la benzophénone, le benzyle, la thioxanthone, l'antraquinone et les céto-coumarines.



Les donneurs d'hydrogène les plus souvent utilisés sont des composés porteurs d'hydrogène en α d'un oxygène (éther aliphatique), d'un azote (trialcylamine), d'un soufre (thioéther), ou directement attaché à un soufre (thiol)¹²³.

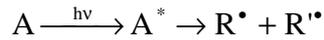
Lorsque le donneur est une amine tertiaire, un électron du doublet de l'azote est transféré sur l'oxygène du carbonyle sous UV. L'exciplexe formé peut ensuite transférer un proton pour générer les radicaux cétyle et aminoalkyle :



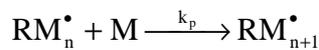
L'utilisation d'amine comme co-amorceur présente en outre l'avantage de réduire l'effet inhibiteur de l'oxygène sur ces polymérisations radicalaires. En effet, l'oxygène dissous dans le milieu est rapidement consommé par réaction avec les radicaux α -aminoalkyle selon un mécanisme de peroxydation en chaîne.

3.2.3. Mécanisme réactionnel

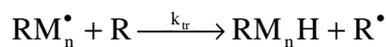
D'une manière générale, un processus de polymérisation radicalaire fait intervenir 4 étapes : l'amorçage, la propagation, le transfert et la terminaison. Sans entrer dans les détails de la cinétique, nous pouvons exprimer, dans le cas des systèmes photosensibles, la vitesse de chaque étape de la manière suivante :

• *Amorçage* :

$$v_a = 2\phi_a I_{\text{abs}} \text{ avec } I_{\text{abs}} = 2,3I_0\varepsilon \ell [A]$$

• *Propagation* :

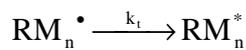
$$v_p = k_p [RM_n^\bullet][M]$$

• *Transfert* :

$$v_{tr} = k_{tr} [RM_n^\bullet][R]$$

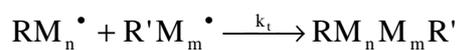
• *Terminaison* :

- *monomoléculaire* :



$$v_t = k_t [RM_n^\bullet] = v_a \quad (\text{EQS})$$

- *bimoléculaire* :



$$v_t = 2k_t [RM_n^\bullet]^2 = v_a \quad (\text{EQS})$$

Dans le cas de monomères monofonctionnels, en faisant l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire (EQS) et d'une terminaison bimoléculaire, $v_t = 2k_t [RM_n^\bullet]^2 = v_a$ d'où

$[RM_n^\bullet] = \frac{v_a}{\sqrt{2k_t}}$. La vitesse de polymérisation s'écrit alors :

$$v_p = \frac{k_p}{k_t^{0,5}} (2,3\phi\varepsilon I_0 \ell)^{0,5} [M][A]^{0,5}$$

avec : k_p : constante de vitesse de propagation

k_t : constante de vitesse de terminaison

ϕ : rendement quantique d'amorçage

ε : coefficient d'extinction molaire

I_0 : intensité du rayonnement incident

$[A]$: concentration en photoamorceur

$[M]$: concentration en monomère.

3.3. Photopolymérisation par voie cationique

La photopolymérisation cationique présente l'avantage de ne pas être sensible à l'oxygène de l'air. De plus, lors de l'arrêt de l'irradiation, la polymérisation peut continuer en l'absence de réactions de terminaison. Par ailleurs, ce type de polymérisation permet d'obtenir une meilleure adhésion sur le support recouvert par la résine.

Le processus de photopolymérisation par voie cationique fait généralement intervenir deux classes de photoamorceurs :

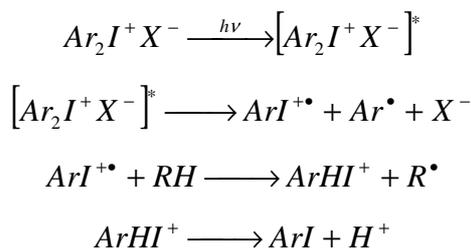
- ceux qui génèrent des acides de Brønsted (les plus couramment employés),
- ceux qui génèrent des acides de Lewis.

Ils permettent de polymériser en particulier des monomères de type éther vinylique et des monomères hétérocycliques (époxydes, lactones, éthers cycliques,...).

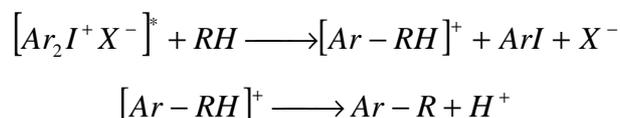
3.3.1. Photoamorceurs

Les amorceurs générant des acides de Brønsted^{111,124,125} sont généralement des sels de diaryliodonium ou triarylsulfonium. Sous irradiation UV et en présence d'un composé donneur d'hydrogène, la photolyse de ces sels génère ainsi des acides forts. J.V. Crivello et J.H.W. Lam¹²⁶ proposent le mécanisme de décomposition suivant :

- réaction majoritaire :



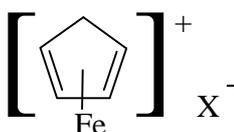
- réaction minoritaire :



Ainsi, plus son caractère nucléophile du contre-ion (X^-) est faible et plus la réaction de photolyse est rapide. On peut donc classer les différents contre-ions selon leur réactivité¹²⁷ :



La seconde classe de photoamorceur cationique correspond aux sels d'arène^{111,128}. Ils libèrent un acide de Lewis de type $(\text{C}_5\text{H}_6) - \text{Fe}^+ \text{X}^-$:

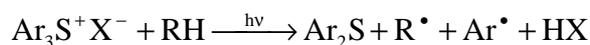


Dans la plupart des cas, l'amorçage doit en plus être activé, soit thermiquement, soit par ajout d'un oxydant fort (peroxyde).

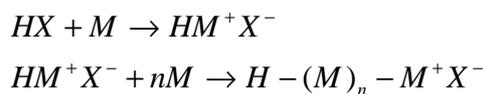
3.3.2. Mécanisme réactionnel

Quel que soit le sel d'onium utilisé, le mécanisme est identique. En considérant le sel de triarylsulfonium, le mécanisme de photopolymérisation est le suivant :

Amorçage :



Propagation :



Terminaison :

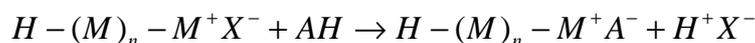
– Par transfert au monomère :



- Par transfert spontané :



- Par transfert à un composé à hydrogène mobile :



3.4. Photosensibilisateurs

Afin d'augmenter les performances d'absorption des photoamorceurs, des photosensibilisateurs sont couramment utilisés. Ce sont des molécules conjuguées qui absorbent à des longueurs d'onde différentes de celles absorbées par le photoamorceur. La photosensibilisation consiste en un transfert d'énergie du sensibilisateur excité vers le photoamorceur ce qui permet, à ce dernier, de passer à un état excité et donc de former les espèces réactives (figure 45).



Figure 45 : Formation d'une espèce réactive via un photosensibilisateur

En trouvant la bonne combinaison photoamorceur-photosensibilisateur¹²⁹, la fraction de lumière absorbée sera plus grande et le rendement de photolyse sera donc meilleur, c'est-à-dire, qu'une plus grande quantité d'espèces réactives sera disponible. Par conséquent, l'amorçage de la polymérisation sera plus rapide.

Parmi les photosensibilisateurs, nous pouvons citer l'anthracène, le pyrène, la phénothiazine, la cétone de Michler, les xanthonnes, les thioxanthonnes, la benzophénone, l'acétophénone, les dérivés de la carbazole, la fluorénone et l'antraquinone¹³⁰⁻¹³³. Certains d'entre eux sont représentés sur la figure 46.

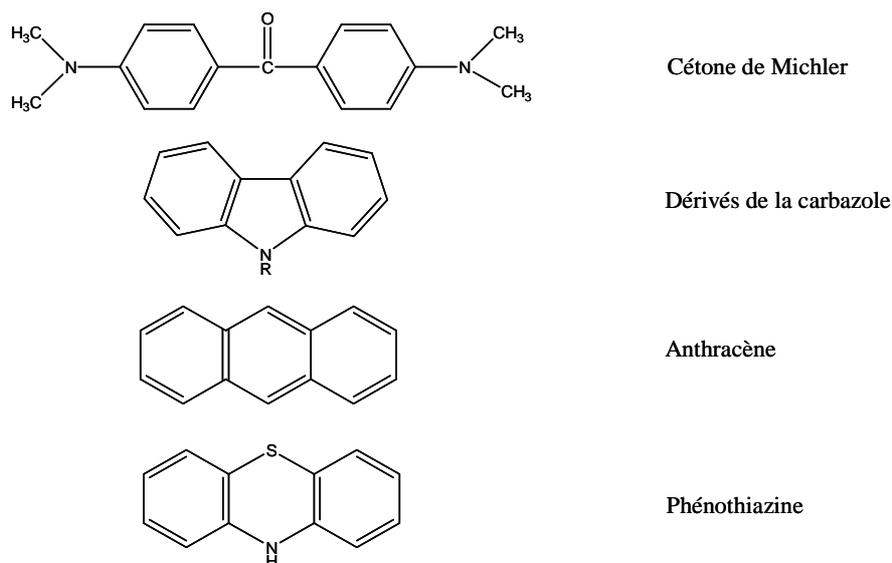


Figure 46: Exemples de photosensibilisateurs

Conclusion

L'étude bibliographique a montré que l'utilisation des huiles pour l'élaboration de matériaux nécessite une ou plusieurs étapes de modification chimique et l'emploi de nombreux réactifs et solvants.

L'originalité de cette thèse sera d'élaborer un procédé de modification chimique en l'absence de solvant, en utilisant un minimum de réactifs et au moyen d'une chimie simple, c'est-à-dire sans étape de purification. De plus, nous privilégierons un procédé de polymérisation propre et rapide : la photopolymérisation.

Références bibliographiques

- ¹ M. Naudet, J. Soulier, M. Farines, *Manuel des Corps Gras Vol. 2*, 65-115 (1992)
- ² H. Wagner, R. Luther, T. Mang, *Appl. Catal. A*, **221**, 429 (2001)
- ³ G.Szepessy, M.S. Kaponi, T. Mohr, K. Horvath, J. Furjes, D. Furjes, Eur Patent n°51890 (1990)
- ⁴ R.P. Weierstall, R.P. Enever, K.L. Brunelle, G.F. Thone, R.N. Warner, US Patent n°4.861.591 (1989)
- ⁵ L. J. Bercovitz, R. W. Griffin, F. McKelvey, US Patent n°3.253.938 (1966)
- ⁶ E. Doyle, *J. Chem. Educ.*, **74**, 1030-1032 (1997)
- ⁷ C.W. Fountain, J. Jennings, C.K. McKie, P. Oakman, M.L. Fetterolf, *Ibid.*, **74**, 224-227 (1997)
- ⁸ L.A. O'Neill, S.M. Rybicka, *Chem. And Ind.*, 390-392 (1963)
- ⁹ R.Y.Y. Chiou, C.P. Liu, C.J. Hou, C.D. Liu, *J. Agric. Food Chem.*, **43**, 676-679 (1995)
- ¹⁰ I. Kuselman, Ya. I. Tur'yan, T. Burenko, I. Goldfelt, B. Anisimov, *Talanta*, **49**, 629-637 (1999)
- ¹¹ T. Fuse, F. Kusu, K. Takamura, *J. of Pharm. And Biomed. Anal.*, **15**, 1515-1519 (1997)
- ¹² M.F. Abdel-Wahab, S.A. El-Kinawi, *Radioisotope centre*, A.E.E., Dokki, Caire (1961)
- ¹³ C.R. Wold, M.D. Soucek, *J. Coat. Technol.*, **70**, 43-51 (1998)
- ¹⁴ J.C. Martin, M.C. Dobarganes, M. Nour, G. Marquez-Ruiz, W.W. Christie, F. Lavillonnière, J. L. Sébédio, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **75**, 1065-1071 (1998)
- ¹⁵ W.E. Neff, M. El-Agaimy, *Lebensm.-Wiss. U.-Technol.*, **29**, 772-775 (1996)
- ¹⁶ J.P. Helme, *Revue Française des Corps Gras*, **41**, 13-19 (1994)
- ¹⁷ S. Coffey, *J. Chem. Soc.*, **119**, 1408-1415 (1921)
- ¹⁸ J. Fugger, K.T. Zilch, J.A. Cannon, H.J. Dutton, *Ibid*, **73**, 2861-2864 (1951)
- ¹⁹ E. N. Frankel, *Prog. Lipid Res.*, **19**, 1-11 (1980)
- ²⁰ R. Van Gorkum, E. Bouwman, *Coord. Chem., Rev.*, **249**, 1709-1728 (2005)
- ²¹ Z.O. Oyman, W. Ming, R. Van der Linde, *Prog. Org. Coat.*, **48**, 80 (2003)
- ²² N.A.R. Falla, *J. Coat. Technol.*, **64**, 55-60 (1992)
- ²³ L.A. O'Neill, N.A.R. Falla, *Chem. And Ind.*, 1349-1351 (1971)
- ²⁴ H. Sadeghi-Jorabchi, P.J. Hendra, R.H. Wilson, P.S. Belton, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **67**, 483-486 (1990)
- ²⁵ Y. Miyake, K. Yokomizo, N. Matsuzaki, *Ibid.*, **75**, 15-19 (1998)
- ²⁶ F.R. Van de Voort, J. Sedman, G. Emo, A.A. Ismail, *Ibid.*, **69**, 1118-1123 (1992)

-
- ²⁷ A.A. Ismail, F.R. Van de Voort, G. G. Emo, J. Sedman, *Ibid.*, **68**, 448-449 (1991)
- ²⁸ R.E. Cover, *J. Chem. Educ.*, **45**, 120-121 (1968)
- ²⁹ M. Farines, R. Soulier, J. Soulier, *Ibid.*, **65**, 464-466 (1988)
- ³⁰ K. Krisnangkura, A. Tancharoon, C. Konkao, N. Jeyashoke, *J. Chromatogr. Sci.*, **35**, 329-332 (1997)
- ³¹ R.H. Thompson, *J. Chromatogr. Sci.*, **35**, 536-544 (1997)
- ³² A. Stolyhwo, H. Colin, G. Guiochon, *Anal. Chem.*, **57**, 1342-1354 (1985)
- ³³ F.D. Gunstone, *Chem. Phys. Lipids*, **59**, 83-89 (1991)
- ³⁴ P. Sandra, A. Dermaux, V. Ferraz, M.K. Dittman, G. Rozing, *J. Micro. Sep.*, **9**, 409-419 (1997)
- ³⁵ W. Tsuzuki, R. Nagata, R. Yunoki, M. Nakajima, T. Nagata, *Food Chemistry*, **108**, 75-80 (2008)
- ³⁶ F.R. Mayo, *Acc.Chem. Res.*, **1**, 193-201 (1968)
- ³⁷ W.J. Muizebelt, M.W.F. Nielen, *J. Mass Spectrom.*, **31**, 545-554 (1996)
- ³⁸ S. Higuchi, T. Hamada, Y. Gohshi, *Appl. Spectrosc.*, **51**, 1218-1223 (1997)
- ³⁹ R. Thums, G. Spittler, *Monatsh. Chem.*, **128**, 411-420 (1997)
- ⁴⁰ N.A. Porter, L.S. Lehman, B.A. Weber, K.J. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 6447-6455 (1981)
- ⁴¹ W. Meyer, G. spittler, *Liebigs Ann. Chem.*, 1253-1256 (1993)
- ⁴² F.R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2497-2500 (1958)
- ⁴³ D.E. Van Sickle, F.R. Mayo, E.S. Gould, R.M. Arluck, *Ibid.*, **89**, 977-984 (1967)
- ⁴⁴ F.R. Van de Voort, A.A Ismail, J. Sedman, G. Emo, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **71**, 243-253 (1994)
- ⁴⁵ K. Ma, F.R. Van de Voort, A.A. Ismail, J. Sedman, *Ibid.*, **75**, 1095-1101 (1998)
- ⁴⁶ S. Boyatzis, E. Ioakimoglou, P. Argitis, A. Fostiridou, K. Papapanagiotou, *ACS Polymer Preprints*, **37**, 188-189 (1996)
- ⁴⁷ P. Sigwalt, *Peintures Pigments et Vernis*, **33**, 544-550 (1957)
- ⁴⁸ Kappelmeier, *Farben Ztg.*, **38**, 1018 (1933)
- ⁴⁹ Scheiber, *Farbe u. Lack.*, 586 (1929)
- ⁵⁰ Pestemer et Tschinkel, *Fette u. Seifen.*, 153 (1943)
- ⁵¹ Maschka et Mendl, *J. Polymer Science*, 429 (1950)
- ⁵² Rushman et Simpson, *Trans. Farad. Soc.*, **51**, 230 (1955)
- ⁵³ Rushman et Simpson, *Trans. Farad. Soc.*, **51**, 237 (1955)

- ⁵⁴ G. Hénon, Z. Kemény, K. Recseg, F. Zwobada, K. Kovari, *JAOCS*, **76**, 73-81 (1999)
- ⁵⁵ H. Vaillant, *Revue Française des Corps Gras*, 395-405 (1955)
- ⁵⁶ K.S. Brajendra, L. Zengshe, A. Atanu, Z.E. Sevim, *J. Agri. Food Chem.*, **56**, 3049-3056 (2008)
- ⁵⁷ J.T. Guthrie, J.G. Tait, A.G. Sagar, *Surf. Coat. Int.*, **6**, 278 (2000)
- ⁵⁸ J. Chen, M.D. Soucek, J.W.J. Simonsick, R.W. Celikai, *Macromol. Chem. Phys.*, **203**, 2042 (2002)
- ⁵⁹ Z.S. Petrovic, A. Zlatanovic, C.C. Lava, S. Sinadinovic-Fiser, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **104**, 293 (2002)
- ⁶⁰ W. Allen, R. Curci, J.O. Edwards, *Acc. Chem. Res.*, **22**, 205 (1989)
- ⁶¹ J.V. Crivello, R. Narayan, *Chem. Mater.*, **4**, 692 (1992)
- ⁶² S. Chakrapi, J.V. Crivello, *J. Macromol. Sci. Pure and Appl. Chem.*, **A35**, 691 (1998)
- ⁶³ X. Pagès-Xatart-Parès, C. Bonnet, O. Morin, *AOCS Press Champaign, Illinois*, 141 (1999)
- ⁶⁴ C. Venturello, R. D'Alosio, *J. Org. Chem.*, **53**, 1553 (1988)
- ⁶⁵ L. Huang, R. Sun, M. Lin, W. Wang, M. Wu, *Huagong Keji*, **16**, 16-19 (2008)
- ⁶⁶ F.S. Guner, Y. Yagci, A.T. Erciyes, *Prog. Polym. Sci.*, **31**, 633-670 (2006)
- ⁶⁷ F.S. Guner, S. Usta, A.T. Erciyes, Y. Yagci, *J. Coat. Technol.*, **72**, 107-110 (2000)
- ⁶⁸ A. Guo, D. Demydov, W. Zhang, Z.S. Petrovic, *J. Polym. Env.*, **10**, 49 (2002)
- ⁶⁹ A. Behr, D. Obst, A. Westfechtel, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **107**, 213-219 (2005)
- ⁷⁰ A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.*, **107**, 2411-2502 (2007)
- ⁷¹ H. Baumann, M. Bühler, H. Fochem, F. Hirsinger, H. Zobebelein, J. Falbe, *Angew. Chem.*, **41**, 100 (1988)
- ⁷² M.W. Balakos, E.E. Hernandez, *Catal. Today*, **35**, 415 (1997)
- ⁷³ H. Wagner, R. Luther, T. Mang, *Applied Catalysis A: General*, **221**, 429-442 (2001)
- ⁷⁴ K.S. Theagarajan, K.H. Shankaranarayana, V. Kumar, A.N. Rajeevalochan, G. Ravikumar, *Journal of Medicinal and Aromatic Plant Sciences*, **19**, 669-671 (1997)
- ⁷⁵ U. Biemann, W. Friedt, S. Lang, W. Lühs, G. Machmüller, J.O. Metzger, M. Rüscher, H.J. Schäfer, M.P. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 2306-2224 (2000)
- ⁷⁶ U. Biemann, J.O. Metzger, *Angew. Chem. Int. Engl.*, **38**, 3675 (1999)
- ⁷⁷ J.O. Metzger, U. Biemann, R. Mähler, in: H. Eierdanz (Ed), 255 (1996)
- ⁷⁸ J.O. Metzger, U. Biemann, *Fat. Sci. Technol.*, **94**, 329 (1992)
- ⁷⁹ J.O. Metzger, U. Biemann, *Liebigs Ann. Chem.*, 645 (1993)
- ⁸⁰ G.W. Bussell, US Patent n°3.855, 163 (1974)

-
- ⁸¹ D.J. Trecker, G.W. Borden, O.W. Smith, US Patent n°3.979.270 (1976)
- ⁸² H.M. Teeter, M.J. Geerts, J.C. Cowan, *J. Amer. Oil Chemist's Soc.*, **25**, 158 (1948)
- ⁸³ T.H. Khoe, L.E. Gast, *Journal of Paint Technologie*, **46**, 53-55 (1974)
- ⁸⁴ P.B. Van Dam, M.C. Mittelmeijer, C. Boelhouwer, *JCS Chem. Commun.*, **78**, 1221-1222 (1972)
- ⁸⁵ M.D. Bhabhe, V.D. Athawale, *Progress in Organic Coatings*, **30**, 207-211 (1997)
- ⁸⁶ J.O. Metzger, U. Bornscheuer, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **71**, 13-22 (2006)
- ⁸⁷ N.O.V. Sonntag, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **59**, 795 (1982)
- ⁸⁸ M. Hellsten, I. Harwigsson, C. Brink, U.S. Patent, n° 5 911 236 (1999)
- ⁸⁹ F.W. Cain, A.J. Kuin, P.A. Cynthia, P.T. Quinlan, U.S. Patent n° 5 912 042 (1995)
- ⁹⁰ S.F. Thames, H. Yu, M.D. Wang, *Ind. Crops Prod.*, **6**, 169 (1997)
- ⁹¹ S.F. Thames, H. Yu, M.D. Wang, T.P. Schuman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 943 (1995)
- ⁹² A.S. Trevino, D.L. Trumbo, *Progress in Organic Coatings*, **44**, 49-54 (2002)
- ⁹³ U. Schuchardt, R. Sercheli, R.M. Vargas, *J. Braz. Chem. Soc.*, **9**, 199 (1998)
- ⁹⁴ A. Srivastana, R. Prasad, *Indian Chem. Engr. B*, **44**, 132 (2002)
- ⁹⁵ J. Otera, *Esterification*, Wiley VCH, New York, (2003)
- ⁹⁶ S.N. Khot, J. Lascala, E. Can, S. Morye, G. Williams, G. Palmese, S. Kusefoglou, R. Wool, *Journal of Applied Polymer Science*, **82**, 703-723 (2001)
- ⁹⁷ H. Pelletier, N. Belgacem, A. Gandini, *Journal of Applied Polymer Science*, **99**, 3218-3221 (2006)
- ⁹⁸ A. Zlatanic, C. Lava, W. Zhang, Z.S. Petrovic, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **42**, 809 (2004)
- ⁹⁹ A. Guo, Y.Cho, Z.S. Petrovic, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **38**, 3900 (2000)
- ¹⁰⁰ A. Biswas, A. Adhvaryu, S.H. Gordon, S.Z. Erhan, J.L. Willet, *J. Agric. Food Chem.*, **53**, 9485, 2005
- ¹⁰¹ L.D. Pachon, P. Gamez, J.J.M. Van Brussel, J. Reedijk, *Tetrahedron*, **44**, 6025 (2003)
- ¹⁰² J. La Scala, R.P. Wool, *Journal of Applied Polymer Science*, **95**, 774-783 (2005)
- ¹⁰³ S.F. Thames, H. Yu, *Surface and Coatings Technology*, **115**, 208-214 (1999)
- ¹⁰⁴ A. Di Gianni, M. Sangermano, G. Malucelli, B. Voit, *Macromolecular Materials and Engineering*, **291**, 1004-1012 (2006)
- ¹⁰⁵ P.K.T. Oldring, *Inks and Paints*, SITA Techn. Ed., London, 1-5 (1991)
- ¹⁰⁶ C. Decker, *Techniques de l'ingénieur, Traité Plastiques et Composites*, **AM 3 044**, 1-15 (2000)

- ¹⁰⁷ J. Segurola, N.S. Allen, M. Edge, A. McMahon, S. Wilson, *Polymer Degrad. Stab.*, **64**, 39-48 (1999)
- ¹⁰⁸ N.S. Allen, J. Segurola, M. Edge, E. Santamari, A. McMahon, *Surf. Coat. International*, **2**, 67-76 (1999)
- ¹⁰⁹ C. Decker, K. Zahouily, D. Decker, T. Nguyen, T. Viet, *Polymer*, **42**, 7551-7560 (2001)
- ¹¹⁰ M.J.M. Abadie, *Séminaire Eur. COMETT*, Le Mans, (Octobre 1996)
- ¹¹¹ J. Segurola, N. Allen, M. Edge, A. Parrondo, I. Roberts, *J. Photoch. Photobio. A*, **122**, 115-125 (1999)
- ¹¹² J. Segurola, N. Allen, M. Edge, I. Roberts, *Polymer Degradation and Stability*, **65**, 153-160 (1999)
- ¹¹³ M. Jacobi, A. Henne, *J. Rad. Cur.*, 16-22 (1983)
- ¹¹⁴ W. Rutsch, K. Dietliker, D. Leppard, M. Köhler, L. Misev, U. Kolczak, G. Rist, *Prog. Org. Coat.*, **27**, 227-239 (1996)
- ¹¹⁵ N.S. Allen, N.G. Salleh, M. Edge, C. Ley, F. Morlet-Savary, J.P. Fouassier, F. Catalina, A. Green, S. Navaratnam, B.J. Parsons, *Polymer*, **40**, 4181-4193 (1999)
- ¹¹⁶ M.V. Encinas, A.M. Rufs, T. Corrales, F. Catalina, C. Peinado, K. Schmith, M.G. Neumann, N.S. Allen, *Polymer*, **43**, 3909-3913 (2002)
- ¹¹⁷ K. Dietliker, M. Rembold, G. Rist, W. Rutsch, F. Sitek, *Radcure Europe*, Technical Paper SME Ed., Dearborn, MI, 3-37 (1987)
- ¹¹⁸ V. Desobry, K. Dietliker, R. Husler, L. Misev, M. Rembold, G. Rist, W. Rutsch, *ACS Symp. Ser.*, **247** (1989)
- ¹¹⁹ M. Jacobi, A. Henne, *J. Radiation Curing*, **13** (1), 18 (1996)
- ¹²⁰ W. Rutsch, K. Dietliker, R.G. Hall, EP 90810574.5, (1990)
- ¹²¹ U. Kolczak, G. Rist, K. Dietliker, J. Wirz, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 6477-6489 (1996)
- ¹²² D.J. Lougnot, P. Jacques, J.P. Fouassier, *J. Photochem.*, **19**, 159 (1982)
- ¹²³ A.A. Gorman, C.T. Parekh, M.A. Rodgers, P.G. Smith, *J. Photochem.*, **9**, 11 (1978)
- ¹²⁴ J.V. Crivello, *J. Polym. Sci.: Part A: Chem.*, **37**, 4241-4254 (1999)
- ¹²⁵ J.P. Fouassier, D. Burr, J.V. Crivello, *J.M.S.-Pure Appl. Chem.*, **A31(6)**, 677-701 (1994)
- ¹²⁶ J.V. Crivello, J.H.W. Lam, *Diaryliodonium Salts*, **10(6)**, 1307-1315 (1977)
- ¹²⁷ J.V. Crivello, *Nucl. Instr. Meth. In Phys. Res.*, **B 151**, 8-21 (1999)
- ¹²⁸ T. Wang, L.J. Ma, P.Y. Wan, J.P. Liu, F. Wang, *J. Photoch. Photobio. A*, **163**, 77-86 (2004)
- ¹²⁹ N.S. Allen, *Elsevier Applied Science*, Barking, 1989

- ¹³⁰ E.W. Nelson, T.P. Carter, A.B. Scranton, *Macromol.*, **27**, 1013 (1994)
- ¹³¹ Z. Gomurashvili, J.V. Crivello, *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.*, **39**, 1187 (2001)
- ¹³² Z. Gomurashvili, J.V. Crivello, *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 2133 (2001)
- ¹³³ J.V. Crivello, F. Jiang, *Chem. Mater*, **14**, 4858 (2002)

Chapitre 2

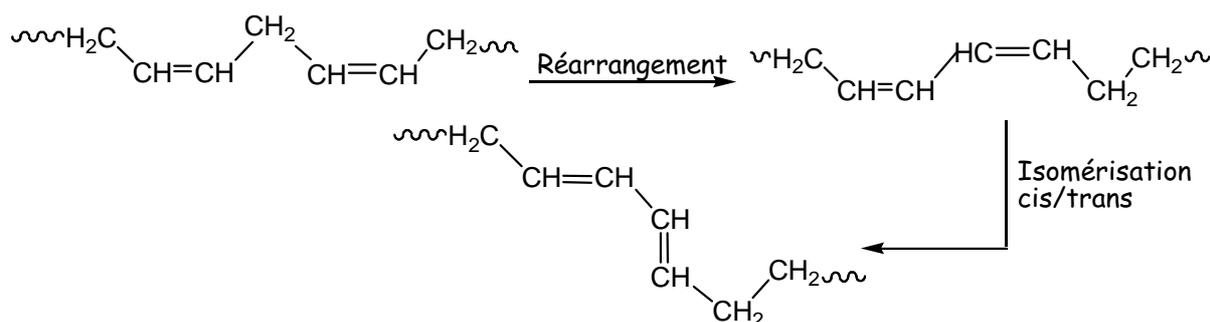
Standardisation des huiles végétales

Introduction

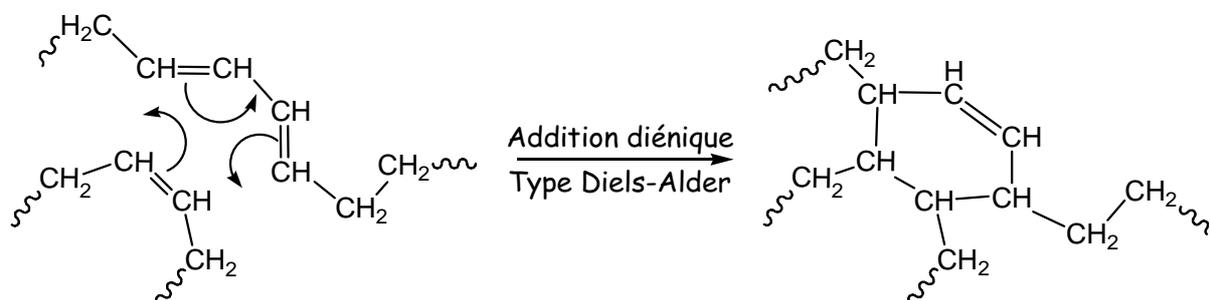
La première partie de ce chapitre sera consacrée au choix de l'huile végétale ainsi qu'à la caractérisation de cette dernière. En effet, il existe de nombreuses huiles végétales qui diffèrent les unes des autres par leur composition en acides gras (Cf chap. 1).

La seconde partie du chapitre sera dédiée à la caractérisation de la réaction de standolisation de l'huile de lin. En effet, la réaction de standolisation a suscité de nombreuses études dans les années 30 mais aucune d'entre-elles n'a permis de définir clairement les mécanismes mis en jeu lors de cette réaction. Le mécanisme le plus souvent évoqué dans la littérature est celui de l'addition de type Diels-Alder¹ qui a lieu en deux étapes :

- Isomérisation/Conjugaison des doubles liaisons des molécules de triglycérides



- Addition de type Diels-Alder



Tout d'abord, nous caractériserons la réaction de standolisation par des techniques d'analyses courantes, telles que l'infra-rouge, la RMN, etc.

Ensuite, les standolies seront étudiées en spectrométrie de masse afin de déterminer les mécanismes mis en jeu lors de la standolisation.

1 Choix de l'huile végétale

1.1 Composition chimique des huiles

Nous avons sélectionné plusieurs huiles végétales qui ont été fournies par les sociétés Novance (Compiègne) et Sictia (Marseille) :

- l'huile de lin (Novance)
- l'huile de soja (Novance)
- l'huile de colza (Novance)
- l'huile de coton (Novance)
- l'huile de palme (Sictia)

Ces huiles végétales ont été caractérisées par RMN ^1H avec un appareil Bruker 300 MHz. L'attribution des déplacements chimiques aux différents protons appartenant au glycérol et aux acides gras est aisée car elle est décrite dans la littérature²⁻⁶ et le calcul des intégrations nous permet de déterminer la composition massique en acides gras des huiles, le nombre moyen d'insaturations par molécule de triglycéride et l'indice d'iode. Le détail de ces calculs se trouve en annexe 2.

Nous remarquons que les spectres RMN ^1H des différentes huiles sont très voisins (figure 1) mais que le radical acide linoléique n'est pas présent dans les huiles de coton et de palme.

		<i>Huile de lin</i>	<i>Huile de colza</i>	<i>Huile de soja</i>	<i>Huile de coton</i>	<i>Huile de palme</i>
Composition massique en acides gras (%)	<i>Acide linoléique</i>	49	9	8	0	0
	<i>Acide linoléique</i>	13	28	39	47	10
	<i>Acide oléique</i>	21	49	27	19	35
	<i>Acides saturés</i>	17	14	26	34	55
<i>Nombre de doubles liaisons par molécule de triglycéride</i>		5,8	4,0	3,9	3,3	1,6
<i>Indice d'iode</i>		170	115	113	98	47
<i>Nature de l'huile</i>		siccative	semi-siccative		non-siccative	

Tableau 1 : Caractérisation chimique des différentes huiles

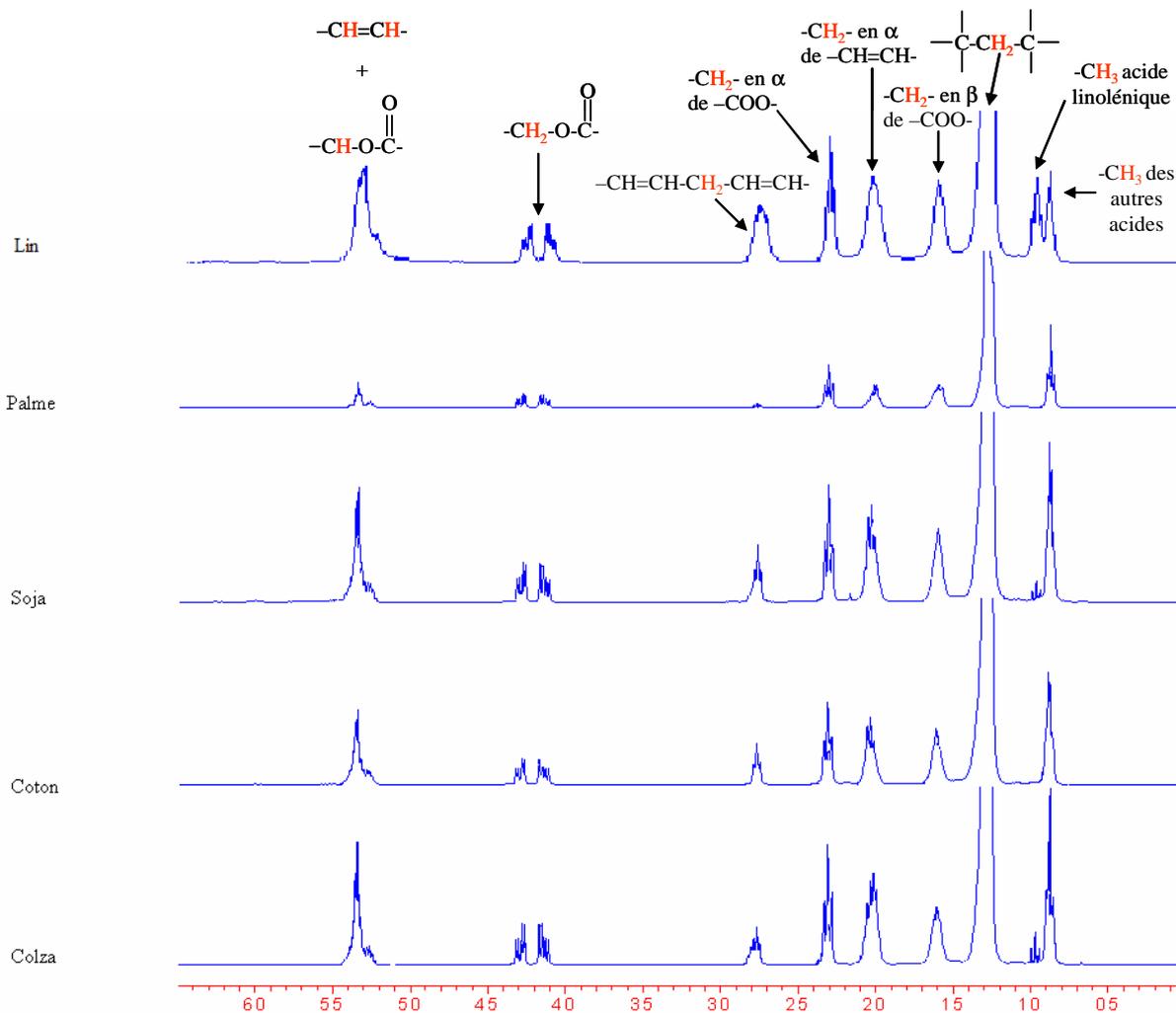


Figure 1 : Attribution des déplacements chimiques pour différentes huiles

1.2 Standolisation des différentes huiles végétales

Une des étapes du procédé d'élaboration des matériaux à base d'huiles végétales étant la standolisation, notre critère de choix s'est porté sur la cinétique de cette réaction. En effet, plus celle-ci sera rapide, plus le procédé sera intéressant d'un point de vue économique.

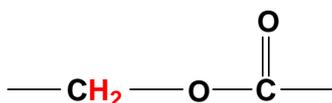
Rappelons que la réaction de standolisation est une réaction de polymérisation thermique de l'huile à très haute température ($> 270^{\circ}\text{C}$) en l'absence d'oxygène. Elle se traduit par une conversion des doubles liaisons présentes sur les chaînes grasses des molécules de triglycérides.

Chaque huile a donc été introduite dans un réacteur muni d'un réfrigérant puis chauffée à 330°C pendant 8h30 sous balayage d'azote et agitation magnétique.

Des prélèvements ont été effectués à intervalles de temps réguliers au cours de la standolisation puis ont été analysés par RMN ^1H .

Le calcul de la conversion en doubles liaisons se fait en suivant la diminution de l'intégration des protons éthyléniques à 5,35 ppm. Afin de tenir compte du fait que la hauteur des signaux dépend de la concentration du produit dans le tube RMN, il faut considérer un pic de référence dont la hauteur ne varie pas quel que soit le temps de réaction.

Pour cela, nous avons donc choisi de donner une valeur d'intégration égale à 1 au massif correspondant aux quatre protons des deux CH_2 du glycérol de base sortant à 4,2 ppm :



- ♦ Ainsi l'intégration pour chaque proton $H = 1/4 = 0,25$

De plus, à 5,35 ppm, les signaux de différents protons sont confondus :

- le proton provenant du glycérol : $\begin{array}{c} | \\ \text{CH} - \text{O} - \text{C} \\ | \end{array}$
- les protons éthyléniques : $-\text{CH}=\text{CH}-$

Il faut donc retirer l'intégration correspondant au proton du glycérol pour calculer la conversion en double liaison de l'huile. Sa valeur est fixe ; rapportée au pic de référence, elle vaut 0,25.

La conversion en doubles liaisons peut donc être exprimé par la formule suivante :

$$(\%) \text{ conversion} = \frac{(\text{Intégration du pic des } -\text{CH}=\text{CH}- \text{ à } t_0 - 0,25) - (\text{Intégration du pic } -\text{CH}=\text{CH}- \text{ à } t - 0,25)}{(\text{Intégration du pic } -\text{CH}=\text{CH}- \text{ à } t_0 - 0,25)} \times 100$$

La figure 2 représente l'évolution des cinétiques de standolisation pour des différentes huiles végétales.

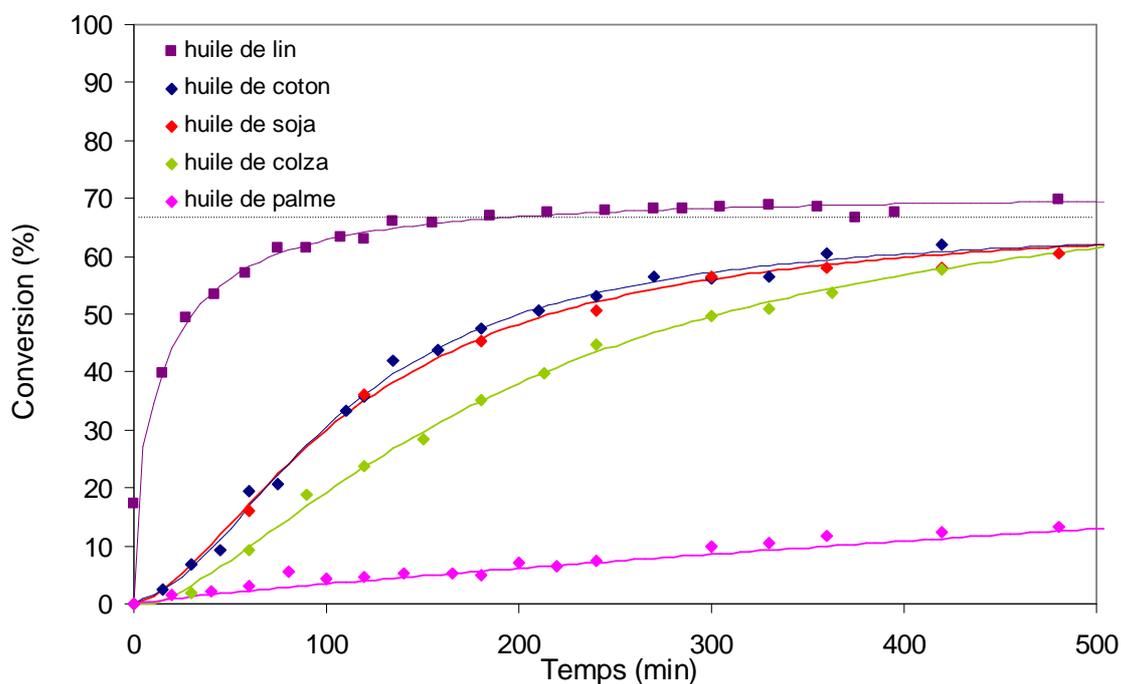


Figure 2 : Cinétique de standolisation des différentes huiles à 330°C

Nous constatons que la cinétique de standolisation ne dépend pas uniquement du nombre d'insaturations par molécule de triglycéride car dans ce cas, l'huile de colza devrait avoir une cinétique de réaction supérieure à l'huile de coton. En fait, c'est le pourcentage d'acides gras di et tri-insaturés qui gère la cinétique de réaction.

D'après la littérature¹, un des mécanismes possibles lors de la standolisation est l'addition de type Diels-Alder.

Les doubles liaisons de l'huile dans son état initial se trouvent en configuration cis. Lors de l'élévation de température, celles-ci passent en configuration trans⁷. Cette isomérisation est suivie (ou précédée) d'une conjugaison des doubles liaisons de l'huile ce qui permet d'obtenir un système conjugué. Ces doubles liaisons conjuguées peuvent alors jouer le rôle de diène lors de la réaction de Diels-Alder alors que les doubles liaisons non conjuguées ou isolées jouent le rôle de diénophile.

En tenant compte des pourcentages molaires de chaque acide et en optimisant la réactivité des doubles liaisons, c'est-à-dire en considérant que les acides gras se comportent de la façon suivante :

Acide linoléique (Ln) = 1 diène + 1 diénophile

Acide linoléique (L) = 1 diène

Acide oléique (O) = 1 diénophile

nous obtenons alors le tableau 2 pour chaque huile :

Huile	Nombre de diènes par molécule de triglycéride	Nombre de diénophiles par molécule de triglycéride	Conversion théorique en >=< si 100% Diels-Alder (%)	Conversion expérimentale maximale en >=< (%)
Lin	1,9	2,1	64	67
Soja	1,4	1,0	66	61
Coton	1,4	0,6	66	62
Colza	1,1	1,8	56	62
Palme	0,3	1,0	37	non atteint

Tableau 2 : Comparaison des conversions théorique et expérimentale en doubles liaisons

En supposant que la double liaison du cyclohexène ne réagit pas, deux cas sont alors possibles :

- le nombre de diènes est le facteur limitant (huile de lin, de colza et de palme) : dans ce cas, la conversion théorique maximale en doubles liaisons, si seule la réaction de Diels-Alder a lieu, est donnée par la relation :

$$\text{Conv. théo. max. en } >=< (\%) = \frac{(\text{nbre de diènes / molécule}) \times 2}{\text{nbre total de doubles liaisons / molécule}} \times 100$$

- le nombre de diènes n'est pas le facteur limitant (huile de soja et de coton) : dans ce cas, toutes les doubles liaisons peuvent conduire à la formation d'un cyclohexène. Le rendement maximum théorique est alors de 66 %

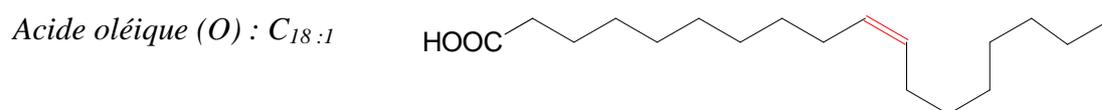
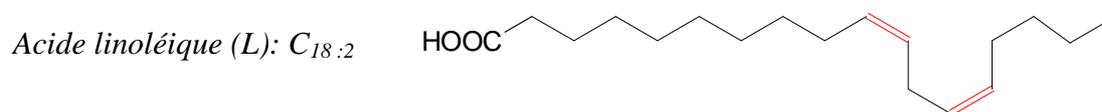
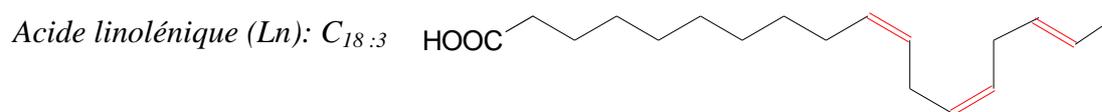
La comparaison des valeurs théoriques et expérimentales des conversions maximales tend à faire penser que l'addition de Diels-Alder est le mécanisme se produisant lors de la standolisation des huiles.

D'un point de vue cinétique, l'huile la plus appropriée pour cette étude est donc l'huile de lin. D'autre part, elle constitue une ressource très abondante en Normandie, ce qui confère un intérêt régional à sa valorisation. Les matériaux seront donc élaborés à partir d'huile de lin.

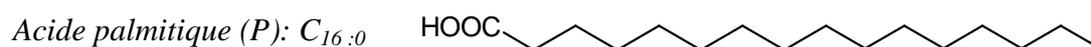
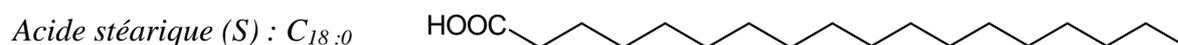
1.3 Caractérisation de l'huile de lin

Les triglycérides de l'huile de lin sont composés de cinq acides gras :

- trois insaturés :



- deux saturés :



1.3.1 Par RMN ^1H

La composition de l'huile de lin et, par conséquent l'indice d'iode, la masse molaire et le nombre de doubles liaisons par molécule de triglycéride variant en fonction des conditions de culture de la plante⁸ (Chap. 1), chaque lot d'huile de lin utilisé lors de cette étude a été caractérisé par RMN ^1H .

Le spectre RMN ^1H de l'huile de lin vierge est présenté sur la figure 3.

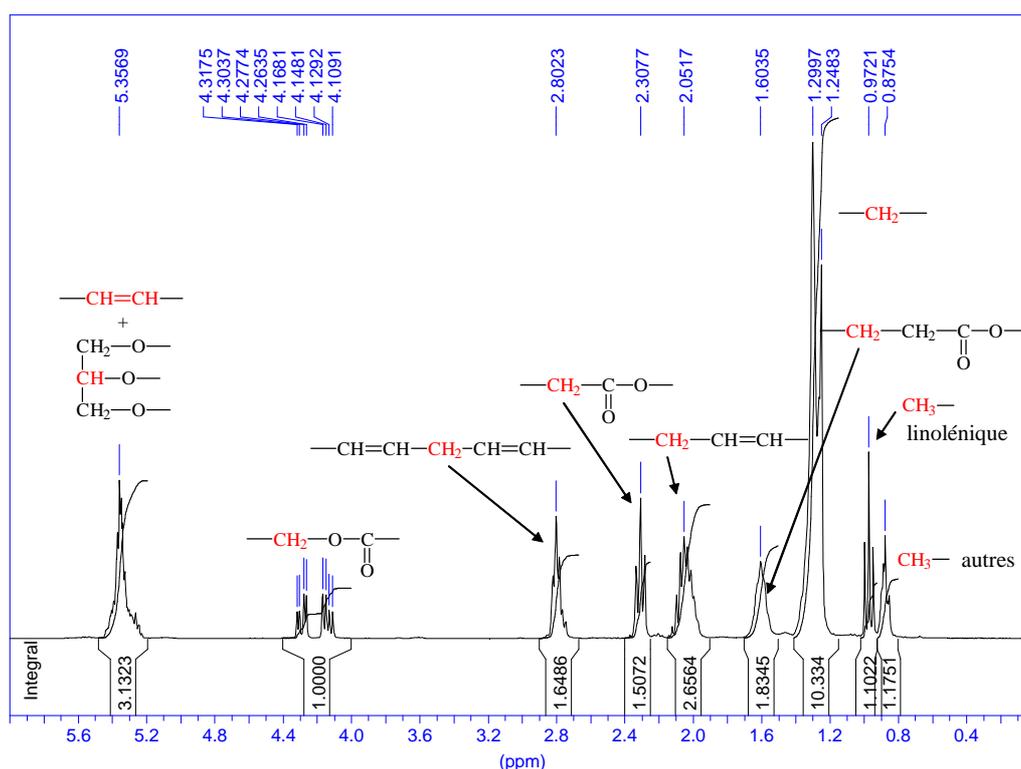


Figure 3 : Spectre RMN ^1H de l'huile de lin vierge

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 3.

	Lot n°1	Lot n°2	Lot n°3	Lot n°4	
Composition massique en acides gras (%)	Acide linoléique	49	55	53	54
	Acide linoléique	13	16	13	16
	Acide oléique	21	20	22	20
	Acides saturés	17	9	12	9
Nombre de doubles liaisons par molécule de triglycéride	5,8	6,5	6,2	6,4	
Indice d'iode	170	189	182	186	
Masse molaire (g/mol)	870,1	872,6	871,8	872,2	

Tableau 3 : Caractérisation chimique des différents lots d'huile de lin

1.3.2 Par IR-TF

Le spectre IR-TF de l'huile de lin vierge est donné sur la figure 4.

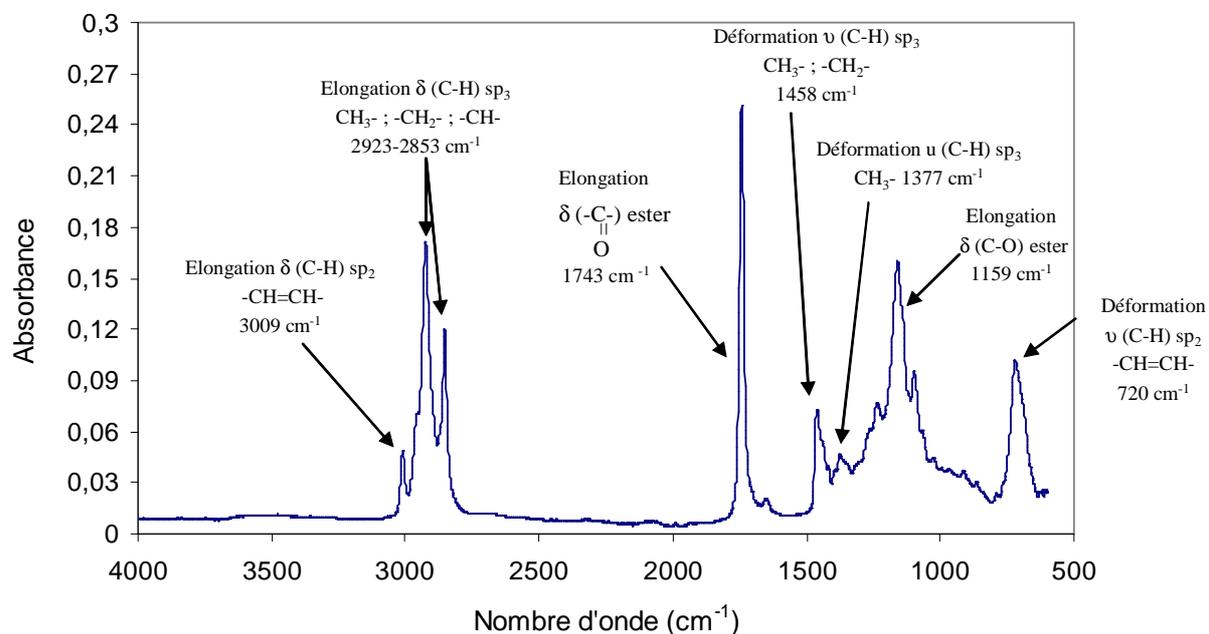


Figure 4 : Spectre IR-TF de l'huile de lin vierge

Il présente un pic d'intensité moyenne à 720 cm⁻¹ correspondant à la bande des doubles liaisons en configuration cis (Z). En revanche, le spectre ne montre pas de pic caractéristique des CH des doubles liaisons en configuration trans (E) à 970 cm⁻¹. Par conséquent, toutes les doubles liaisons de l'huile de lin vierge sont en configuration cis.

1.3.3 Par spectrométrie de masse

Nous avons utilisé la spectrométrie de masse sous ionisation ESI (Electrospray Ionization) qui est un processus d'ionisation par électronébulisation à pression atmosphérique, et qui présente l'avantage de permettre une analyse directe d'échantillons en solution.

Il est possible d'étudier les ions positifs en mode (ESI+) ou négatifs en mode (ESI-). Le mode est choisi en fonction du caractère acide ou basique des molécules présentes dans le mélange réactionnel. Ainsi, les molécules portant des fonctions acide seront étudiées en ESI- alors que l'ESI+ sera choisi pour les molécules basiques. Dans le cas des molécules de triglycérides qui ne présentent pas de fonctions ionisables, nous avons induit la formation de

cations et plus exactement d'adduits lithiés en ajoutant une solution d'iodure de lithium ($1 \mu\text{g}/\mu\text{L}$) à nos échantillons d'huile.

La figure 5 présente le spectre ESI/MS d'un échantillon d'huile de lin ($20 \text{ ng}/\mu\text{L}$) dans LiI aqueux 1 mmol.L^{-1} /acétonitrile (50/50).

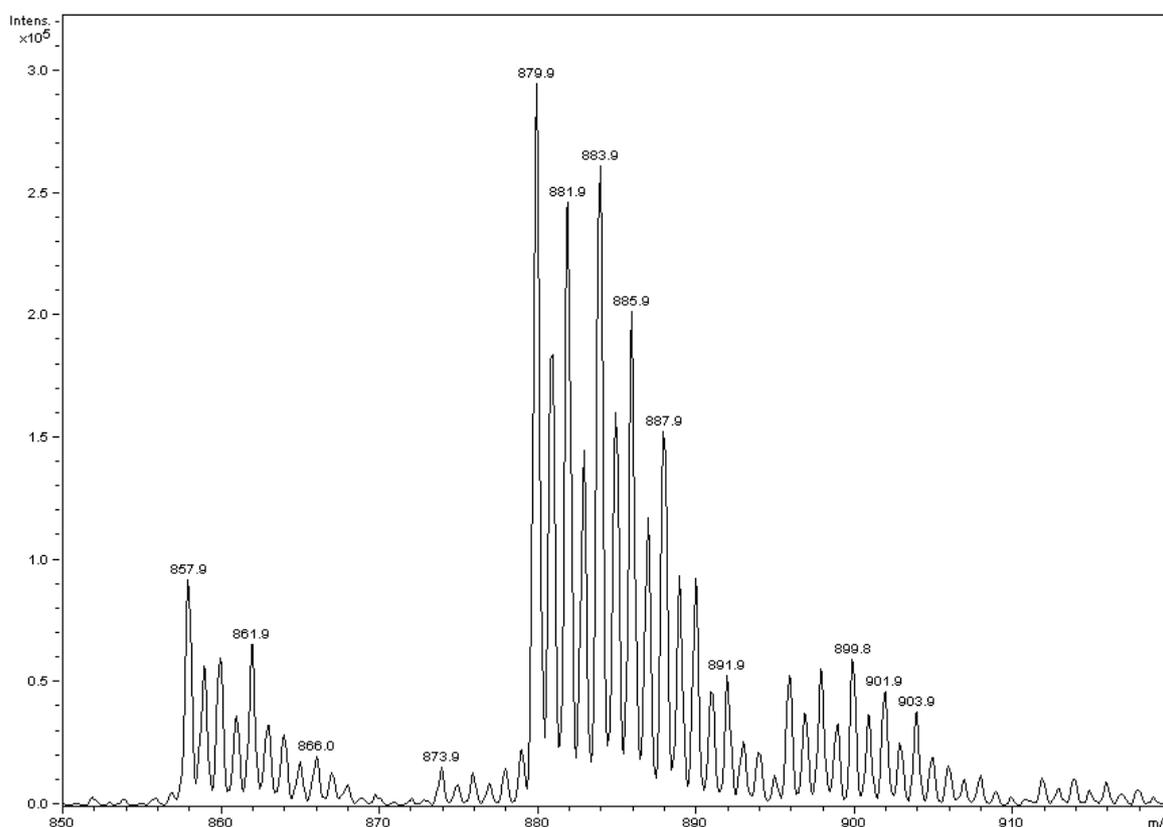


Figure 5 : Spectre MS de l'huile de lin vierge du lot n°2

Les deux premiers massifs d'ions situés dans les domaines de m/z 857-867 et m/z 879-891 correspondent aux adduits lithiés des molécules de triglycérides, $[M + \text{Li}]^+$. Le massif d'ions moins intenses, situé à m/z 895-903, correspond aux adduits sodés des triglycérides ($[M + \text{Na}]^+$). En effet, des ions sodium étant naturellement présents dans la verrerie utilisée (non traitée), la seringue ou éventuellement dans les lignes utilisées pour l'infusion de l'échantillon dans le spectromètre de masse, des ions $[M + \text{Na}]^+$ peuvent donc être observés.

Nous avons vu précédemment (Cf chap.1) que l'huile de lin est composée majoritairement de cinq acides gras. Ces acides gras étant répartis de manière aléatoire au sein d'une molécule de triglycéride, il est possible d'obtenir jusqu'à trente cinq triglycérides

différents. Vingt-huit d'entre eux ont été identifiés en spectrométrie de masse, les 7 autres triglycérides étant présents en trop faible proportion.

Le tableau 4 présente la composition des triglycérides identifiés ainsi que leur valeur de m/z correspondante aux adduits lithiés.

Masse molaire calculée		Composition en acides gras de chaque molécule de triglycéride
Espèces $[M + Li]^+$ (m/z)	Triglycéride (Da)	
857.72	850.71	(2 Ln + P)
859.74	852.72	(Ln + L + P)
861.75	854.74	(Ln + O + P) et (2 L + P)
863.77	856.75	(L + O + P) et (Ln + S + P)
865.78	858.77	(L + S + P) et (2 O + P)
867.80	860.78	(O + S + P)
879.71	872.69	(3 Ln)
881.72	874.71	(2 Ln + L)
883.74	876.72	(2 Ln + O) et (Ln + 2 L)
885.75	878.74	(Ln + L + O) et (2 Ln + S) et (3 L)
887.77	880.75	(Ln + L + S) et (Ln + 2 O) et (2 L + O)
889.78	882.77	(Ln + O + S) et (2 L + S) et (L + 2 O)
891.80	884.78	(Ln + 2 S) et (L + O + S) et (3 O)
893.81	886.80	(L + 2 S) et (2 O + S)
895.83	888.81	(O + 2 S)

Tableau 4 : Composition des différents triglycérides identifiés sur le spectre MS de l'huile de lin vierge et valeur calculée de m/z correspondante.

Après correction isotopique et application d'un facteur de correction des réponses ioniques en spectrométrie de masse⁹, le calcul des aires des pics correspondants aux différents

ions $[M + Li^+]$ permet d'obtenir la répartition molaire des acides gras au sein des molécules de triglycéride (histogramme gris de la figure 6).

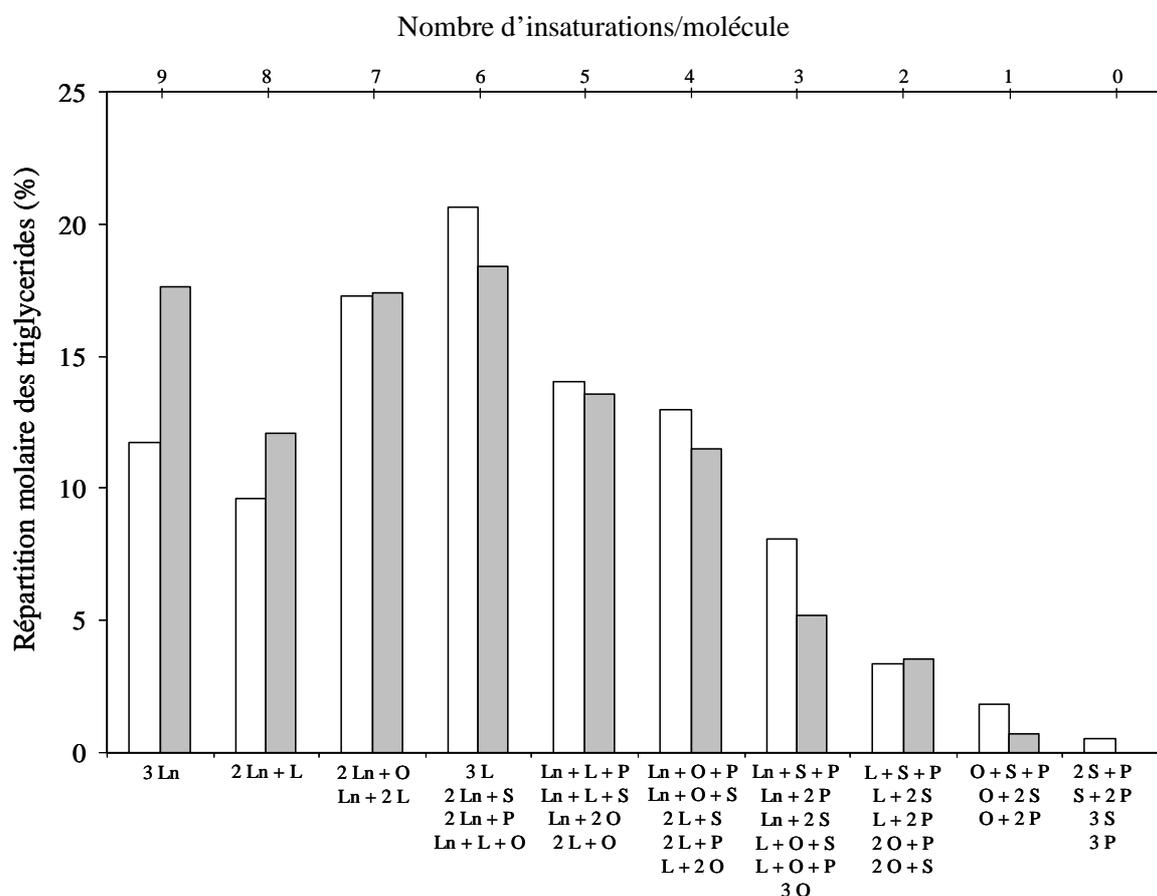


Figure 6 : Répartition molaire des différentes molécules de triglycérides dans l'huile de lin n°2 par spectrométrie de masse (gris) et statistique (blanc) en fonction du nombre d'insaturations par molécule

Cette répartition molaire a également été déterminée par un calcul mathématique en supposant une équiprobabilité de présence de chaque acide gras au sein des triesters et en prenant en compte leur proportion déterminée par RMN ^1H (histogramme en blanc de la figure 6).

Les résultats expérimentaux et théoriques étant très proches, cela tend à prouver que la répartition des acides gras au sein des triglycérides a lieu de manière statistique.

Une caractérisation plus approfondie de l'huile de lin a été réalisée par deux approches en spectrométrie de masse :

- l'étude des ions-produits de 1^{ère} et de 2^{ème} génération par ESI/MSⁿ en introduction directe d'échantillon

- le couplage de la chromatographie liquide avec la spectrométrie de masse (LC-MS).

L'analyse en ESI/MS des différents triglycérides, séparés par chromatographie liquide, alliée à la connaissance des mécanismes de fragmentation des triglycérides en spectrométrie de masse¹⁰ peut permettre une détermination précise de la position des différents radicaux d'acides gras sur la molécule de triester. Cette étude a notamment permis d'observer les variations de composition de l'huile de lin d'un lot à l'autre et a fait l'objet d'une publication dans Rapid Communication in Mass Spectrometry (acceptée) (annexe 4.1).

2 Standolisation de l'huile de lin

2.1 Etude cinétique de la réaction

La cinétique de la réaction de standolisation de l'huile de lin à différentes températures a été suivie par RMN ¹H (figure 7).

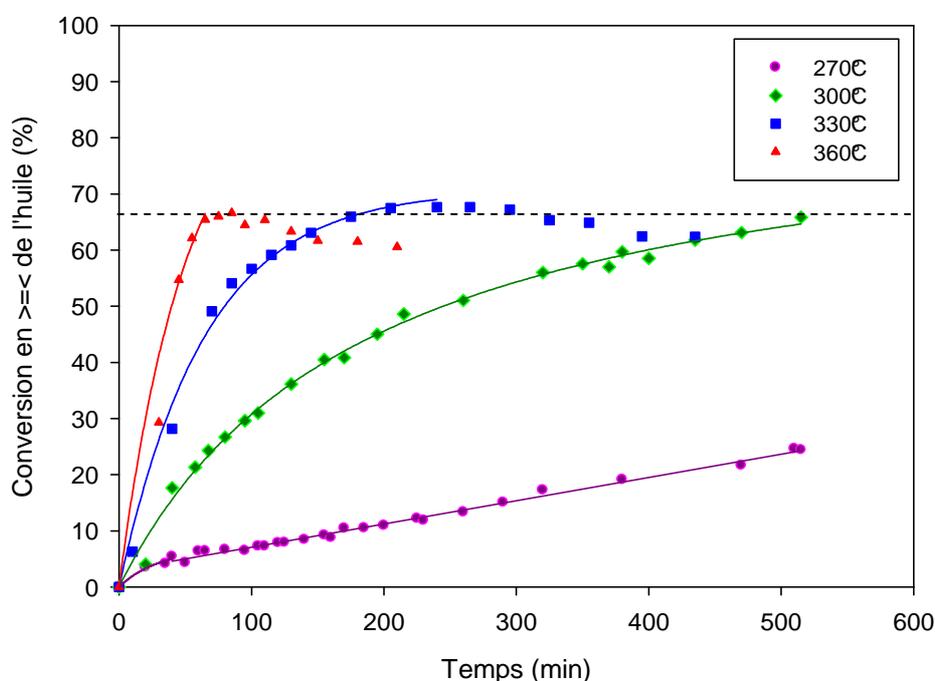


Figure 7 : Evolution de la conversion en doubles liaisons en fonction de la température de réaction

Logiquement, nous constatons que la cinétique de standolisation est d'autant plus rapide que la température est élevée. Aussi, nous remarquons que la conversion en doubles liaisons est au maximum de 66 % quelle que soit la température. Cette limitation de conversion à 66 % est fortement en faveur d'un mécanisme de type Diels-Alder car très proche de la conversion théorique de 64 % attendue (Tableau 2).

Par ailleurs, pour les températures de réaction de 330°C et 360°C, nous observons une diminution de la conversion en doubles liaisons respectivement au bout de 4h et 1h de réaction, ce qui reviendrait à dire que des doubles liaisons se reforment dans le milieu réactionnel.

Cette diminution de la conversion est, en fait, attribuable à la dégradation thermique de l'huile. En effet, lors du chauffage des huiles à haute température (à partir de 330°C), il y a rupture des liaisons ester et formation de glycérol¹¹. Le seul mécanisme décrit dans la littérature concernant la dégradation du glycérol conduit à la formation d'acroléine¹² (figure 8).

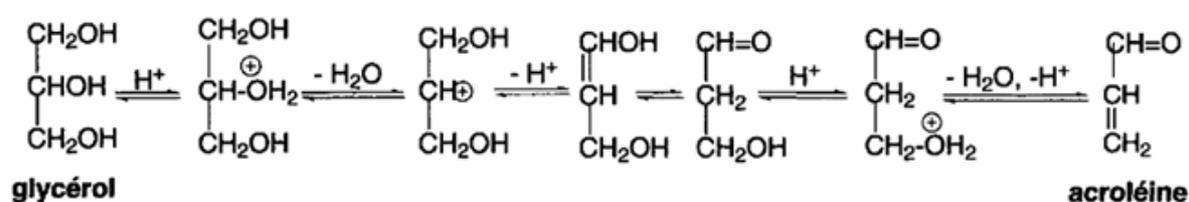


Figure 8 : Formation de l'acroléine par double déshydratation du glycérol¹³

L'acroléine est un aldéhyde extrêmement toxique qui se dégage lors de la combustion des huiles végétales et animales^{14,15}. Sa température d'ébullition étant de 53°C, cette substance ne reste pas dans le milieu réactionnel lors de la standolisation de l'huile de lin. Or le calcul de la conversion en doubles liaisons est basé sur l'utilisation du pic de référence à 4,2 ppm correspondant au CH₂ du glycérol, l'élimination d'acroléine du milieu réactionnel contribue à la diminution du pic de référence et donc à une augmentation « fictive » du pic des doubles liaisons de l'huile à 5,35 ppm. Cette dégradation a été confirmée par des analyses en infra-rouge à transformée de fourier (IR-TF).

La figure 9 présente l'évolution des spectres IR au cours de standolisations effectuées à 300°C et à 330°C. Contrairement à la standolisation à 300°C, nous observons l'apparition d'un pic à 1725 cm⁻¹ caractéristique d'un carbonyle de type acide lorsque la standolisation est réalisée à 330°C. Ce pic augmente au cours du temps alors que le pic à 1748 cm⁻¹ caractéristique du carbonyle de l'ester, lui, diminue.

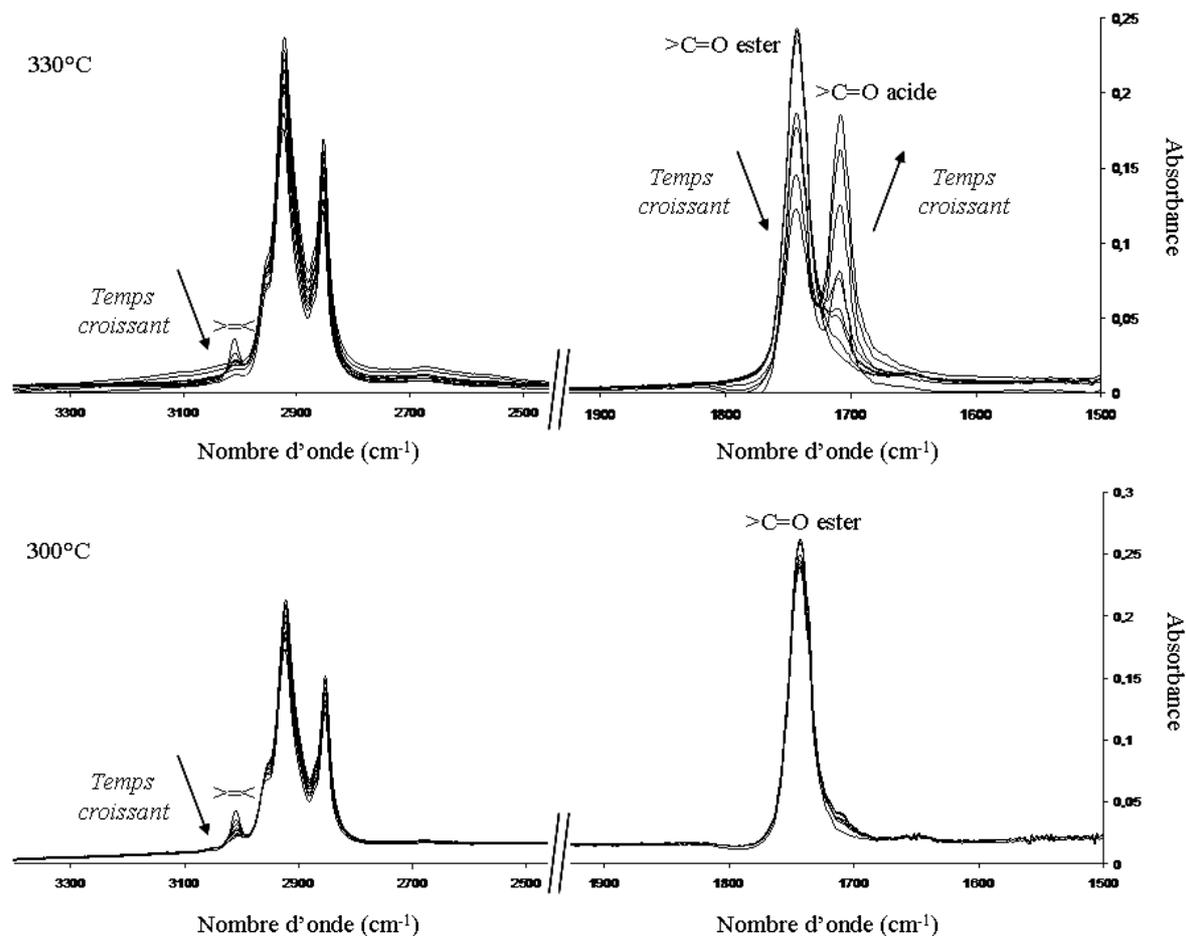


Figure 9 : Evolution des spectres infra-rouge d'huiles de lin standolisées à 300°C et 330°C

Pour la suite de notre étude, la standolisation de l'huile de lin sera réalisée à 300°C.

Lors de la standolisation, la viscosité du milieu réactionnel augmente au cours du temps. Une étude rhéologique a donc été menée en utilisant un rhéomètre à contrainte imposée (Carri-med, CSL 100) piloté par le logiciel Carri-50. Les analyses ont été réalisées avec une géométrie double entrefer (annexe 1.7).

La figure 10 présente l'évolution de la viscosité en fonction de la conversion en doubles liaisons de l'huile à une température de standolisation donnée.

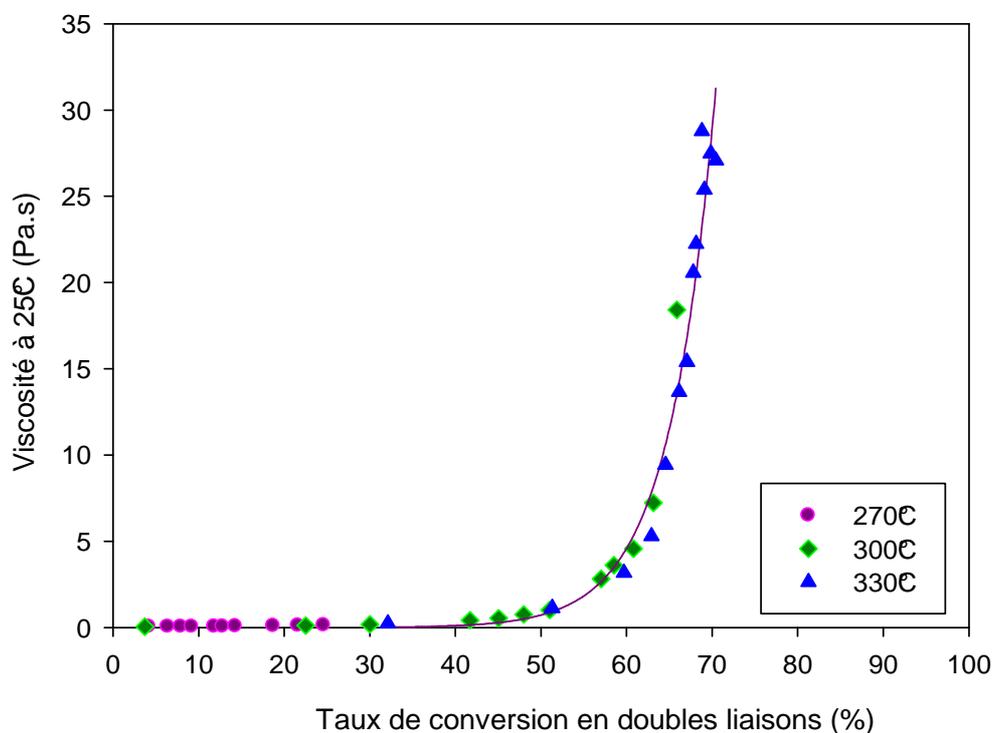


Figure 10 : Evolution de la viscosité des huiles standolisées à différentes températures en fonction de la conversion en doubles liaisons

Nous constatons que la viscosité du milieu réactionnel est indépendante de la température de standolisation et dépend uniquement du taux de conversion en doubles liaisons de l'huile.

Par ailleurs, l'augmentation de la viscosité du milieu est très lente jusqu'à 40 % de conversion puis s'accélère rapidement.

L'évolution de la masse molaire moyenne en nombre \overline{Mn} des standolies a été suivie par chromatographie d'exclusion stérique (SEC).

Nous constatons qu'au fur et à mesure de la réaction, le pic correspondant aux triglycérides de l'huile de lin situé à $\overline{Mn} = 1450$ g/mol diminue alors que le pic situé à $\overline{Mn} = 2900$ g/mol augmente. Ce dernier pic correspond à la formation de dimères de

triglycérides. Pour 25 % de conversion, nous remarquons que le signal s'étend de plus en plus vers les \overline{Mn} élevés ce qui nous laisse supposer qu'il y a formation de trimères voire plus.

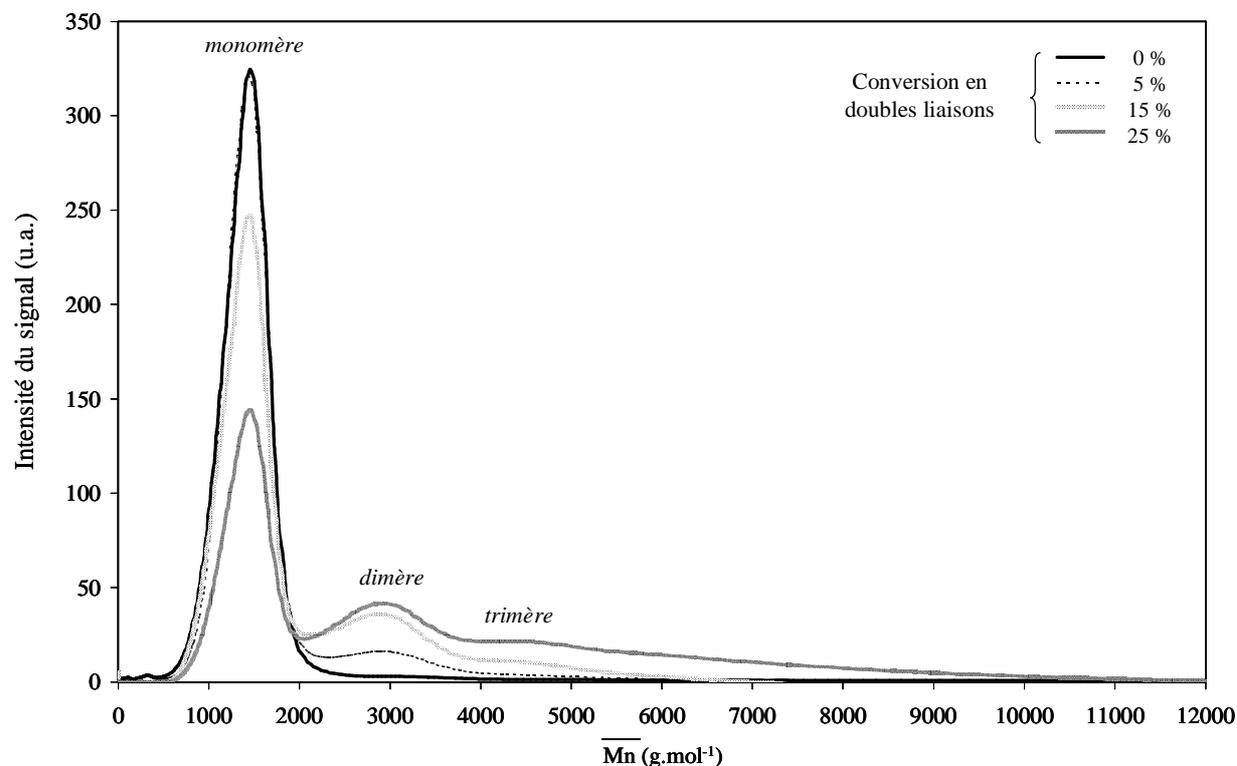


Figure 11 : Evolution de la masse molaire en nombre de l'huile de lin en fonction de la conversion en doubles liaisons (les masses mesurées sont en équivalent PS)

Les analyses réalisées en SEC (figure 11) prouvent que, dès le début de la réaction, des liaisons intermoléculaires sont créées mais ceci n'exclut pas la possibilité que des liaisons intramoléculaires s'établissent entre les molécules de triglycérides. Etant donnée la faible évolution de la viscosité pour des conversions inférieures à 40%, nous pouvons penser que les liaisons intermoléculaires sont peu nombreuses et, par conséquent, la densité du réseau formé reste faible. En revanche, pour des conversions supérieures à 40%, la viscosité augmente fortement ce qui indique que le réseau formé est de plus en plus dense.

2.2 Etude mécanistique de la réaction

Comme cela a été développé dans le chapitre 1, la réaction de standolisation a fait l'objet de nombreuses études. Différentes théories ont été proposées concernant le mécanisme

de cette réaction sans certitude réelle. Il ressort toutefois que l'addition de Diels-Alder est la plus couramment évoquée¹⁶⁻¹⁸.

Toutefois, Rushman et al. mentionnent également la possibilité d'arrachement d'un H[•] sur le groupement méthylénique entre deux doubles liaisons^{18,19}. En nous basant sur cette dernière théorie, nous avons proposé une autre écriture du mécanisme d'addition radicalaire.

Par conséquent, nous avons envisagé deux grands types de mécanismes :

- l'addition de type Diels-Alder
- l'addition de type radicalaire suivie d'une recombinaison avec H[•] (RAC) ou d'une élimination de H[•] (RAE) (figure 12)

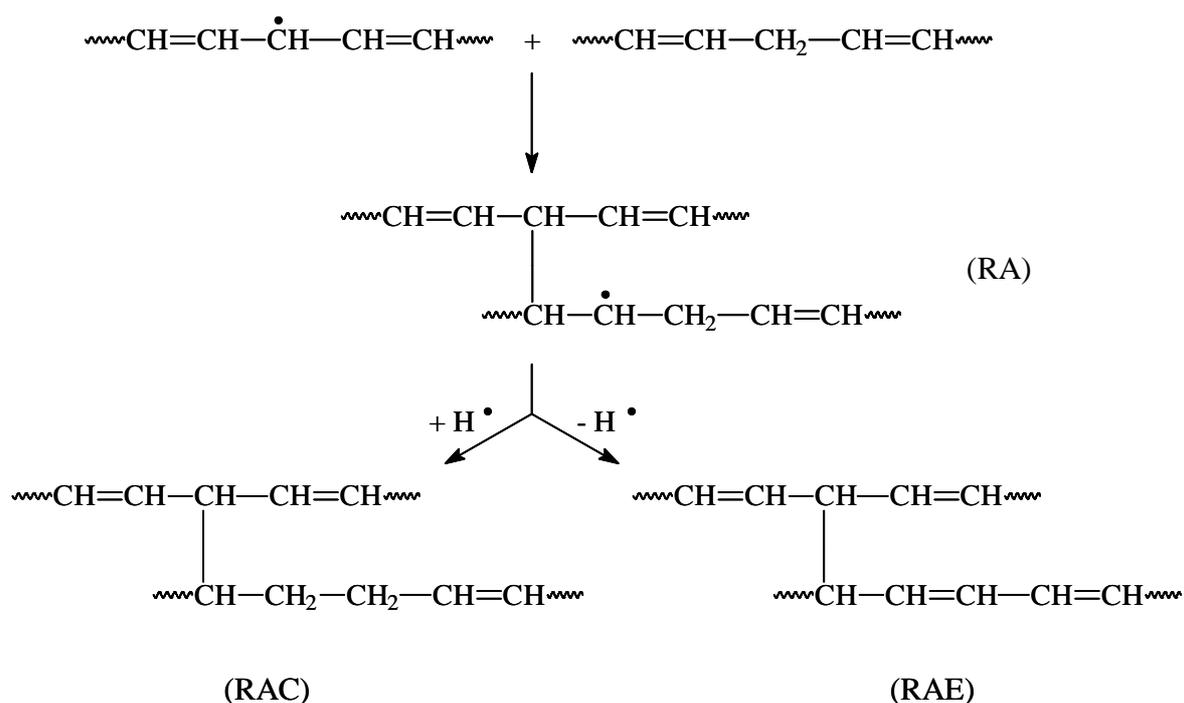


Figure 12 : Mécanisme de l'addition radicalaire suivie ou non d'une élimination

Remarquons que les produits (RAE) et (RAC) peuvent également être considérés comme issus de la dismutation de deux radicaux (RA).

A l'aide de différentes techniques d'analyses dont nous disposons, nous avons mené une étude de façon à confirmer ou non l'existence de ces mécanismes lors de la standolisation.

2.2.1 Par spectroscopie Infra-rouge à transformée de Fourier

Nous avons réalisé un suivi infra-rouge de la réaction de standolisation de l'huile réalisée à 330°C. La figure 13 montre l'évolution des pics situés à 720 cm^{-1} et 920 cm^{-1} correspondants respectivement aux doubles liaisons de l'huile de lin en configuration Z (cis) et E (trans).

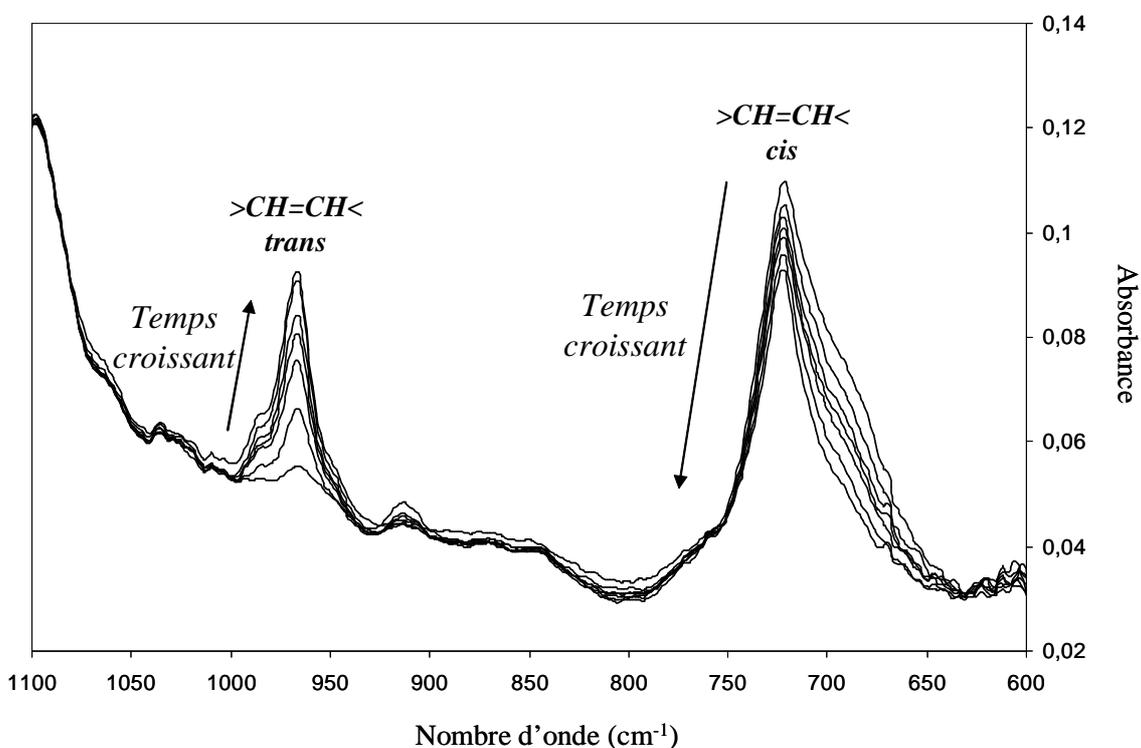


Figure 13 : Evolution des pics situés à 720 et 920 cm^{-1} cours de la réaction de standolisation

Nous remarquons que le pic situé à 720 cm^{-1} diminue en faveur du pic situé à 920 cm^{-1} , qui augmente. Il y a donc bien isomérisation des doubles liaisons sous l'effet de la température.

2.2.2 Par RMN

Nous avons mené une étude en RMN ^1H , RMN ^{13}C puis en HMQC (corrélation proton/carbone en RMN 2D).

Des prélèvements ont été effectués à intervalles de temps réguliers au cours de la standolisation puis ont été analysés dans CDCl_3 avec un appareil Bruker 300 MHz.

Les figures 14 et 15 montrent respectivement l'évolution des spectres RMN ^1H et ^{13}C avant et après chauffage de l'huile de lin.

Par RMN ^1H , nous remarquons, d'une part, une diminution des protons méthyléniques à 2,05 et 2,80 ppm, une déformation du massif aux alentours de 5,35 ppm due à la consommation des doubles liaisons, et d'autre part, l'apparition d'un pic à 5,62 ppm et d'un plus petit massif vers 6 ppm.

Par RMN ^{13}C , nous observons l'apparition de nouveaux pics à 30,4 ppm, 32,6 ppm et 130,9 ppm, ainsi qu'une légère augmentation des pics à 129,8 et 130,1 ppm.

Enfin, l'analyse HMQC montre que les carbones associés à ces nouveaux pics sont corrélés à des protons apparaissant sous des massifs de pics déjà existant (figure 16). Ainsi, le carbone sortant à 30,4 ppm est couplé aux protons sortant à 2,8 ppm dans le massif correspondant aux protons méthyléniques situés entre deux doubles liaisons dans l'huile vierge. Les carbones à 32,6 ppm sont couplés aux protons situés à 2,05 ppm correspondant aux protons situés en α d'une double liaison dans l'huile vierge. Et pour finir, le carbone situé à 130,9 ppm est couplé aux protons situés à 5,25 ppm correspondant aux protons des groupements acyles.

Afin d'expliquer ces observations et d'attribuer les nouveaux pics, nous avons déterminé, par simulation avec le logiciel Chemdraw[®] 6.0.1, les déplacements chimiques correspondant aux structures susceptibles d'être présentes dans le milieu, à savoir les produits d'addition radicalaire et de Diels-Alder, ainsi que les diènes conjugués qui peuvent être des précurseurs de l'addition de Diels-Alder ou bien résulter d'une addition radicalaire suivie d'une élimination (RAE).

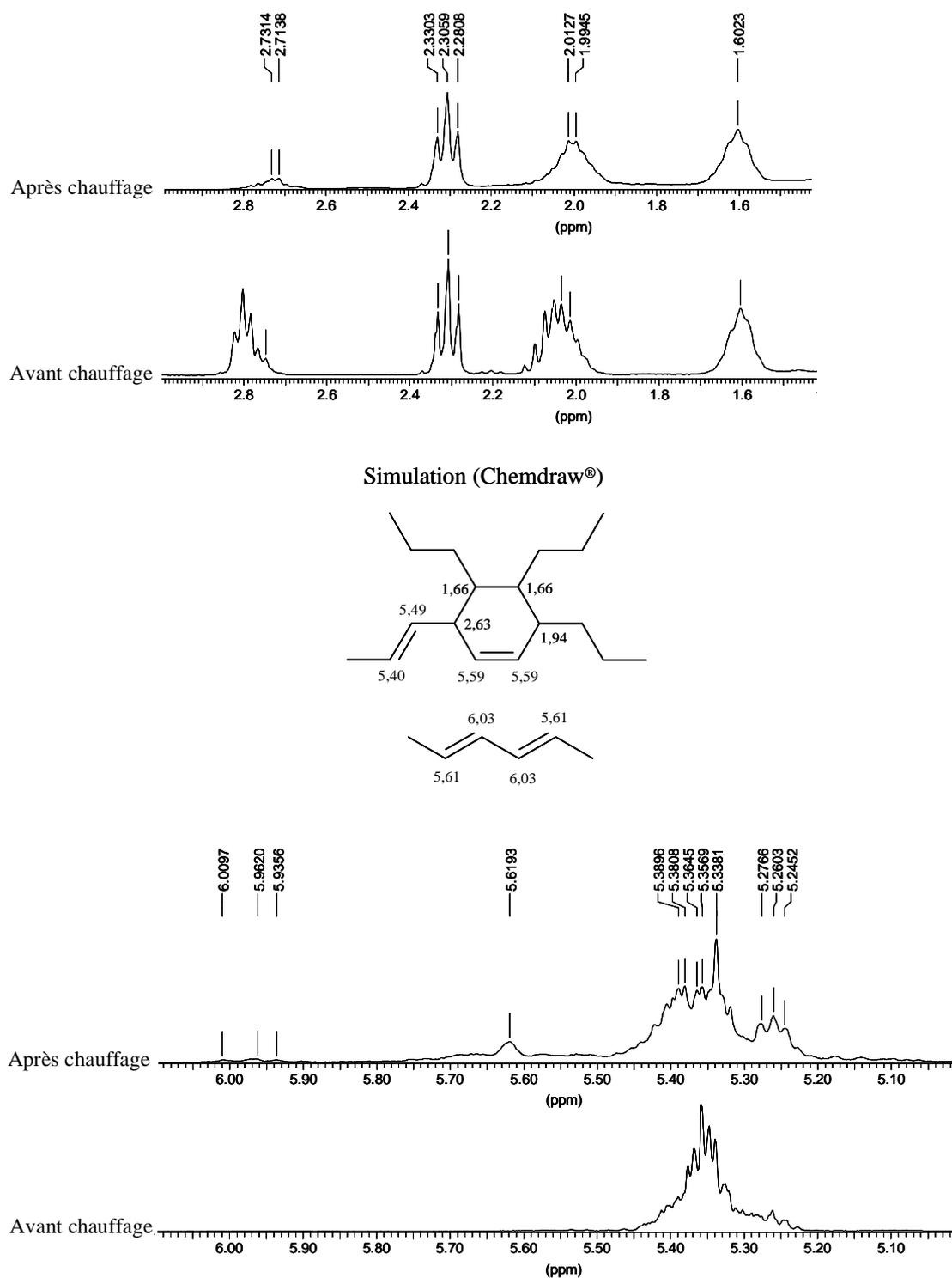


Figure 14 : Comparaison des spectres obtenus par RMN ^1H avant et après chauffage de l'huile de lin et déplacements chimiques attendus par simulation

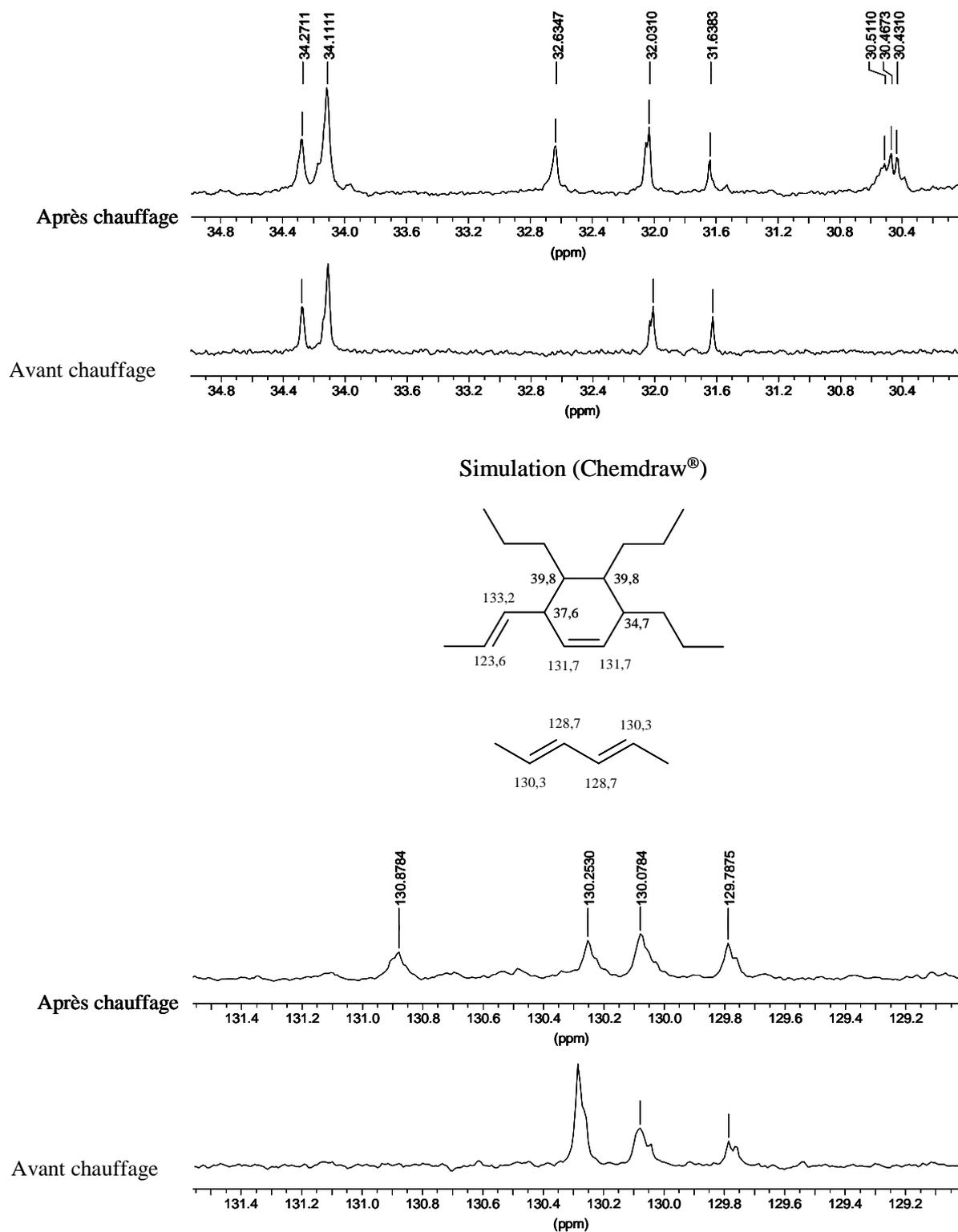


Figure 15 : Comparaison des spectres obtenus par RMN ^{13}C avant et après chauffage de l'huile de lin et déplacements chimiques attendus par simulation

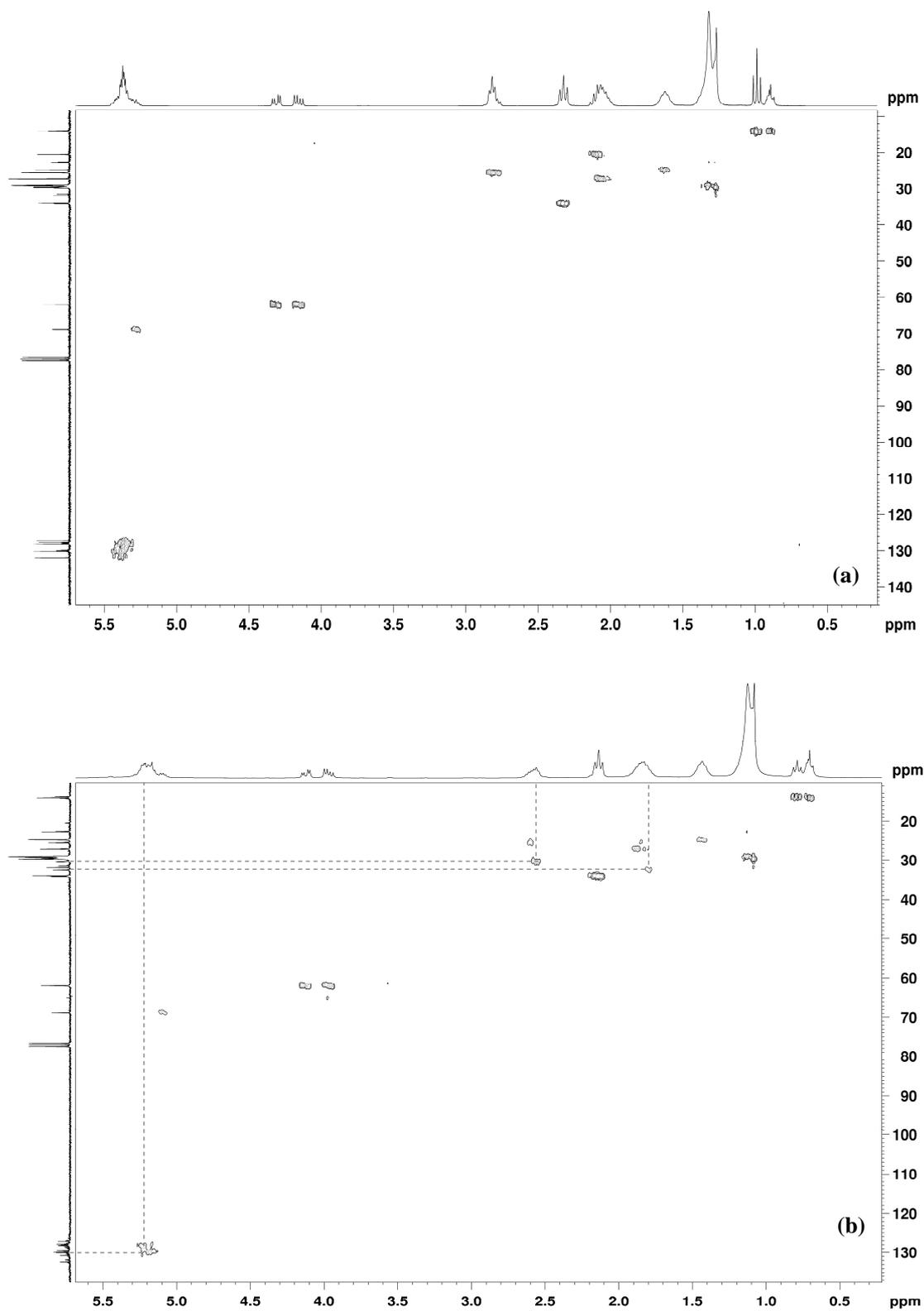


Figure 16 : Comparaison des spectres HMQC avant (a) et après (b) chauffage de l'huile de lin

La simulation en RMN ^1H montre une bonne adéquation entre les déplacements chimiques théoriques et expérimentaux pour des structures de type cyclohexène et diènes conjugués (δ théorique/ δ expérimental : 1,94/2,05 ; 2,63/2,80 ; 5,59/5,25 ppm), les pics correspondant aux protons des produits d'addition radicalaire étant confondus avec les pics de l'huile vierge. Ainsi, les pics de faible intensité observés aux environs de 6 ppm pourraient correspondre aux protons éthyléniques des diènes conjugués (intermédiaire réactionnel) tandis que les protons éthyléniques du cyclohexène seraient observés à 5,25 ppm.

La simulation en RMN ^{13}C n'est pas aussi satisfaisante (δ théorique/ δ expérimental : 34,7/32,6 ; 37,6/30,4 ; 131,7/130,9 ppm). Il est à noter que selon la version du logiciel utilisée, des fluctuations importantes pouvant aller jusqu'à 15 ppm sont observées sur certaines valeurs de déplacement chimique. Néanmoins, les pics à 129,8 et 130,1 ppm pourraient correspondre aux carbones éthyléniques d'un diène conjugué tandis que les nouveaux pics observés à 30,4 ; 32,6 et 130,9 ppm ne peuvent correspondre qu'aux carbones de la structure cyclique de Diels-Alder.

En conclusion, ces analyses RMN montrent la présence de nouveaux pics attribuables qu'à l'addition de type Diels-Alder. Malheureusement, l'existence de l'addition radicalaire n'est pas facile à prouver puisque la plupart des signaux RMN ^1H et ^{13}C correspondant aux produits d'addition radicalaire se confondent avec les autres signaux caractéristiques de l'huile de lin initiale. C'est pourquoi, nous nous sommes tournés vers la spectrométrie de masse.

2.2.3 Étude par spectrométrie de masse

2.2.3.1 Avant propos

Avant de présenter les résultats obtenus grâce à cette technique d'analyse, il nous a semblé nécessaire d'apporter quelques précisions concernant la démarche suivie et l'interprétation des données.

Pour obtenir les informations structurales que nous recherchons, nous avons réalisé deux types d'expériences : des expériences ESI-MS conventionnelles et des expériences ESI-MS/MS.

Les expériences ESI-MS conventionnelles permettent de détecter les ions moléculaires des produits de la réaction de standolisation. Il est ici indispensable de préciser que les spectres ESI-MS peuvent présenter, en outre des ions d'intérêt, des ions issus de contaminants présents dans les solvants, la seringue et les lignes d'introduction, la source d'ions et éventuellement des ions issus de la fragmentation d'ions se produisant dans la source (annexe 1.6).

Les expériences ESI-MS/MS consistent en l'étude des ions produits (fils) issus de la fragmentation d'un ion précurseur (parent) sélectionné par le spectromètre de masse, ici une trappe d'ions. La dissociation de l'ion précurseur a lieu en phase gazeuse (10^{-5} mBar) au sein de la trappe et est consécutive aux collisions avec le gaz tampon (hélium). Les dissociations de l'ion moléculaire sélectionné génèrent des ions produits caractéristiques des molécules étudiées selon des mécanismes de fragmentation bien définis²⁰. La compréhension de ces mécanismes de dissociation peut alors permettre de remonter à la structure de la molécule formée lors de la réaction de polymérisation thermique.

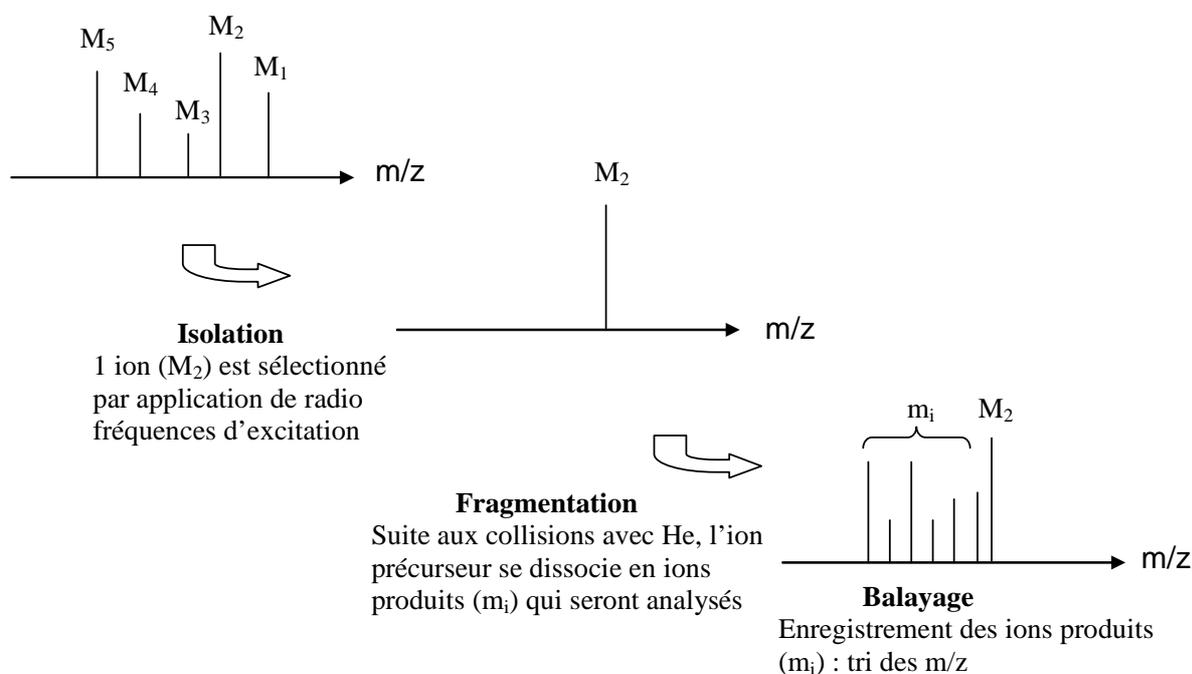


Figure 17 : Cycle d'isolation-fragmentation-balayage

Par conséquent, les études que nous avons réalisées se décomposent de la façon suivante:

- injection de l'échantillon en solution, ionisation ESI dans la source sous pression atmosphérique et analyse dans le spectromètre (en phase gazeuse sous vide poussé) des ions issus du mélange réactionnel conduisant à l'obtention d'un spectre appelé MS encore appelé spectre d'ions source.

- attribution pour chaque ion détecté d'une (ou des) structure(s) possible(s) en accord avec les valeurs de m/z

- vérification de l'existence de ces structures lors d'analyses complémentaires par des expériences ESI-MS/MS. Les ions produits issus de cette dissociation peuvent, à leur tour, être isolés et ensuite dissociés par collision avec l'hélium. Par conséquent, selon le nombre de cycles « isolation-fragmentation-balayage » effectués, on peut avoir des spectres dits MS^2 , MS^3 , MS^4 ...

Par ces processus de dissociation mettant en jeu des mécanismes particuliers, l'identification des fragments obtenus peut alors permettre de localiser les liaisons qui existaient entre ces fragments, et par suite d'identifier le ou les mécanismes mis en jeu lors de la réaction de standolisation.

Afin de ne se focaliser que sur l'information d'intérêt structural, nous n'indiquerons que les valeurs de m/z des ions moléculaires ou des ions produits nous renseignant sur la localisation et la nature des liaisons établies entre molécules.

Ainsi, seront relevés sur les spectres MS, les ions correspondants aux molécules présentes dans le milieu réactionnel et sur les spectres MS^n , les ions produits par dissociation et permettant de donner des informations structurales sur les composés étudiés. Les autres signaux non indicés correspondent à des contaminants identifiés au préalable ou à des espèces ne fournissant pas d'information structurale.

Du point de vue notation, les espèces entre parenthèses correspondent aux produits formés lors de la réaction thermique, tandis que les espèces entre crochets correspondent aux ions observés par spectrométrie de masse.

2.2.3.2 Étude de l'huile de lin standolisée

Un échantillon d'huile de lin standolisée à 30% de conversion en doubles liaisons a été préparé en ajoutant 5 μ L de LiI aqueux 0,1M à 10 μ L de la solution d'huile de lin 1 μ g/ μ L (dans CH₂Cl₂). Après agitation, le mélange est dilué dans de l'acétonitrile pour obtenir une concentration finale en huile de 20 ng/ μ L.

Par rapport à la gamme de masse accessible avec l'appareillage du laboratoire (m/z 50-2200 en mode standard), nous avons choisi de standoliser l'huile à un maximum de 30% de conversion pour ne pas obtenir des masses molaires trop importantes.

La figure 18 présente le spectre MS de l'huile de lin standolisée à 30% de conversion en doubles liaisons.

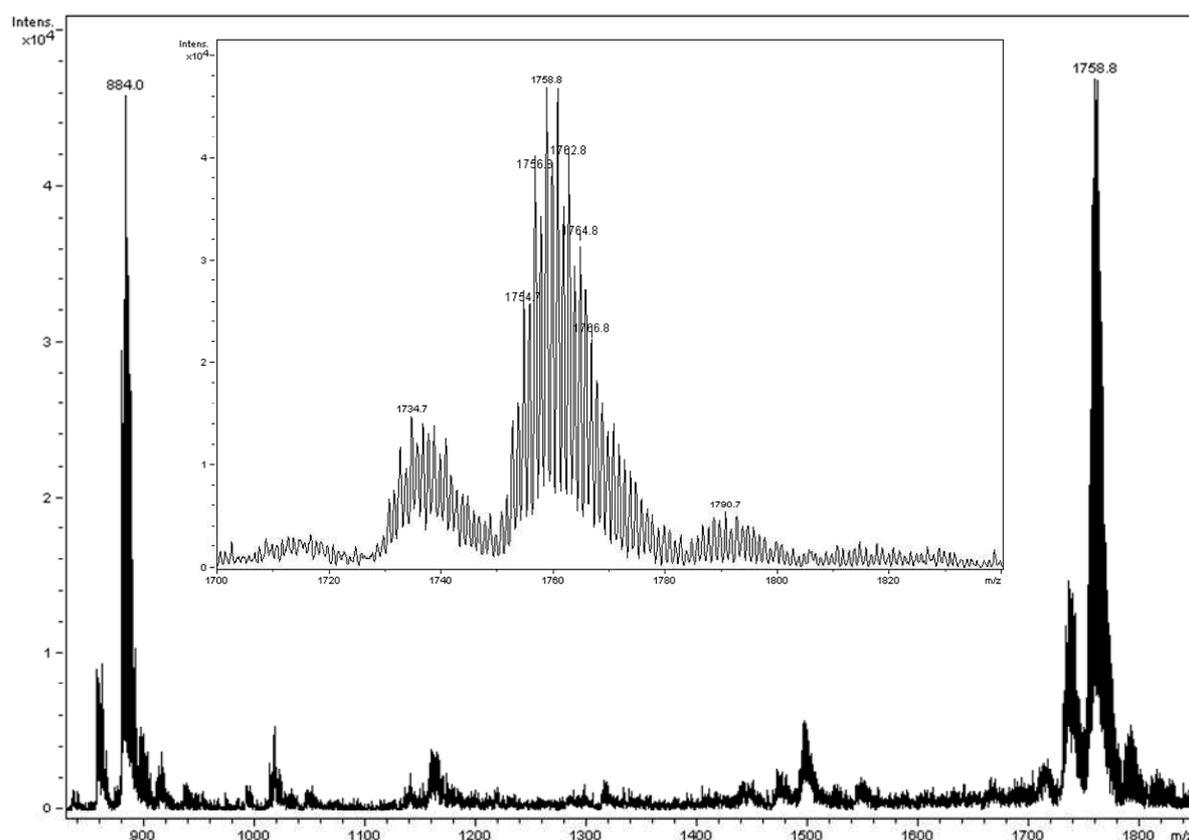


Figure 18 : Spectre MS de la solution lithiée l'huile de lin standolisée à 30 % de conversion en doubles liaisons

Comparé au spectre MS de l'huile de lin vierge (figure 5), ce spectre présente un nouveau massif d'ions situé à m/z 1725-1800 correspondant à la formation de dimères de triglycérides. La complexité du massif ionique s'explique par la multiplicité des combinaisons

entre triglycérides. Le caractère covalent de la dimérisation a été vérifié en réalisant des expériences de MS/MS ; en effet, chaque dimère sélectionné génère par fragmentation (ou après dissociations induites par collision) des ions produits issus des pertes d'acides gras constitutifs et non des monomères lithiés.

Ceci confirme la présence de réactions intermoléculaires entre les molécules de triglycérides. Les molécules de trimères de triglycérides détectées en SEC ont des masses molaires trop élevées pour être observées en MS et sont, de plus, minoritaires par rapport aux dimères²¹.

Devant la complexité du mélange réactionnel obtenu en termes de composition, nous avons décidé de changer de stratégie d'analyse en étudiant l'huile de lin standolisée et saponifiée et en menant, en parallèle, une étude sur les molécules modèles afin d'élucider les mécanismes de la réaction de standolisation.

2.2.3.3 Étude sur des molécules modèles

Les molécules modèles sont les acides gras et esters d'acides gras saturés, mono-insaturés ou di-insaturés présentés dans le tableau 5.

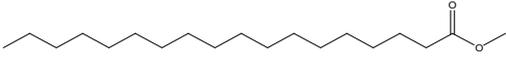
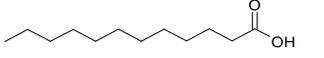
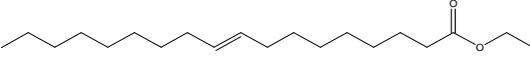
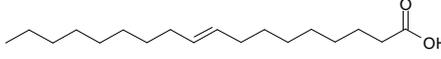
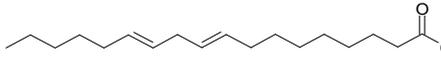
Nom	Abréviation	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Fournisseur
Stéarate de méthyle	SM		298	Acros
Acide laurique	AL		200	Aldrich
Oléate d'éthyle	OE		310	Aldrich
Acide élaïdique	AE		282	Aldrich
Acide linoléique	L		280	Aldrich

Tableau 5 : Molécules modèles étudiées

Nous avons, tout d'abord, étudié le comportement individuel de chaque molécule sous l'effet de la température puis l'étude s'est étendue à des mélanges de molécules.

Les réactifs ont été introduits dans un ballon de 10 mL, chauffés à 180°C sous 20 mmHg pendant 3h, sous agitation magnétique et atmosphère inerte. Pour des raisons techniques, liées essentiellement aux quantités de produits disponibles, nous n'avons pas pu reproduire les conditions de la réaction de standolisation, c'est-à-dire chauffer le mélange à 300°C.

Chaque mélange réactionnel a ensuite été solubilisé dans de l'acétonitrile à la concentration de 20 ng/ μ L puis analysé en spectrométrie de masse :

- en mode ESI- dans le cas des acides qui sont ionisés sous leur forme carboxylate
- en mode ESI+ après ajout d'une solution de LiI à 1 μ g/ μ L dans le cas des esters.

2.2.3.3.1 Acide gras et ester d'acide gras saturés

2.2.3.3.1.1 Étude de l'acide laurique (AL)

Le spectre MS de l'acide laurique enregistré est présenté sur la figure 19.

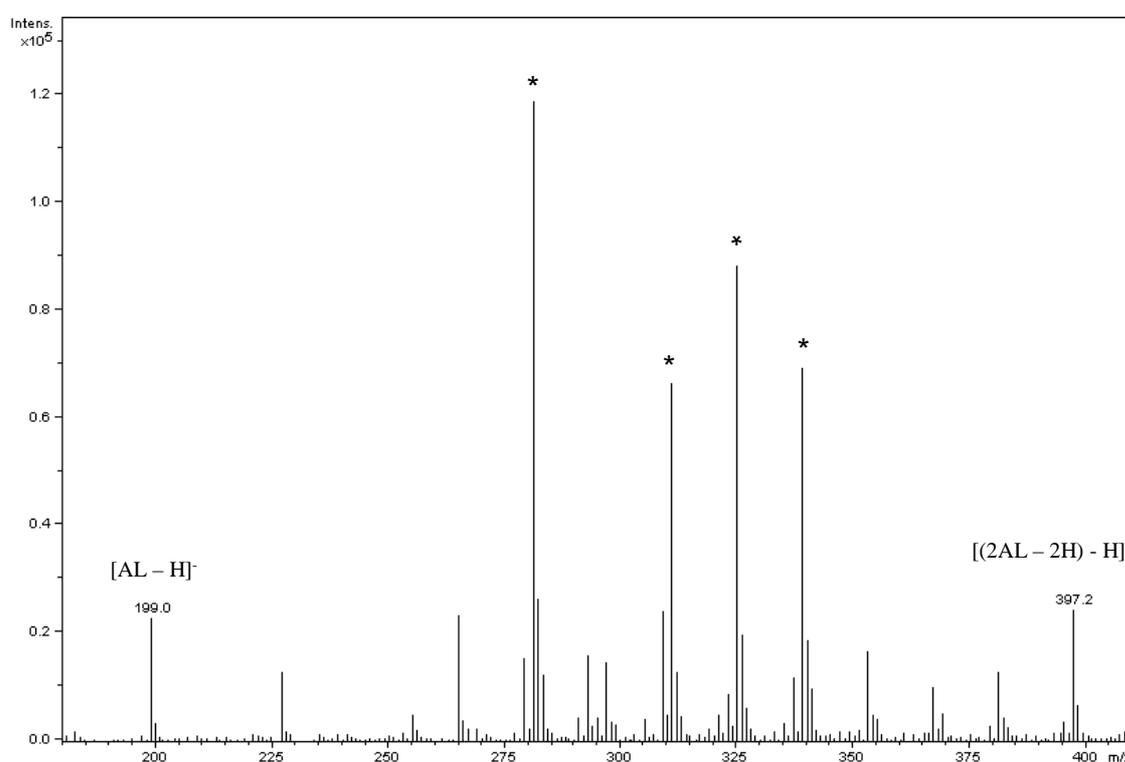


Figure 19 : Spectre MS de l'acide laurique après chauffage (* : contaminants)

L'ion à m/z 199 correspond à la molécule déprotonée de l'acide laurique n'ayant pas réagi. L'ion à m/z 397 correspondrait au produit de couplage entre deux radicaux d'acide laurique après arrachement de deux H^\bullet . Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons procédé à une analyse MS/MS de l'ion précurseur à m/z 397 (figure 20).

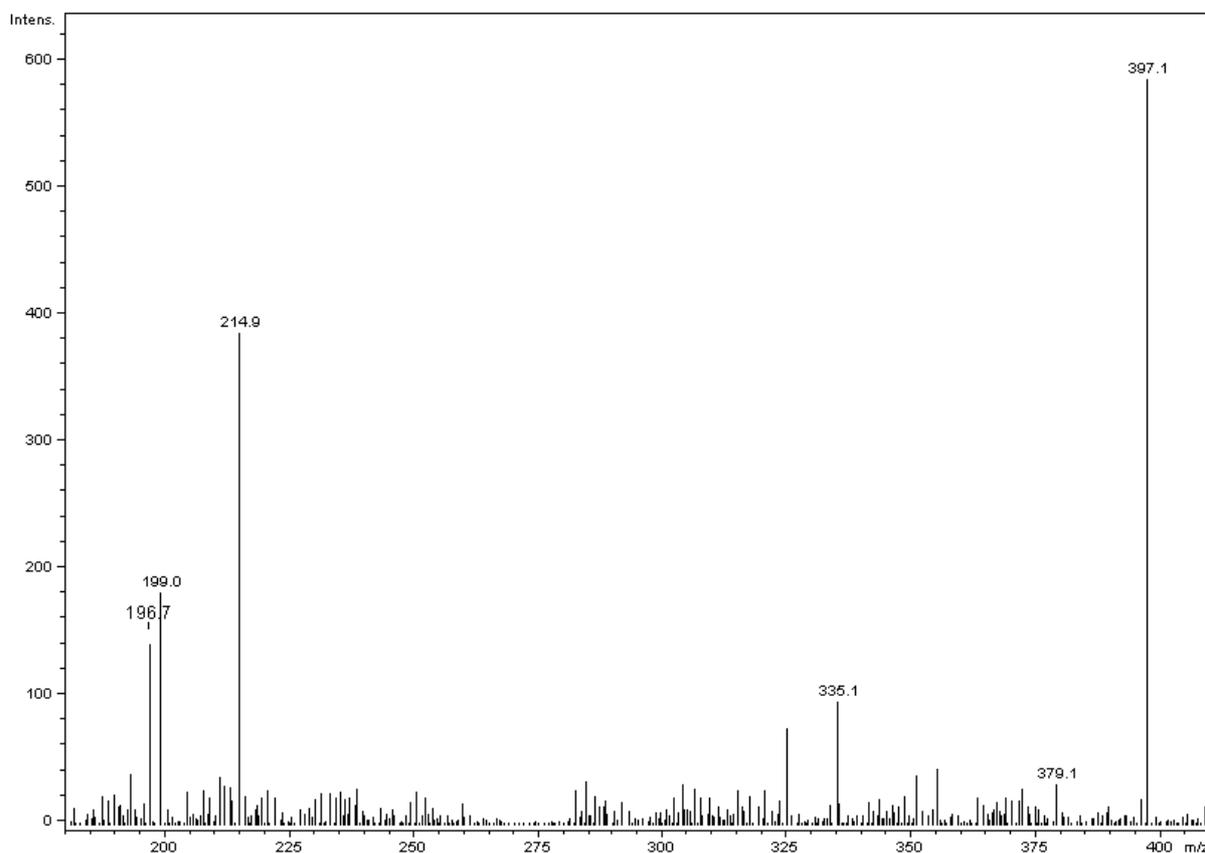
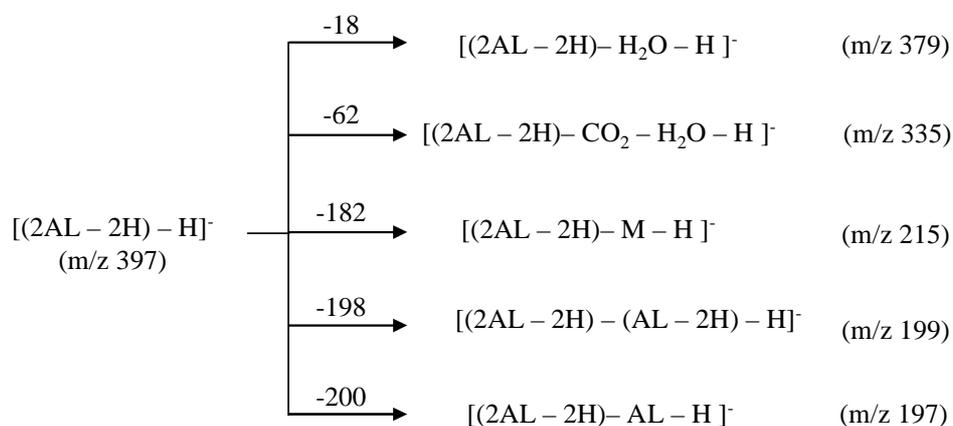


Figure 20 : Spectre MS^2 de l'ion à m/z 397

Les ions identifiés sur le spectre MS^2 de la figure 20 correspondent aux ions produits suivants :



Les pertes de molécules comme H₂O et CO₂ sont dues à des réarrangements classiquement observés dans le cas d'acides carboxyliques.

La présence de l'ion à m/z 215 peut être justifiée lorsque la molécule résulte du couplage de 2AL en α de la fonction acide carboxylique, comme l'indique le mécanisme de fragmentation donné en figure 21.

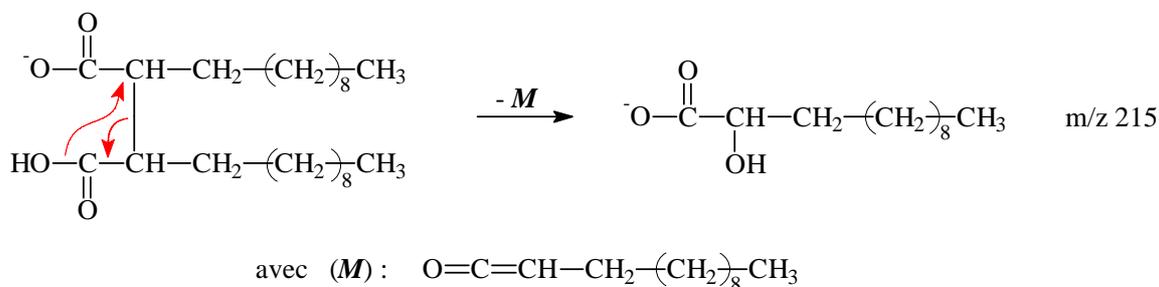


Figure 21 : Mécanisme de réarrangement à quatre centres permettant d'obtenir l'ion à m/z 215

L'espèce (*M*) correspond à une molécule de cétène bien définie, et son obtention par le mécanisme mis en jeu n'est possible que si le couplage a eu lieu pour au moins une molécule d'AL en α de la fonction acide carboxylique.

Enfin, les ions à m/z 197 et 199 résultent de deux mécanismes analogues de fragmentation impliquant un réarrangement à 4 centres et un transfert d'hydrogène (figures 22 et 23). Selon le sens du transfert d'hydrogène et la localisation de la charge, les ions produits résultants sont issus de la perte de l'acide gras d'origine (AL) ou de l'acide gras mono insaturé (AL-2H). Les figures 22 et 23 présentent le cas d'une molécule obtenue par couplage de 2AL en α de la fonction acide carboxylique. Toutefois, contrairement au mécanisme de la figure 21, ces deux mécanismes pourraient se produire quelle que soit la position du couplage sur les chaînes alkyles des AL.

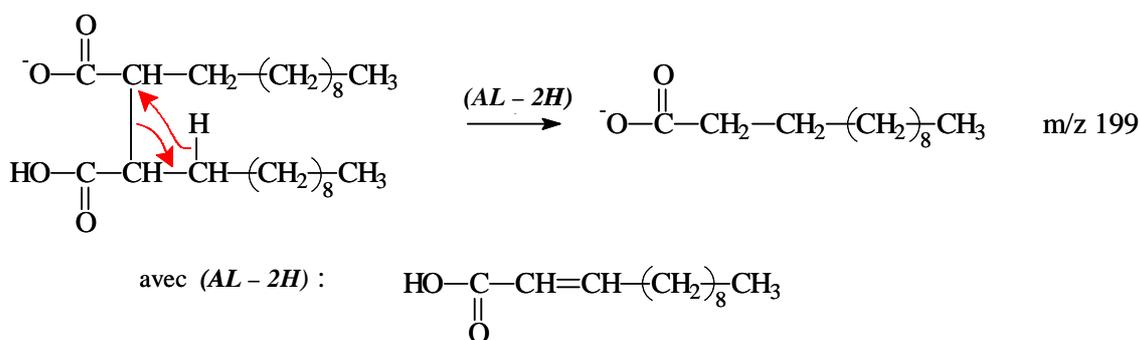


Figure 22 : Mécanisme d'obtention de l'ion à m/z 199

L'espèce $[(SM)_2 + Li]^+$ est, en fait, un agrégat non covalent formé dans la source du spectromètre de masse au cours du processus d'ionisation electrospray. En effet, nous avons vérifié que l'intensité de l'ion à m/z 603,6 variait en fonction de la tension de cône, ce qui est typique d'un agrégat non covalent.

Contrairement aux acides gras saturés l'arrachement d'un H^\bullet sur la chaîne acyle d'un ester d'acide gras saturé soumis à un chauffage à haute température semble donc ne pas avoir lieu. Ceci montre l'implication de la fonction acide carboxylique dans la formation des radicaux.

2.2.3.3.2 Acide gras et ester d'acide gras mono-insaturés

2.2.3.3.2.1 Étude de l'acide élaïdique (AE)

Le spectre MS en mode ESI- de l'acide élaïdique obtenu après chauffage est présenté sur la figure 25.

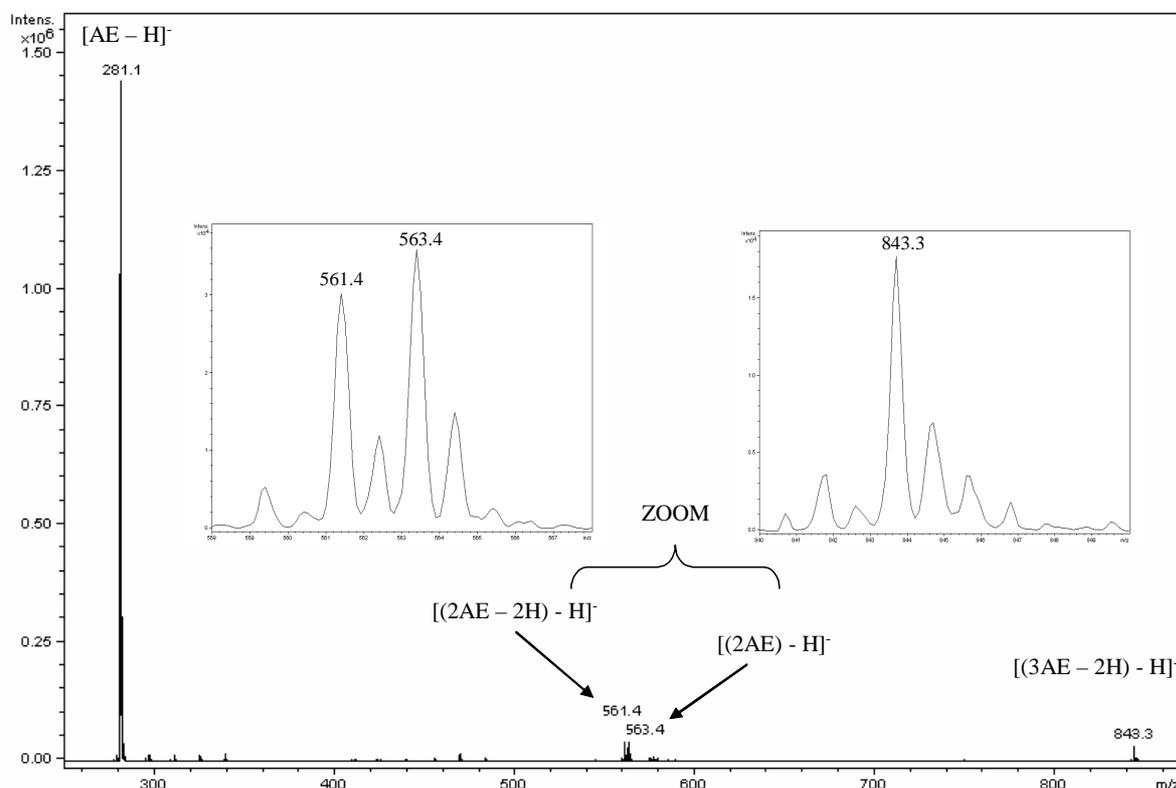


Figure 25 : Spectre ESI/MS de l'acide élaïdique après chauffage

La molécule déprotonée $[\text{AE-H}]^-$ de l'acide élaïdique, d'abondance relative élevée, est observée à m/z 281. Les ions à m/z 561, 563 correspondent respectivement à des dimères covalents déprotonés, $[(2\text{AE}-2\text{H})-\text{H}]^-$ et $[(2\text{AE})-\text{H}]^-$. Enfin, l'ion à m/z 843 correspond à un trimère, $[(3\text{AE}-2\text{H})-\text{H}]^-$. Afin de déterminer la structure des espèces formées, ou d'obtenir des informations structurales les concernant, nous avons réalisé l'analyse MS^2 des ions à m/z 561, 563 et 843.

2.2.3.3.2.1.1 Étude MS^2 de l'ion $[(2\text{AE}-2\text{H})-\text{H}]^-$ à m/z 561

La valeur de m/z 561 nous laisse supposer qu'il s'agit d'une espèce résultant d'un couplage entre deux radicaux d'acide élaïdique après perte de deux H^\bullet ou de l'addition d'un radical d'acide élaïdique sur la double liaison d'une seconde molécule d'acide élaïdique suivie de l'élimination d'un H^\bullet (RAE).

Le spectre ESI/MS^2 de l'ion à m/z 561 est reporté en figure 26.

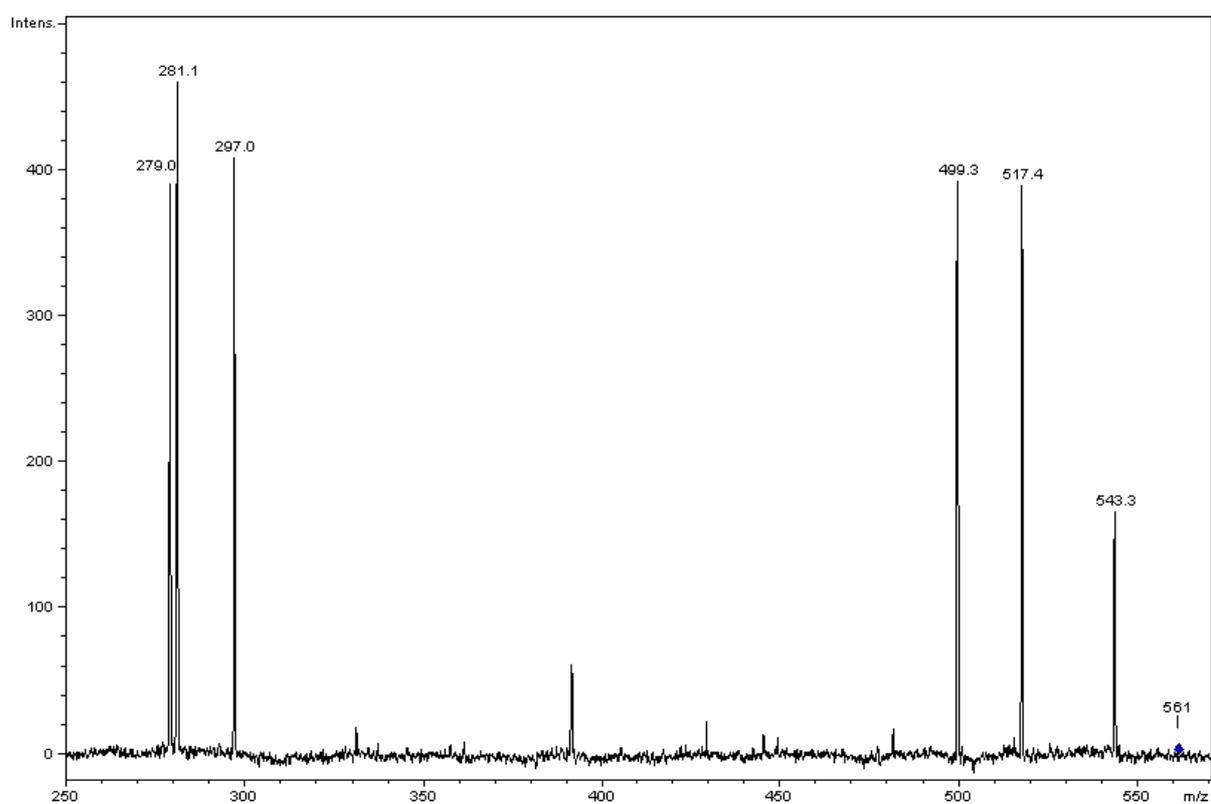


Figure 26 : Spectre ESI/MS^2 de l'ion à m/z 561

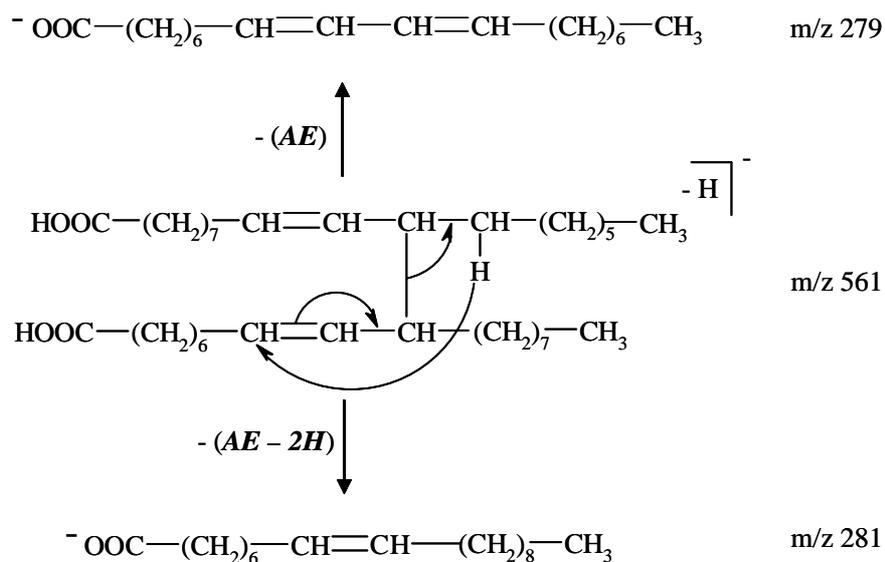


Figure 30 : Mécanisme de réarrangement à six centres permettant l'obtention des ions à m/z 279 et m/z 281 à partir d'une molécule issue d'une addition radicalaire suivie d'une élimination (RAE)

L'analyse MS^2 de l'ion à m/z 561 tend à confirmer l'hypothèse de départ, à savoir que, à haute température, deux molécules d'acide élaïdique peuvent se lier entre elles :

- soit par réaction de couplage due à des radicaux formés en α de la fonction acide carboxylique et/ou de la double liaison
- soit par réaction d'addition radicalaire suivie d'une élimination.

2.2.3.3.2.1.2 Étude MS^2 de l'ion $[(2AE) - H]^-$ à m/z 563

L'ion à m/z 563 s'expliquerait par une réaction d'addition radicalaire entre deux molécules d'acide élaïdique suivie d'une combinaison avec un H^\bullet (RAC).

L'analyse MS^2 de cet ion est donnée sur la figure 31.

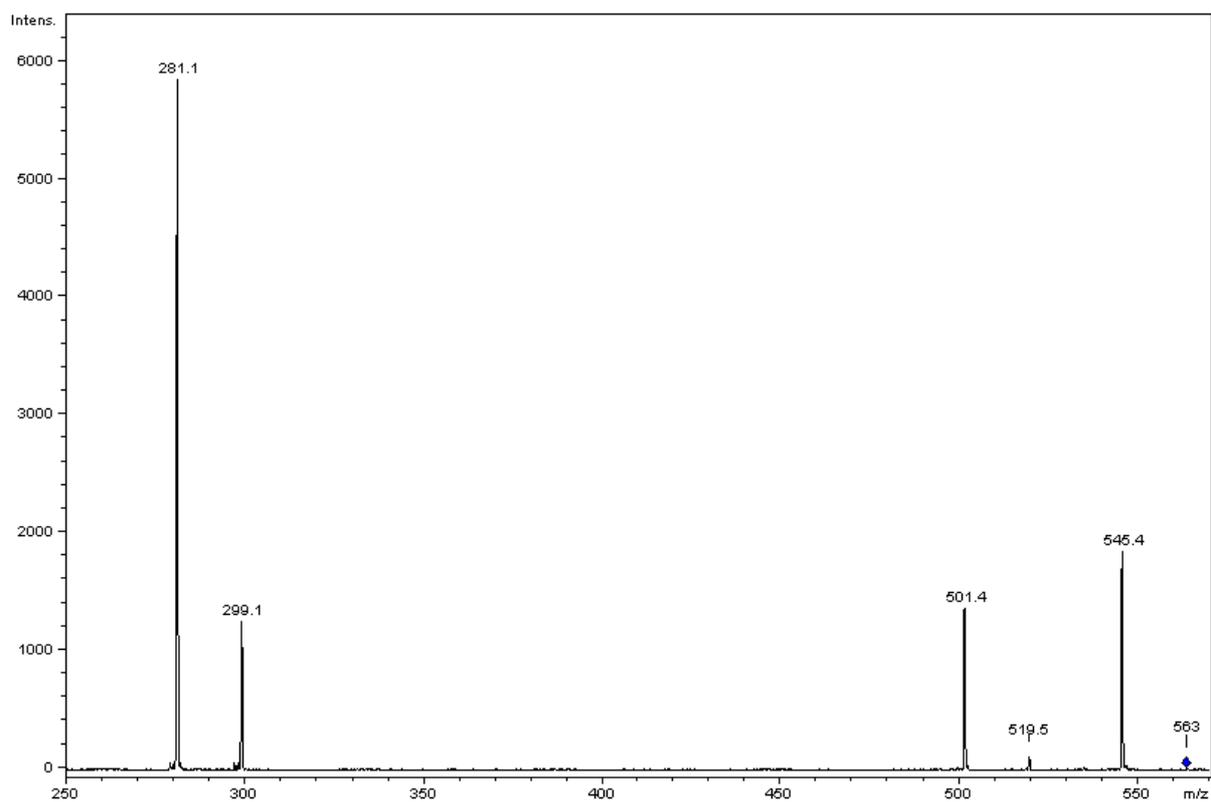
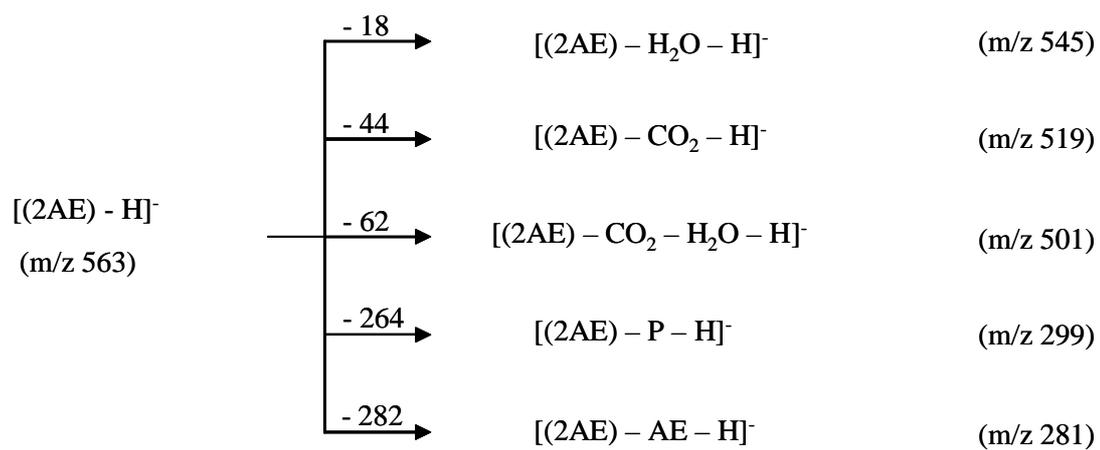


Figure 31 : Spectre MS² de l'ion à m/z 563

Les ions identifiés sur le spectre MS² de la figure 31 correspondent aux ions produits suivants :



Le spectre MS² montre à nouveau des pertes classiques de H₂O et CO₂.

Les ions produits à m/z 299 et 281 résultent des mécanismes présentés précédemment (Cf § 2.2.3.3.2.1.1), et correspondent respectivement à la perte du cétène (P) et à la perte d'une molécule d'acide élaïdique selon les mécanismes des figures 27 et 29.

Par ailleurs, la perte d'une molécule d'acide élaïdique peut aussi s'expliquer par le mécanisme présenté sur la figure 32.

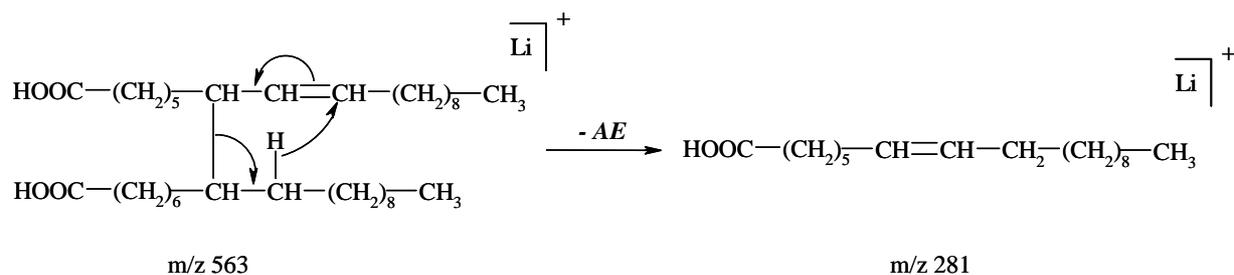


Figure 32 : Mécanisme de réarrangement à quatre centres permettant d'obtenir l'ion à m/z 281

La MS^2 de l'ion à m/z 563 confirme donc la formation d'un carboradical en α de la fonction acide carboxylique et permet aussi d'envisager la formation d'un radical en α de la double liaison. Ces radicaux s'additionnent ensuite sur la double liaison d'une seconde molécule d'acide élaïdique.

2.2.3.3.2.1.3 Étude MS^2 de l'ion $[(3 \text{ AE} - 2\text{H}) - \text{H}]^-$ à m/z 843

L'ion $[(3 \text{ AE} - 2\text{H}) - \text{H}]^-$ à m/z 843 résulterait, soit d'une addition radicalaire entre trois molécules d'acide élaïdique suivie d'une élimination de H^\bullet , soit d'une addition radicalaire entre deux molécules d'acide élaïdique suivie d'un couplage avec un troisième radical d'acide élaïdique.

L'analyse MS^2 est donnée sur la figure 33.

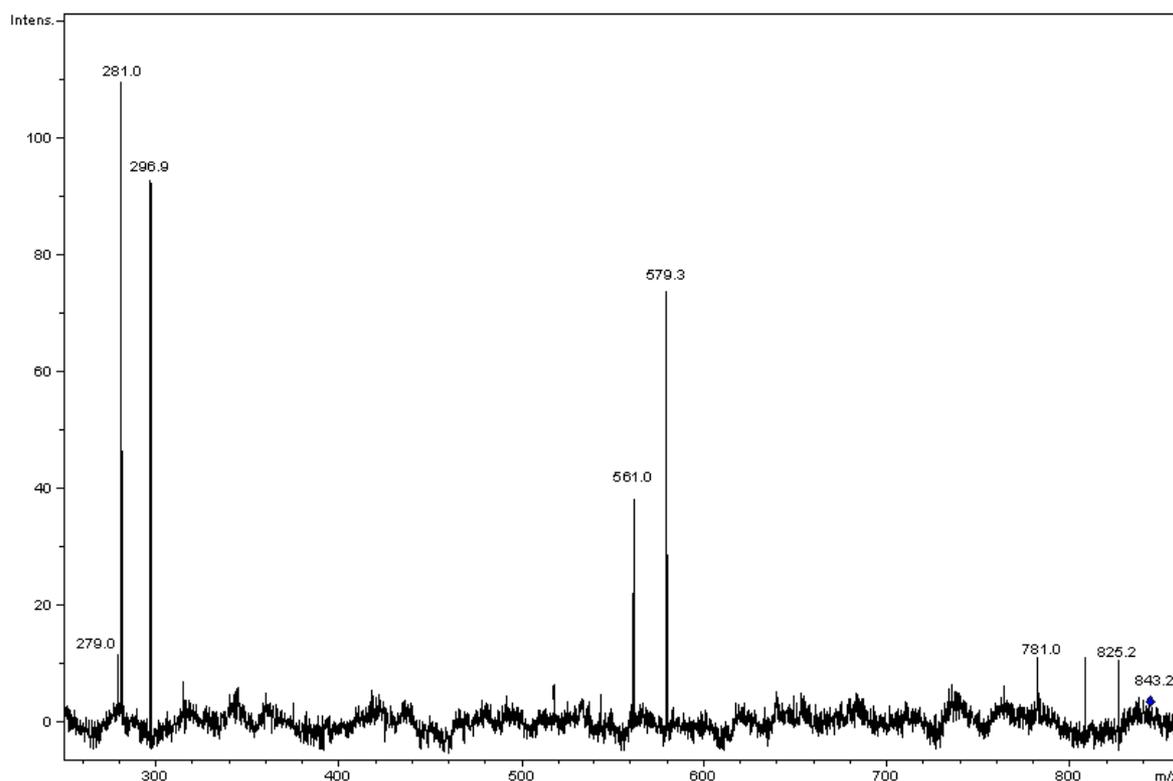
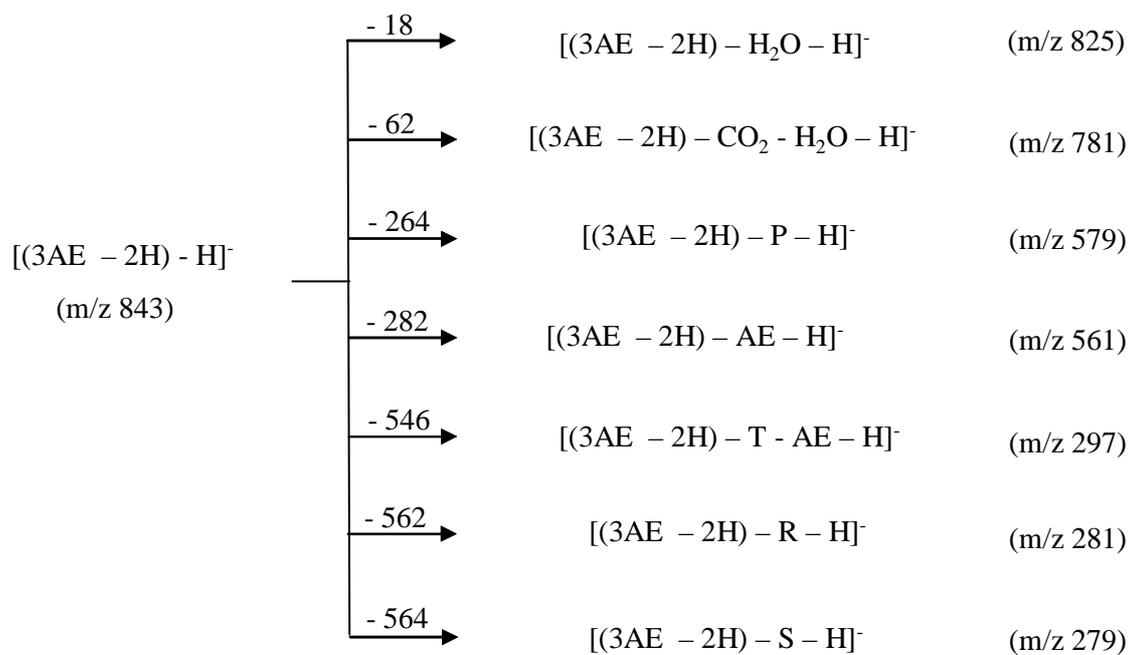


Figure 33 : Spectre MS² de l'ion à m/z 843

Les ions identifiés sur le spectre MS² de la figure 33 correspondent aux ions produits suivants :



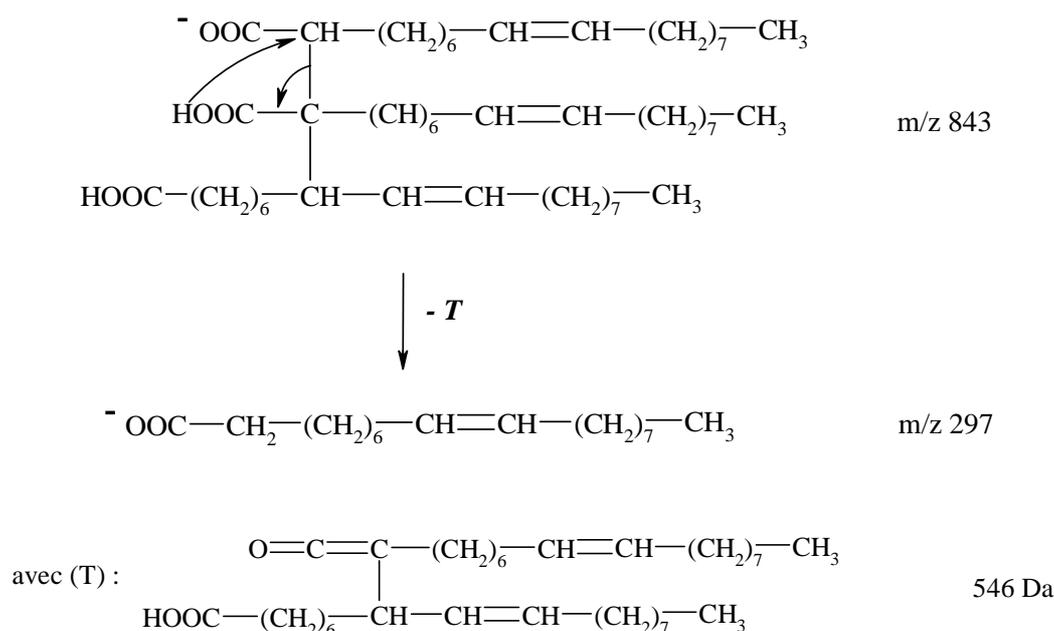


Figure 35 : Mécanisme de réarrangement à quatre centres permettant d'obtenir l'ion à m/z 297 à partir d'une espèce issue d'une réaction d'addition radicalaire suivie d'un couplage

Des mécanismes de réarrangement à quatre et six centres (figure 36) permettent également d'expliquer la perte, respectivement, de la molécule (**R**) et de la molécule (**S**) (figure 37).

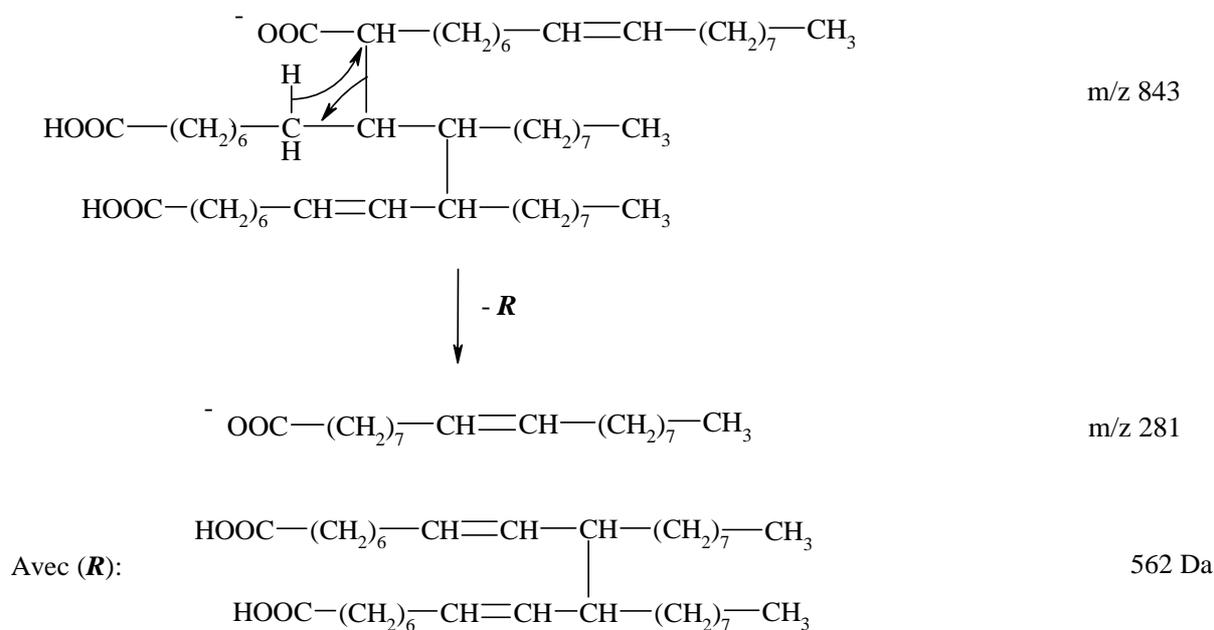


Figure 36 : Mécanisme de réarrangement à quatre centres permettant d'obtenir l'ion à m/z 281 à partir d'une espèce issue d'une addition radicalaire suivie d'une élimination

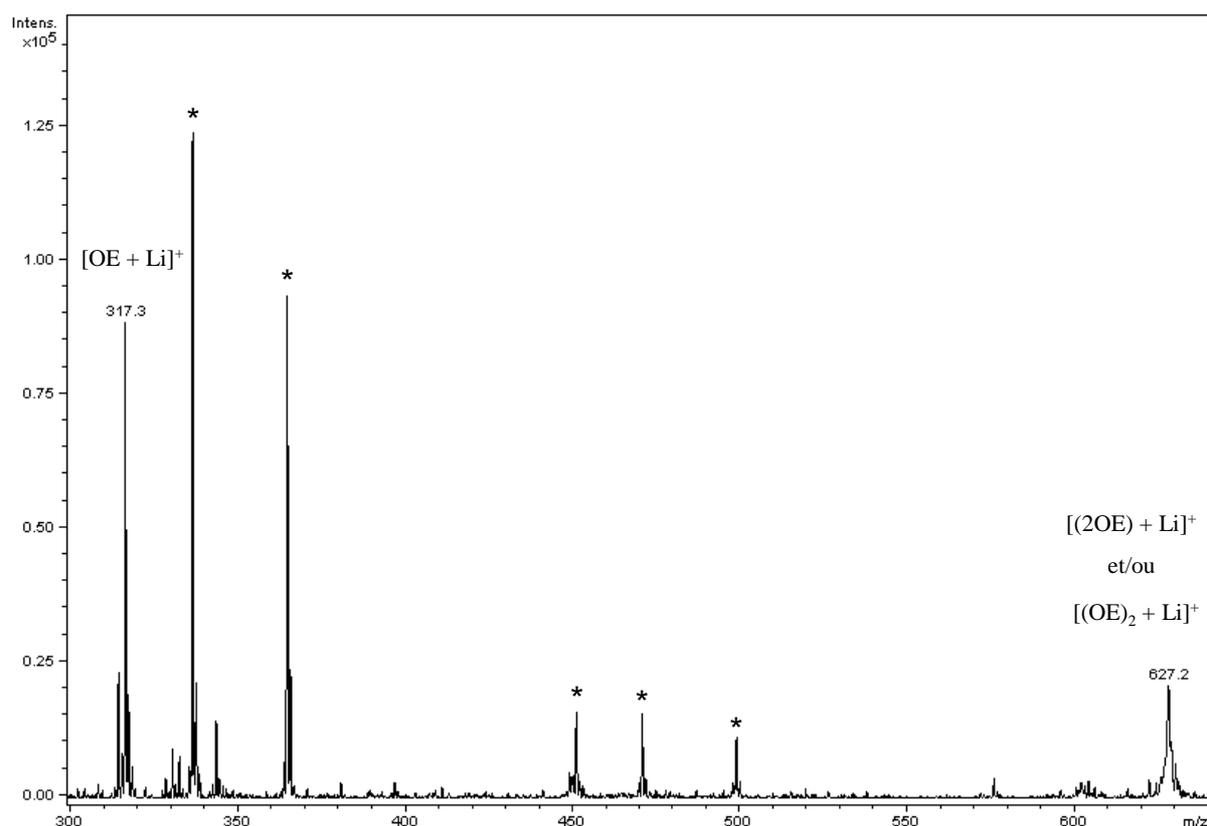


Figure 38 : Spectre MS de l'oléate d'éthyle après chauffage (* : contaminants)

Par ailleurs, aucun ion à m/z 625 correspondant à l'adduit lithié ($2\text{ OE} - 2\text{H}$) n'est détecté. Par conséquent, le produit qui résulterait d'un couplage de deux radicaux d'oléate d'éthyle ou d'une addition radicalaire suivie d'une élimination entre deux molécules d'oléate d'éthyle en α de la double liaison n'est pas observé.

En conclusion, conformément à ce qui avait été envisagé dans le cas de l'acide élaïdique, la formation d'un radical en α de la double liaison de l'oléate d'éthyle est envisageable.

2.2.3.3.3 Étude du mélange acide élaïdique (AE) et acide linoléique (L)

Nous avons étudié l'acide linoléique seul mais cette étude n'apporte pas d'information supplémentaire sur les mécanismes de la réaction de standolisation. Par conséquent, nous avons mené une étude sur un mélange équimolaire d'acide élaïdique et d'acide linoléique afin

d'étudier les réactivités des deux classes d'acides, mono- et di-insaturés présents simultanément dans le milieu réactionnel. Dans l'optique d'optimiser le rapport signal sur bruit des spectres de masse, le mode d'ionisation ESI⁺ a été choisi pour l'analyse du mélange. Une solution de LiI a donc été ajoutée au préalable.

Les résultats de cette étude n'apportent pas d'information structurale intéressante car la fragmentation en ESI/MS d'un adduit de Diels-Alder se traduit par un mécanisme rétro Diels-Alder²². Par conséquent, les fragments obtenus correspondent aux réactifs de départ, ce qui ne permet pas de savoir si l'espèce fragmentée était réellement un adduit ou un simple agrégat. Un moyen d'empêcher ce mécanisme de fragmentation est de modifier la double liaison du cycle de Diels-Alder formé avant analyse.

C'est pourquoi, nous avons réalisé une réaction de Wagner sur le mélange standolisé. Cette réaction consiste à oxyder les doubles liaisons présentes dans le milieu par KMnO₄ afin d'introduire deux fonctions hydroxyle (figure 39). Le détail du protocole est donné en annexe 3.5.

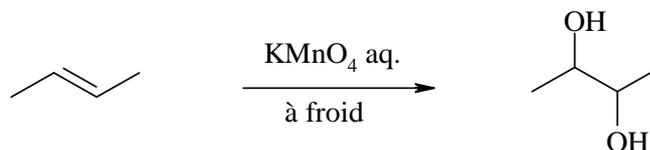


Figure 39 : Réaction de Wagner²³

Il est à noter que cette réaction peut avoir lieu sur tout type de double liaison présente dans le milieu réactionnel.

Les différents ions que nous avons identifiés sur le spectre MS en mode ESI⁺ correspondent aux différentes espèces obtenues répertoriées dans le tableau 6.

Masse molaire en m/z	Espèces envisagées
287	$[L + Li]^+$
289	$[AE + Li]^+$
321	$[L_{\text{mod}} + Li]^+$
323	$[AE_{\text{mod}} + Li]^+$
355	$[L_{2^*\text{mod}} + Li]^+$
599	$[(2L - 2H)_{\text{mod}} + Li]^+$
601	$[(2L)_{\text{mod}} + Li]^+$ et/ou $[(L + AE - 2H)_{\text{mod}} + Li]^+$
603	$[(2AE - 2H)_{\text{mod}} + Li]^+$ et/ou $[(L + AE)_{\text{mod}} + Li]^+$
605	$[(2AE)_{\text{mod}} + Li]^+$
633	$[(2L - 2H)_{2^*\text{mod}} + Li]^+$
635	$[(L + AE - 2H)_{2^*\text{mod}} + Li]^+$ et/ou $[(2L)_{2^*\text{mod}} + Li]^+$

Tableau 6 : Espèces recensées après chauffage du mélange d'acide élaïdique et d'acide linoléique

Concernant la notation des espèces dans ce tableau, lorsque l'abréviation « mod » est notée, cela signifie qu'une seule double liaison est modifiée et est donc porteuse de deux fonctions hydroxyle. Lorsque « 2*mod » est inscrit, alors deux doubles liaisons sont modifiées.

Afin de déterminer la structure des espèces formées, nous avons réalisé la fragmentation des ions à m/z 599 et 603. Nous avons choisi d'expliquer ces deux ions car, d'une part, l'espèce à m/z 599 ne s'explique que par une seule réaction. D'autre part, les ions à m/z à 601 et 603 peuvent s'expliquer par les mêmes mécanismes, par conséquent, nous étudierons un seul de ces ions : celui à m/z 603.

2.2.3.3.3.1 Étude MS^2 de l'ion à m/z 599 correspondant à l'espèce $[(2L-2H)_{mod} + Li]^+$

La masse molaire de ce composé (593 Da) laisse supposer qu'il s'agit d'une espèce issue d'une réaction entre deux acides gras di-insaturés (*L*) présentant une modification.

L'analyse MS^2 de cet ion est présentée sur la figure 40.

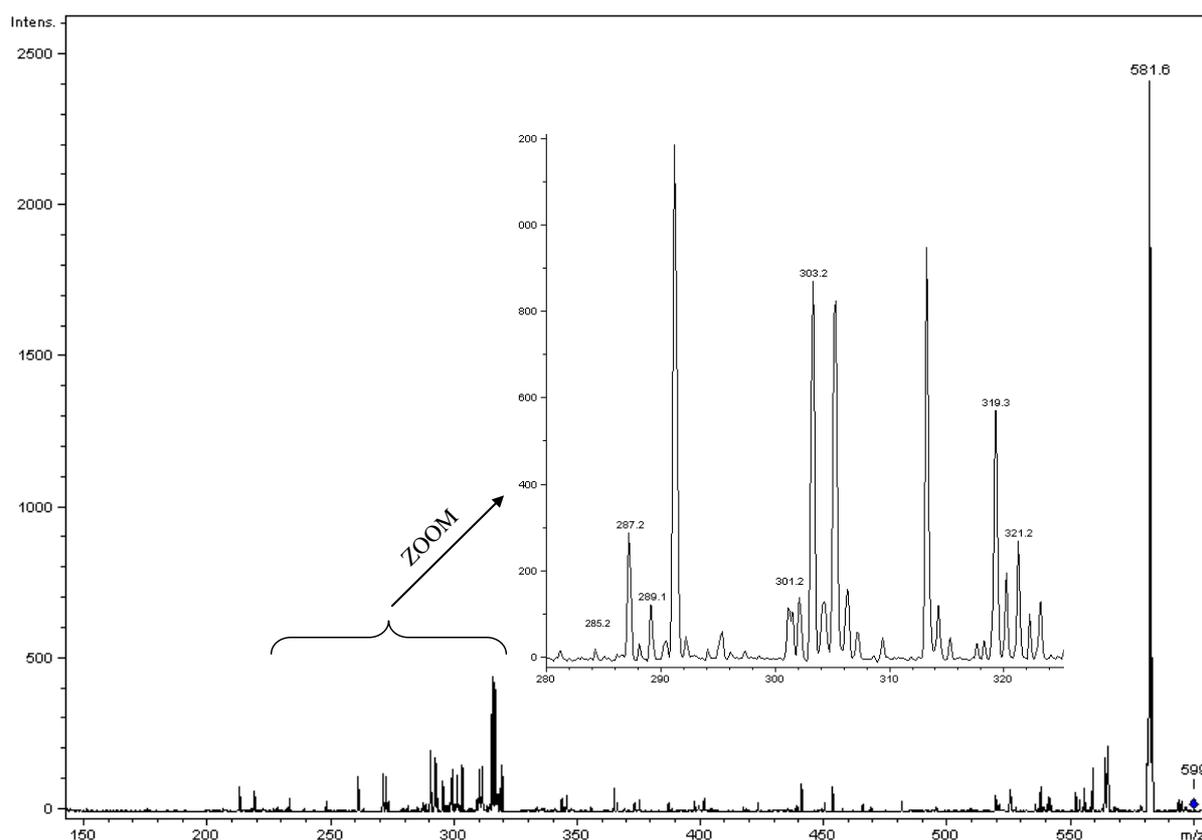
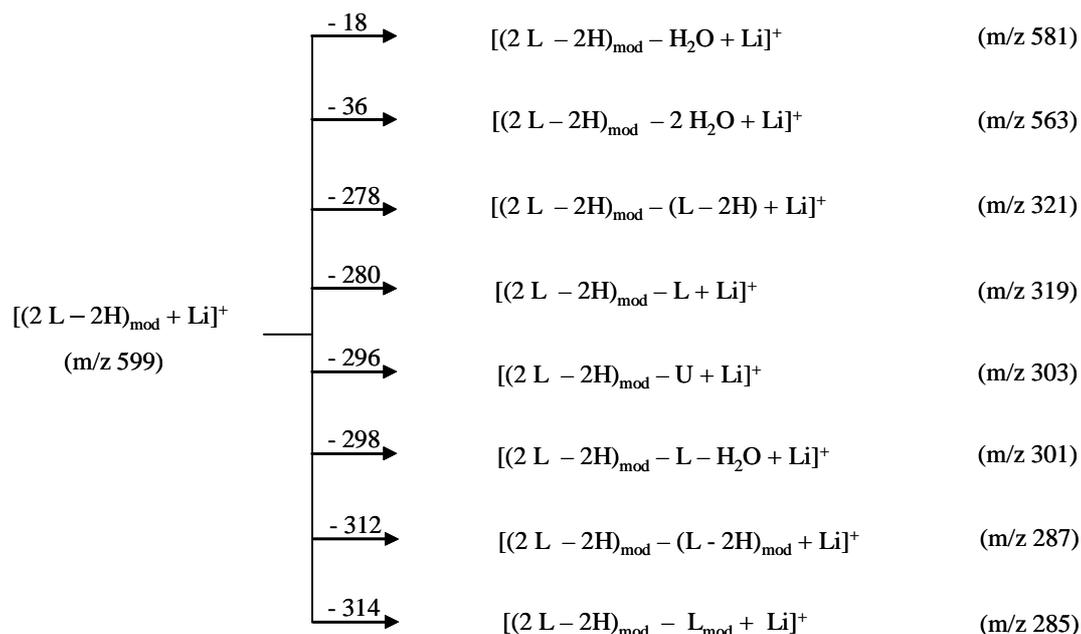


Figure 40 : Spectre MS^2 de l'ion à m/z 599

Les ions identifiés sur le spectre MS^2 de la figure 40 correspondent aux ions produits suivants :



Les pertes observées peuvent s'expliquer par les mêmes mécanismes que ceux précédemment vu (Cf § 2.2.3.3.2.1.1).

La perte du cétène (*U*) implique un couplage en α de la fonction acide carboxylique pour au moins une des deux molécules d'acide gras (figure 41).

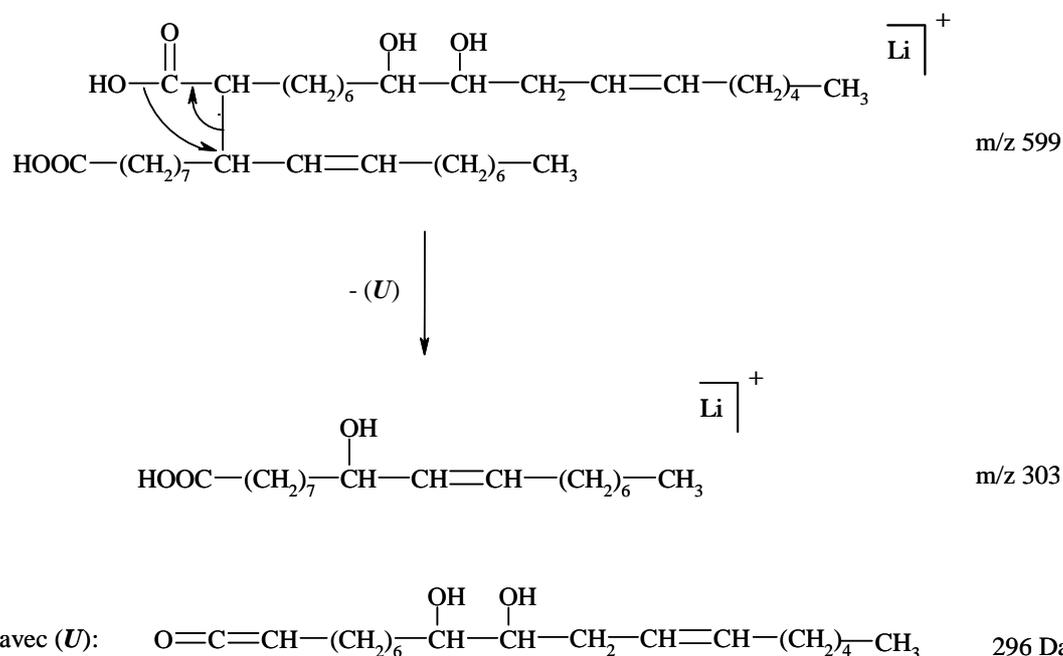


Figure 41 : Mécanisme de réarrangement à quatre centres permettant d'obtenir l'ion à m/z 303 à partir d'une espèce issue d'un couplage en α de la fonction acide carboxylique

En revanche, les perte de L, L_{mod} , $(L - 2H)$, $(L - 2H)_{\text{mod}}$ peuvent s'expliquer à partir d'une molécule issue d'une addition radicalaire (RAE) à partir d'un radical formé aussi bien en α de la fonction acide carboxylique qu'en α d'une double liaison.

2.2.3.3.3.2 Etude MS^2 de l'ion à m/z 603

2.2.3.3.3.2.1 correspondant à l'espèce $[(L + AE)_{\text{mod}} + Li]^+$

Le spectre de l'analyse MS^2 de l'ion à m/z 603 est présenté sur la figure 42.

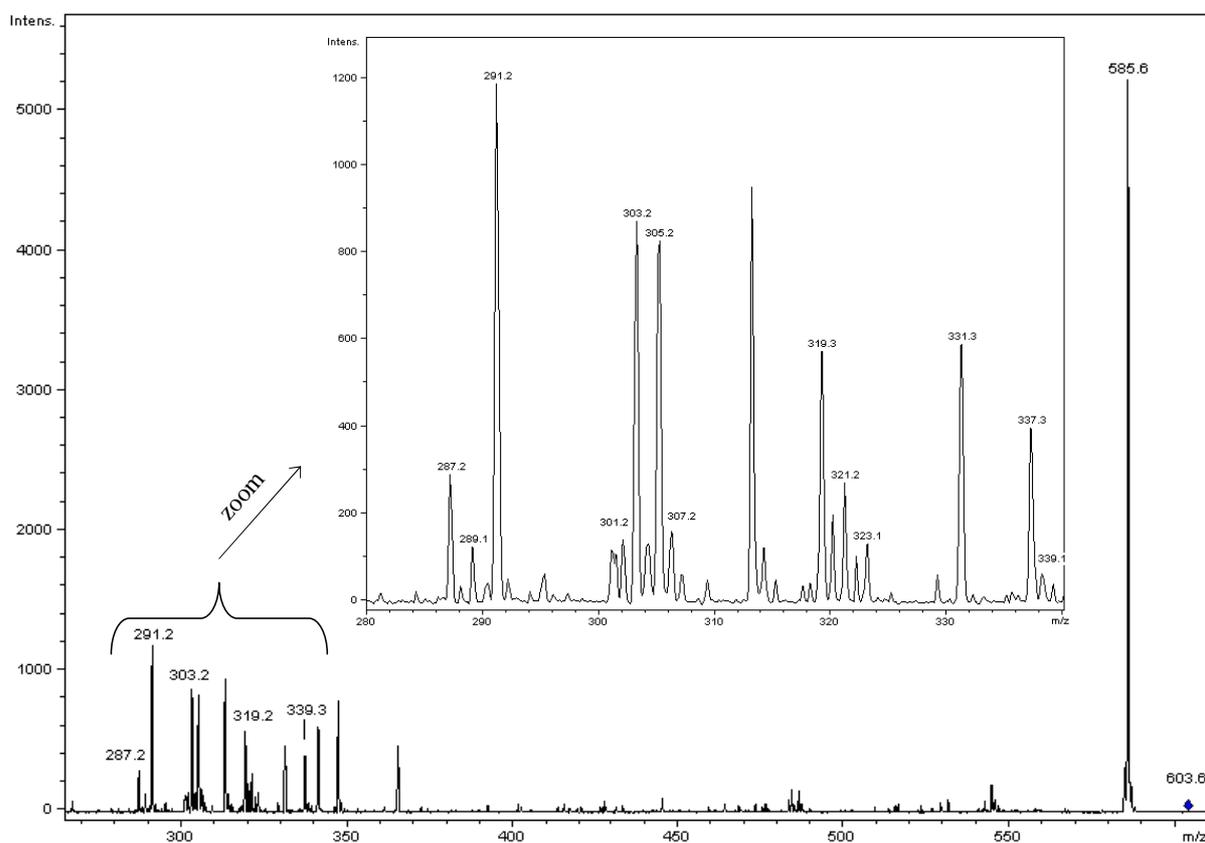


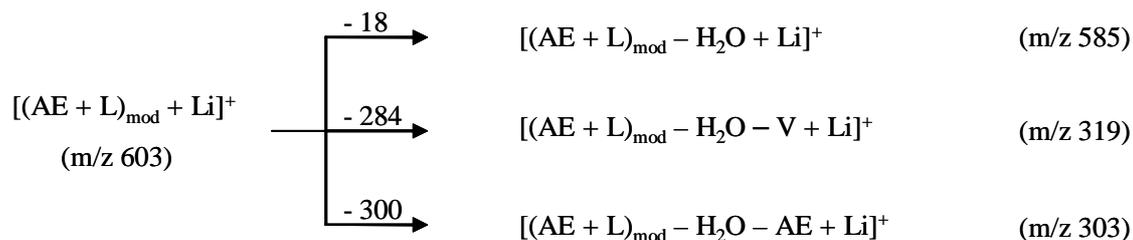
Figure 42 : Spectre MS^2 de l'ion à m/z 603

L'ion à m/z 603 correspond à l'adduit lithié de $(L + AE)_{\text{mod}}$. Ce dernier peut provenir d'une addition de Diels-Alder ou d'une réaction d'addition radicalaire suivie d'une combinaison avec H^\bullet (RAC).

Nous détaillons ci-après les ions caractéristiques de la première puis de la seconde hypothèse.

- Ions caractéristiques d'une espèce issue de l'addition de Diels-Alder

Certains ions identifiés sur le spectre MS² de la figure 41 correspondraient aux ions produits suivants :



Il y a tout d'abord une perte d'eau sur l'adduit de Diels-Alder ce qui engendre la formation de l'espèce à m/z 585 (figure 43).

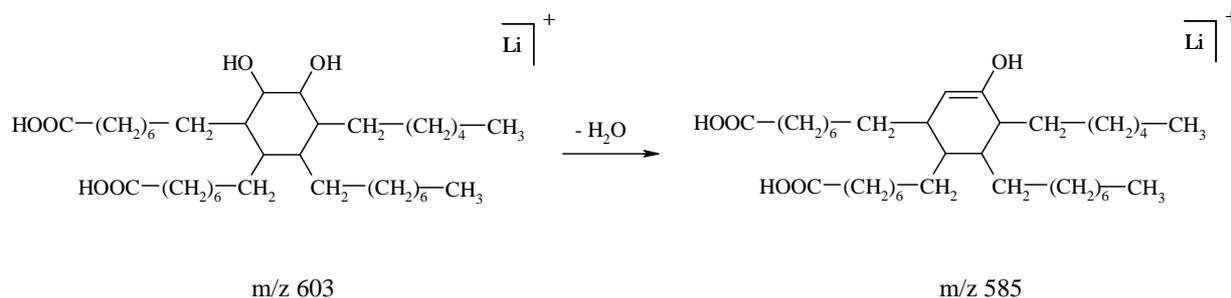


Figure 43 : Perte d'eau du cycle de l'adduit de Diels-Alder modifié

Selon la position de la fonction hydroxyle sur le cycle, deux espèces peuvent être, ensuite, éliminées ((AE) et (V)). Les mécanismes sont donnés sur les figures 44 et 45.

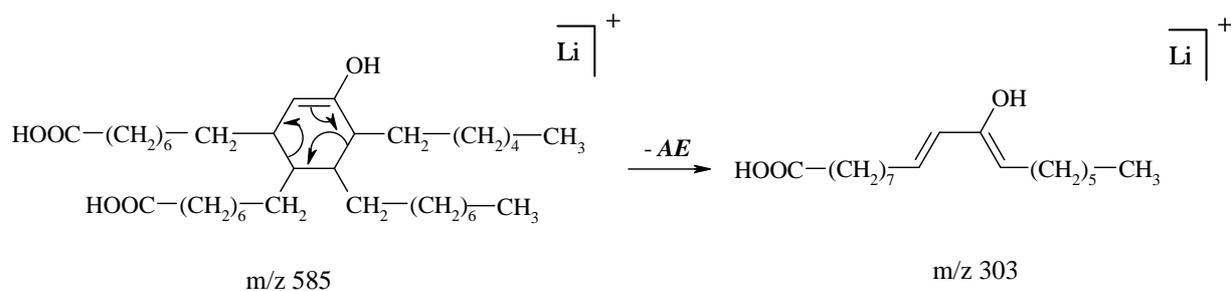


Figure 44 : Mécanisme d'obtention de l'ion à m/z 303

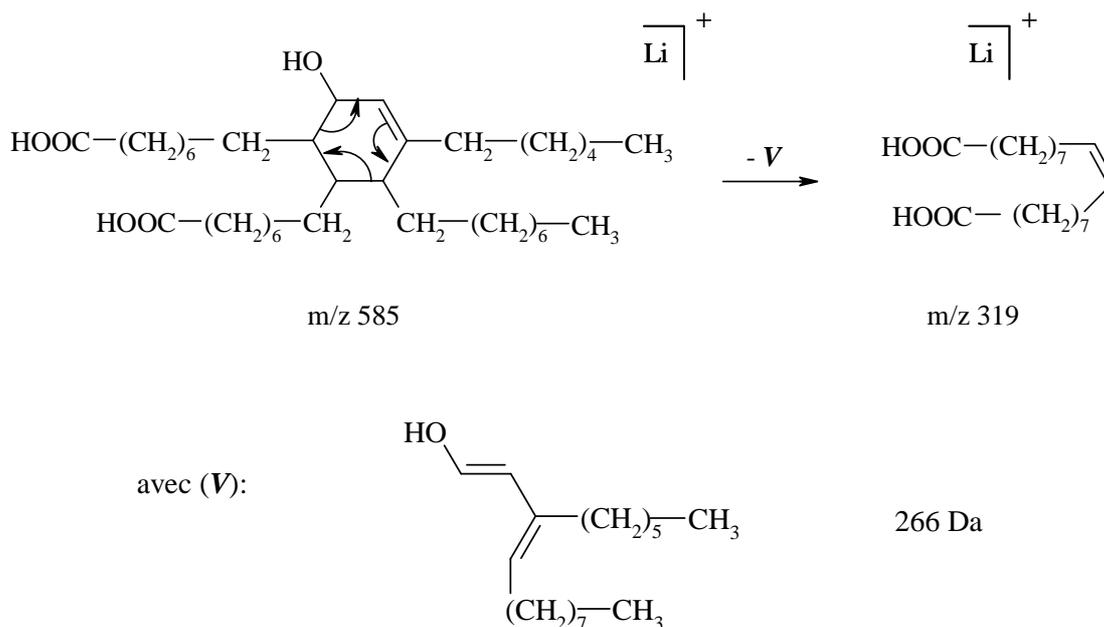


Figure 45 : Mécanisme d'obtention de l'ion à m/z 319

- Ions caractéristiques d'une espèce issue de l'addition radicalaire (RAC)

Les ions identifiés sur le spectre MS^2 de la figure 42 correspondraient aux ions produits présentés sur la page suivante.

La perte de (W) peut s'expliquer à partir d'une molécule issue d'une RAC entre un radical situé en α de la fonction acide carboxylique et une des doubles liaisons de l'acide linoléique (figure 46).

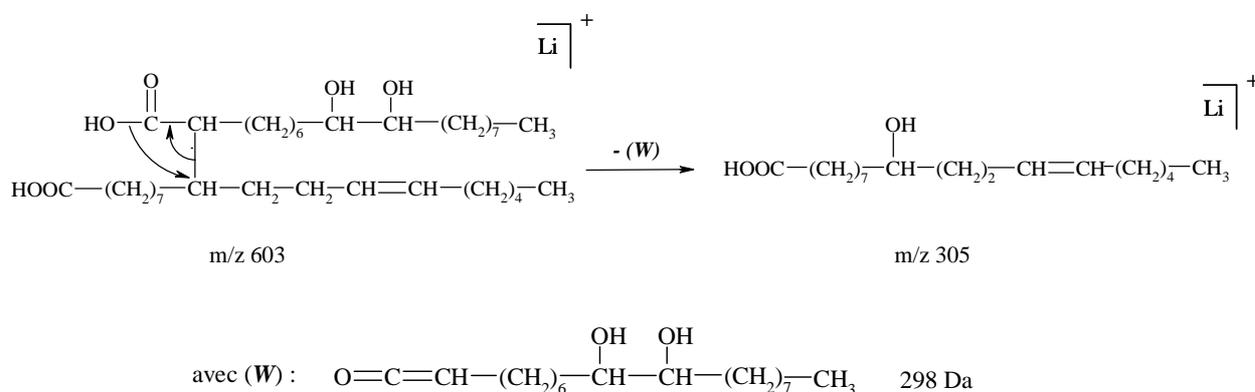
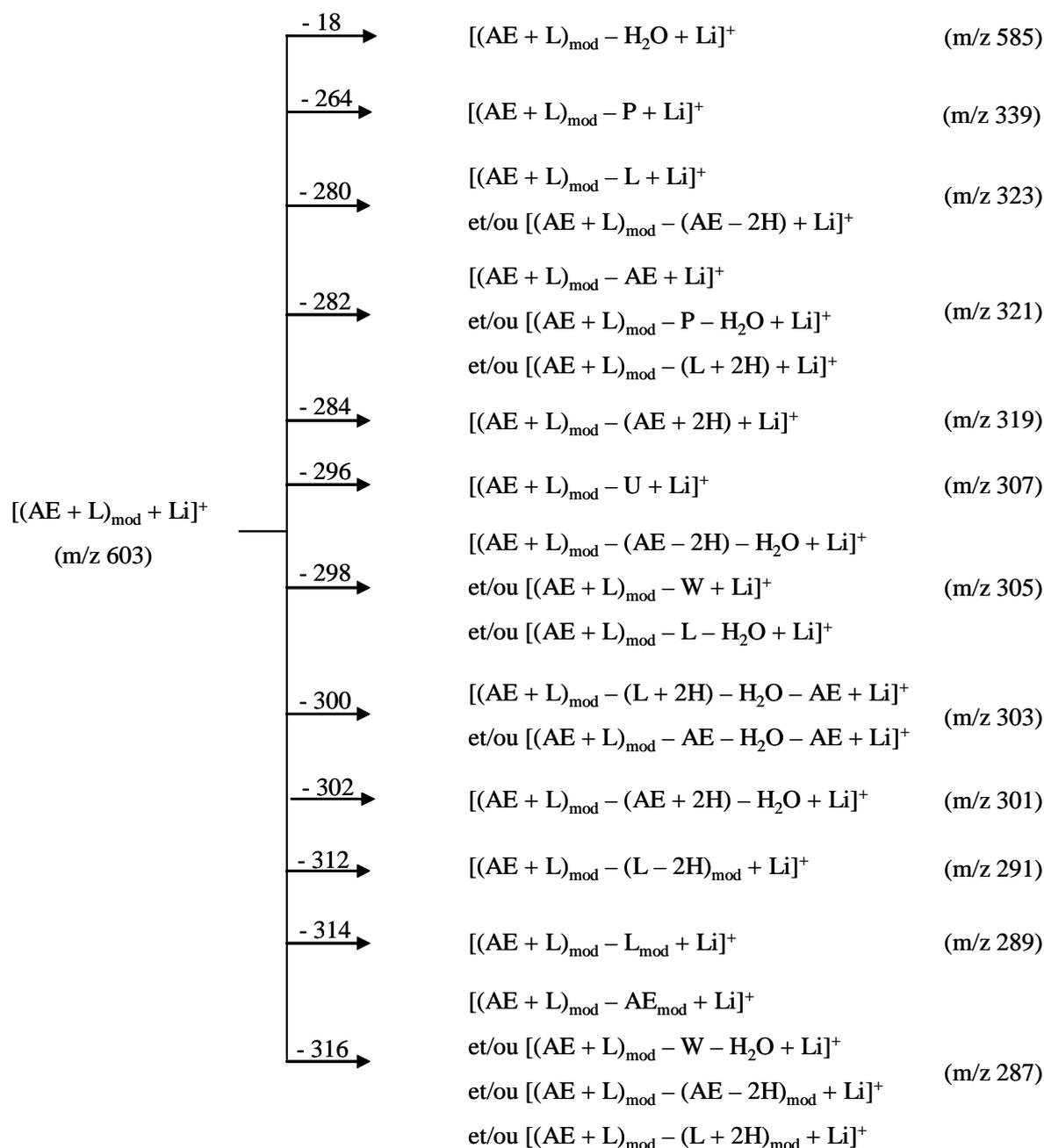


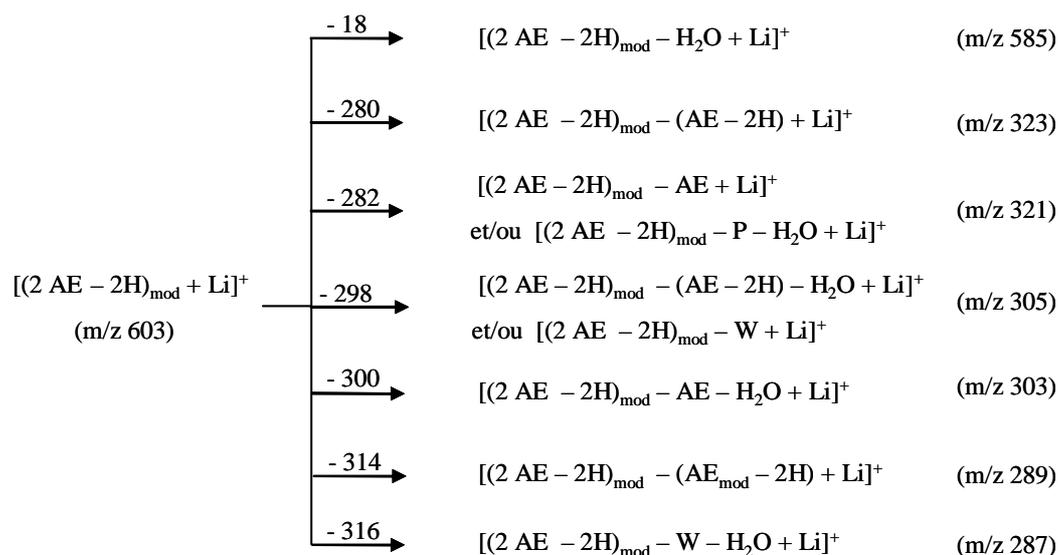
Figure 46 : Mécanisme d'obtention de l'ion à m/z 305



Les autres pertes (L), (P), ($AE-2H$), ($L+2H$)... peuvent s'expliquer par les mécanismes précédemment évoqués.

2.2.3.3.3.2.2 correspondant à l'espèce
 $[(2AE - 2H)_{mod} + Li]^+$

Les ions identifiés sur le spectre MS² de la figure 41 correspondent aux ions produits suivants :



Toutes les pertes observées ont été justifiées précédemment.

2.2.3.3.2.3 Récapitulatif sur l'ion à m/z 603

Valeur de m/z	Type de réaction
287	RAC et/ou RAE
289	RAC et/ou RAE
291	RAC
301	RAC
303	DA et/ou RAC et/ou RAE
305	RAC et/ou RAE
307	RAC
319	DA et/ou RAE
321	RAC et/ou RAE
323	RAC et/ou RAE

Tableau 7 : Récapitulatif des différents types de réactions pouvant expliquer la présence de l'espèce à m/z 603

D'après le tableau 7, les ions à m/z 291, 301 et 307 ne peuvent provenir que d'une molécule résultant d'une addition radicalaire suivie d'un couplage avec H^\bullet (RAC). Les autres ions produits peuvent s'expliquer par la fragmentation de molécules issues aussi bien d'une addition de Diels-Alder que d'une addition radicalaire de type RAC ou RAE.

2.2.3.3.4 Conclusion sur l'étude des molécules modèles

Les analyses de spectrométrie de masse ont prouvé l'existence formelle d'addition radicalaire suivie d'un couplage avec H^\bullet (à partir de l'ion à m/z 603) et/ou d'une élimination de H^\bullet (présence de l'ion à m/z 599).

La formation de radicaux en α de la fonction acide carboxylique a été démontrée par les différentes pertes de cétènes. Cependant, la formation de radicaux en α de la double liaison est aussi envisageable.

Le tableau 8 récapitule les réactions ayant lieu en fonction de la nature des molécules modèles.

	<i>Molécules modèles</i>	<i>Réactions</i>
<i>Saturé</i>	Acide laurique	Couplage en α de COOH
	Stéarate de méthyle	Aucune
<i>Mono-insaturé</i>	Acide élaïdique	Couplage en α de COOH et/ou RAE et/ou RAC
	Oléate d'éthyle	RAC
<i>Mono et di-insaturés</i>	Acide élaïdique + Acide linoléique	Couplage en α de COOH et/ou RAE et/ou RAC et/ou DA

Tableau 8 : Récapitulatif des réactions ayant lieu en fonction de la nature des molécules modèles

La formation de radicaux, aussi bien en α de la fonction acide carboxylique qu'en α de la double liaison, entraîne des réactions radicalaires (RAC ou RAE) sur les doubles liaisons présentes. Par ailleurs, l'addition de Diels-Alder est aussi probable.

Les conditions expérimentales choisies en terme de température ne sont pas favorables à la réaction de type Diels-Alder. De même, la fonction acide carboxylique est responsable de l'arrachement aisé d'un H^\bullet en α qui ne sera pas observé dans le cas des huiles. Néanmoins, cette étude sur les modèles a montré que :

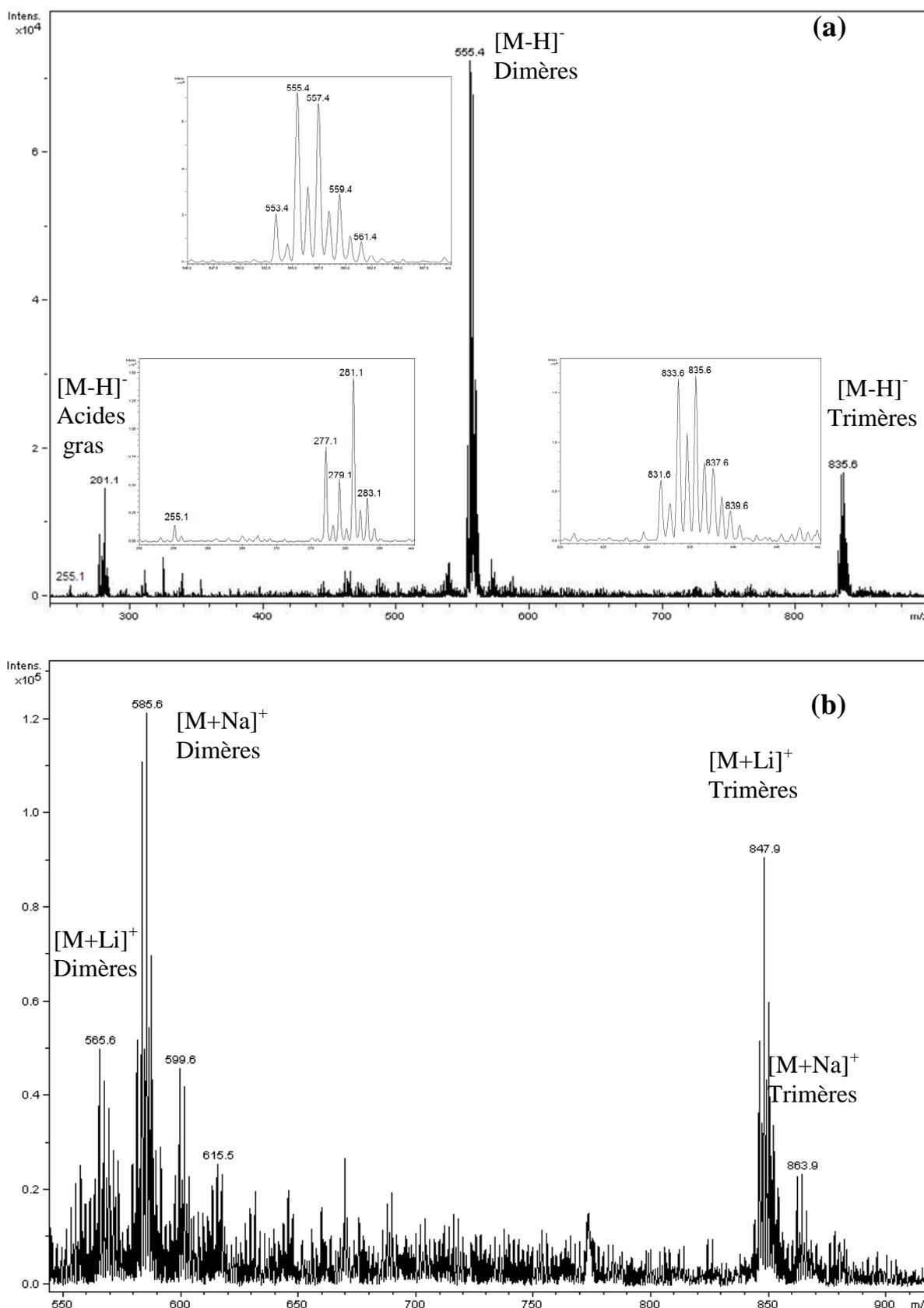
- lorsque les radicaux étaient formés, des réactions d'addition sur les doubles liaisons étaient possibles
- les esters saturés n'étaient pas réactifs
- les esters insaturés conduisaient à des réactions d'addition par la formation d'un radical allylique.

2.2.3.4 Application à l'huile de lin standolisée et saponifiée

Comme nous l'avons vu lors de l'analyse MS de l'huile de lin standolisée (figure 18), le mélange réactionnel est très complexe. C'est pourquoi, nous avons choisi de saponifier l'huile de lin après standolisation afin d'obtenir de plus petites molécules (monomères, dimères, trimères... d'acides gras).

Les résultats obtenus sur les molécules modèles vont maintenant nous aider à interpréter les spectres de masse enregistrés pour l'huile de lin standolisée à 30 % et saponifiée. Le détail du protocole de la saponification par l'hydroxyde de sodium en milieu alcoolique se trouve en annexe 3.4.

L'étude de l'huile standolisée - saponifiée a été réalisée tant en mode ESI-, les acides gras constitutifs pouvant être ionisés sous forme d'ion carboxylate, qu'en mode ESI+ en présence de LiI. Les spectres ESI/MS en ions négatifs et positifs sont présentés sur les figures 47a et 47b, respectivement.



Les différents ions que nous avons identifiés sur ce spectre correspondent aux espèces répertoriées dans le tableau 9.

$[M + Li]^+$ (m/z)	$[M - H]^-$ (m/z)	Espèces envisagées
263	255	P
285	277	Ln
287	279	L
289	281	O
291	283	S
561	553	(2 Ln - 2H)
563	555	(Ln + L - 2H) et/ou (2Ln)
565	557	(Ln + O - 2H) et/ou (2L - 2H) et/ou (Ln + L)
567	559	(L + O - 2H) et/ou (Ln + O) et/ou (2L)
569	561	(2 O - 2H) et/ou (L + O)
839	831	(3L - 2H) et/ou (2Ln + L - 4H)
841	833	(3Ln) et/ou (2Ln + L - 2H) et/ou (2Ln + O - 4H) et/ou (Ln + 2L - 4H)
843	835	(3L - 4H) et/ou (2Ln + L) et/ou (Ln + L + O - 4H) et/ou (2Ln + O - 2H) et/ou (Ln + 2L - 2H)
845	837	(Ln + 2L) et/ou (2Ln + O) et/ou (3L - 2H) et/ou (Ln + L + O - 2H)
847	839	(3L) et/ou (Ln + L + O) et/ou (Ln + 2O - 2H) et/ou (2L + O - 2H)

Tableau 9 : Espèces recensées après standolisation et saponification de l'huile de lin

Les ions à m/z 255, 277, 279, 281, 283 sont les ions carboxylate des acides gras libres dans le milieu réactionnel. Les espèces à m/z 553, 555, 557, 559, 561 sont des dimères d'acides gras et enfin les espèces à m/z 831, 833, 835, 837, 839 sont des trimères d'acides gras.

Pour une même valeur de m/z , il peut y avoir plusieurs espèces correspondantes. En effet, ces espèces peuvent provenir des trois mécanismes précédemment évoqués (cf § 2.2) :

- addition de type Diels-Alder
- addition de type radicalaire suivie d'un couplage (RAC)
- addition de type radicalaire suivie d'une élimination (RAE)

Afin de vérifier comment les acides gras sont liés entre eux, nous avons effectué l'analyse MS/MS des ions correspondant aux dimères et trimères, tant en ions négatifs que positifs. Les deux séries d'analyse ont conduit aux mêmes conclusions ; c'est pourquoi nous ne présenterons ci-après que les résultats des analyses en ESI+, l'information structurale des spectres d'ions produits s'avérant supérieure dans ce mode.

2.2.3.4.1 Étude des dimères

L'analyse MS² de l'ion à m/z 563 sera détaillée. Pour les autres ions, le raisonnement étant identique, nous donnerons directement les conclusions déduites des analyses MS².

2.2.3.4.1.1 Étude MS² de l'ion à m/z 563 correspondant aux espèces $[(L_n + L - 2H) + L_i]^+$ et/ou $[(2L_n) + L_i]^+$

En mode positif (ESI+), l'ion à m/z 563 correspond à l'ion présent sur le spectre MS en mode négatif à m/z 555.

Les valeurs de m/z des ions correspondant au produit formé indiquent qu'il s'agit d'une espèce issue d'une réaction soit, entre deux acides gras tri-insaturés (L_n) soit entre un acide gras tri-insaturé (L_n) et un acide gras di-insaturé (L) avec perte de deux H^\bullet pour former $(2L_n)$ et (L_n+L-2H) respectivement.

L'analyse MS² de cet ion est présentée sur la figure 48.

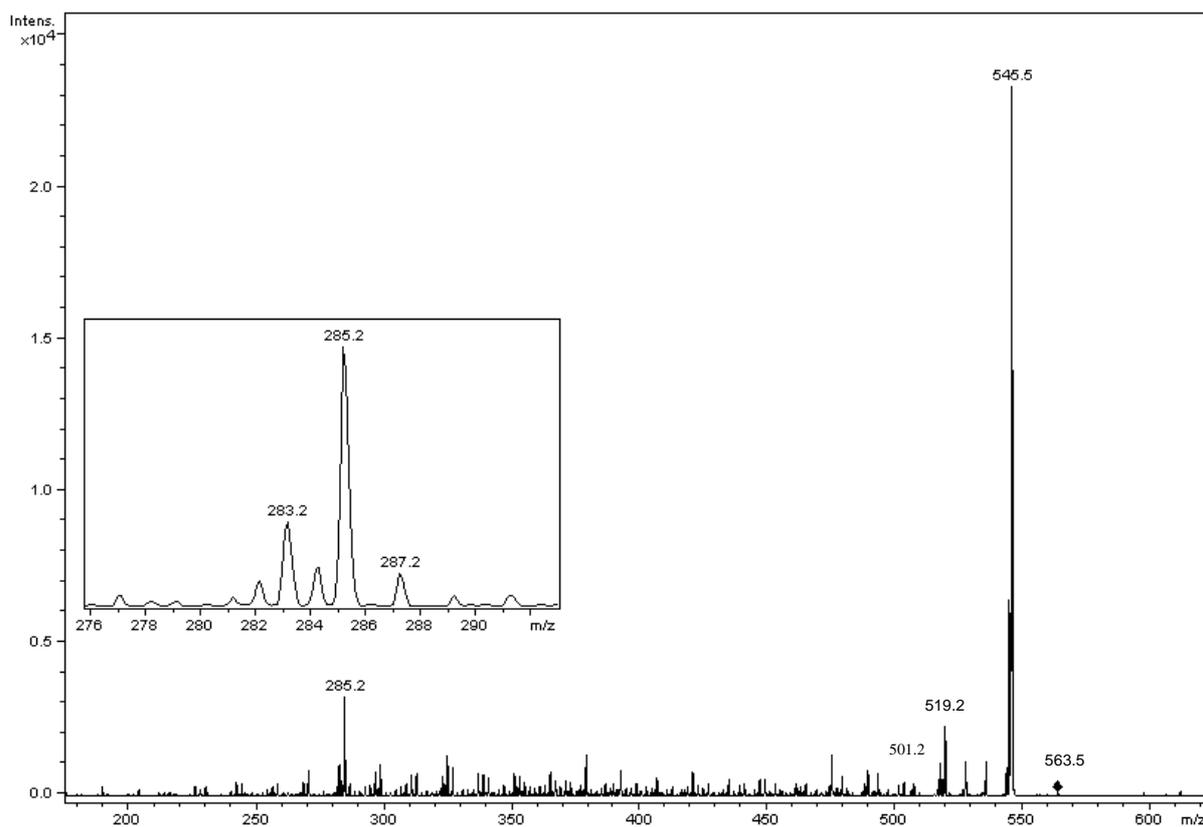
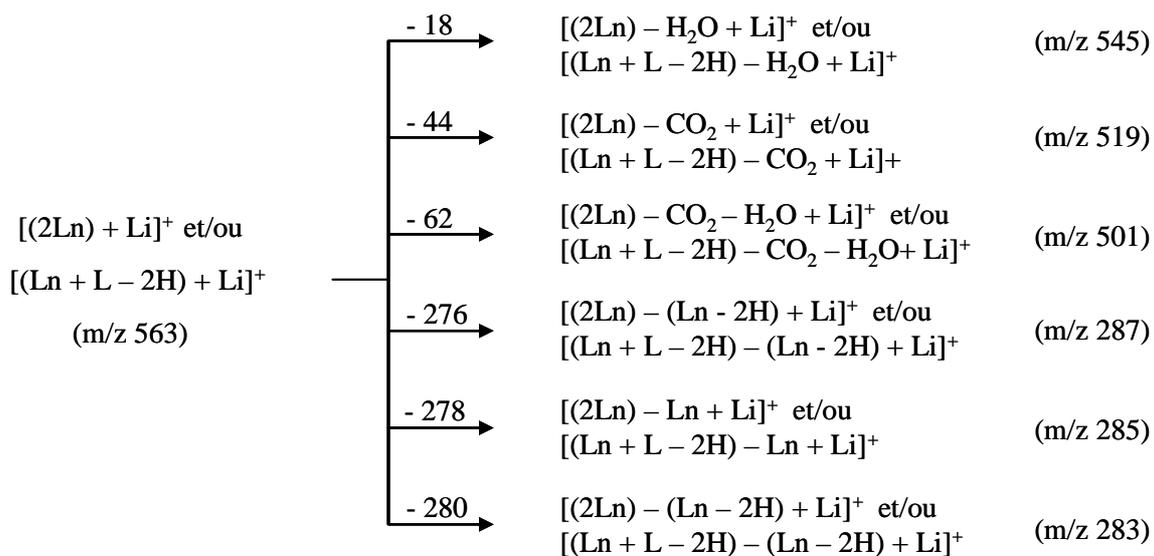


Figure 48 : Spectre MS² de l'ion à m/z 563

Les ions identifiés sur le spectre MS² de la figure 48 correspondent aux ions produits suivants :



On observe à nouveau les pertes de H₂O, CO₂, individuelles ou consécutives, comme précédemment décrites pour les molécules modèles. Ces fragmentations conduisent à des ions

produits très abondants mais ne permettent pas de discriminer les deux molécules envisagées. On s'intéressera alors aux ions détectés dans le domaine des faibles masses (m/z 280 à 300) pour rechercher l'information structurale pertinente. Pour la suite de l'étude, nous nous focaliserons sur les ions à m/z compris entre 280 et 300.

En effet, l'investigation et l'analyse des mécanismes de formation des ions à m/z 283, 285 et 287 vont apporter des éléments de réponse.

Ainsi, l'ion produit à m/z 285 peut résulter soit d'un mécanisme de type rétro Diels-Alder (RDA) (figure 49), soit d'un mécanisme de réarrangement à six centres (figure 50) à partir de l'espèce $[(2 \text{ Ln}) + \text{Li}]^+$.

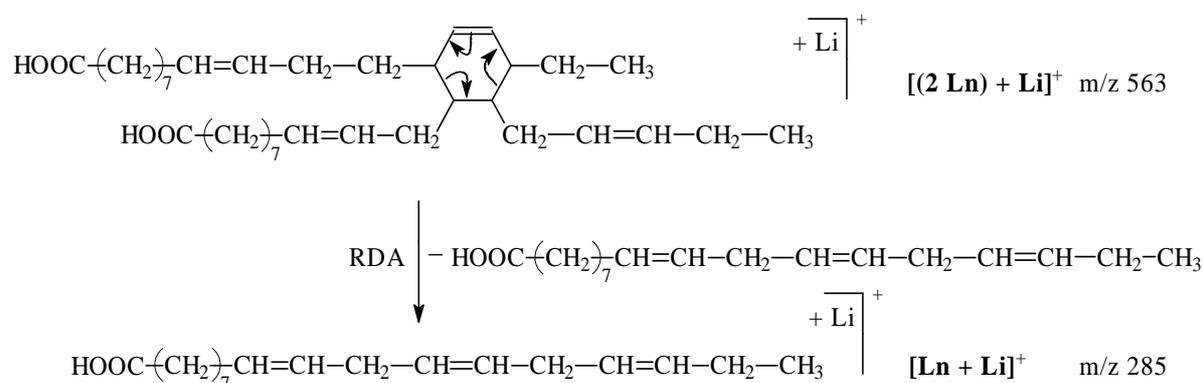


Figure 49 : Mécanisme d'obtention de l'ion à m/z 285 lors d'une fragmentation rétro Diels-Alder

Par ailleurs, les ions produits à m/z 283 et 287 peuvent provenir de la fragmentation selon un mécanisme à six centres des espèces $[(2 \text{ Ln}) + \text{Li}]^+$ et $[(\text{Ln} + \text{L} - 2\text{H}) + \text{Li}]^+$ (figures 50 et 51).

L'analyse MS^2 de l'ion à m/z 563 permet donc de conclure que cette espèce peut aussi bien correspondre à un adduit de Diels-Alder (2 Ln) qu'aux produits d'addition RAC (2 Ln) et RAE ($\text{Ln} + \text{L} - 2\text{H}$).

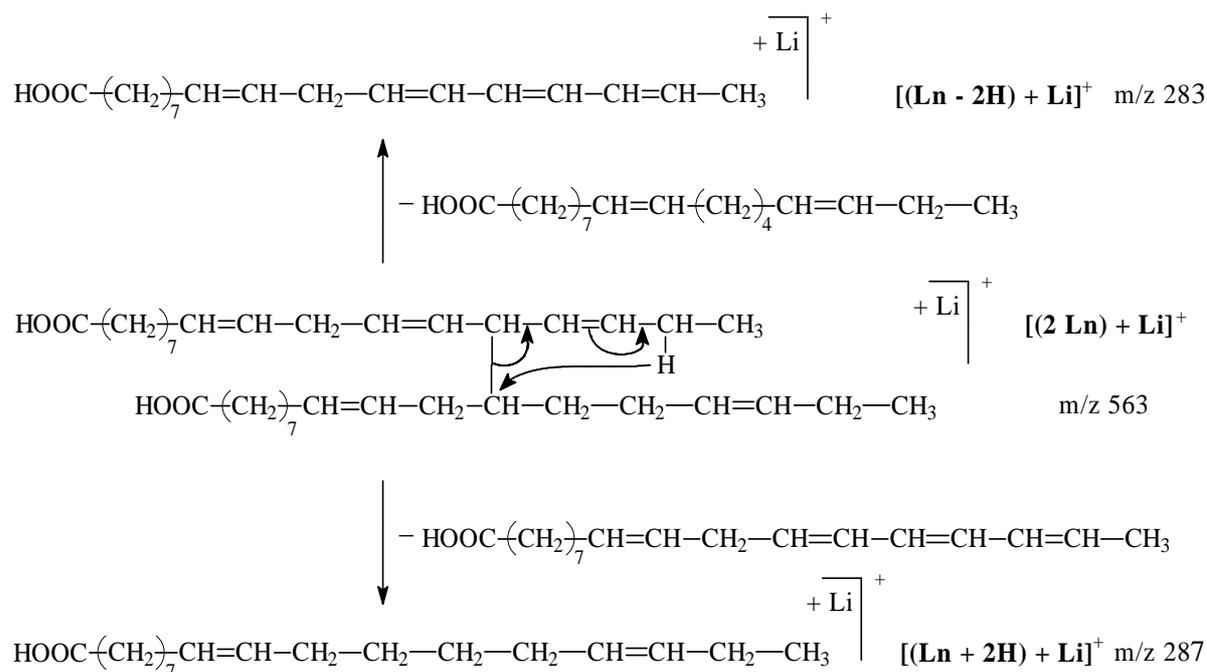


Figure 50 : Mécanisme de réarrangement à 6 centres permettant d'obtenir les ions à m/z 283 et 287

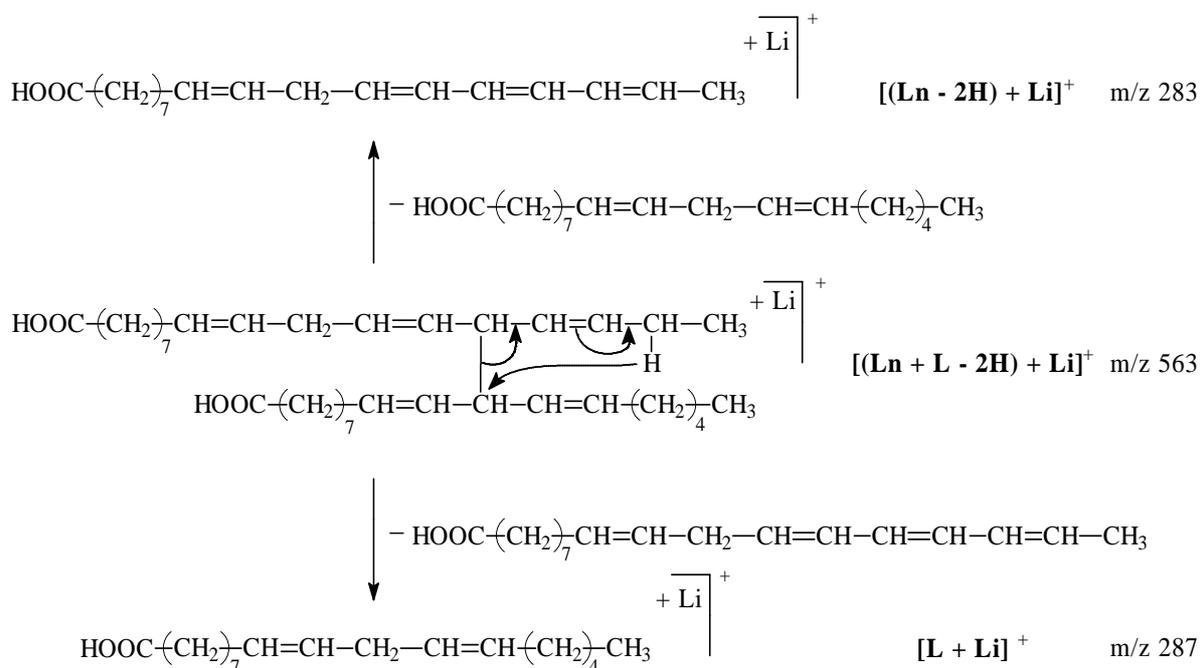


Figure 51 : Mécanisme de réarrangement à 6 centres permettant d'obtenir les ions à m/z 283 et 287

Par ailleurs, les proportions observées pour les ions à m/z 283, 285 et 287 sont respectivement de 22%, 70%, et 8%.

En supposant que l'intégration des pics est proportionnelle à la concentration des espèces et que la probabilité d'obtenir les deux espèces issues d'un même mécanisme à six centres est la même, les abondances relatives des ions à m/z 283 et m/z 287 devraient être identiques. La différence observée expérimentalement peut s'expliquer par une variation du facteur de réponse des deux ions considérés. En effet, l'abondance relative d'un adduit lithié augmente avec le nombre de doubles liaisons^{24,25}.

Si seuls les produits d'addition RAC et RAE existaient dans le milieu, la proportion de l'ion à m/z 285 devrait être, au facteur de réponse près, deux fois plus élevée que celle de l'ion à m/z 283. Le grand écart observé entre ces deux ions ne peut donc s'expliquer que par la présence en grande proportion du produit d'addition de Diels-Alder. On peut donc en déduire que l'addition de Diels-Alder est "prépondérante" par rapport à l'addition radicalaire.

2.2.3.4.1.2 Étude MS^2 de l'ion à m/z 565 correspondant aux espèces $[(L_n + O - 2H) + Li]^+$ et/ou $[(L_n + L) + Li]^+$ et/ou $[(2L - 2H) + Li]^+$

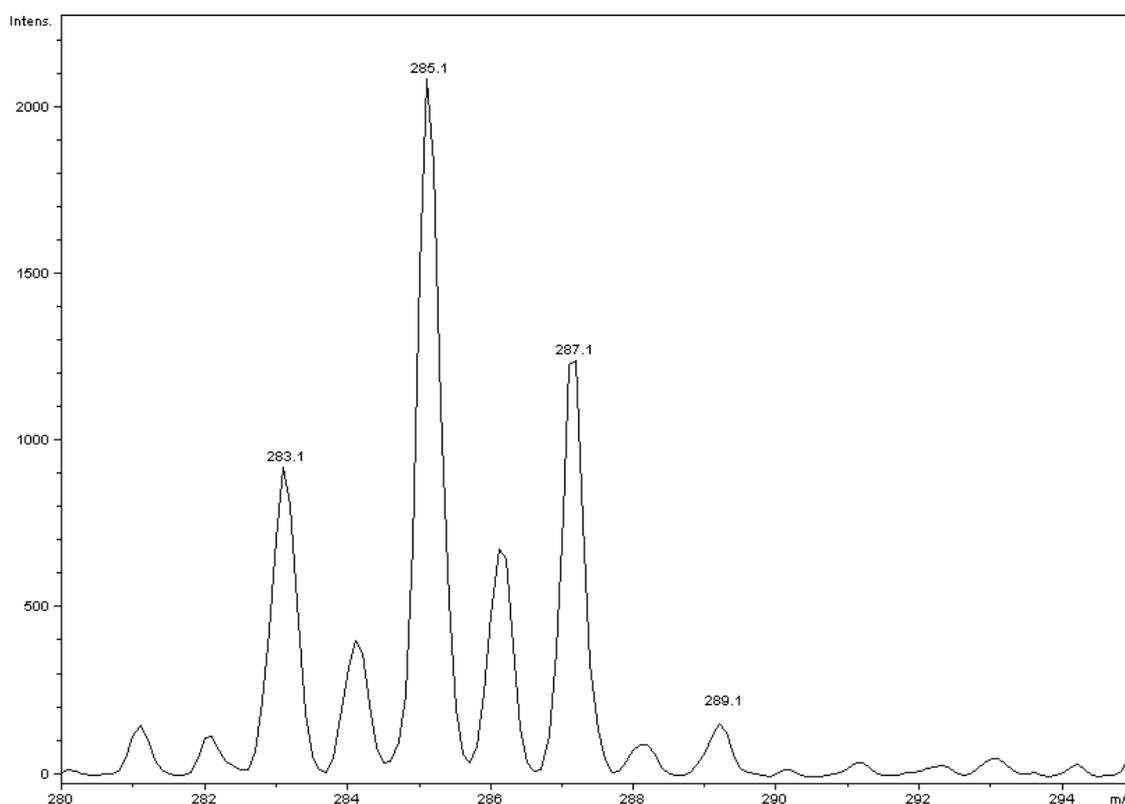
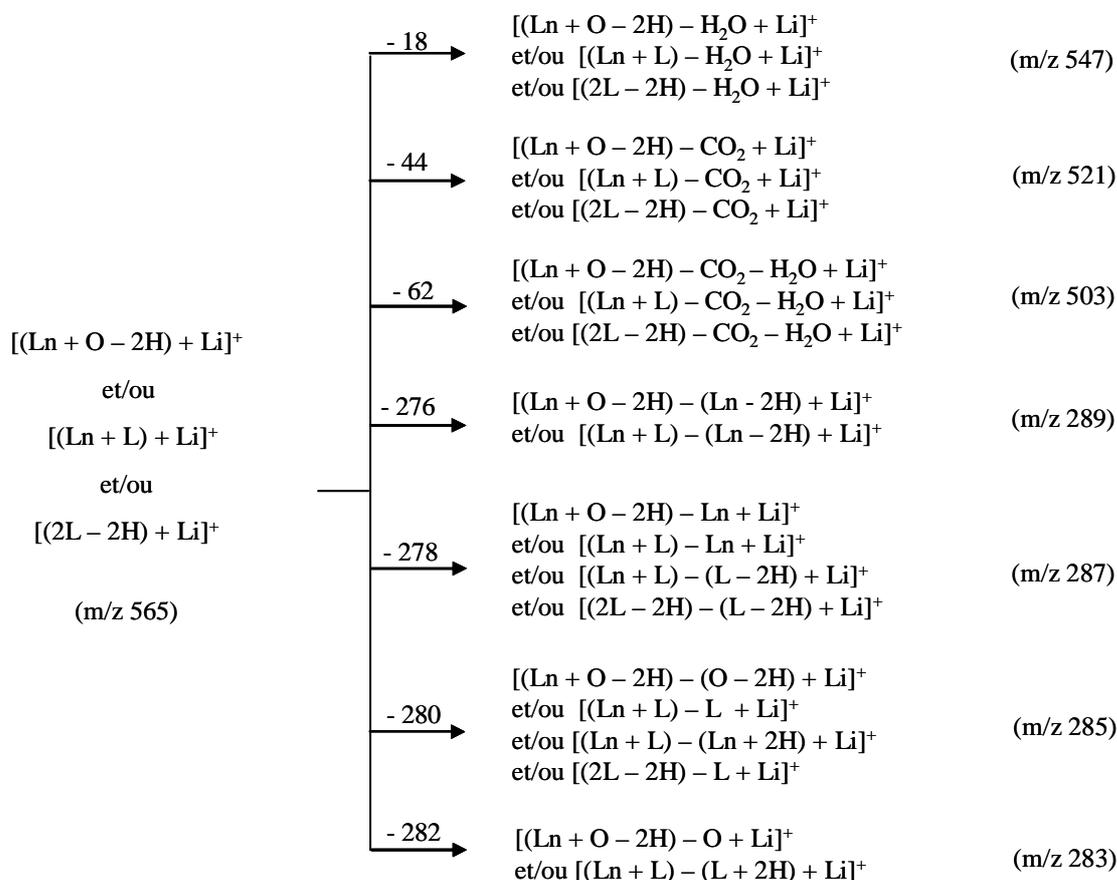


Figure 52 : Spectre MS^2 de l'ion à m/z 565

L'analyse MS² de cet ion est présentée sur la figure 52 et les ions identifiés sur ce spectre correspondent aux ions produits présentés ci-dessous.



Les ions produits à m/z 283, 285, 287 et 289 peuvent résulter des mêmes mécanismes vus dans le paragraphe précédent. Nous pouvons donc en déduire que les acides gras sont liés entre eux soit par une réaction d'addition de type radicalaire, suivie ou non d'une élimination, ou bien par une addition de type Diels-Alder.

2.2.3.4.1.3 Etude MS² de l'ion à m/z 567 correspondant aux espèces $[(Ln + O) + Li]^+$ et/ou $[(L + O - 2H) + Li]^+$ et/ou $[(2L) + Li]^+$

L'analyse MS² de cet ion est présentée sur la figure 53 et les ions identifiés sur ce spectre correspondent aux ions produits présentés sur la page suivante.

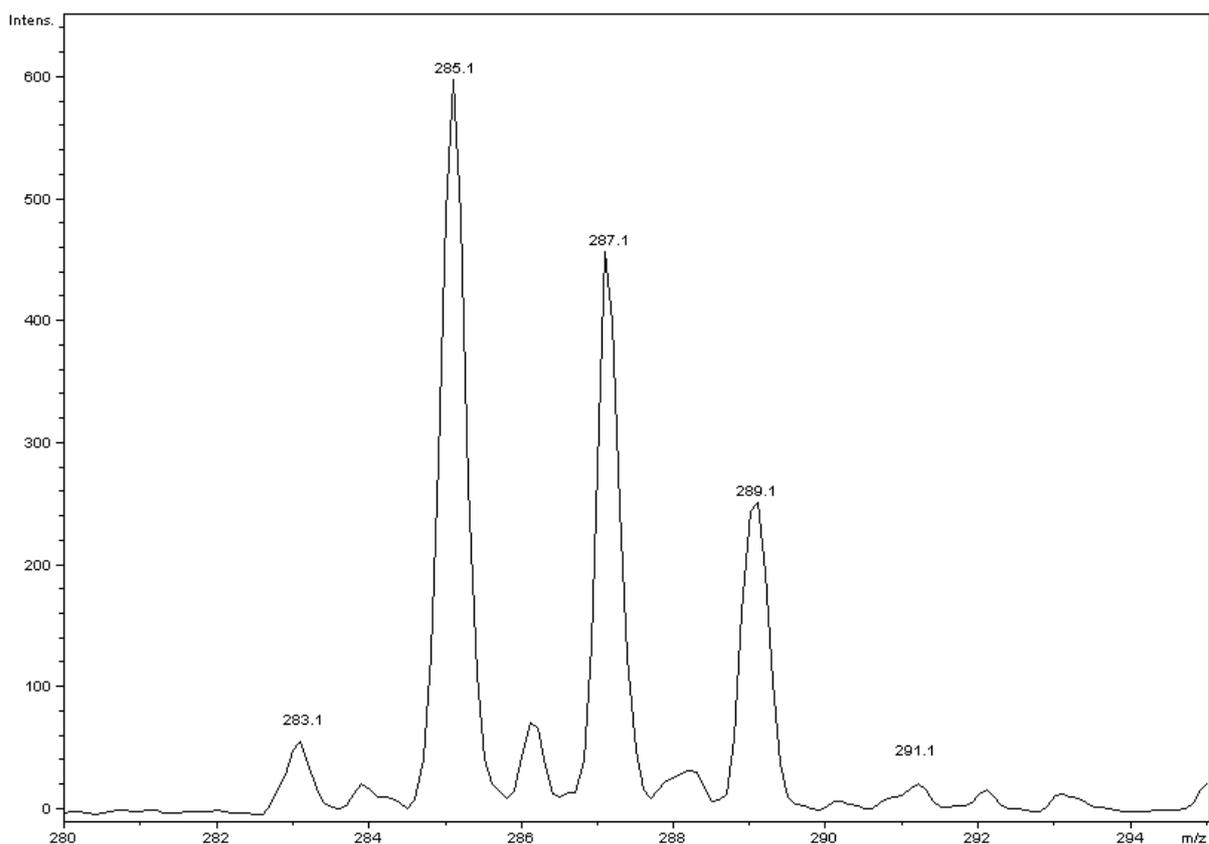
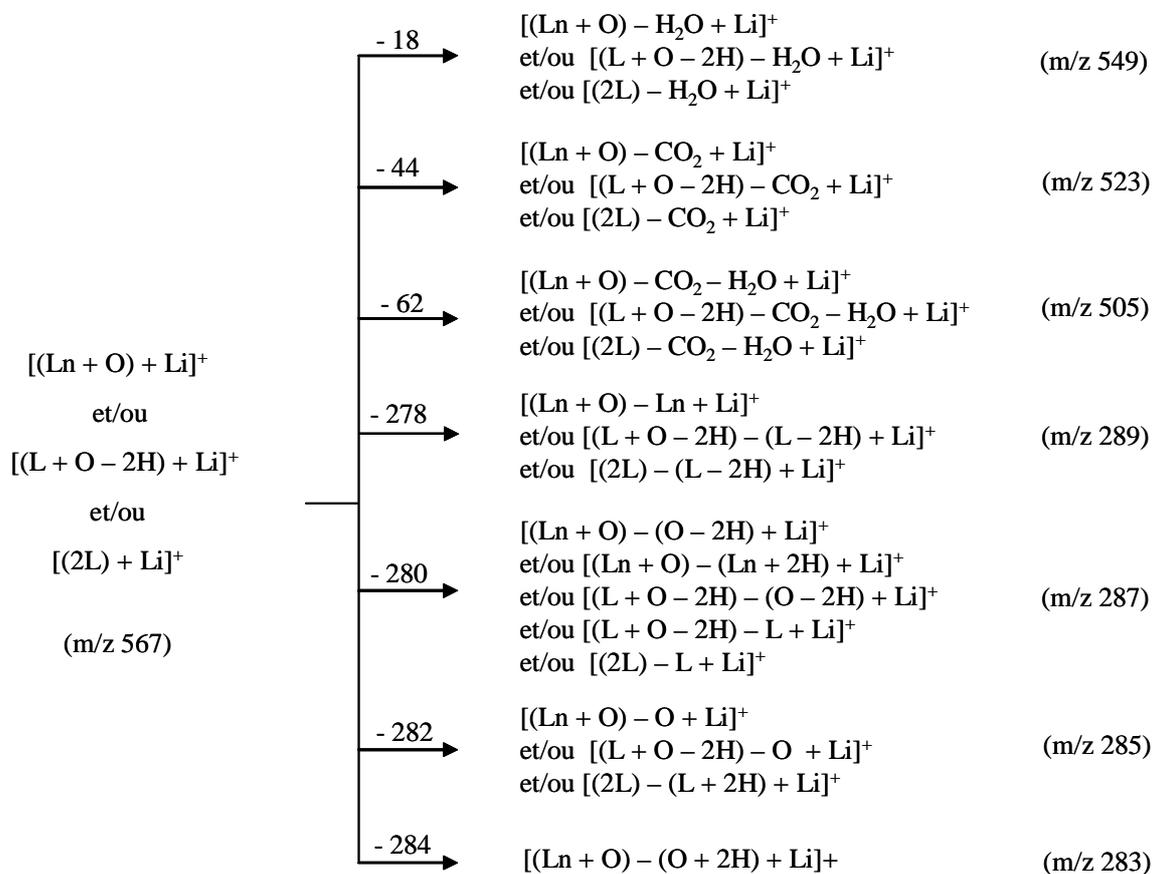


Figure 53 : Spectre MS² de l'ion à m/z 567



De la même façon que précédemment, la présence des ions à m/z 283, 285, 287 et 289 permet d'en déduire que les différents acides gras sont liés entre eux soit par:

- une addition de type radicalaire suivie ou non d'une élimination
- une addition de type Diels-Alder

2.2.3.4.1.4 Étude MS^2 de l'ion à m/z 569 correspondant aux espèces $[(L + O) + Li]^+$ et/ou $[(2 O - 2H) + Li]^+$

L'analyse MS^2 de cet ion est présentée sur la figure 54 :

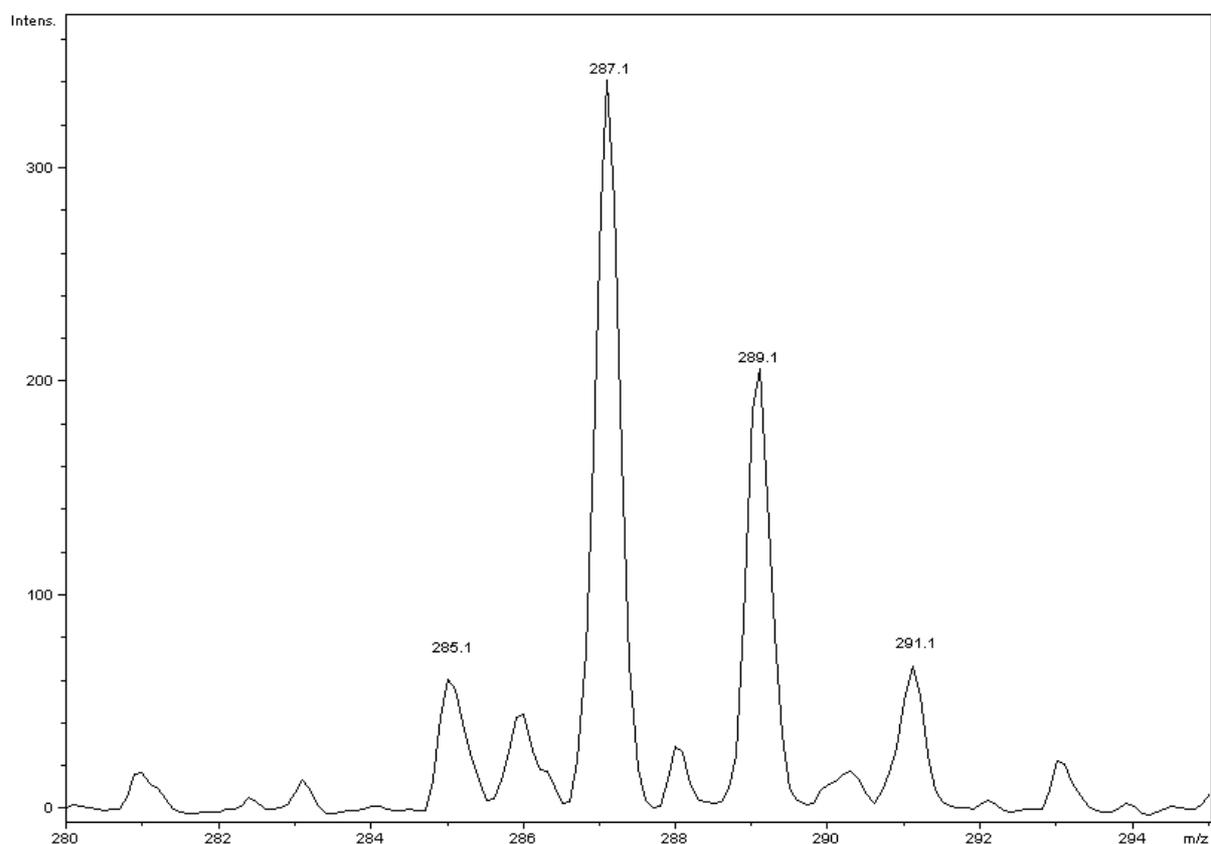
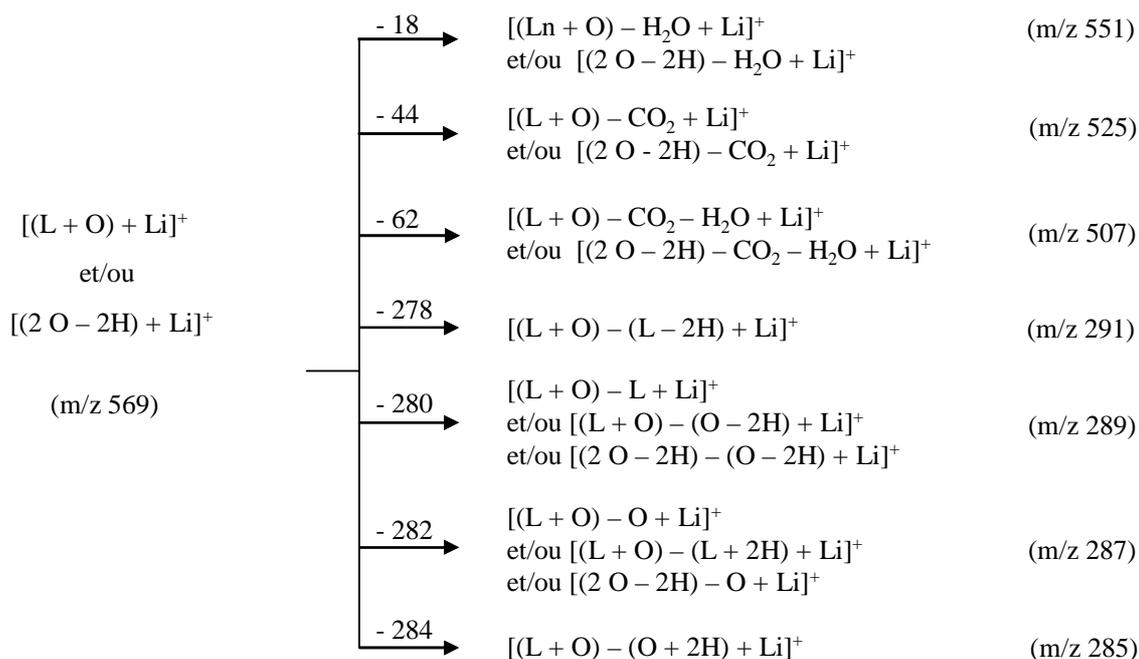


Figure 54 : Spectre MS^2 de l'ion à m/z 569

Les ions identifiés sur ce spectre correspondent aux ions produits suivants :



Les conclusions tirées précédemment pour les ions à m/z 563, 565 et 567 restent valables pour l'ion à m/z 569. Les mécanismes de fragmentations sont les mêmes.

2.2.3.4.1.5 Étude MS^2 de l'ion à m/z 561 correspondant à l'espèce $[(2 Ln - 2H) + Li]^+$

L'ion à m/z 561 est particulièrement intéressant car il ne peut correspondre qu'à une seule espèce ; celle-ci résulterait d'une addition radicalaire avec élimination entre deux acides gras tri-insaturé (L_n). Ainsi, la présence de cet ion sur le spectre de masse mettrait en évidence de façon univoque l'existence d'addition de type RAE dans la réaction de standolisation.

Pour confirmer cette hypothèse, nous avons effectué l'analyse MS/MS à partir du précurseur à m/z 561.

L'analyse MS^2 de cet ion est présentée sur la figure 55 :

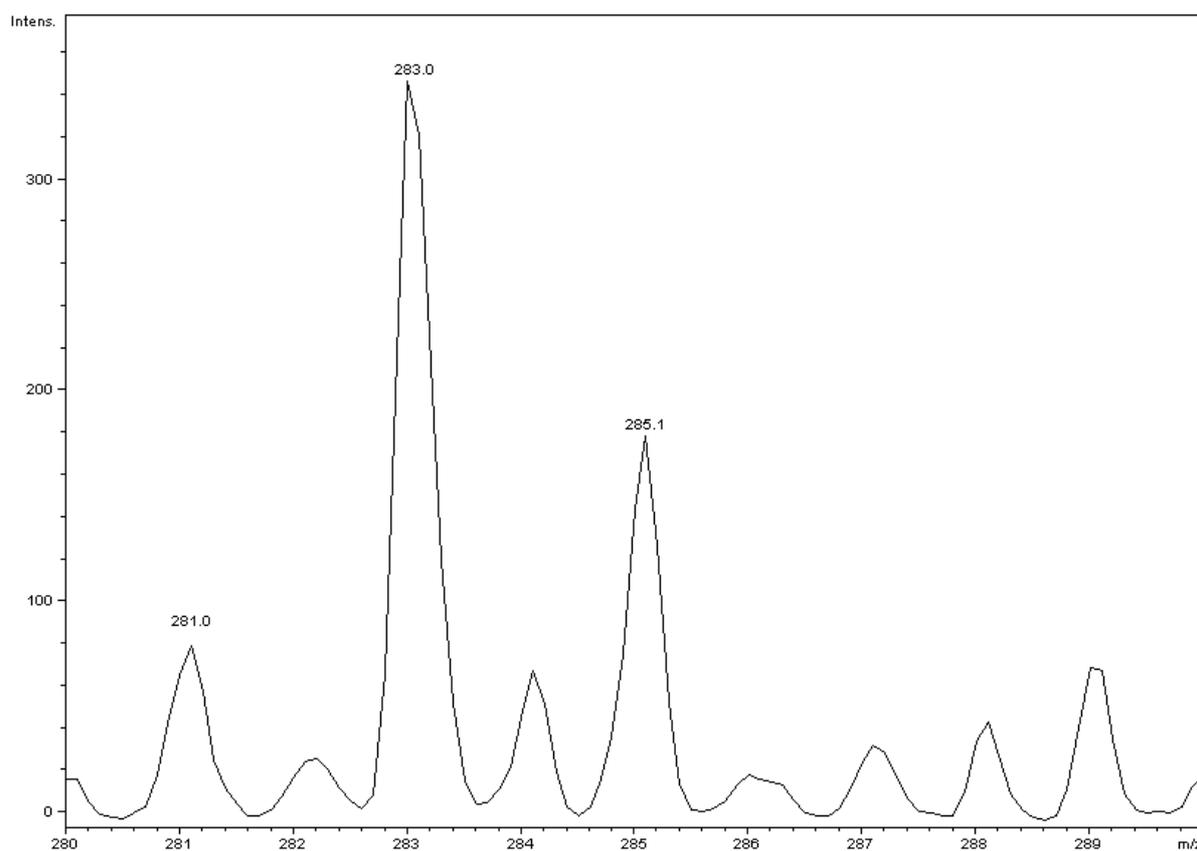
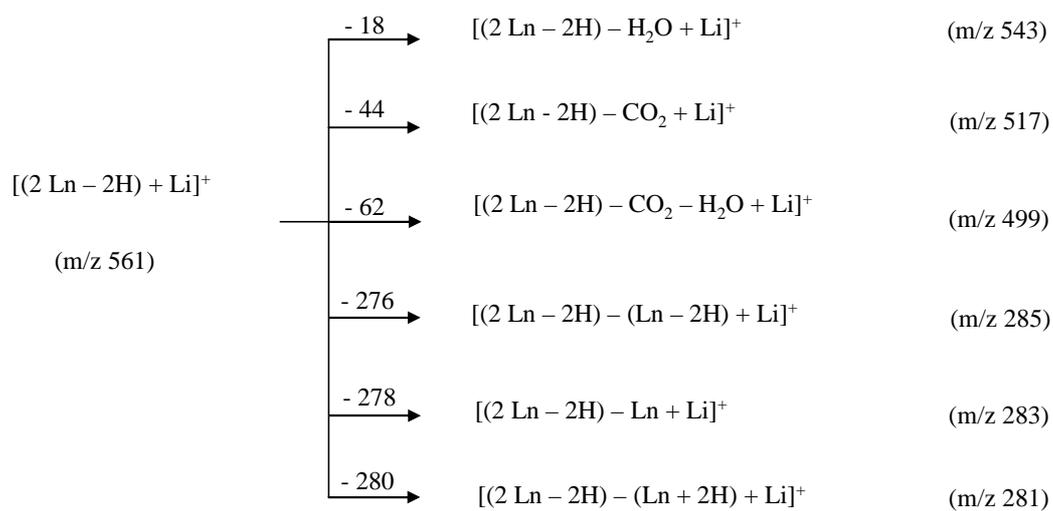


Figure 55 : Spectre MS² de l'ion à m/z 561

Les ions identifiés sur le spectre MS² de l'ion à m/z 561 de la figure 55 correspondent aux ions produits suivants :



La formation des ions produits à m/z 283 et 285, par un mécanisme à six centres classique, confirment l'hypothèse de l'existence du composé (2Ln-2H) et donc l'existence de la réaction d'addition radicalaire de type RAE.

2.2.3.4.1.6 Récapitulatif sur les dimères

Le tableau 10 récapitule les différentes réactions qui ont lieu pour une espèce à m/z donné.

$[M + Li]^+$ (m/z)	$[M - H]^-$ (m/z)	Composé correspondant	Réaction(s)
561	553	(2 Ln - 2H)	RAE
563	555	(2 Ln) (Ln + L - 2H)	DA et/ou RAC RAE
565	557	(Ln + L) (2 L - 2H) (Ln + O - 2H)	DA et/ou RAC RAE RAE
567	559	(2 L) (Ln + O) (L + O - 2H)	DA et/ou RAC DA et/ou RAC RAE
569	561	(L + O) (2 O - 2H)	DA et/ou RAC RAE

Tableau 10 : Récapitulatif des différentes réactions ayant lieu pour une espèce à m/z donné
Toutes les espèces envisagées dans le tableau 9 sont susceptibles d'exister.

2.2.3.4.2 Étude des trimères

La même étude en ESI/MS² que celle effectuée sur les dimères d'acides gras a été menée sur les trimères à m/z 830-840.

Les mécanismes de fragmentations des différents trimères se sont avérés identiques à ceux précédemment décrits pour les dimères. Les résultats concernant les trimères sont rassemblés dans le tableau 11. La nature des molécules présentées dans ce tableau a été déterminée par MS². Les réactions dont elles proviennent sont également reportées dans le tableau 11.

$[M + Li]^+$ (m/z)	$[M - H]^-$ m/z	Composé correspondant	Réaction(s)
839	831	(3 Ln - 2H)	DA ou RAC et RAE
841	833	(3 Ln) (2 Ln + L - 2H)	DA et/ou RAC DA ou RAC et RAE
843	835	(2 Ln + L) (2Ln + O - 2H) (Ln + 2 L - 2H)	DA et/ou RAC DA ou RAC et RAE DA ou RAC et RAE
845	837	(Ln + 2 L) (2 Ln + O) (3 L - 2H) (Ln + L + O - 2H)	DA et/ou RAC DA et/ou RAC DA ou RAC et RAE DA ou RAC et RAE
847	839	(3 L) (Ln + L + O) (Ln + 2 O - 2H) (2 L + O - 2H)	DA et/ou RAC DA et/ou RAC DA ou RAC et RAE DA ou RAC et RAE

Tableau 11 : Récapitulatif des différentes réactions ayant lieu pour une espèce à m/z donné

Comparativement au tableau 9, certaines hypothèses de trimères initialement envisagées ont été éliminées, les ions produits associés attendus n'ayant pas été observés sur les spectres ESI/MS². Il s'agit des espèces [(2 Ln + L - 4H) - H]⁻ à m/z 831, [(2 Ln + O - 4H) - H]⁻ et [(2 Ln + 2L - 4H) - H]⁻ à m/z 833, [(Ln + L + O - 4H) - H]⁻ à m/z 835. Ce résultat indique qu'il est peu probable d'obtenir des espèces par arrachement de quatre H[•].

D'autre part, ces analyses confirment la non participation des acides gras saturés (acide palmitique et acide stéarique) à la réaction de standolisation.

L'étude sur l'huile de lin standolisée et saponifiée a fait l'objet d'une publication dans JAOCS (soumise) (annexe 4).

Conclusion

La première partie de ce chapitre a été consacrée à la sélection de l'huile végétale la plus appropriée pour ce projet. Nous avons finalement choisi l'huile de lin car elle possède un degré d'insaturation élevé et présente la cinétique de standolisation la plus rapide. C'est, par ailleurs, une ressource abondante en Normandie.

Lors de la deuxième partie de ce chapitre, nous avons utilisé différentes techniques d'analyses afin de caractériser la réaction de standolisation.

Chacune de ces techniques nous a apporté des éléments d'information sur cette réaction. Nous avons observé, à l'aide de la SEC, l'existence de réactions intermoléculaires. La RMN ainsi que l'IR-TF nous ont permis de mettre en évidence la dégradation de l'huile pour une température de réaction supérieure à 330°C. Les analyses en IR-TF ont montré l'isomérisation des doubles liaisons des chaînes d'acides gras de la configuration *cis* à la configuration *trans* sous l'effet de la température.

D'un point de vue mécanistique, nous avons montré par RMN, qu'au cours de la standolisation, il y a vraisemblablement formation de cycles à six carbones mono-insaturés résultant d'une réaction d'addition de type Diels-Alder. Toutefois, l'addition de Diels-Alder n'est pas la seule réaction qui se produit au cours de la standolisation. En effet, les analyses réalisées en spectrométrie de masse ont aussi prouvé l'existence de réactions d'addition radicalaire suivies soit d'un couplage avec H• soit d'une élimination de H•.

Références bibliographiques

- ¹ P. Sigwalt, *Peintures Pigments et Vernis*, **33**, 544-550 (1957)
- ² M.D. Guillen, A. Ruiz, *J. Sci. Food Agric.*; **83**, 338 (2003)
- ³ Y. Miyake, K. Yokomizo, N. Matsuzaki, *J. Am. Oil Chem. Soc.*; **75**, 1091 (1998)
- ⁴ R. Sacchi, F. Addeo, L. Paolillo, *Magn. Reson. Chem.*, **35**, S133 (1997)
- ⁵ M.D. Guillen, A. Ruiz, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **105**, 688 (2003)
- ⁶ A. Blayo, A. Gandini, J.F., Le Nest, *Ind Crops Prod.*, **14**, 155 (2001)
- ⁷ O. Prakash, A. Ram, V.D. Athawale, S.C. Pandey, *Paintindia*, **5** (12), 21-25 (1956)
- ⁸ R.Y.Y. Chiou, C.P. Liu, C.J. Hou, C.D. Liu, *J. Agric. Food Chem.*, **43**, 676-679 (1995)
- ⁹ O. Zovi, L. Lecamp, C. Loutelier-Bourhis, C. Lange, C. Bunel (acceptée)
- ¹⁰ Líska M, Holčapek M. *J. Chromatogr. A* ; **115**, 1198-1199 (2008)
- ¹¹ B. Katryniok, S. Paul, M. Capon, F. Dumeignil, *Chem. Sus. Chem.*, **2** (8), 719-730 (2009)
- ¹² K. Umamo, T. Shibamoto, *J. of Agri. and Food Chem.*, **35** (6), 909-912 (1987)
- ¹³ J. Petit, *Peintures, Pigments, Vernis*, **22**, 3-14, 41-49, 73-80, 118-124 (1946)
- ¹⁴ P. Fjaellstroem, B. Andersson, C. Nilsson, *Indoor Air*, **13** (3), 278-282 (2003)
- ¹⁵ M.D. Guillén, A. Ruiz, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **110**, 52-60, 2008
- ¹⁶ CPA Kappelmeier, *Farben Ztg*, **38**, 1018-1020 (1933)
- ¹⁷ J. Scheiber, *Farbe u Lack*, 585-587 (1929)
- ¹⁸ D.F. Rushman, E.M.G., *Simpson Trans Farad Soc.*, **51**, 230-236 (1955)
- ¹⁹ Rushman et Simpson, *Trans. Farad. Soc.*, **51**, 237 (1955)
- ²⁰ F.F. Hsu, J. Turk, *J Am Soc Mass Spectrom*, **10** (7), 587-599 (1999)
- ²¹ P. Tolvanen, P. Mäki-Arvela, N. Kumar, K. Eränen, R. Sjöholm, J. Hemming, B. Holmbom, T. Salmi, D. Yu. Murzin, *Applied Catalysis A : General*, **330**, 1-11 (2007)
- ²² K. Pihlaja, M. Himottu, V. Ovcharenko, S. Frimpong-Manso, G. Stayer, *Rapid Communication in Mass Spectrometry*, **11**, 249-252 (1997)
- ²³ Y. Chengye, L. Jinfeng, Z. Wenchi, *Journal of Fluorine Chemistry*, **127**, 44-47 (2006)
- ²⁴ Z.H. Huang, D.A. Gage, C.C. Sweeley, *J Am Soc Mass Spectrom*, **3** (1), 71-78 (1992)
- ²⁵ X. Han, W G. Gross, *Anal Biochem*, **295**(1), 88-100 (2001)

Chapitre 3

Fonctionnalisation de l'huile de lin

Introduction

Une étude préliminaire d'irradiation sous rayonnement UV de l'huile de lin en présence d'un photoamorceur radicalaire a été menée et a montré que les molécules de triglycérides constituant l'huile de lin ne possédaient pas de réactivité intrinsèque assez forte pour être photopolymérisées sans modification chimique au préalable. C'est pourquoi il est nécessaire de fonctionnaliser l'huile de lin.

Ce troisième chapitre sera consacré à la modification chimique de l'huile de lin, permettant l'introduction, au sein des chaînes d'acides gras, de groupements fonctionnels photopolymérisables (de type acrylate) qui permettront de faire « sécher » rapidement les huiles.

Comme nous avons pu le voir dans le chapitre 1, de nombreuses méthodes de modification chimique des triglycérides ont été étudiées. Pour notre part, notre choix s'est orienté vers une méthode simple, les différentes étapes de modification étant réalisées successivement dans un même réacteur sans formation de sous-produit nécessitant des étapes de séparation et de purification, et propre, les réactions étant menées en l'absence totale de solvant.

Nous avons opté pour une fonctionnalisation de l'huile de lin en deux étapes. Tout d'abord, des molécules d'anhydride maléique seront greffées sur les acides gras. Ensuite, des molécules d'HEMA (méthacrylate d'hydroxyéthyle) seront à leur tour greffées sur les fonctions anhydride par une réaction d'estérification.

Par ailleurs, la première étape de modification (greffage de l'anhydride maléique) peut être réalisée avant ou après la standolisation de l'huile. Nous étudierons donc ces deux possibilités.

Ainsi, la première partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude de la réaction de greffage de l'anhydride maléique sur l'huile de lin vierge et sur l'huile de lin standolisée. La deuxième partie, quant à elle, portera sur l'étude de la réaction de greffage de l'HEMA.

1 Greffage de l'anhydride maléique (AM)

L'anhydride maléique est un produit commercial dont la structure chimique est reportée sur la figure 1. Il se présente sous la forme d'un solide ($T_{\text{fusion}} = 53^{\circ}\text{C}$ et $T_{\text{sublimation}} = 90^{\circ}\text{C}$) de couleur blanche. Ce composé a été choisi car il est connu pour sa capacité à se greffer sur des chaînes éthyléniques par l'intermédiaire de sa double liaison¹. De plus, il conduit à des réactions d'estérification rapides et quantitatives (pas de formation d'eau dans le milieu réactionnel).

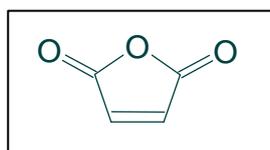


Figure 1 : formule de l'anhydride maléique

1.1 Mécanisme de la réaction de greffage de l'anhydride maléique

Nous nous sommes intéressés aux mécanismes mis en jeu lors du greffage de l'anhydride maléique sur les chaînes d'acides gras. Comme dans le chapitre 2, nous avons utilisé la spectrométrie de masse sous ionisation ESI en tant que méthode d'analyse structurale pour identifier et caractériser les produits de réaction.

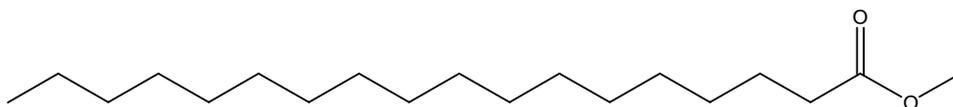
De manière à simplifier la compréhension du mécanisme de greffage de l'anhydride maléique, nous avons mené une étude sur des molécules modèles. L'huile de lin étant constituée d'acides gras saturés et insaturés, nous avons choisi des esters d'acides gras possédant de 0 à 2 insaturations. Des mélanges équimolaires de molécule modèle et d'anhydride maléique ont été préparés puis portés à reflux à 220°C pendant 2h30. Après réaction, chaque mélange réactionnel a été solubilisé dans du dichlorométhane à 1mg/mL puis dans l'acétonitrile à $20\text{ ng}\cdot\mu\text{L}^{-1}$. Les esters d'acides gras et les produits de la réaction envisagés ne présentant pas de fonctions ionisables (ni acidité, ni basicité particulière), des adduits cationiques au lithium ont été formés par introduction d'un sel de lithium ($1\mu\text{g}\cdot\mu\text{L}^{-1}$) dans la solution à injecter et ils ont été analysés en mode d'ions positifs (ESI+).

Les résultats concernant les mélanges suivants seront présentés dans ce chapitre.

- Anhydride maléique (AM) + stéarate de méthyle (SM)
- Anhydride maléique (AM) + oléate d'éthyle (OE)
- Anhydride maléique (AM) + linoléate de méthyle (LM)

1.1.1 Mélange d'anhydride maléique (AM) et de stéarate de méthyle (SM)

Le stéarate de méthyle (Acros), de masse molaire 298 g/mol, est un ester d'acide gras saturé dont la structure chimique est la suivante :



Le spectre ESI/MS du mélange (SM + AM) est présenté sur la figure 2.

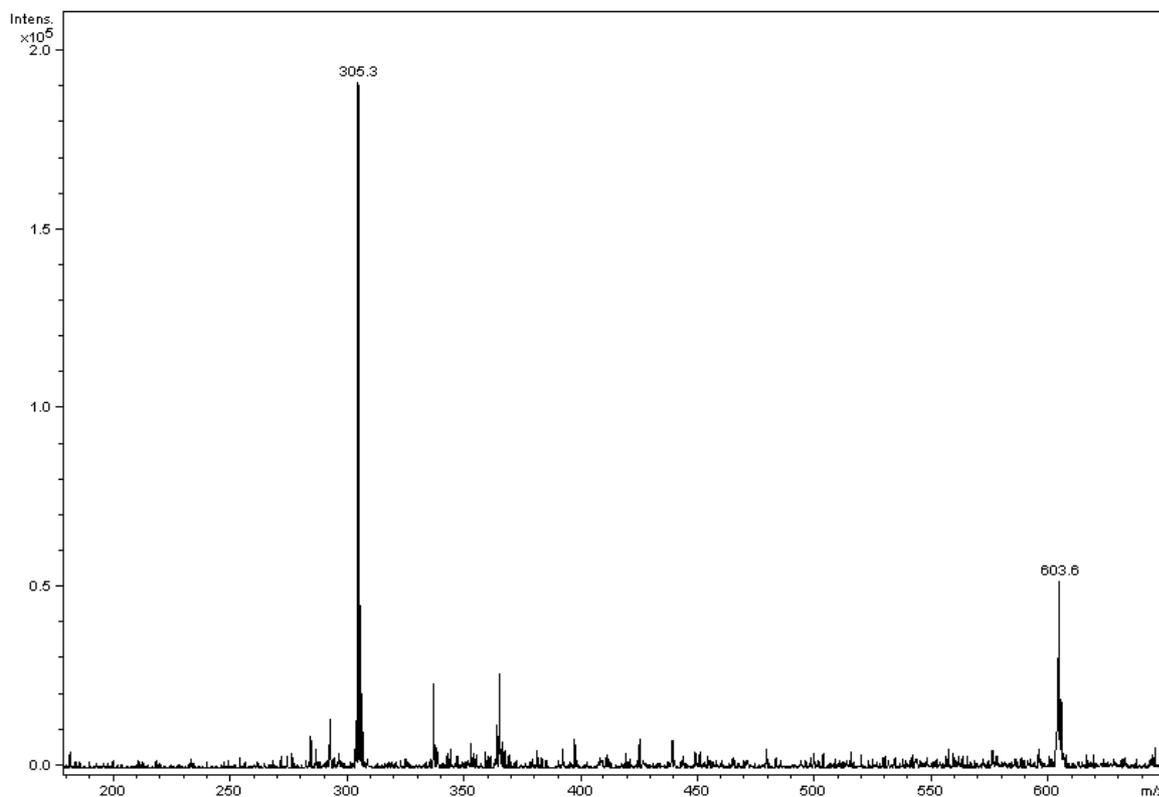


Figure 2 : Spectre ESI/MS du mélange réactionnel (SM + AM)

Ce spectre présente deux ions principaux à m/z 305 et 603 que nous avons identifiés comme correspondant aux adduits lithiés du stéarate de méthyle et du dimère de stéarate de méthyle :

Masse molaire en m/z	Espèces envisagées
305,3	$[SM + Li]^+$
603,6	$[(2 SM) + Li]^+$

Tableau 1 : Espèces recensées après réaction entre l'anhydride maléique et le stéarate de méthyle

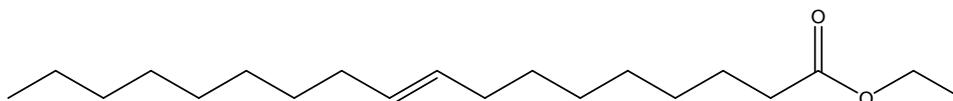
L'espèce $[(2 SM) + Li]^+$ est un agrégat non covalent formé au cours du processus d'ionisation ESI car l'intensité de l'ion à m/z 603,6 diminue quand la tension de cône augmente.

Par ailleurs, l'ion correspondant au produit de couplage $[(SM + AM) + Li]^+$, c'est-à-dire à l'espèce qui résulterait d'une addition entre le stéarate de méthyle et l'anhydride maléique attendu à m/z 403 n'a été détecté.

Nous en déduisons, par conséquent, qu'il n'y a pas de réaction entre un ester d'acide gras saturé et l'anhydride maléique.

1.1.2 Mélange d'anhydride maléique (AM) et d'oléate d'éthyle (OE)

L'oléate d'éthyle (Aldrich), de masse molaire 310 g/mol, est un ester d'acide gras mono-insaturé dont la structure chimique est la suivante :



Le spectre ESI/MS du mélange (OE + AM) est présenté sur la figure 3.

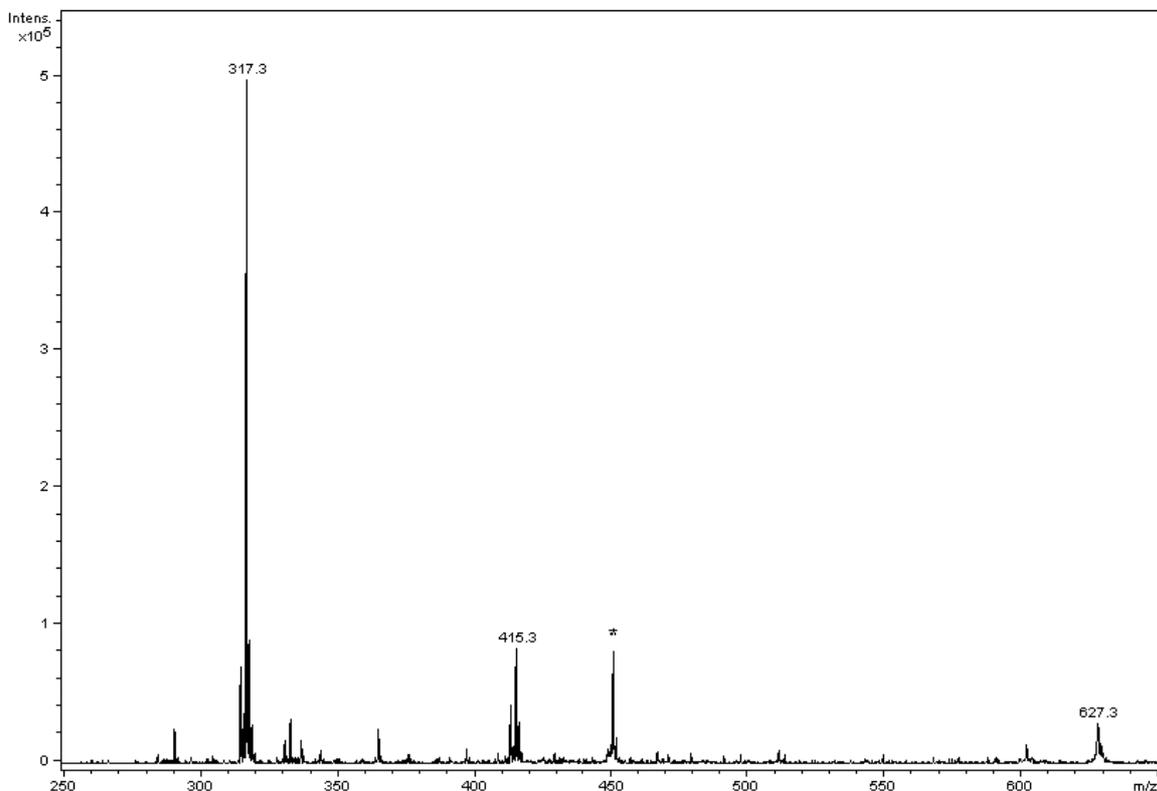


Figure 3 : Spectre MS du mélange réactionnel (OE + AM) (* : contaminant)

Les différents ions que nous avons identifiés sur ce spectre sont donnés dans le tableau 2.

Masse molaire en m/z	Espèces envisagées
317,3	$[\text{OE} + \text{Li}]^+$
415,3	$[\text{OE} + \text{AM} + \text{Li}]^+$
627,3	$[2 \text{ OE} + \text{Li}]^+$

Tableau 2 : Espèces recensées après réaction entre l'anhydride maléique et l'oléate d'éthyle

L'espèce $[\text{OE} + \text{Li}]^+$ à m/z à 317 est un adduit lithié de l'oléate d'éthyle.

L'espèce $[(2 \text{ OE}) + \text{Li}]^+$ à m/z 627 est, à nouveau, un agrégat non covalent (intensité du pic variable avec la tension de cône) et/ou un produit issu d'une réaction d'addition suivie d'un couplage (RAC).

En revanche, l'ion de masse m/z 415 correspond à une molécule dans laquelle l'ester et l'anhydride maléique sont liés de façon covalente. Dans le but de déterminer la nature de la réaction ayant lieu entre l'anhydride maléique et l'oléate d'éthyle, nous avons réalisé la fragmentation de l'ion à m/z 415.

L'analyse MS^2 de l'ion à m/z 415 est présentée sur la figure 4.

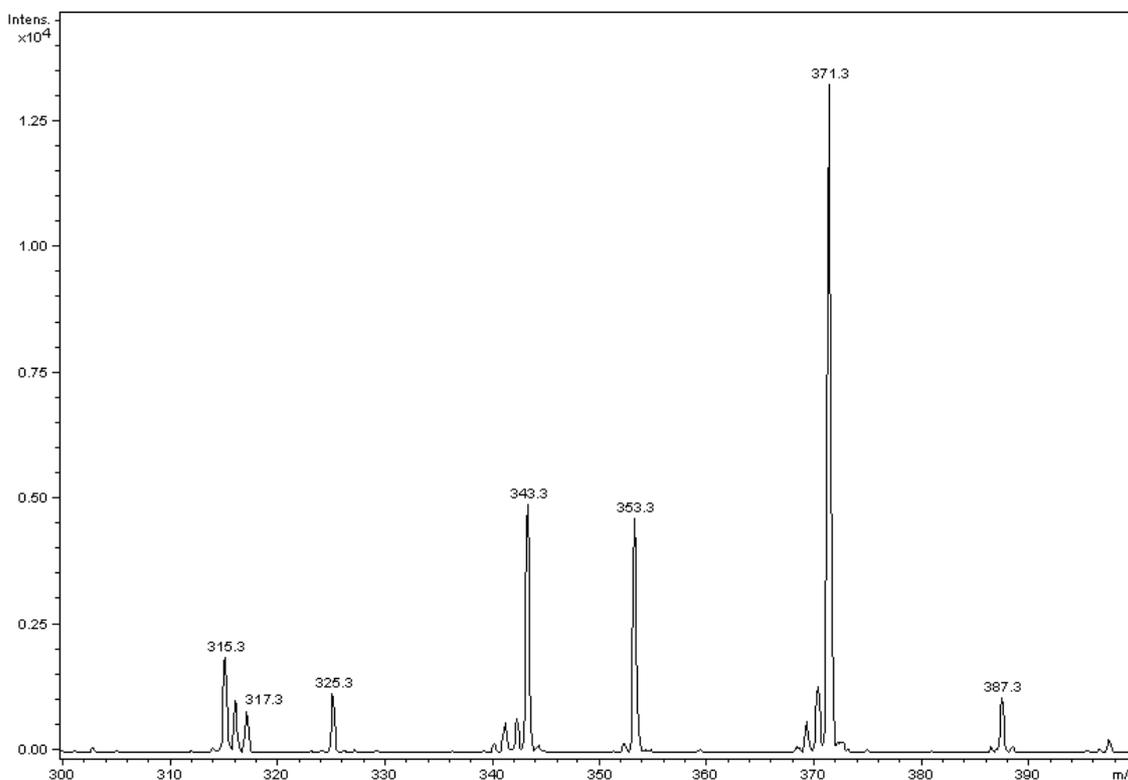
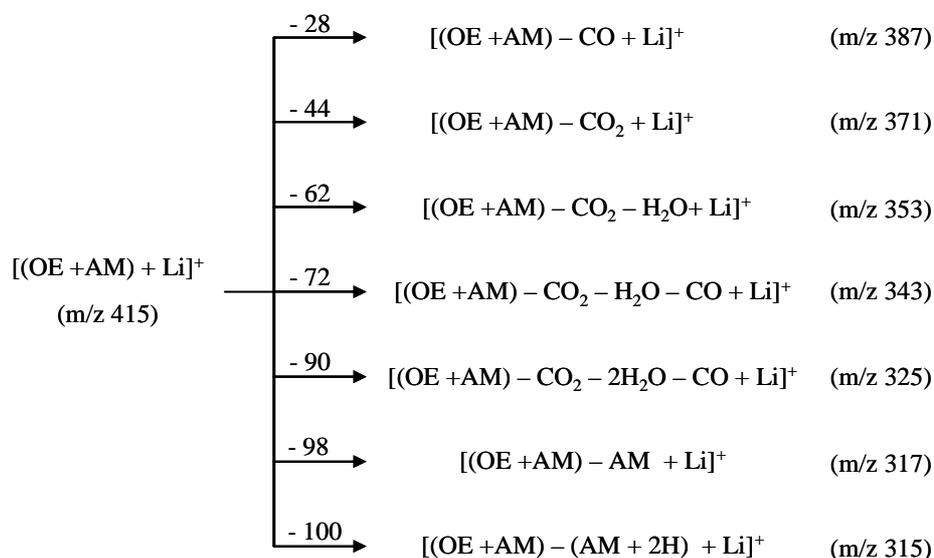


Figure 4 : Spectre MS^2 de l'ion à m/z 415

Les ions identifiés sur le spectre MS^2 de la figure 4 correspondent aux ions produits suivants :



Les pertes de neutre comme H_2O , CO_2 et CO sont issues de décompositions par réarrangements rapides et peu énergétiques. Elles indiquent la présence de fonction acide carboxylique ou d'ester d'acide carboxylique (issue de l'addition de l'anhydride maléique sur l'oléate d'éthyle).

L'ion à m/z 315 ne peut s'expliquer que par une perte d'anhydride succinique (AM + 2H). Ceci est expliqué par le mécanisme donné sur la figure 5. Il implique que l'anhydride maléique soit greffé sur la chaîne carbonée de l'ester de façon pendante.

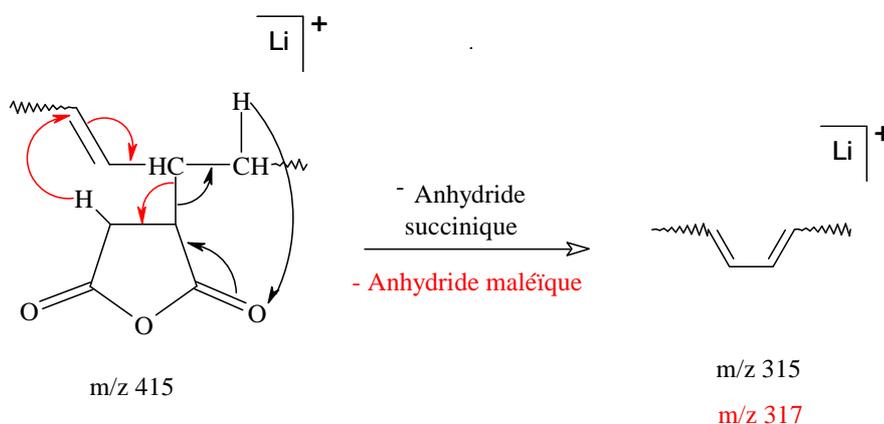


Figure 5 : Mécanisme d'obtention de l'ion à m/z 315

Nous pouvons en conclure que lorsque les esters d'acides gras sont mono-insaturés, seule une réaction est possible : l'anhydride maléique se greffe via une addition radicalaire suite à l'arrachement d'un H^\bullet sur la chaîne de la molécule d'oléate d'éthyle. La localisation privilégiée de cet arrachement est vraisemblablement en α de la double liaison éthylénique (Cf chapitre 2) selon le mécanisme d'addition de la figure 6.

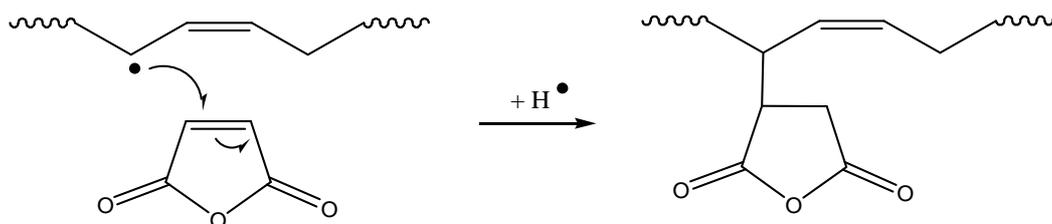
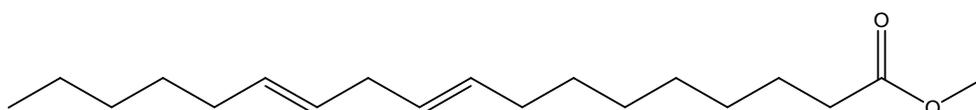


Figure 6 : Greffage de l'anhydride maléique via une réaction d'addition radicalaire

Ce mécanisme de greffage de l'anhydride maléique est en parfait accord avec la littérature².

1.1.3 Mélange d'anhydride maléique (AM) et de linoléate de méthyle (LM)

Le linoléate de méthyle a été synthétisé au laboratoire selon le protocole décrit en Annexe 3.3. C'est un ester d'acide gras di-insaturé de masse molaire 294 g/mol, dont la structure chimique est la suivante :



Le spectre ESI/MS du mélange (AM + LM) est présenté sur la figure 7.

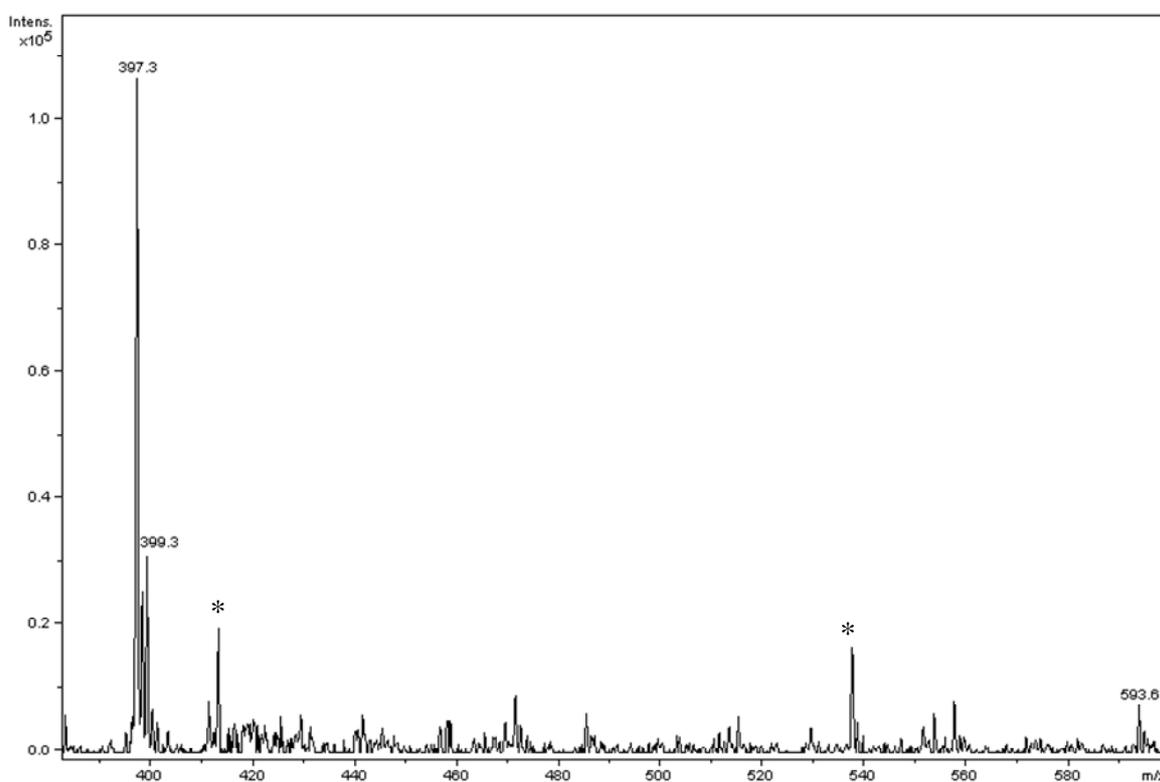


Figure 7 : Spectre MS du mélange réactionnel LM + AM (* : contaminants)

Les ions identifiés sur ce spectre sont reportés dans le tableau 3.

Masse molaire en m/z	Espèces envisagées
397	$[(LM + AM - 2H) + Li]^+$
399	$[(LM + AM) + Li]^+$
593	$[(2 LM - 2H) + Li]^+$

Tableau 3 : Espèces recensées après réaction entre l'anhydride maléique et le linoléate de méthyle

L'ion à m/z 593 correspond aux dimères du linoléate de méthyle résultant, respectivement, du couplage entre 2 molécules d'acides gras suite à un arrachement d' H^\bullet , comme nous l'avons montré dans le chapitre 2 (RAE).

Les ions à m/z 397 et 399 correspondent à deux espèces covalentes résultant du greffage de l'anhydride maléique sur l'ester di-insaturé.

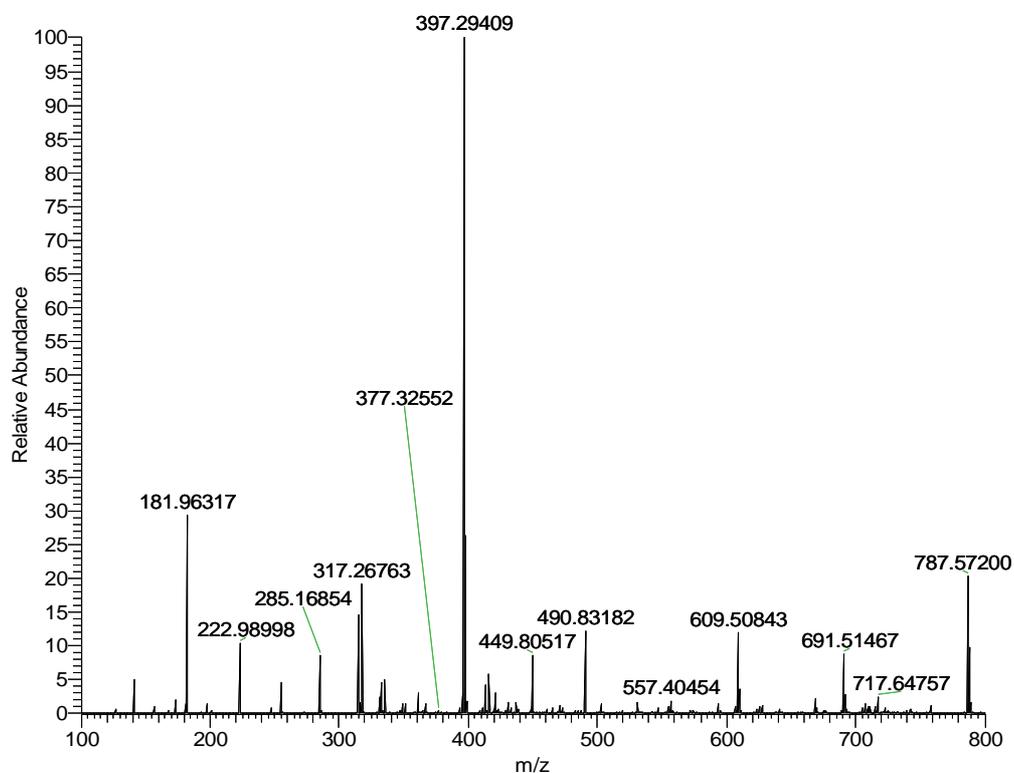


Figure 8 : Spectre HRMS du mélange réactionnel (LM + AM)

Par ailleurs, une analyse par spectrométrie de masse haute résolution (HRMS) avec un pouvoir résolutif de 100000, soit une précision en masse de l'ordre du ppm (<5 muma), a été effectuée sur le mélange réactionnel (LM + AM) (figure 8) et montre qu'il existe, en fait, deux espèces différentes à m/z 397 :

- un ion de très faible abondance à m/z 397,25660 qui correspond bien à l'espèce $[(LM + AM - 2H) + Li]^+$ attendue
- un ion de forte abondance à m/z 397,29409 qui est en fait un contaminant présent dans l'échantillon, de formule brute $C_{24}H_{38}O_4Li$

Dans le but de déterminer la nature de la réaction de greffage de l'anhydride maléique sur le linoléate de méthyle, nous avons réalisé la MS^2 des ions à m/z 397 et m/z 399.

1.1.3.1 Étude MS^2 de l'ion $[(LM + AM - 2H) + Li]^+$ à m/z 397

Comme nous l'avons précédemment mentionné deux espèces ioniques coexistent à la valeur nominale de m/z 397. Ainsi, lors de l'analyse MS^2 , la sélection d'un précurseur à m/z 397 en base résolution inclura ces deux ions à m/z 397,25660 et m/z 397,29409. Les ions produits observés pourront, par conséquent, provenir soit de notre ion d'intérêt soit de l'ion contaminant.

L'analyse MS^2 des ions à m/z 397 est présentée sur la figure 9 et les ions produits identifiés sur ce spectre sont reportés par la suite.

De la même manière que précédemment, les petites molécules comme H_2O , CO_2 et CO sont des pertes dues à des réarrangements très rapides et peu énergétiques.

La perte de l'anhydride maléique signifie donc que l'espèce correspondant à l'ion à m/z 397 est issue d'une réaction d'addition radicalaire d'une molécule de linoléate de méthyle sur la double liaison d'une molécule d'anhydride maléique suite à l'arrachement d'un H^\bullet , suivie de l'élimination d'un autre H^\bullet de l'anhydride maléique (figure 10). Dans ce cas, l'anhydride est à nouveau pendant sur la chaîne d'acide gras mais insaturé. Ceci n'a jamais été évoqué dans la littérature.

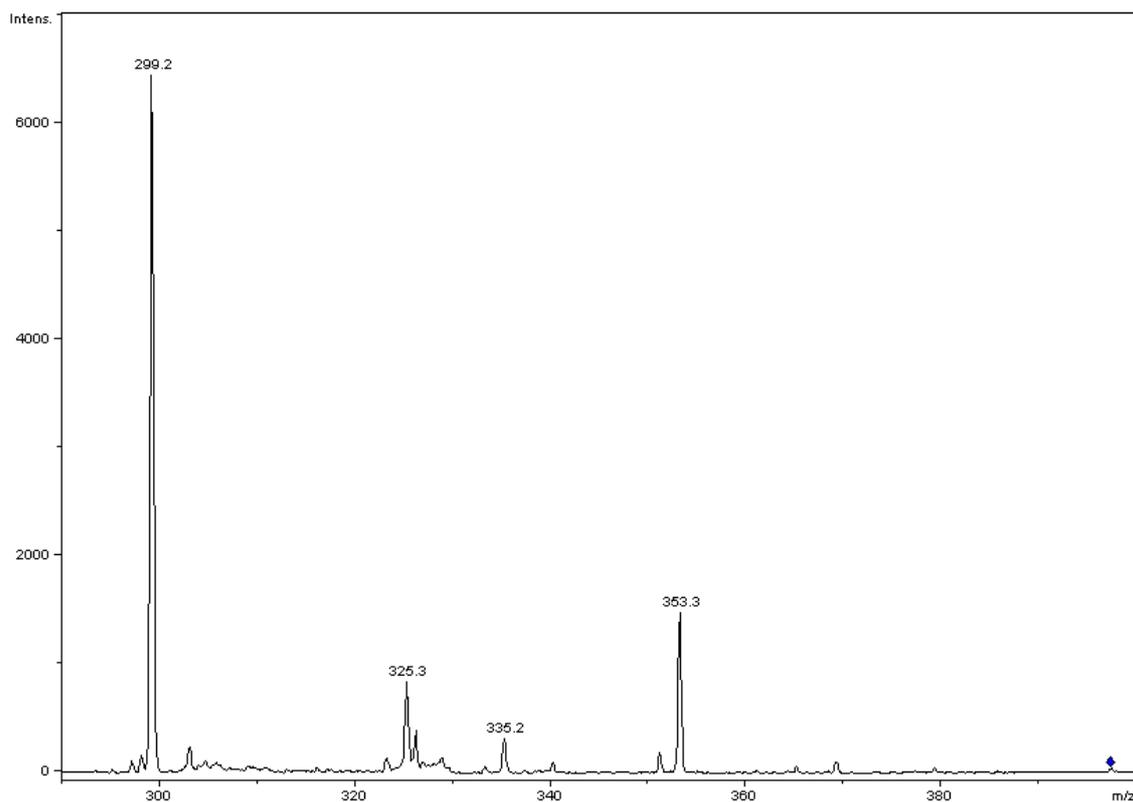
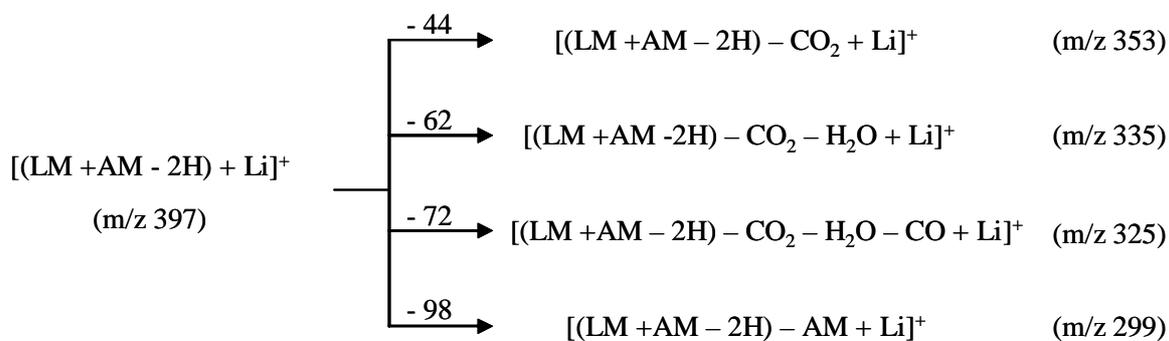


Figure 9 : Spectre MS² des ions à m/z 397



Compte tenu de ce qui a été démontré dans le chapitre 2, nous pouvons supposer que le \dot{H} arraché sur le linoléate de méthyle est préférentiellement situé sur le groupe CH_2 présent entre deux doubles liaisons, l'addition pouvant se faire sur l'une des trois formes mésomères.

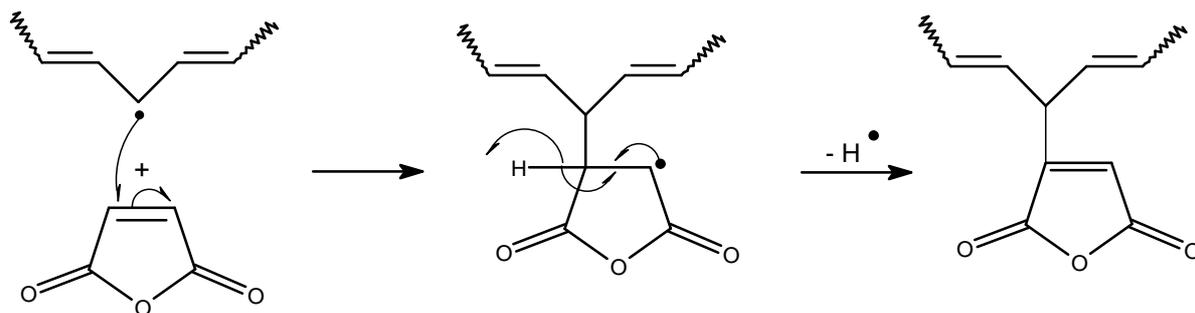


Figure 10 : Mécanisme de greffage de l'anhydride maléique pendant

Ceci expliquerait facilement la perte d'une molécule neutre d'anhydride maléique selon un mécanisme de réarrangement à 6 centres donné sur la figure 11.

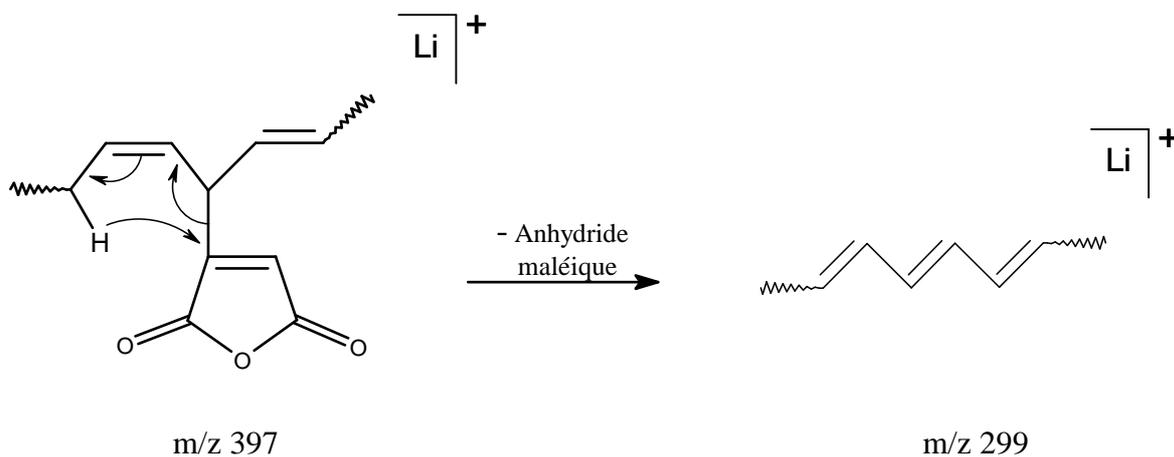


Figure 11 : Mécanisme d'obtention de l'ion à $m/z\ 315$

1.1.3.2 Étude MS^2 de l'ion $[(LM + AM) + Li]^+$ à $m/z\ 399$

L'analyse MS^2 de cet ion est présentée sur la figure 12 et les ions produits identifiés sur ce spectre sont reportés par la suite.

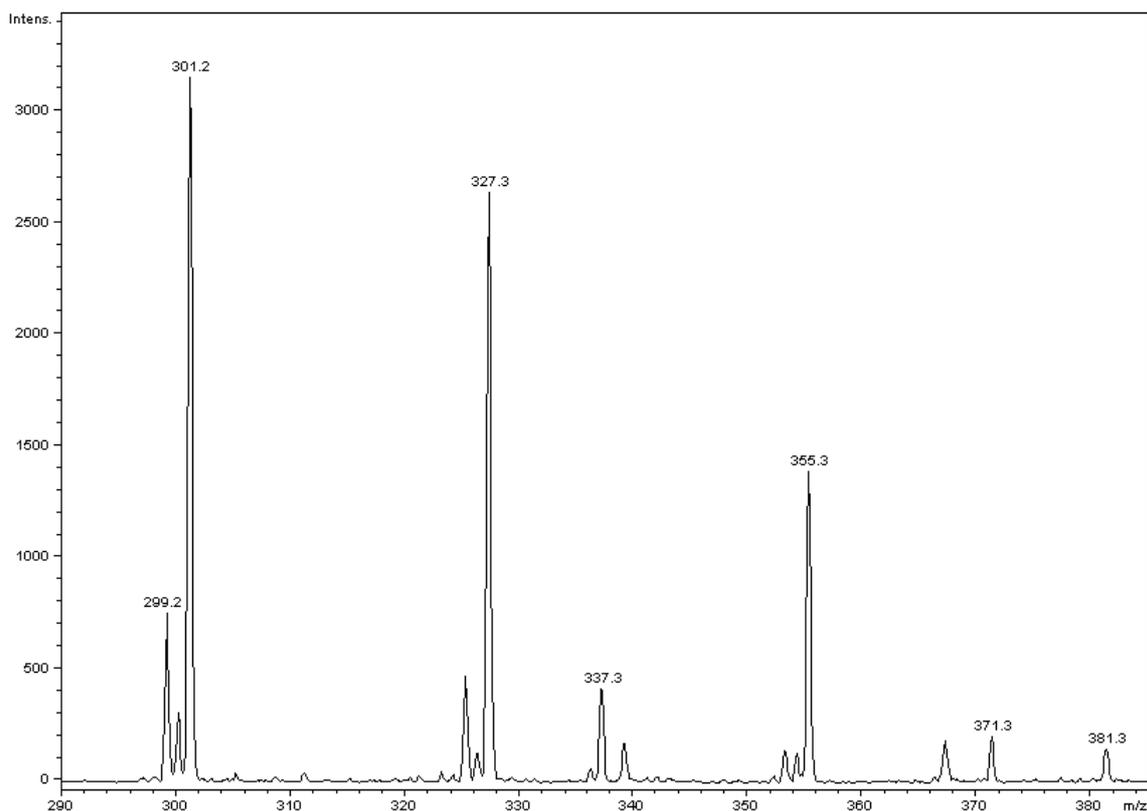
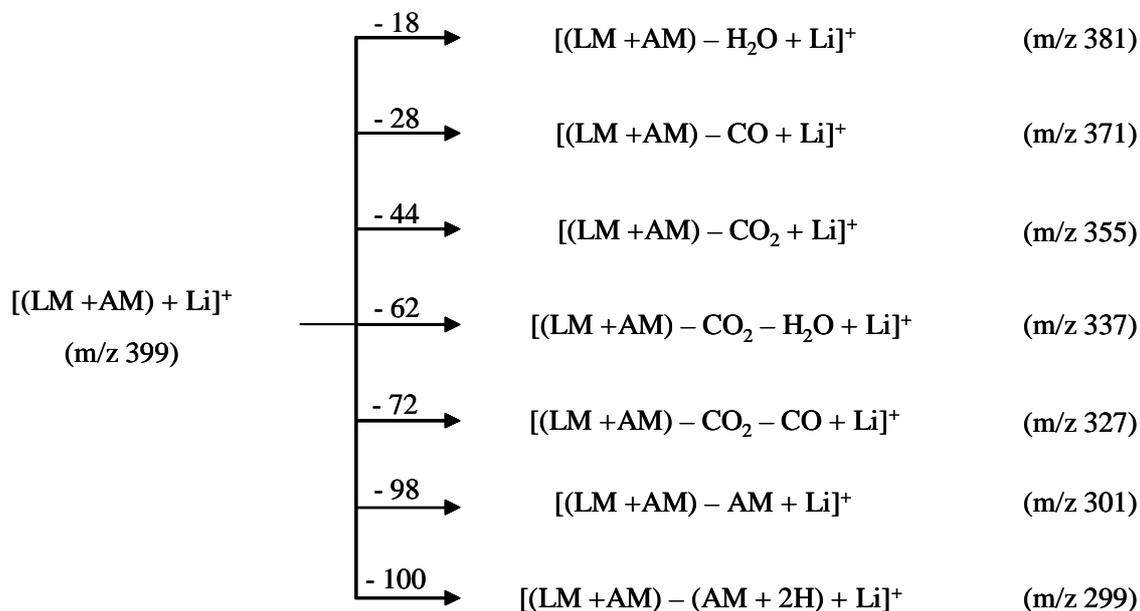


Figure 12 : Spectre MS² de l'ion à m/z 399



Outre les pertes de neutres de H₂O, CO₂ et CO, la fragmentation de l'ion à m/z 399 conduit à deux ions produits d'intérêt structural à m/z 299 et 301.

Ainsi, l'ion produit à m/z 299 résulte d'une perte d'anhydride succinique (AM + 2H) selon le mécanisme présenté sur la figure 5 à partir de l'espèce obtenue après délocalisation du radical (figure 13).

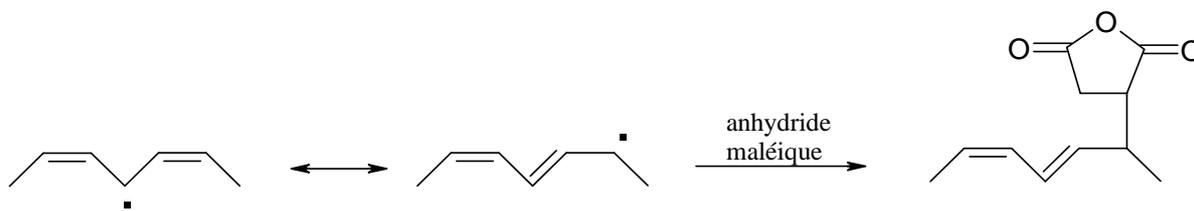


Figure 13 : Greffage de l'anhydride maléique après délocalisation du radical

L'ion produit à m/z 301 résulte d'une perte d'anhydride maléique suite à un mécanisme de fragmentation de type rétro Diels-Alder :

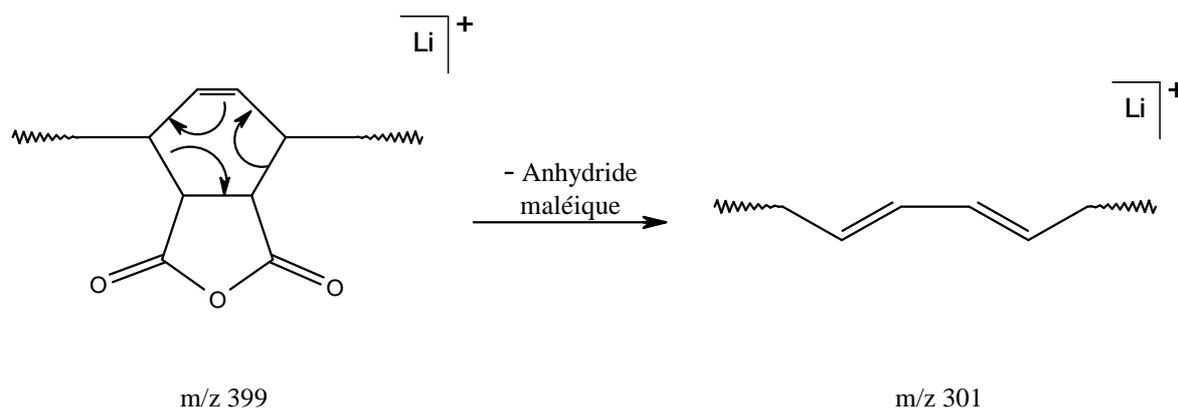


Figure 14 : Mécanisme d'obtention de l'ion à m/z 301

Cette fois-ci, l'anhydride maléique a donc été greffé de trois façons différentes sur les molécules de linoléate de méthyle :

- par addition de type radicalaire suite à l'arrachement d'un H^\bullet (arrachement plus probable en α des doubles liaisons) sur la molécule de linoléate de méthyle conduisant à un anhydride insaturé et pendent
- par addition de type radicalaire suite à l'arrachement d'un H^\bullet et délocalisation du radical formé sur la molécule de linoléate de méthyle conduisant à un anhydride saturé et pendent
- par addition de type Diels-Alder entre la double liaison de l'anhydride maléique et les doubles liaisons conjuguées du linoléate de méthyle.

1.1.3.3 Conclusion

En présence d'un ester d'acide gras di-insaturé, l'anhydride maléique semble donc se greffer de trois manières différentes, soit par :

- une addition de type Diels-Alder
- une addition de type radicalaire suivie d'un couplage avec H^\bullet
- une addition de type radicalaire suivie d'une réaction d'élimination de H^\bullet .

Il est à noter que l'analyse RMN 1H des produits d'addition ne montre pas la présence du pic caractéristique du proton éthylénique de l'anhydride greffé à 6,8 ppm. Par conséquent, nous pouvons penser que soit cette réaction a lieu en très faible proportion, soit la structure formée est ensuite impliquée dans des réactions d'addition radicalaire et/ou de Diels-Alder.

1.2 Partie expérimentale

1.2.1 Conditions opératoires du greffage de l'anhydride maléique

L'anhydride maléique et l'huile de lin sont introduits dans un réacteur muni d'un réfrigérant puis l'ensemble est chauffé à 220°C pendant 2h30 sous balayage d'azote et agitation magnétique.

1.2.2 Méthodes de suivi de la réaction de greffage

1.2.2.1 Par RMN 1H

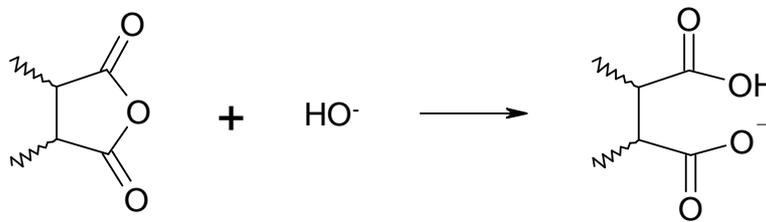
Les spectres RMN 1H et ^{13}C ont été réalisés dans $CDCl_3$ avec un appareil Bruker 300 MHz.

Le taux de conversion en doubles liaisons de l'huile est déterminé selon la même méthode de calcul que celle précédemment utilisée pour déterminer le taux de standolisation de l'huile de lin (cf chap.2 § 1.2 et annexe 2). En revanche, aucun solvant deutéré n'ayant

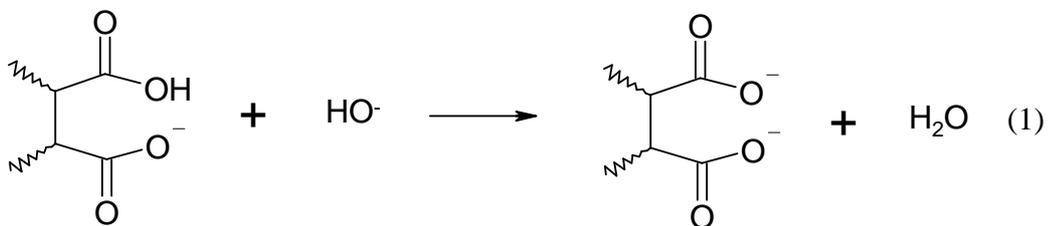
permis de solubiliser totalement à la fois l'huile de lin et l'anhydride maléique libre (peu soluble) présents dans le milieu réactionnel, le suivi de l'évolution du pic de l'anhydride maléique à 7,6 ppm n'a pu être réalisé.

1.2.2.2 Par dosage en retour des fonctions anhydride

L'huile modifiée est solubilisée dans l'isobutanol. Puis, l'ajout d'une solution de potasse aqueuse en excès engendre, dans un premier temps, l'ouverture des cycles anhydride et, dans un second temps, la neutralisation des fonctions acide carboxylique formées selon la réaction :



Puis :



L'excès de potasse introduit est ensuite dosé par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique en présence de phénolphthaléine.

A l'équivalence du dosage : $n_{HO^- \text{ n'ayant pas réagi}} = n_{H_3O^+ \text{ versé}} = C_{HCl} \times V_{eq}$

Et selon la réaction (1) : $n_{\text{anhydride}} = \frac{n_{HO^- \text{ ayant réagi}}}{2}$

Par ailleurs : $n_{HO^- \text{ introduit}} = n_{HO^- \text{ ayant réagi}} + n_{HO^- \text{ n'ayant pas réagi}}$

$$C_{\text{HO}^-} \times V_{\text{HO}^- \text{introduit}} = n_{\text{HO}^- \text{ayant réagi}} + C_{\text{HCl}} \times V_{\text{eq}}$$

Donc :

$$n_{\text{HO}^- \text{ayant réagi}} = C_{\text{HO}^-} \times V_{\text{HO}^- \text{introduit}} - C_{\text{HCl}} \times V_{\text{eq}} = 2 n_{\text{anhydride}}$$

$$n_{\text{anhydride}} = \frac{C_{\text{HO}^-} \times V_{\text{HO}^- \text{introduit}} - C_{\text{HCl}} \times V_{\text{eq}}}{2}$$

Ou encore :

$$n_{\text{anhydride dosé}} / \text{g d'huile} = \frac{C_{\text{HO}^-} \times V_{\text{HO}^- \text{introduit}} - C_{\text{HCl}} \times V_{\text{eq}}}{2 m_{\text{huile dosée}}}$$

1.2.2.3 Estimation du rendement de la réaction de greffage

Nous avons constaté au cours de la réaction qu'une partie de l'anhydride maléique est sublimé du milieu réactionnel et se recondense sur le couvercle du réacteur. Le rendement de la réaction de greffage peut donc être estimé à partir du dosage en retour de l'anhydride maléique qui reste dans le milieu, en supposant que celui-ci est greffé à 100 % sur les chaînes d'acides gras (ce qui sera vérifié par la suite).

Soit le rendement de greffage:

$$Rg = \frac{n_{\text{anhydride dosé}} / \text{g d'huile}}{n_{\text{anhydride introduit}} / \text{g d'huile}} \times 100$$

1.3 Greffage de l'anhydride maléique sur l'huile de lin standolisée

1.3.1 Composition du mélange réactionnel

L'huile utilisée ici possède 6,5 doubles liaisons (lot n°2) par molécule de triglycéride et sa masse molaire est de 872,6 g/mol. Elle a été standolisée à trois taux différents puis modifiée par l'anhydride maléique introduit en différentes proportions. Nous avons fait varier le taux de standolisation de 30,3 à 49,8 %. Nous avons choisi de standoliser l'huile de lin au minimum à 30,3 % car en deçà de cette valeur, trop peu de doubles liaisons de l'huile sont consommées au cours de la standolisation et donc le matériau final séchera trop lentement sous radiation UV. Le taux de standolisation maximum choisi est de 49,8 % car, à l'inverse,

au-delà de cette valeur, trop de doubles liaisons de l'huile de lin sont consommées lors de la réaction de standolisation. Par conséquent, il deviendrait difficile de greffer l'anhydride maléique sur une huile ne possédant quasiment plus de doubles liaisons.

Nous avons aussi fait varier le pourcentage massique d'anhydride maléique introduit (de 10 à 30 % en masse) par rapport à l'huile de lin standolisée. Il est à noter que plus la quantité d'anhydride maléique introduite est importante, plus la viscosité du produit après greffage de l'anhydride maléique est élevée. Il n'est, par conséquent, pas intéressant d'introduire plus de 30 % en masse d'anhydride maléique dans le milieu réactionnel car le produit final devient trop visqueux donc non manipulable (viscosité supérieure à 19 Pa.s à 25°C). De même, les modifications suivantes : standolisation à 40 % + 30 % en masse d'AM et standolisation à 50 % + 30 % en masse d'AM n'ont pas été réalisées pour cause de viscosité trop élevée.

Taux de standolisation de l'huile de lin (%)	Pourcentage massique d'AM par rapport à l'huile (%)	Pourcentage molaire en doubles liaisons de l'AM par rapport aux doubles liaisons de l'huile disponibles (%)	Nombre de molécules d'AM / nombre de molécules d'huile initiale	Nombre de doubles liaisons de l'anhydride maléique / nombre de doubles liaisons de l'huile disponibles
30,3	10,0	19,6	0,9 : 1	1 : 5,1
	20,1	39,5	1,8 : 1	1 : 2,5
	30,0	58,9	2,7 : 1	1 : 1,7
42,3	10,3	24,4	0,9 : 1	1 : 4,1
	20,2	47,9	1,8 : 1	1 : 2,1
49,8	10,1	28,5	0,9 : 1	1 : 3,6
	20,2	55,1	1,8 : 1	1 : 1,8

Tableau 4 : Quantité d'anhydride maléique introduite dans le milieu réactionnel

Le tableau 4 regroupe le pourcentage massique ainsi que le pourcentage molaire en doubles liaisons d'anhydride maléique introduit par rapport à l'huile de lin standolisée.

L'huile de lin est standolisée avant le greffage de l'anhydride maléique, ce qui signifie qu'une partie des doubles liaisons a été consommée au cours de la réaction de standolisation. Par conséquent, un même pourcentage massique d'anhydride maléique introduit dans de l'huile de lin vierge ou dans de l'huile de lin standolisée ne représentera pas le même pourcentage molaire.

1.3.2 Mode opératoire

L'huile de lin a, tout d'abord, été standolisée à 300°C pendant le temps nécessaire pour atteindre le taux de standolisation voulu. Ensuite, cette huile standolisée a été modifiée chimiquement avec de l'anhydride maléique selon le protocole décrit dans le paragraphe 1.3.2. Le chauffage a été arrêté entre la standolisation et le greffage de l'anhydride maléique à 220°C.

1.3.3 Cinétique de la réaction de greffage

Les figures 15, 16 et 17 ne rendent compte que de la cinétique de la réaction de greffage de l'anhydride maléique par disparition des doubles liaisons par RMN ^1H .

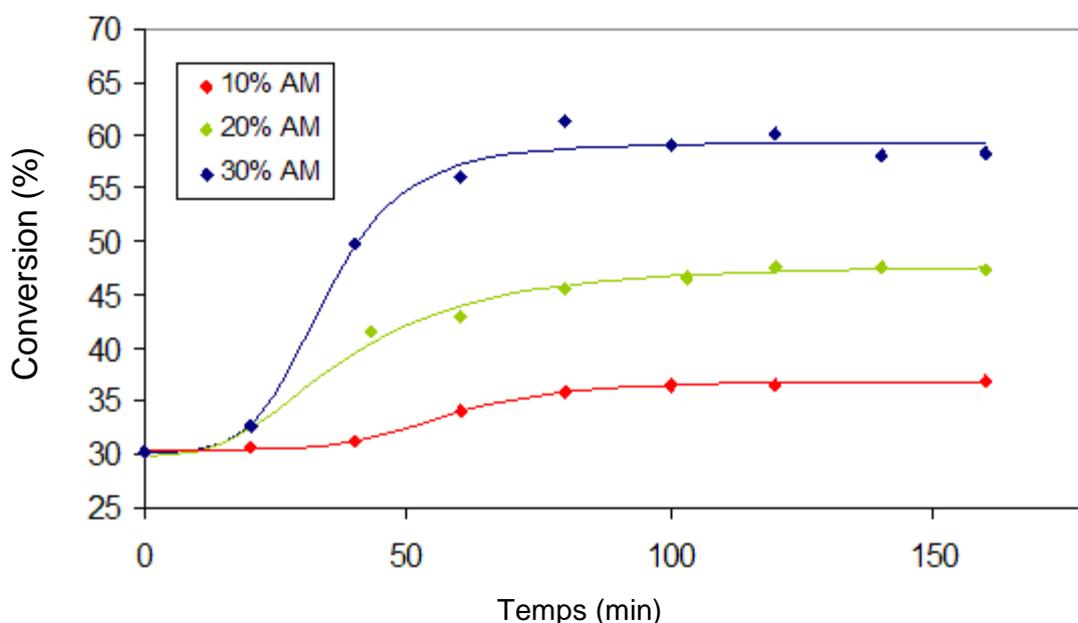


Figure 15 : Cinétique de modification de l'huile de lin standolisée à 30,3 % par l'anhydride maléique

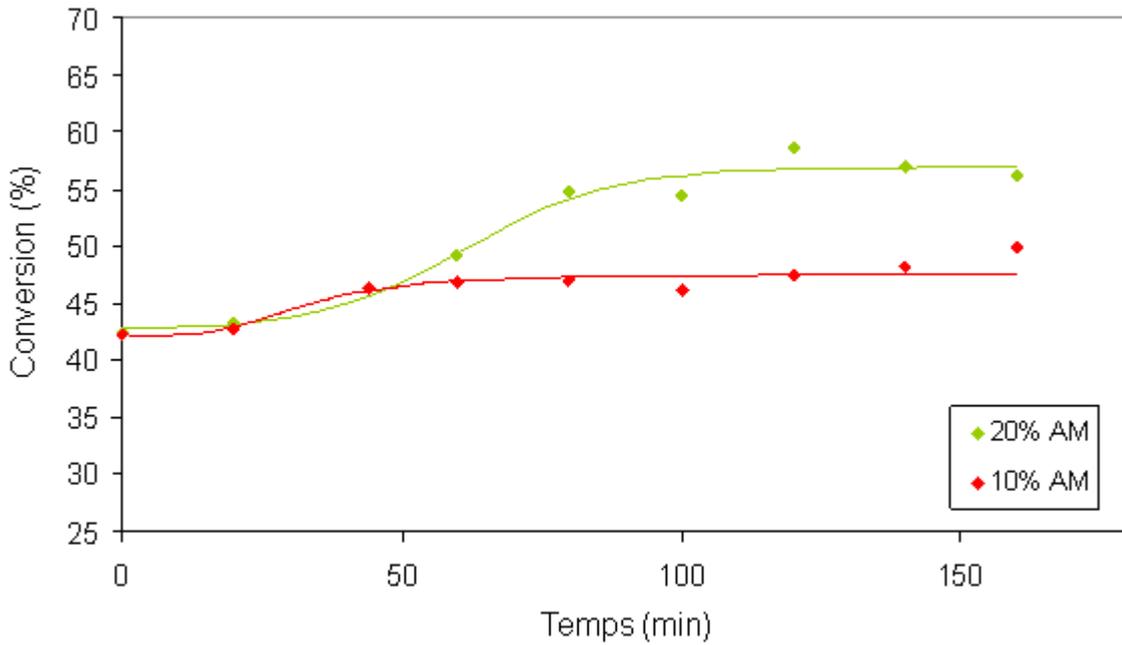


Figure 16 : Cinétique de modification de l'huile de lin standolisée à 42,3 % par l'anhydride maléique

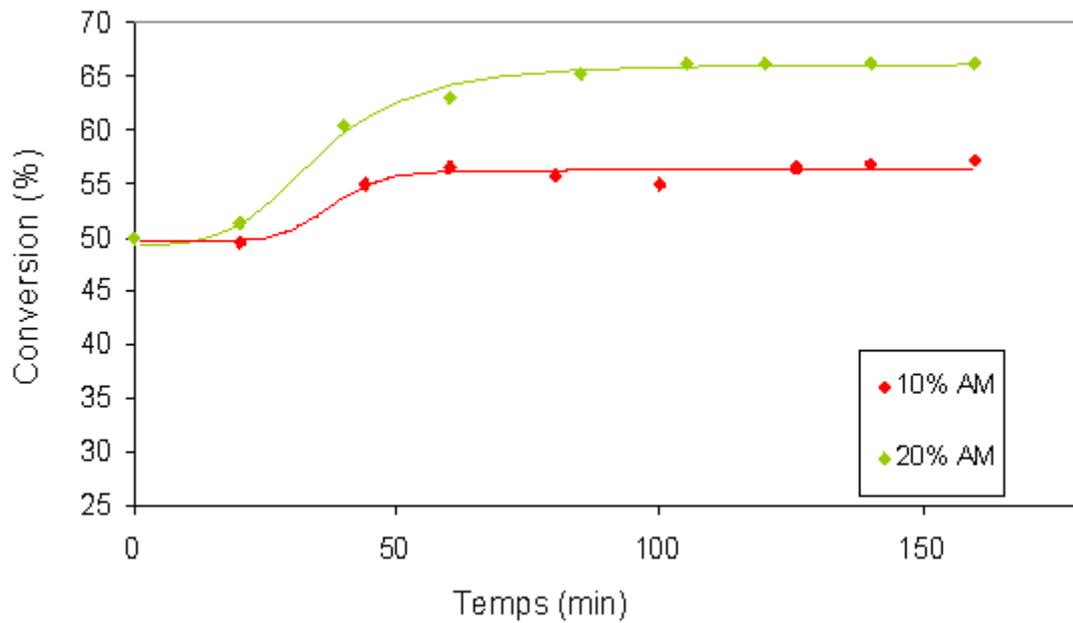


Figure 17 : Cinétique de modification de l'huile de lin standolisée à 49,8 % par l'anhydride maléique

Il ressort de cette étude que la cinétique et le taux de conversion en doubles liaisons augmentent logiquement avec le pourcentage massique d'anhydride maléique introduit.

1.3.4 Rendement de la réaction de greffage

Le taux de conversion final en doubles liaisons de l'huile a été déterminé par RMN ^1H et à partir du dosage en retour des fonctions acide carboxylique après ouverture de l'anhydride maléique.

Les résultats obtenus en RMN ^1H nous renseignent sur le nombre de doubles liaisons de l'huile consommée au cours de la réaction alors que les résultats obtenus par le dosage rendent compte du nombre de fonctions anhydride présentes dans le milieu réactionnel à l'issue du greffage de l'anhydride maléique. Il est à noter que, le dosage, à lui seul, ne permet pas de conclure si les molécules d'anhydride maléique sont réellement greffées sur les molécules de triglycérides ou bien, si elles sont libres dans le milieu réactionnel. En revanche, l'absence du pic correspondant à la double liaison de l'anhydride maléique à 7,6 ppm permet d'affirmer que la totalité de l'anhydride maléique présent dans le milieu réactionnel a été greffée.

Par ailleurs, afin de pouvoir comparer les résultats obtenus en RMN ^1H et ceux obtenus par le dosage en retour, il est nécessaire d'exprimer les résultats du dosage en taux de conversion en doubles liaisons de l'huile de lin. Ceux-ci seront toutefois dépendants du ou des mécanisme(s) mis en jeu lors de la réaction de greffage de l'anhydride maléique. D'après la littérature et nos résultats, deux mécanismes de greffage de l'anhydride maléique sont possibles. L'anhydride maléique peut être greffé sur les chaînes d'acide gras, soit par une addition de type Diels-Alder³, soit par une réaction de type radicalaire^{4,5} (figure 18).

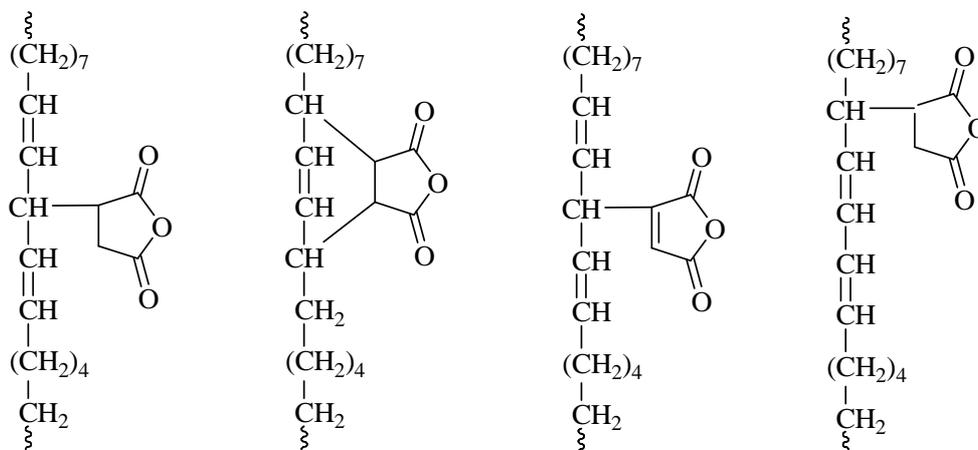


Figure 18 : Les différentes structures obtenues par greffage de l'anhydride maléique sur les chaînes d'acides gras

L'addition de type Diels-Alder consomme une double liaison de l'huile alors que l'addition de type radicalaire ne consomme pas de double liaison de l'huile. Par conséquent, le taux de conversion maximum en doubles liaisons de l'huile sera de 0 % si l'addition de l'anhydride maléique est à 100% de type radicalaire. En revanche, le taux de conversion maximum en doubles liaisons de l'huile de lin sera fonction de la quantité d'anhydride maléique introduit si l'addition de l'anhydride maléique est à 100 % de type Diels-Alder. A raison d'une double liaison de l'huile consommée par molécule d'anhydride maléique greffé, il sera donc égal au pourcentage molaire de doubles liaisons de l'anhydride maléique par rapport aux doubles liaisons di et tri-insaturées de l'huile pondéré par le rendement de greffage (R_g).

En réalité, ces deux réactions ont lieu simultanément dans le milieu réactionnel mais nous ne connaissons pas la proportion de l'une par rapport à l'autre. Par conséquent, la valeur expérimentale de la conversion finale en doubles liaisons de l'huile devrait osciller entre ces deux valeurs extrêmes.

Les résultats expérimentaux sont présentés dans le tableau 5.

Il faut tout d'abord noter qu'une partie de l'anhydride maléique introduit se sublimant, le rendement de greffage estimé par dosage est en moyenne de 60-70 %.

Par ailleurs, la valeur de conversion finale en doubles liaisons de l'huile mesurée par RMN ^1H est située entre les valeurs théoriques extrêmes correspondant à une réaction d'addition à 100 % de type radicalaire et une réaction d'addition à 100 % de type Diels-Alder. Ainsi si l'on s'intéresse, à la première ligne du tableau 5 lorsque 10,1% en masse d'anhydride maléique ont été introduits au sein du milieu réactionnel, le dosage en retour indique que 11,4 % des doubles liaisons de l'huile de lin ont été consommées alors que l'analyse en RMN ^1H indique que 6,7 % des doubles liaisons de l'huile de lin ont été consommées.

Il est donc possible de déterminer la proportion relative de chaque type d'addition. Ainsi, nous pouvons constater qu'à pourcentage molaire en doubles liaisons d'anhydride maléique par rapport aux doubles liaisons de l'huile identique, l'addition de Diels-Alder est d'autant plus prépondérante que le taux de standolisation est faible. Ceci peut s'expliquer par la plus grande disponibilité de diènes à faible taux de standolisation.

Taux de standolisation de l'huile de lin (%)	Pourcentage massique d'anhydride maléique introduit (%)	Pourcentage en doubles liaisons de l'anhydride maléique par rapport aux doubles liaisons de l'huile (%)	Rendement de greffage: Rg (%) déterminé par dosage	Conversion maximum théorique en doubles liaisons de l'huile (%)		Conversion en doubles liaisons de l'huile mesurée (%)			Nombre de moles de fonctions anhydride greffées/g d'huile
				Si addition 100% radicalaire	Si addition 100% Diels-Alder	Par dosage	Par RMN ¹ H	Proportion addition radicalaire/ Addition Diels-Alder	
30,3	10,0	19,6	58,2	0,0	11,4	11,4	6,7	41 : 59	5,38E-04
	20,1	39,5	66,7	0,0	26,3	26,3	17,1	35 : 65	1,14E-03
42,3	30,0	58,9	67,2	0,0	39,6	39,6	28,0	29 : 71	1,58E-03
	10,3	24,4	62,2	0,0	15,2	15,2	7,6	50 : 50	5,95E-04
49,8	20,3	47,9	68,7	0,0	32,9	32,9	17,3	47 : 53	1,18E-03
	10,1	28,5	57,0	0,0	16,2	16,2	7,3	55 : 45	5,33E-04
	20,2	55,1	60,4	0,0	33,3	33,3	16,5	50 : 50	1,03E-03

Tableau 5 : Comparaison des taux de conversion des doubles liaisons de l'huile lin vierge à la fin de la réaction de greffage et rendement de la réaction de greffage

Par ailleurs, pour un taux de standolisation de 30 %, nous pouvons remarquer que plus la quantité d'anhydride maléique introduite est grande, plus l'addition de Diels-Alder est privilégiée. Pour des huiles standolisées à 40 et 50 %, la tendance est globalement la même mais beaucoup moins marquée. En effet, plus le taux de standolisation est élevé, plus la quantité de diènes présents dans le milieu est faible. Ces derniers tendent donc de plus en plus à jouer le rôle de réactif limitant.

1.4 Greffage de l'anhydride maléique sur l'huile de lin vierge puis standolisation

1.4.1 Composition du mélange réactionnel

L'huile de lin utilisée ici possède 6,4 doubles liaisons (lot n°4) par molécule de triglycéride. Sa masse molaire est de 872,2 g/mol.

L'anhydride maléique ($M = 98,06$ g/mol) a été introduit dans l'huile vierge dans les proportions données dans le tableau 6.

Pourcentage massique d'AM par rapport à l'huile (%)	Pourcentage molaire en doubles liaisons de l'AM par rapport aux doubles liaisons de l'huile (%)	Nombre de molécules d'AM / nombre de molécules d'huile	Nombre de doubles liaisons de l'anhydride maléique / nombre de doubles liaisons de l'huile
10,1	13,9	0,9 : 1	1 : 7,2
20,2	27,8	1,8 : 1	1 : 3,6
30,2	41,7	2,7 : 1	1 : 2,4

Tableau 6 : Quantité d'anhydride maléique introduite dans le milieu réactionnel

Le pourcentage massique maximum d'anhydride maléique introduit est de 30,2 %. En effet, au-delà de cette quantité, le milieu réactionnel devient trop visqueux et rend, par la suite, la réalisation de la standolisation impossible.

1.4.2 Mode opératoire

Dans un premier temps, l'anhydride maléique est greffé sur l'huile de lin vierge à 220°C pendant 2h30. Dans un deuxième temps, l'huile de lin maléinisée est standolisée. La température est donc augmentée à 300°C et le mélange réactionnel est chauffé jusqu'à sa prise en masse. Cette fois-ci, il n'y a donc pas d'arrêt du chauffage entre le greffage de l'anhydride maléique et la standolisation de l'huile de lin maléinisée.

1.4.3 Cinétique de greffage et de standolisation

L'évolution de la conversion en doubles liaisons de l'huile de lin au cours du temps a été suivie par RMN ^1H (figure 19).

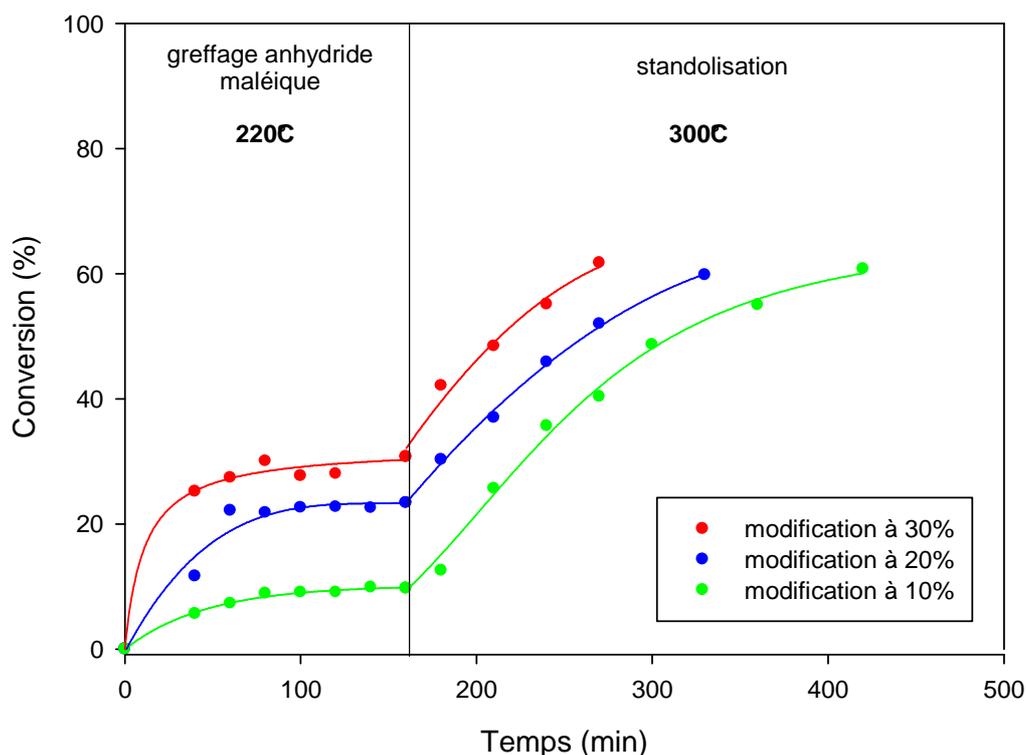


Figure 19 : Cinétique de greffage de l'anhydride maléique et de standolisation de l'huile de lin modifiée

Il ressort de cette étude que la cinétique de conversion en doubles liaisons et le rendement final augmentent logiquement avec le pourcentage massique d'anhydride maléique

introduit. La cinétique de standolisation et la conversion maximale accessible avant prise en masse (environ 60 %), quant à elles, semblent toujours être les mêmes quel que soit le pourcentage massique d'anhydride maléique greffé (figure 19). L'introduction de molécules d'anhydride sur les chaînes d'acides gras ne semble donc pas gêner la réaction de standolisation ultérieure.

1.4.4 Rendement de la réaction de greffage

Comme précédemment, l'huile modifiée obtenue à l'issue de l'étape de greffage de l'anhydride maléique a été caractérisée par RMN ^1H et par un dosage en retour des fonctions anhydride (tableau 7).

Nous constatons cette fois que la conversion en doubles liaisons mesurée par RMN est supérieure à celle déterminée par dosage.

Lors de l'étude précédente (Cf § 1.3), nous avons constaté que la diminution du taux de standolisation favorise le greffage de l'anhydride maléique par addition de Diels-Alder. Dans le cas présent, le taux de standolisation avant greffage est nul laissant présager que le greffage de l'anhydride maléique résulte uniquement de l'addition de Diels-Alder. La différence entre les taux de conversion en doubles liaisons mesurés par RMN ^1H et dosage provient donc vraisemblablement de l'existence de réactions d'addition radicalaire (RAC) entre molécules de triglycérides.

Pourcentage massique d'anhydride maléique introduit (%)	Pourcentage molaire en doubles liaisons de l'anhydride maléique par rapport aux doubles liaisons de l'huile (%)	Rendement de greffage: Rg (%) déterminé par dosage	Conversion maximum théorique en doubles liaisons de l'huile (%)		Conversion en doubles liaisons de l'huile mesurée (%)		Nombre de moles de fonctions anhydride greffées/g d'huile
			Si addition 100% radicalaire	Si addition 100% Diels-Alder	Par dosage	Par RMN ¹ H	
10,1	13,9	44,9	0,0	6,2	6,3	10,7	4,19E-04
20,2	27,8	35,4	0,0	9,8	9,9	23,4	6,07E-04
30,2	41,7	50,2	0,0	20,9	21,1	36,2	1,19E-03

Tableau 7 : Comparaison des taux de conversion des doubles liaisons de l'huile lin vierge à la fin de la réaction de greffage et rendement de la réaction de greffage

2 Greffage de l'HEMA

Le méthacrylate d'hydroxyéthyle (HEMA) est un produit commercial qui se présente sous forme d'un liquide incolore ($T_{eb} = 205 \text{ }^\circ\text{C}$) et dont la structure chimique apparaît sur la figure 20.

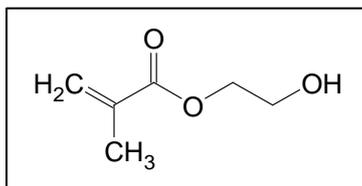


Figure 20 : Formule du méthacrylate d'hydroxyéthyle

Ce composé a été choisi car il comporte, d'une part, une fonction alcool qui va permettre de le greffer sur l'huile maléinisée via une réaction d'estérification (figure 21), et d'autre part, une double liaison méthacrylate polymérisable sous UV.

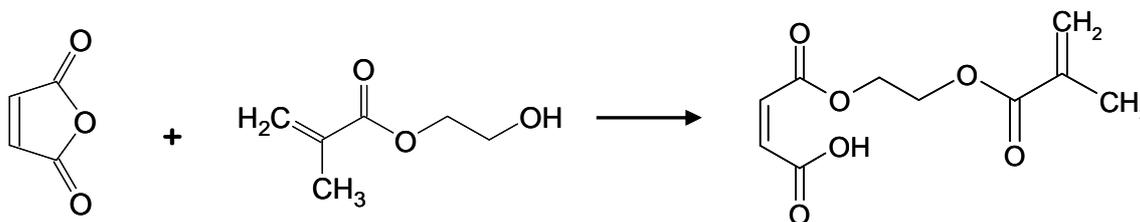


Figure 21 : Schéma de la réaction d'estérification

2.1 Méthodes de suivi de la réaction de greffage

2.1.1 Par spectroscopie IR

Les conditions opératoires de la réaction d'estérification ont été optimisées, sur un échantillon d'huile standolisée à 30 % et maléinisée par introduction de 20 % en masse d'anhydride maléique, grâce à un suivi cinétique de cette réaction en spectrométrie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FT-IR 2000 de Perkin Elmer muni d'un système ATR MKII Golden Gate de Specac). Il s'agit de déterminer les conditions permettant d'obtenir un

rendement et une cinétique d'estérification maxima sans polymériser les doubles liaisons de l'HEMA qui sont très sensibles à la température.

Le spectre au temps t_0 de l'huile de lin maléinisée avec l'HEMA est présenté figure 22.

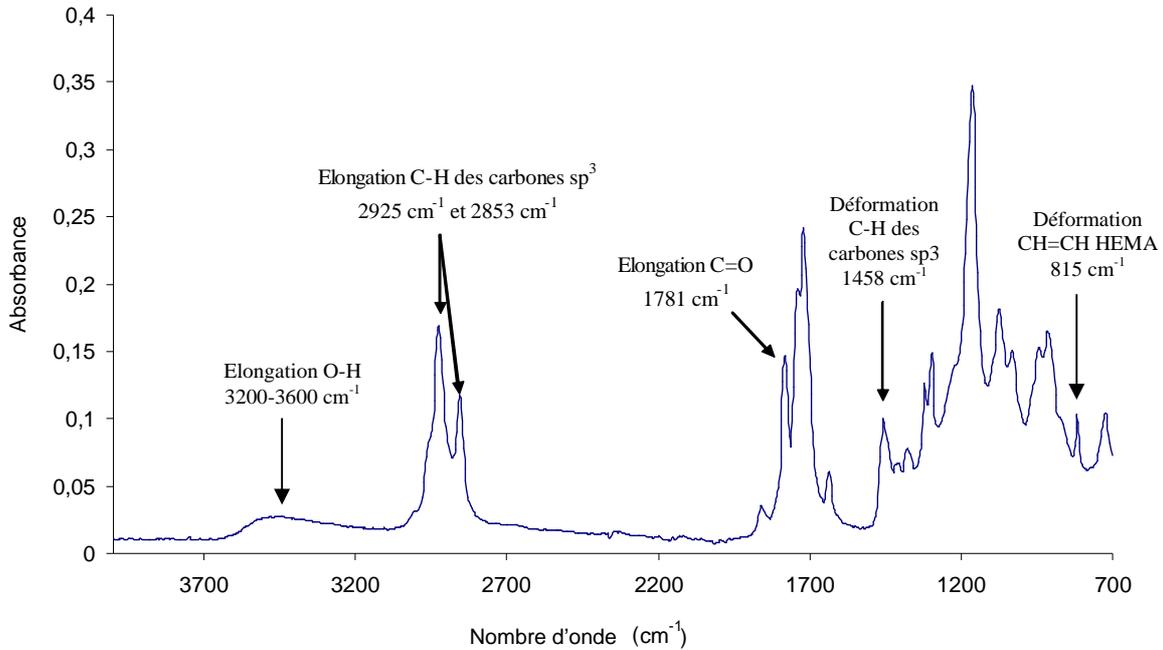


Figure 22 : Spectre infra-rouge de l'huile de lin maléinisée avec l'HEMA

Le rendement d'ouverture des cycles anhydride et l'évolution de la conversion de la double liaison méthacrylate de l'HEMA ont été déterminés en mesurant la hauteur des pics correspondant respectivement au groupement carbonyle de l'anhydride à 1781 cm^{-1} et à la double liaison méthacrylate de l'HEMA à 815 cm^{-1} au cours du temps. Ces hauteurs sont rapportées à la hauteur du pic de référence situé à 1458 cm^{-1} .

Soit :

- h_{c_0} : la hauteur du pic du carbonyle de l'anhydride à t_0
- h_c : la hauteur du pic du carbonyle de l'anhydride au temps t
- h_{r_0} : la hauteur du pic de référence à t_0
- h_r : la hauteur du pic de référence au temps t

L'expression du rendement d'ouverture de cycle est donc :

$$\text{Rendement d'ouverture de cycle} = \frac{\frac{h_{c_0} - h_c}{h_{r_0} - h_r}}{\frac{h_{c_0}}{h_{r_0}}} \times 100$$

Et la conversion de la double liaison méthacrylate est donnée par la relation :

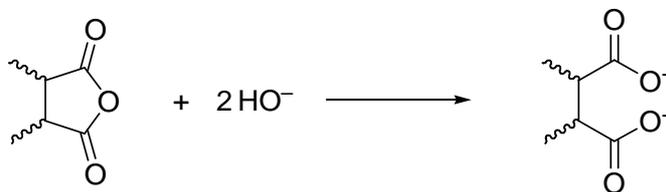
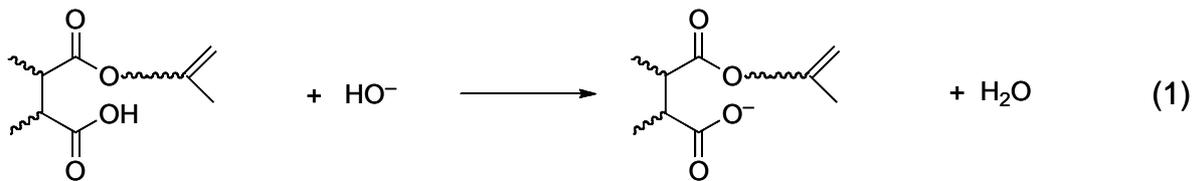
$$\text{Conversion} = \frac{\frac{h_{d_0} - h_d}{h_{r_0} - h_r}}{\frac{h_d}{h_{r_0}}} \times 100$$

Avec : h_{d_0} : la hauteur du pic de la double liaison méthacrylate au temps t_0

h_d : la hauteur du pic de la double liaison méthacrylate au temps t

2.1.2 Par dosage direct des fonctions acide carboxylique

Les réactions du dosage direct des fonctions acide carboxylique présentes dans les huiles suite à l'ouverture des cycles anhydride lors du greffage de l'HEMA sont les suivantes :



Soit n la proportion d'anhydride ouvert. Lors du dosage, il y a ouverture de tous les cycles anhydride restants par la potasse (vérifié expérimentalement). A l'équivalence du dosage, on a donc :

$$\begin{aligned}
 n_{\text{COOH}} &= n_{\text{anhydride ouvert}} + 2 n_{\text{anhydride}} = n_{\text{HO}^- \text{versé}} = C_{\text{HO}^-} \times V_{\text{eq}} \\
 &= x n_{\text{anhydride greffé}} + 2(1-x) n_{\text{anhydride greffé}} = C_{\text{HO}^-} \times V_{\text{eq}} \\
 &= (2-x) n_{\text{anhydride greffé}} = C_{\text{HO}^-} \times V_{\text{eq}} \\
 &= (2-x) n_{\text{anhydride greffé/g d'huile}} \times m_{\text{huile dosée}} = C_{\text{HO}^-} \times V_{\text{eq}}
 \end{aligned}$$

D'où :

$$x = \left(2 - \frac{C_{\text{HO}^-} \times V_{\text{eq}}}{n_{\text{anhydride greffé/g}} \times m_{\text{huile dosée}}} \right)$$

Donc le rendement de la réaction de greffage est :

$$\text{Rg}' = 100 \cdot x = \left(2 - \frac{C_{\text{HO}^-} \times V_{\text{eq}}}{n_{\text{anhydride greffé/g}} \times m_{\text{huile dosée}}} \right) \times 100$$

Et le nombre de molécules d'HEMA greffées par gramme d'huile est :

$$n_{\text{HEMA greffé/g d'huile}} = x \times n_{\text{anhydride greffé/g d'huile}}$$

2.2 Optimisation des conditions opératoires

2.2.1 Influence de la température

La figure 23 montre que si l'augmentation de la température favorise la réaction entre l'HEMA et les fonctions anhydride, le rendement d'ouverture de cycle n'est que de 55% à 100°C. De plus, cette élévation de température engendre une polymérisation importante et inacceptable des doubles liaisons de l'HEMA (figure 24).

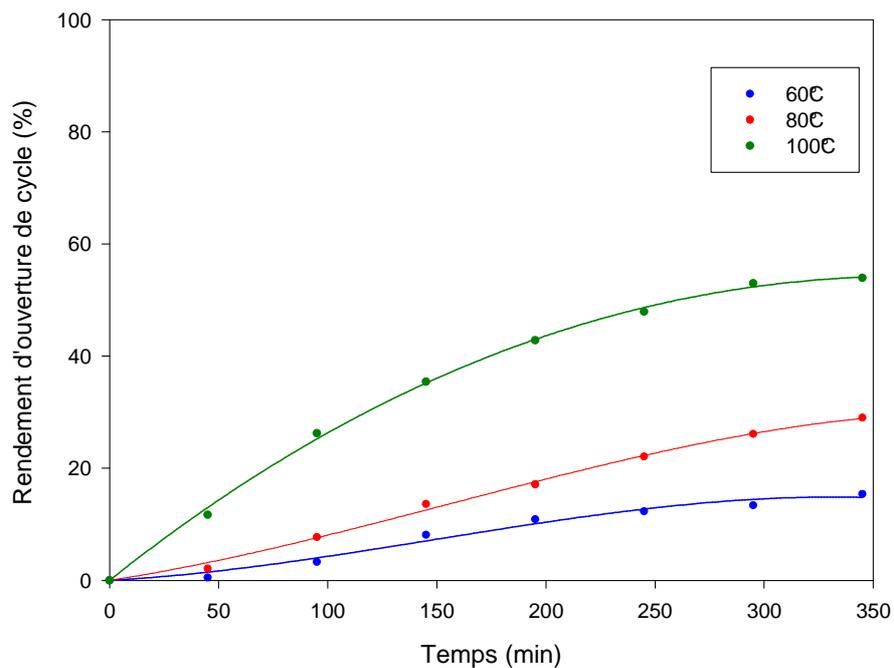


Figure 23 : Influence de la température sur l'estérification des fonctions anhydride

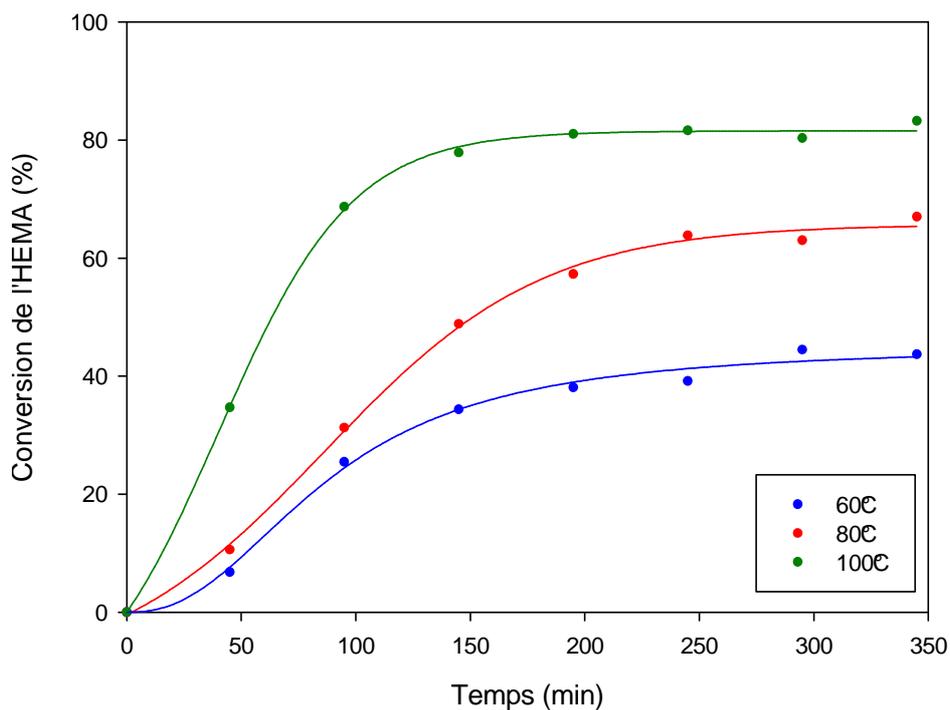


Figure 24 : Influence de la température sur la polymérisation de l'HEMA

2.2.2 Utilisation d'inhibiteur et de catalyseur

Afin de limiter la polymérisation thermique de l'HEMA, nous avons ajouté un inhibiteur de polymérisation radicalaire : l'hydroquinone dont la structure chimique est représentée sur la figure 25.

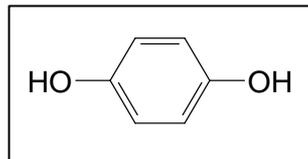


Figure 25 : Formule de l'hydroquinone

La figure 26 montre que l'hydroquinone inhibe bien la réaction de polymérisation de la double liaison acrylate de l'HEMA et ce dès 1% en masse d'hydroquinone dans le milieu réactionnel. En revanche, le rendement d'ouverture des fonctions anhydride augmente légèrement (figure 27) mais reste faible (environ 30%).

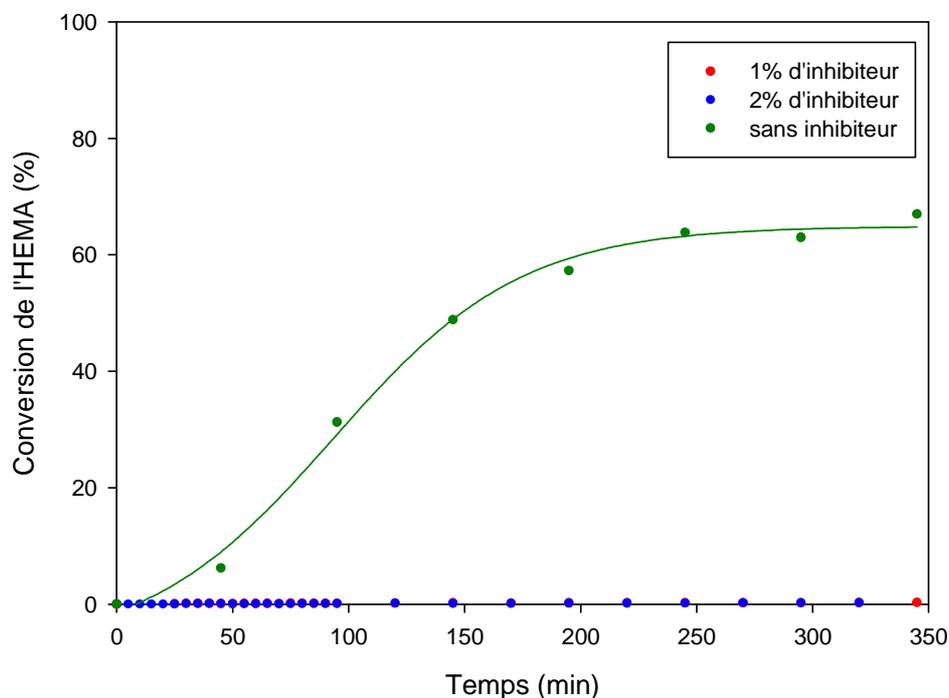


Figure 26 : Influence de la présence d'un inhibiteur sur la polymérisation de l'HEMA à 80°C

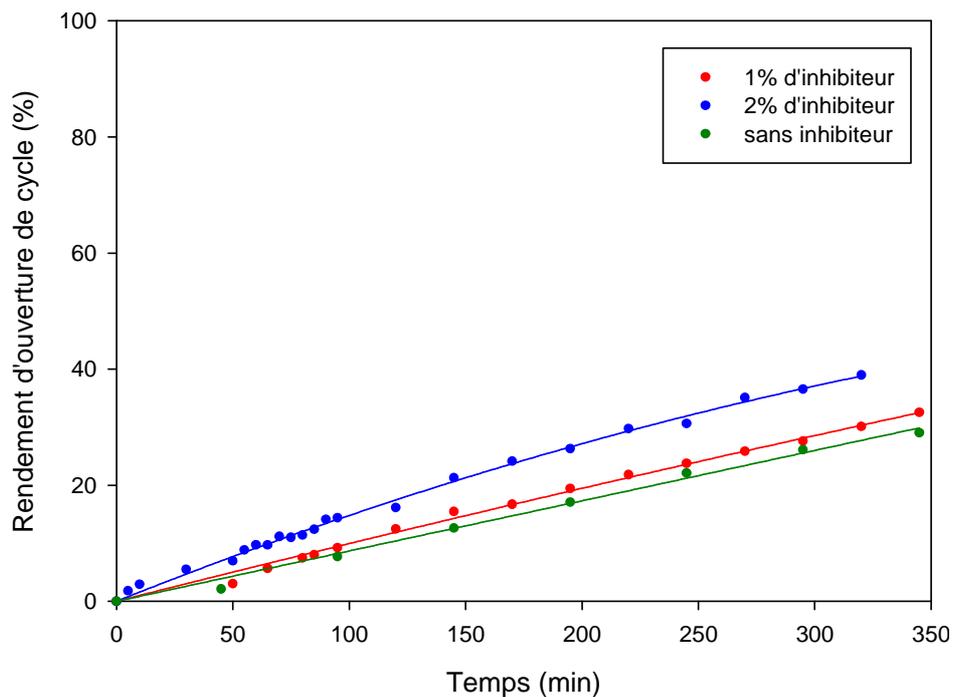


Figure 27 : Cinétique d'ouverture des fonctions anhydride à 80°C en présence d'un inhibiteur

Pour améliorer le taux d'estérification, nous avons choisi de catalyser la réaction par un acide fort, ce qui présente également l'avantage de travailler à plus faible température.

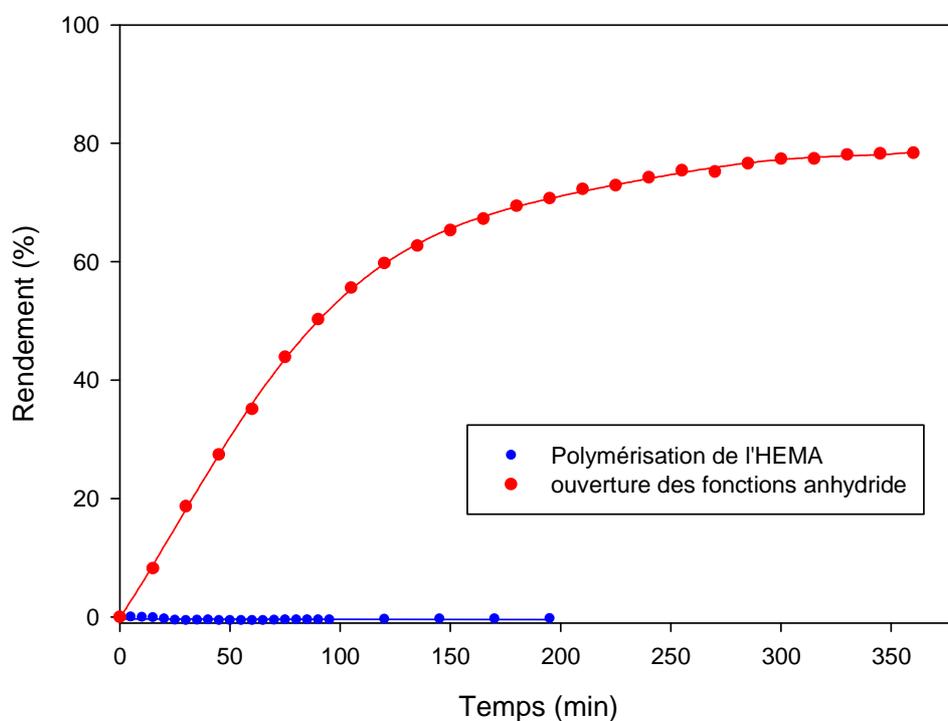


Figure 28 : Estérification des fonctions anhydride et polymérisation de la double liaison acrylate de l'HEMA à température ambiante, 0,02 % en masse d'H₂SO₄ par rapport à l'huile

Nous avons finalement choisi de réaliser la réaction d'estérification à température ambiante en présence d'un catalyseur (0,02 % en masse d' H_2SO_4 par rapport à l'huile) et sans hydroquinone (figure 28). Dans ces conditions, 80% des fonctions anhydride réagissent et aucune molécule d'HEMA n'a polymérisée au cours de la réaction.

2.2.3 Quantité d'HEMA

Nous avons fait varier la quantité d'HEMA dans le milieu réactionnel de 1 à 4 équivalents par rapport aux fonctions anhydride précédemment greffées.

La figure 29 rend compte du rendement d'ouverture du cycle anhydride en fonction du temps et de la quantité d'HEMA introduite.

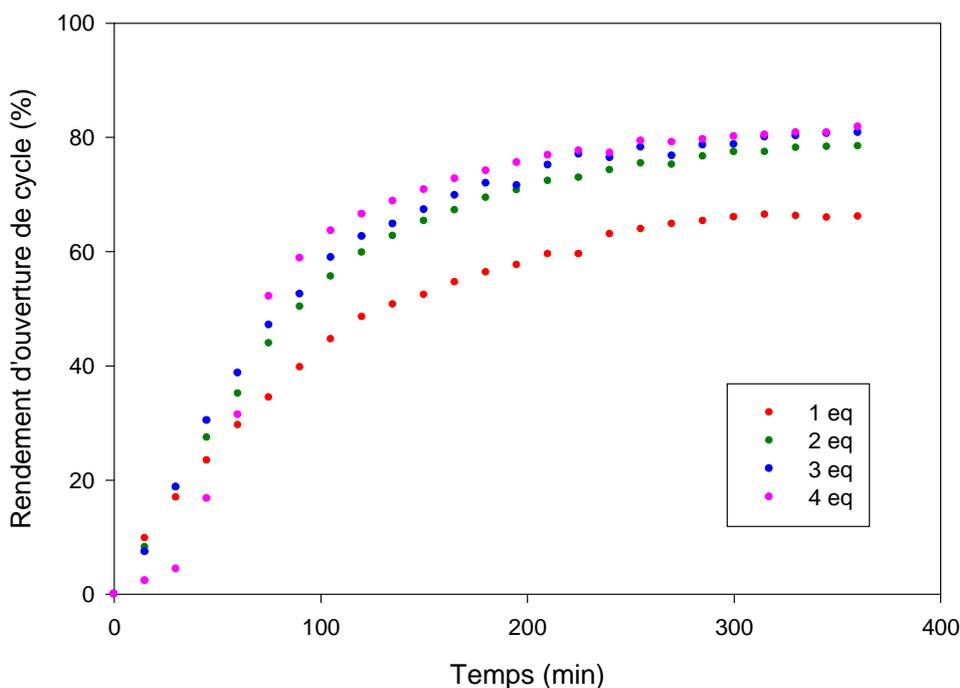


Figure 29 : Influence de la quantité d'HEMA sur l'ouverture du cycle anhydride

Le premier constat est que l'ajout d'HEMA en proportions stœchiométriques par rapport aux fonctions anhydride ne permet d'ouvrir que 66 % des cycles anhydride. Le deuxième constat est que l'ajout de quantités supérieures d'HEMA augmente la cinétique et le rendement de la réaction. Toutefois, le rendement d'ouverture du cycle anhydride n'excède pas 80 %, ce qui pourrait s'expliquer par la non accessibilité de certains cycles anhydride.

Afin d'avoir un rendement d'estérification maximum, nous avons choisi d'introduire 2 équivalents d'HEMA par rapport aux fonctions anhydride.

L'HEMA étant introduit en excès par rapport à la quantité d'anhydride présente dans l'huile, ceci signifie qu'il restera de l'HEMA libre piégé dans le milieu réactionnel.

2.2.4 Conditions opératoires retenues

En conclusion, les meilleures conditions opératoires pour la réaction d'estérification sont de travailler à température ambiante, en présence d'un catalyseur (0,02 % en masse d' H_2SO_4 /g d'huile) et en introduisant 2 équivalents d'HEMA par rapport aux fonctions anhydride. Ces mêmes conditions opératoires ont été transposées à la modification de l'huile maléinisée par l'HEMA en réacteur.

2.3 Greffage de l'HEMA sur l'huile de lin maléinisée

Afin de comparer les produits obtenus entre eux, nous avons calculé la proportion de fonctions méthacrylate greffées par gramme d'huile, à l'issue de la fonctionnalisation de l'huile de lin.

Pour ce faire, nous avons déterminé, par IR-TF, le rendement d'ouverture de cycles anhydride pour chacun des matériaux. Ayant, précédemment calculé le nombre de fonctions anhydride greffées / g d'huile, il est alors possible d'accéder au nombre de fonctions méthacrylate greffées / g d'huile en appliquant la relation suivante :

$$n_{\text{HEMA greffé/g d'huile}} = n_{\text{anhydride greffé/g d'huile}} \times \text{rendement d'ouverture de cycle}$$

De façon à confirmer les résultats obtenus par IR-TF, nous avons effectué un dosage direct des fonctions acide carboxylique par de la potasse. Cependant, les résultats obtenus par le dosage sont souvent très éloignés de ceux obtenus par IR et peu reproductibles. Ils ne seront donc pas présentés.

En réalité, nos différents produits ne sont pas homogènes, il se peut donc que les écarts de résultats proviennent de ce fait.

Les tableaux suivants rendent compte du nombre de fonctions méthacrylate pour chaque matériau.

➤ Maléinisation de l'huile de lin puis standolisation :

	Greffage AM puis standolisation		
Pourcentage massique d'anhydride maléique introduit (%)	10,1		20,2
Rendement de greffage de l'anhydride maléique Rg (%)	44,9		35,4
Taux de standolisation de l'huile de lin (%)	32,6	39,7	32,8
Rendement d'ouverture de cycles anhydride (%)	52,7	45,5	66,4
Nombre de moles de fonctions méthacrylate greffées/g d'huile	2,21E-04	1,91E-04	4,03E-04

Nous n'avons pas de valeur correspondante à l'ajout de 30% en masse d'anhydride maléique, car, comme nous l'avons déjà expliqué, la viscosité du milieu réactionnel devient trop élevée et donc le produit est non manipulable.

➤ Standolisation puis fonctionnalisation de l'huile de lin :

	Standolisation puis greffage AM							
Taux de standolisation de l'huile de lin (%)	30,3			42,3		49,8		
Pourcentage massique d'anhydride maléique introduit (%)	10,0	20,1	30,0	10,3	20,3	10,1	20,2	
Rendement de greffage de l'anhydride maléique Rg (%)	58,2	66,7	67,2	62,2	68,7	57,0	60,4	
Rendement d'ouverture de cycles anhydride (%)	59,8	73,6	75,6	56,7	69,7	64,1	70,9	
Nombre de moles de fonctions méthacrylate greffées/g d'huile	3,22E-04	8,39E-04	1,19E-03	3,37E-04	8,24E-04	3,41E-04	7,30E-04	

Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'étude de la fonctionnalisation de l'huile de lin afin de la rendre réticulable sous rayonnement ultra-violet. Un procédé simple, propre et en deux étapes a été retenu :

- greffage de l'anhydride maléique par simple chauffage du milieu réactionnel à 220°C pendant 2h30 afin d'introduire des fonctions anhydride au sein des chaînes d'acides gras ; cette réaction fait intervenir un mécanisme d'addition entre chaînes d'acide gras et molécules d'anhydride maléique de type radicalaire (obtention de groupes anhydride pendants) et de type Diels-Alder.

- greffage de l'HEMA par estérification des fonctions anhydride à température ambiante en présence d'un catalyseur afin d'introduire des groupements photopolymérisables au sein des molécules de triglycérides.

Cette étude a montré que le greffage de l'anhydride maléique peut être réalisé aussi bien avant qu'après la standolisation de l'huile de lin. Néanmoins, d'un point de vue pratique, il est plus aisé d'effectuer la standolisation préalablement à la modification. En effet, l'ajout d'anhydride maléique dans le milieu réactionnel accroît davantage la viscosité de l'huile que la standolisation. Par conséquent, il sera plus aisé de manipuler des produits d'abord standolisés car moins visqueux.

A l'issue de cette étude, nous disposons de dix produits standolisés à différents taux et contenant un nombre de moles de fonctions photopolymérisables variables :

- 30% stando + 10% AM + 2 eq d'HEMA/AM
- 30% stando + 20% AM + 2 eq d'HEMA/AM
- 30% stando + 30% AM + 2 eq d'HEMA/AM
- 40% stando + 10% AM + 2 eq d'HEMA/AM
- 40% stando + 20% AM + 2 eq d'HEMA/AM
- 50% stando + 10% AM + 2 eq d'HEMA/AM
- 50% stando + 20% AM + 2 eq d'HEMA/AM

- 10% AM + 30% stando + 2 eq d'HEMA/AM
- 20% AM + 30% stando + 2 eq d'HEMA/AM
- 10% AM + 40% stando + 2 eq d'HEMA/AM

L'élaboration de nouveaux matériaux à base d'huile de lin par photopolymérisation est maintenant envisageable et fera l'objet du chapitre suivant.

Références bibliographiques

-
- ¹ O. P. Grigoryeva, J. Karger-Kocsis, *European Polymer Journal*, **36**, 1419-1429 (2000),
 - ² C. Nakason, A. Kaesaman, P. Supasanthitkul, *Polymer Testing*, **23**, 35-41 (2004)
 - ³ F. Seniha Güner, Y. Yagci, A. Tuncer Erciyes, *Progress in Polymer Science*, **31**, 633-670 (2006)
 - ⁴ C. Nakason, S. Saiwaree, S. Tatun, A. Kaesaman, *Polymer testing*, **25**, 656-667 (2006)
 - ⁵ F. Stefanoiu, L. Candy, C. Vaca-Garcia, E. Borredon, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **110**, 441-447 (2008)

Chapitre 4

Elaboration et caractérisation des matériaux

Introduction

Actuellement, la chimie se tourne vers le remplacement des produits pétroliers qui ne sont pas renouvelables et ne s'inscrivent donc pas dans une politique de développement durable. Toutefois, l'utilisation de techniques respectueuses de l'environnement, telles que la photopolymérisation, constitue également une avancée non négligeable.

En effet, la photopolymérisation offre de nombreux avantages : cette technique est propre, c'est-à-dire sans solvant, et rapide donc économique d'un point de vue énergétique car elle permet de sécher les matériaux en quelques minutes, voire quelques secondes.

Ce chapitre se divisera en deux parties. Lors d'une première partie, nous déterminerons les meilleures conditions opératoires afin de photopolymériser les différentes huiles modifiées. La deuxième partie concernera la détermination des propriétés physico-chimiques des matériaux obtenus.

1 Photopolymérisation des huiles modifiées

1.1 Méthode de suivi de la réaction de photopolymérisation

Les conditions opératoires de la réaction de photopolymérisation radicalaire de la double liaison méthacrylate ont été optimisées grâce à un suivi cinétique de cette réaction en spectrométrie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FT-IR 2000 de Perkin Elmer muni d'un système ATR MKII Golden Gate de Specac). Un thermocouple positionné au niveau du cristal ATR permet de contrôler parfaitement la température de réaction.

L'irradiation est effectuée à l'aide d'une fibre optique placée au dessus de l'échantillon et reliée à une lampe à vapeur de mercure Oriel de 350W émettant un rayonnement polychromatique.

Le spectre d'émission de la lampe est donné en Figure 1.

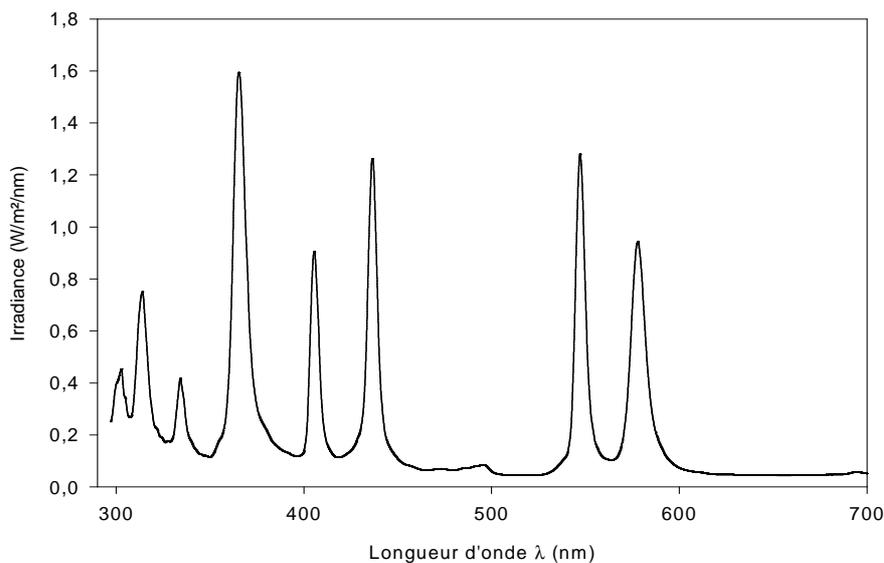


Figure 1 : Spectre d'émission de la lampe à vapeur de Hg

Ainsi, l'échantillon est exposé simultanément :

- à un faisceau UV servant à amorcer la polymérisation et dont l'intensité est mesurée à la surface de l'échantillon à l'aide d'un radiomètre Vilber VLX-3W muni d'une sonde centrée sur 365 nm.

- à un faisceau IR permettant de suivre la décroissance du pic d'absorption caractéristique de la double liaison méthacrylique de l'HEMA à 815 cm^{-1} . La hauteur de ce pic est rapportée à celle du pic de référence situé à 1458 cm^{-1} pour accéder à la conversion en doubles liaisons selon la relation établie précédemment (§ 2.1.1 du chap. 3).

1.2 Optimisation des conditions opératoires de photopolymérisation

Les conditions opératoires de photopolymérisation ont été déterminées sur le produit:

- 30 % de standolisation + 20% en masse d'anhydride maléique + 2 eq d'HEMA par rapport aux fonctions anhydride.

1.2.1 Choix du photoamorceur

Nous avons choisi d'utiliser pour cette étude le Darocur 1173[®] (CIBA-GEIGY Specialties). C'est un photoamorceur radicalaire classique de type Norrish I qui se présente sous la forme d'un liquide incolore. Sous irradiation UV, il subit une coupure homolytique conduisant à la formation de 2 radicaux qui amorcent la polymérisation de la double liaison méthacrylate de l'HEMA (figure 2).

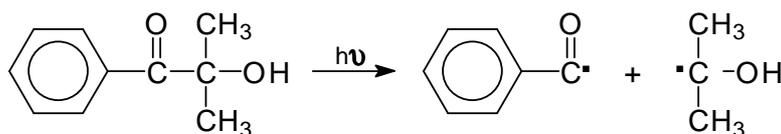


Figure 2 : décomposition du Darocur 1173[®] sous rayonnement UV

Il est important de vérifier l'aptitude du Darocur 1173[®] à amorcer la polymérisation des huiles modifiées. La figure 3 représente la courbe d'absorption du Darocur 1173[®], ainsi que celle de l'huile de lin, entre 200 et 500 nm. Les deux spectres ont été réalisés sur des solutions à 0.1% en volume de produit dans l'acétonitrile.

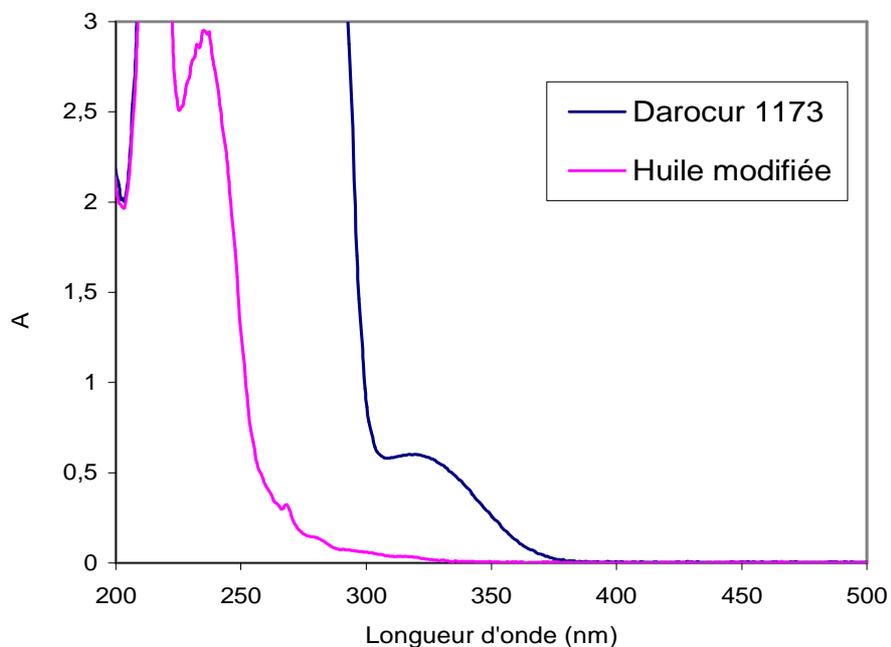


Figure 3 : spectres UV-visible du Darocur 1173[®] et de l'huile de lin modifiée dans l'acétonitrile

Nous observons que le Darocur 1173[®] absorbe entre 200 et 370 nm et que son maximum d'absorption se situe avant 300 nm. L'huile de lin, quant à elle, absorbe essentiellement entre 200 et 325 nm. Nous constatons aussi qu'entre 250 et 400 nm, l'absorbance du Darocur 1173[®] est supérieure à celle de l'huile. Par conséquent, le rayonnement reçu par l'échantillon sera absorbé par le photoamorceur et permettra sa photolyse.

1.2.2 Influence de la concentration en amorceur

Nous avons fait varier la quantité de Darocur 1173[®] introduite dans le milieu réactionnel de 0.5 % à 3 % en masse par rapport à l'huile modifiée.

La figure 4 représente l'évolution de la conversion en doubles liaisons en fonction du temps et pour un rayonnement incident d'intensité $I_0=70 \text{ mW/cm}^2$ à 365 nm.

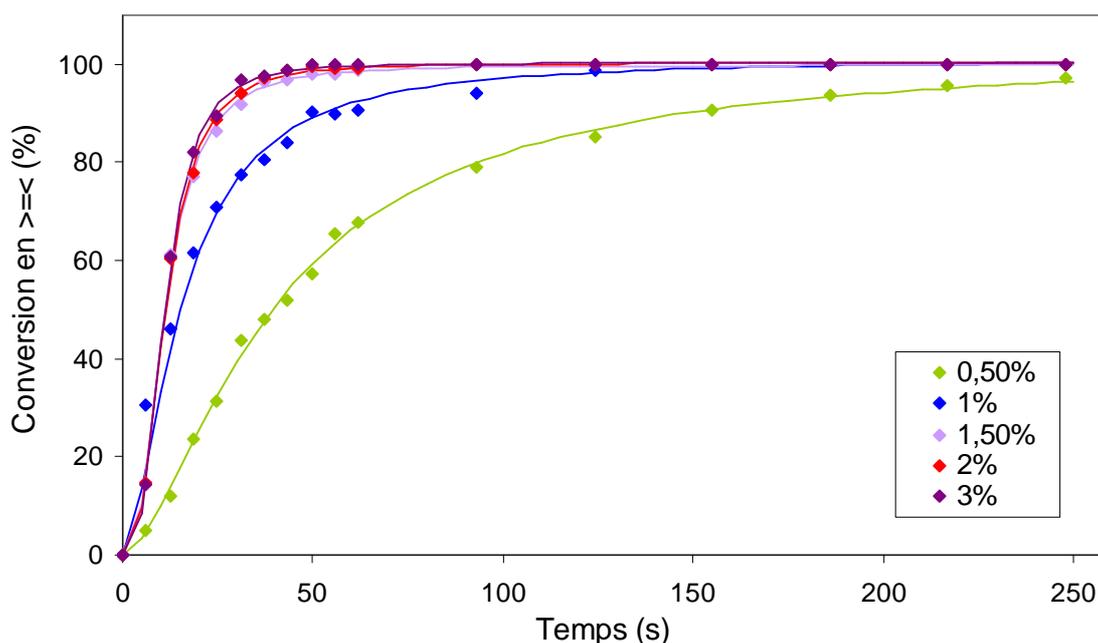


Figure 4 : Influence de la concentration en photoamorceur sur la cinétique de conversion de la double liaison méthacrylate de l'HEMA (température ambiante et $I_0 = 70 \text{ mW/cm}^2$)

Nous observons que la réaction de photopolymérisation est quantitative et d'autant plus rapide que la quantité de Darocur 1173[®] introduite dans le mélange est importante. En

effet, la vitesse d'une réaction de photopolymérisation par voie radicalaire est directement proportionnelle à la racine carrée de la concentration en photoamorceur¹. Cependant, au-delà de 1,5 % en masse de photoamorceur introduit dans le milieu réactionnel, la cinétique de photopolymérisation semble être la même. Ceci est vraisemblablement lié aux limites de l'appareil en terme de vitesse d'acquisition (un spectre toutes les 6 s au minimum).

Afin d'obtenir une cinétique de photopolymérisation optimale et d'utiliser un minimum de photoamorceur, nous avons choisi de travailler avec 1,5 % en masse de Darocur 1173[®].

1.2.3 Influence de la température

La figure 5 représente la conversion en doubles liaisons de l'HEMA en fonction du temps pour des températures de réaction variant de 20 à 60 °C. La quantité de photoamorceur introduite dans le milieu réactionnel est celle choisie précédemment, c'est-à-dire 1,5% en masse de Darocur 1173[®].

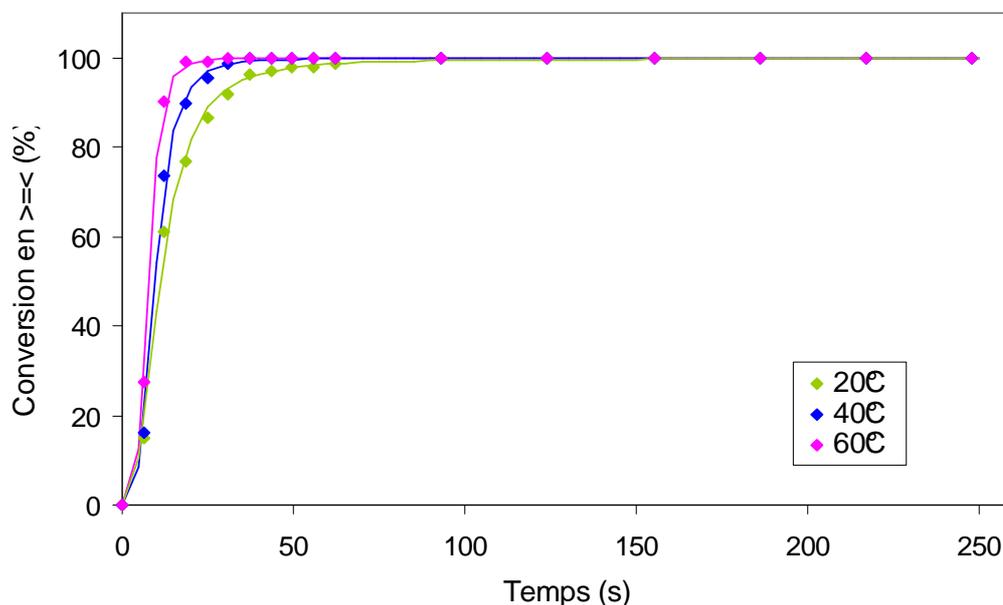


Figure 5 : Influence de la température sur la cinétique de conversion de la double liaison méthacrylate de l'HEMA (1,5 % de Darocur 1173, $I_0 = 70 \text{ mW/cm}^2$)

La cinétique de la réaction de photopolymérisation de l'HEMA est logiquement dépendante de la température. Ainsi, plus la température est élevée, plus la cinétique est rapide².

Malgré une cinétique de réaction plus importante à température plus élevée, nous avons choisi de travailler à température ambiante pour des raisons d'économie d'énergie, une conversion de 100 % étant atteinte en environ 1 minute.

1.2.4 Influence de l'intensité du rayonnement UV

La figure 6 montre l'influence de l'intensité du rayonnement UV sur l'évolution de la conversion en doubles liaisons de l'HEMA en fonction du temps. L'intensité du rayonnement UV varie de 30 à 150 mW/cm² à 365 nm et l'échantillon renferme 1,5% en masse de Darocur 1173[®].

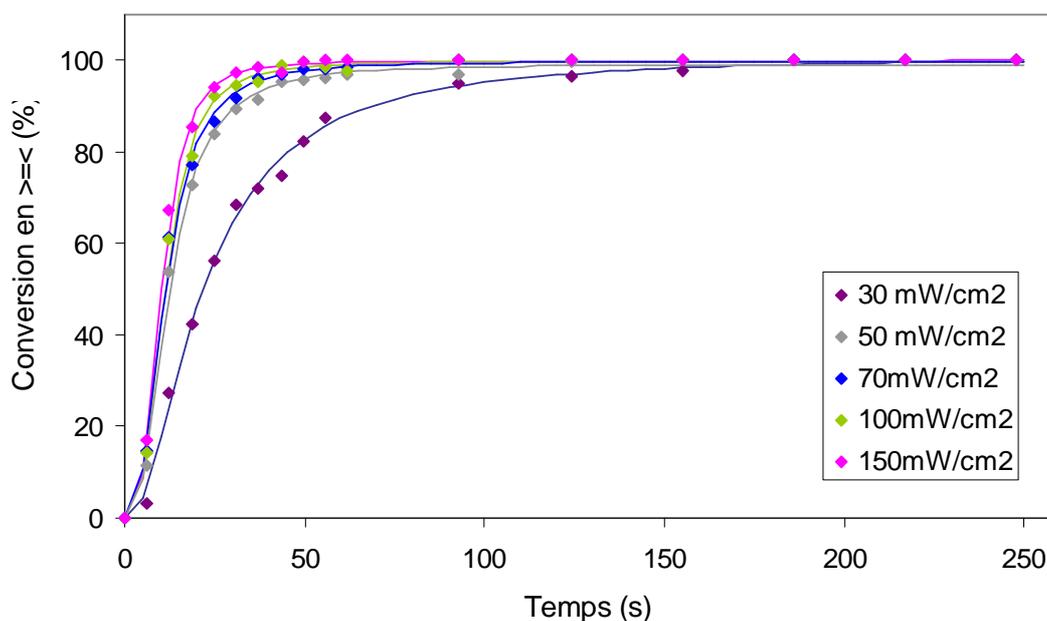


Figure 6 : Influence de l'intensité du rayonnement UV sur la cinétique de conversion de la double liaison méthacrylate de l'HEMA (température ambiante, 1,5 % de Darocur 1173)

Là encore, la cinétique de photopolymérisation augmente logiquement avec l'intensité I_0 du rayonnement³. Elle semble être la même au-delà de 70 mW/cm² à 365 nm, mais ce constat est certainement à nouveau attribuable aux limites de l'appareillage utilisé.

Nous avons décidé de travailler ensuite à 70 mW/cm^2 à 365 nm .

1.2.5 Conditions choisies pour la photopolymérisation

En conclusion, les meilleures conditions opératoires pour la réaction de photopolymérisation sont de travailler à température ambiante, en introduisant 1,5 % en masse de photoamorceur (Darocur 1173[®]) par rapport au mélange et en irradiant à l'intensité de 70 mW/cm^2 à 365 nm .

1.3 Photopolymérisation des différentes huiles modifiées

La figure 7, montre l'évolution de la conversion en doubles liaisons méthacrylate en fonction du temps.

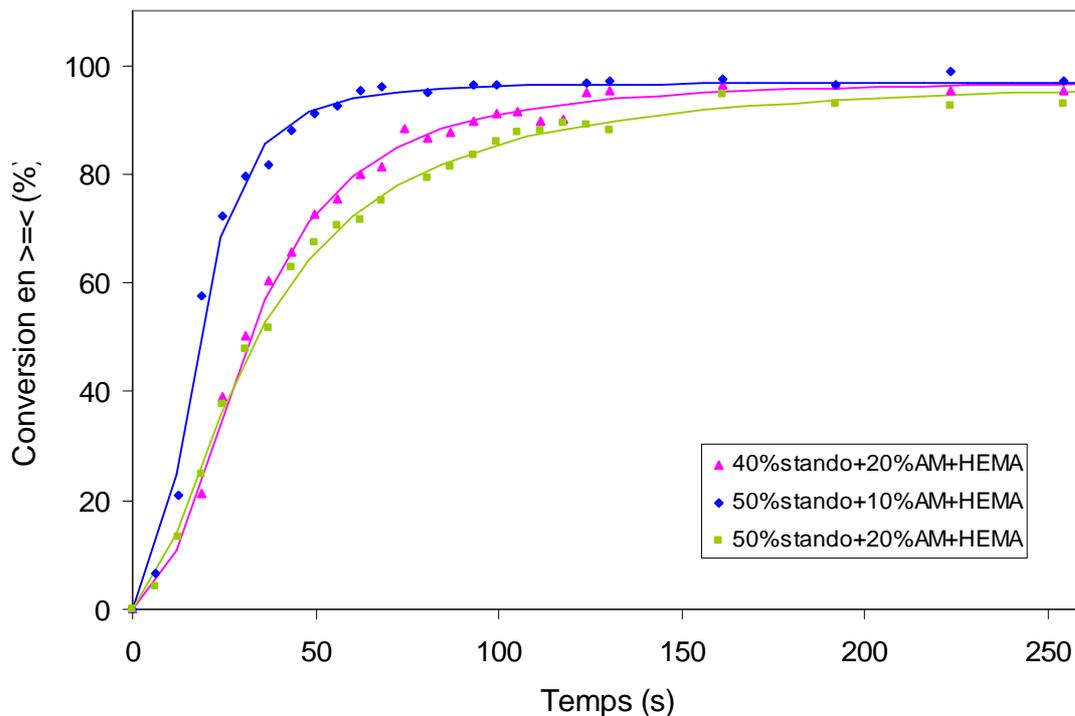


Figure 7 : Comparaison de la cinétique de photopolymérisation de différentes huiles modifiées

Nous remarquons que pour un taux de standolisation donné, la cinétique de photopolymérisation est d'autant plus rapide que le nombre de molécules d'HEMA greffées par gramme d'huile est faible. Ce constat peut paraître surprenant étant donné que la vitesse d'une réaction augmente normalement avec la concentration en réactifs. Cependant, il faut rappeler que, pour un taux de standolisation donné, plus le taux de modification est important, plus la viscosité du produit final est grande. Il en résulte une mobilité des espèces réactives plus limitée, d'où une cinétique de réaction plus lente.

Par ailleurs, et pour les mêmes raisons, pour un taux de modification donné, plus le taux de standolisation est élevé, plus la viscosité du produit est grande et donc plus la cinétique de photopolymérisation diminue. Toutefois, l'influence du taux de standolisation sur la viscosité des produits et donc sur la cinétique de photopolymérisation est moins marquée que celle du taux de modification.

Nous pouvons, par ailleurs, remarquer que la réaction de photopolymérisation est quantitative. Toutes les molécules d'HEMA libres présentes dans l'huile modifiée ont donc été intégrées dans le réseau.

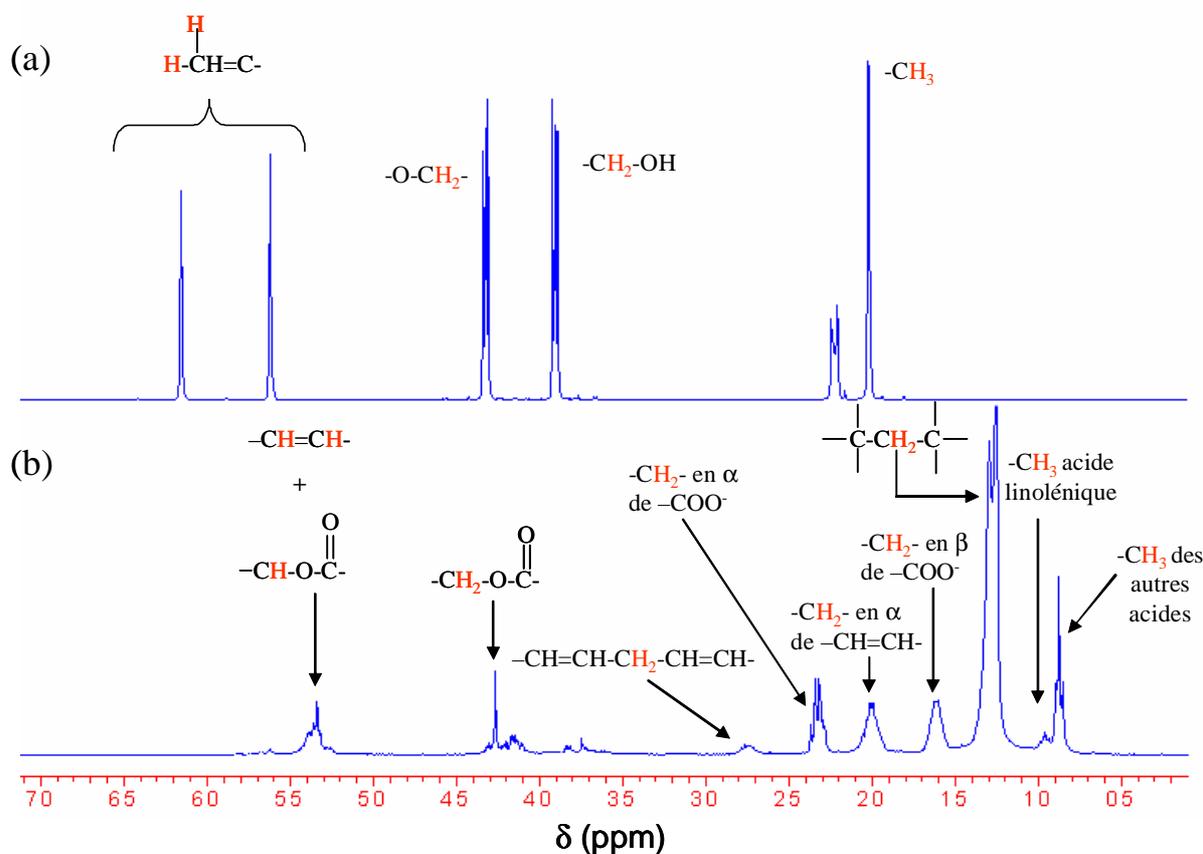


Figure 8 : (a) spectre HEMA, (b) spectre du solvant d'extraction du matériau
 30% stando + 30% AM + HEMA

Afin de confirmer qu'aucune molécule libre d'HEMA ne persiste dans le matériau après photopolymérisation, nous avons effectué une extraction sur un film de 0,1 mm d'épaisseur d'huile de lin standolisée à 30% et modifiée à 30%. Après 24h de gonflement au soxhlet dans le dichlorométhane, l'analyse RMN ^1H du solvant d'extraction (Figure 8) montre la présence de molécules de triglycérides qui n'ont pu être polymérisées ou modifiés donc non inclus dans le réseau final, mais pas de pic caractéristique d'HEMA.

2 Caractérisation des matériaux obtenus

Nous avons appliqué les conditions de photopolymérisation précédemment définies afin d'élaborer dix matériaux à partir des dix produits de composition différente. Les matériaux ont une épaisseur de 0,5 mm et ont été irradiés sur les deux faces afin d'avoir au maximum une polymérisation homogène dans toute l'épaisseur.

2.1 Caractérisation visuelle

De simples observations à l'œil nu permettent à priori de conclure que les matériaux n'auront pas les mêmes propriétés physico-chimiques en fonction de leur composition.

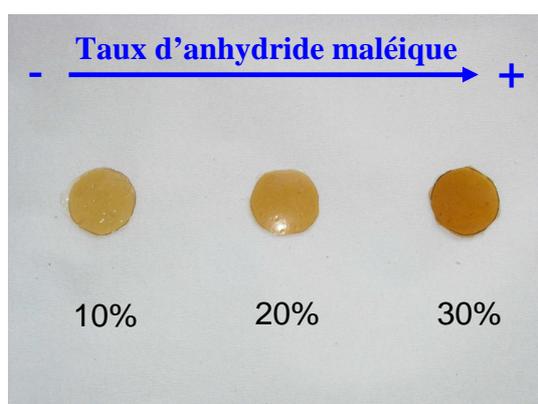


Figure 9 : matériaux à base d'huile de lin standolisée à 30% puis modifiée par introduction de 10, 20 et 30% en masse d'anhydride maléique

Le premier constat est que les matériaux obtenus présentent une couleur différente en fonction de leur taux de modification (figure 9). C'est en particulier l'ajout d'anhydride maléique dans le milieu réactionnel qui est responsable de la forte coloration des matériaux.

Le deuxième constat porte sur la flexibilité des matériaux. Là aussi, c'est le taux de modification chimique de l'huile qui intervient sur la flexibilité. La figure 10 montre un matériau de composition : 30% stando + 10% AM. Nous observons que ce matériau est très souple, de telle façon qu'il est possible de le plier sans le casser. En revanche, un matériau constitué de 30% de stando + 30% AM se rompt lorsque nous effectuons la même expérience.

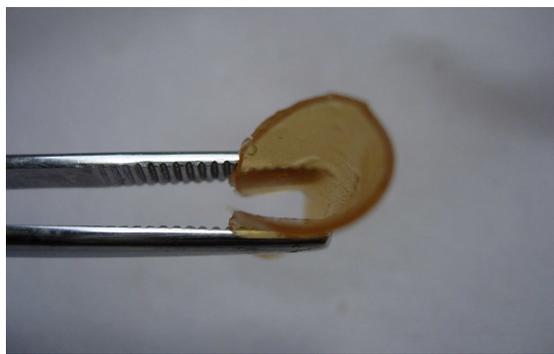


Figure 10 : Flexibilité d'un matériau standolisé à 30% et renfermant 10% en masse d'AM.

2.2 Propriétés thermiques

Les figures 11 et 12 représentent, respectivement, les courbes de dégradation thermique obtenues par analyse thermogravimétrique (Annexe 1.4) pour des matériaux standolisés au même taux et pour des matériaux modifiés au même taux.

L'analyse thermogravimétrique d'un matériau à base d'huile de lin siccative par le dioxygène de l'air en présence de 6 % en masse d'un sel de cobalt (Octa-Soligen[®] 421 aqua, Borchers) présente exactement la même évolution. Ainsi quelle que soit la composition du matériau, nous observons une légère perte de masse de 100 à 350°C suivie d'une perte de masse brutale correspondant à la dégradation totale du matériau.

Nous pouvons donc conclure que ni la standolisation, ni les modifications chimiques n'affectent la dégradation thermique de ces matériaux.

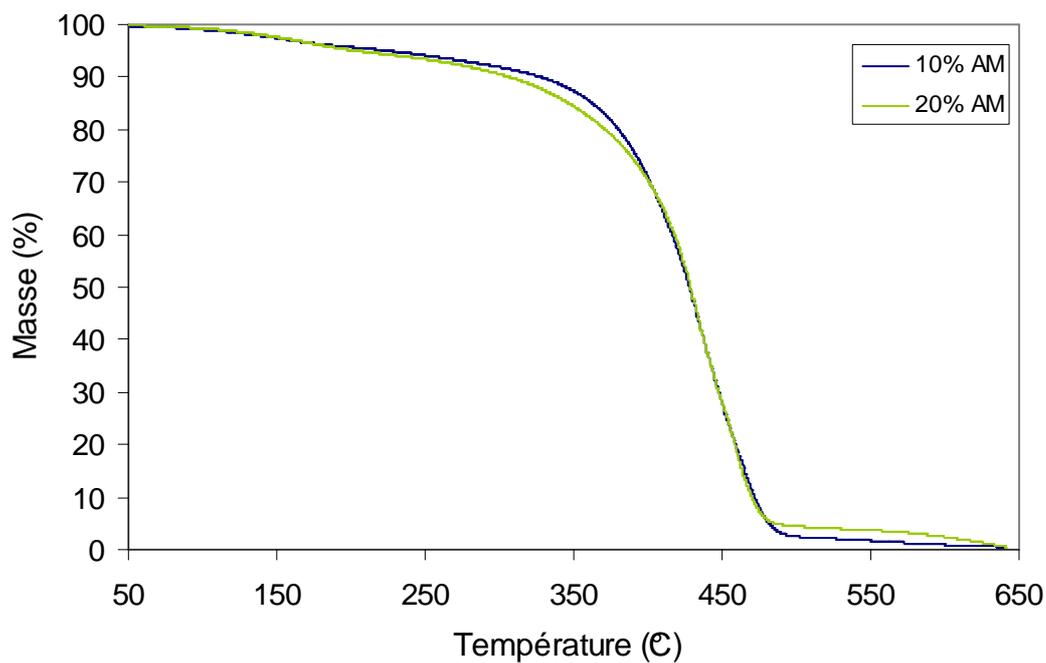


Figure 11 : Courbes de dégradation thermique de matériaux standolisés à 40% mais modifiés à différents taux d'anhydride maléique à une vitesse de montée en température de 10°C/min

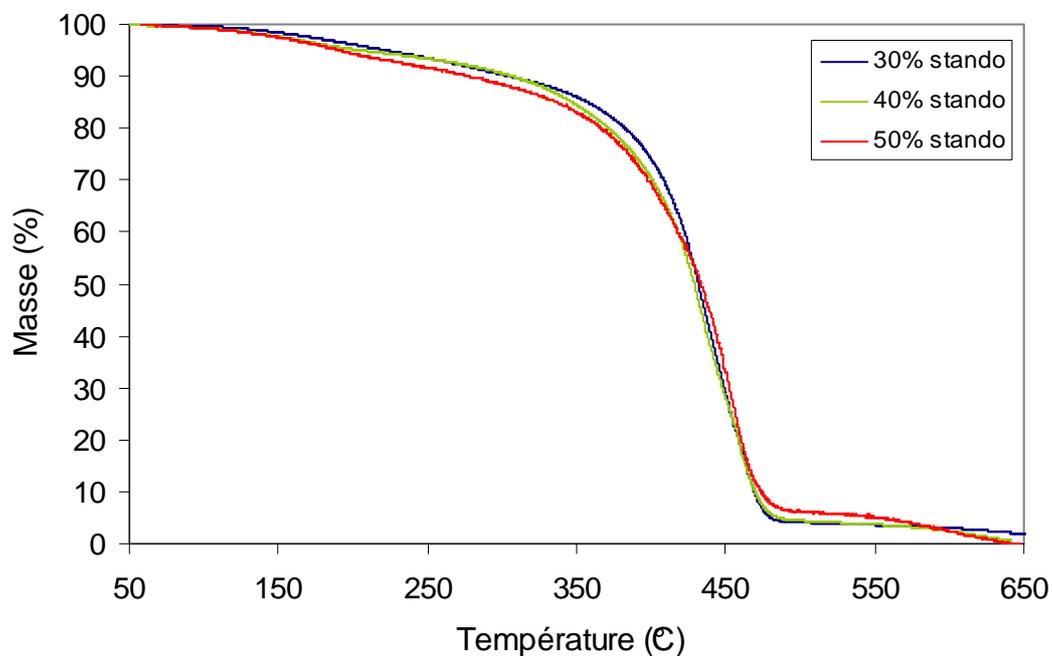


Figure 12 : Courbes de dégradation thermique de matériaux modifiés à 20% d'AM mais standolisés à différents taux à une vitesse de montée en température de 10°C/min

D'autre part, nous avons comparé les courbes de dégradation thermique des matériaux obtenus soit par standolisation puis modification, soit par modification puis standolisation. Les matériaux en question sont standolisés à 40% et modifiés à 10%. La figure 13 rend compte des résultats obtenus.

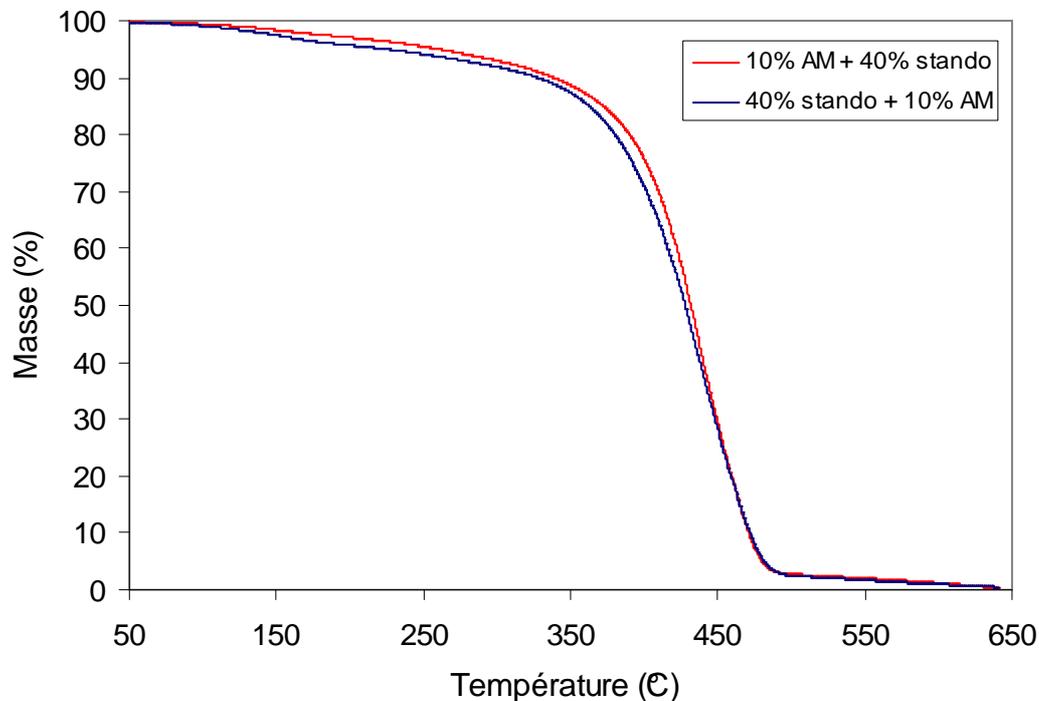


Figure 13 : Courbes de dégradation thermique de matériaux standolisés à 40% mais modifiés à différents taux à une vitesse de montée en température de 10°C/min

Nous constatons que les courbes sont superposables. Par conséquent, le sens de synthèse des matériaux n'affecte absolument pas leur dégradation thermique.

2.3 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des différents matériaux ont été mesurées par Analyse Mécanique Dynamique (Annexe 1.3). Cette analyse permet de déterminer la transition mécanique (apparentée à la transition vitreuse) des matériaux. Les analyses ont été effectuées dans les conditions suivantes : force statique = 110 mN, force dynamique = 100 mN et une montée en température de 10°C/min.

La figure 14 présente les valeurs des températures de transitions mécaniques en fonction du taux de standolisation et du taux de modification de l'huile de lin.

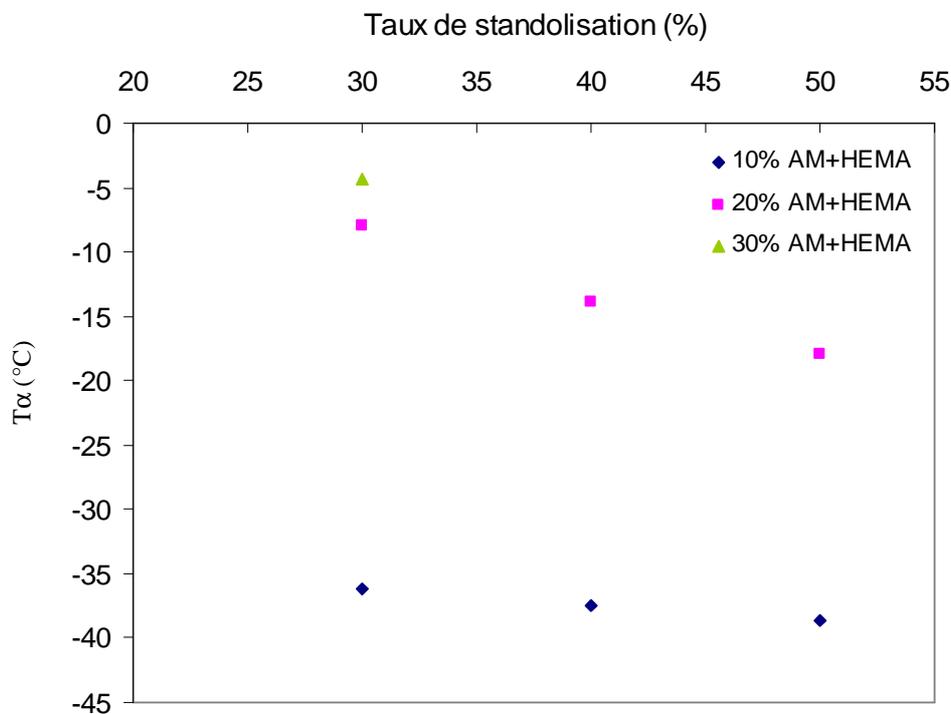


Figure 14 : Evolution de T_{α} en fonction du taux de standolisation et du taux de modification de l'huile de lin

Nous remarquons, que pour un même taux de standolisation, la température de transition mécanique des matériaux est d'autant plus faible que la quantité d'HEMA greffé est faible, c'est-à-dire que le matériau est moins réticulé.

En revanche, à taux de modification constant et contrairement à ce à quoi on pourrait s'attendre, l'augmentation du taux de standolisation tend à diminuer la valeur de la température de transition mécanique. Cette diminution est d'autant plus importante que le taux de fonctionnalisation est grand. Dans le chapitre précédent, nous avons montré que la diminution du taux de standolisation favorise le greffage de l'anhydride maléique par addition de type Diels-Alder. Par conséquent, plus le taux de standolisation est faible, plus le nombre de structures cycliques formées lors du greffage de l'anhydride maléique est important. On peut alors penser que la présence de ces structures cycliques rigidifie le réseau formé, et expliquer, ainsi, cette évolution de la température de transition mécanique.

Par ailleurs, la température de transition mécanique d'un matériau à base d'huile standolisée puis siccative par le dioxygène de l'air est de 0°C. Comparativement aux matériaux synthétisés de cette étude, cette valeur de transition mécanique plus élevée indique que le réseau formé par siccation est plus dense que celui formé par photopolymérisation.

La réalisation d'un second réseau par photopolymérisation des doubles liaisons méthacryliques greffées sur les chaînes d'acides gras à pour effet d'augmenter la densité de réticulation. Ceci a d'autant plus de conséquences sur la valeur de la température de transition mécanique que le taux de fonctionnalisation est élevé et se traduit par une augmentation de la T_{α} et un matériau de moins en moins souple.

Nous avons réalisé la même étude sur les matériaux obtenus en modifiant, d'abord, les chaînes d'acide gras puis en les standolisant. Le tableau 1 permet de comparer les résultats obtenus pour les matériaux élaborés de façon différente.

<i>Standolisation puis modification chimique</i>	T_{α} (°C)	T_{α} (°C)	<i>Modification chimique puis standolisation</i>
30% stando + 10% AM + HEMA	-30,3	-36,1	10% AM + HEMA + 30% stando
30% stando + 20% AM + HEMA	-14,6	-8,0	20% AM + HEMA + 30% stando
40% stando + 10% AM + HEMA	-31,1	-37,5	10% AM + HEMA + 40% stando

Tableau 1 : Comparaison des températures de transition mécanique obtenues pour des matériaux élaborés de manière différente

Les valeurs de la température de transition mécanique des matériaux obtenus après modification puis standolisation de l'huile de lin sont voisines de celles obtenues pour les matériaux obtenus après standolisation puis modification. Mais globalement, les mêmes évolutions sont observées en fonction des taux de standolisation et de modification. Le sens de la synthèse de ces matériaux n'a donc pas d'influence sur leur température de transition mécanique.

2.4 Propriétés de surface

Les mesures d'angles de contact des matériaux de différentes compositions avec trois liquides (eau, diiodométhane, éthylène glycol) ont été réalisées en utilisant un goniomètre Digidrop ASE de la société GBX (Annexe 1.7). Chaque mesure est effectuée 10 fois (après stabilisation de la goutte à $t = 3$ s), la moyenne étant retenue (Tableau 2).

		Liquide			
		<i>Eau</i>	<i>Diiodométhane</i>	<i>Ethylène glycol</i>	
Composition des matériaux	<i>Standolisation puis modification</i>	30% stando + 10% AM + HEMA	97°	49°	63°
		30% stando + 20% AM + HEMA	96°	47°	69°
		30% stando + 30% AM + HEMA	98°	52°	77°
		40% stando + 10% AM + HEMA	100°	60°	62°
		40% stando + 20% AM + HEMA	103°	73°	86°
		50% stando + 10% AM + HEMA	86°	42°	56°
		50% stando + 20% AM + HEMA	94°	51°	73°
	<i>Modification puis standolisation</i>	10% AM + HEMA + 30% stando	96°	46°	72°
		20% AM + HEMA + 30% stando	104°	85°	64°
		10% AM + HEMA + 40% stando	95°	53°	72°

Tableau 2 : Angles de contact mesurés pour les différents matériaux

Les énergies de surface des matériaux ont ensuite été calculées en utilisant la méthode d'Owens-Wendt à 2 composantes (Annexe 1.8). Cette méthode permet par le tracé

$\frac{\gamma_L(1 + \cos \theta)}{2\sqrt{\gamma_L^d}} = f\left(\sqrt{\frac{\gamma_L^{nd}}{\gamma_L^d}}\right)$ de déterminer les valeurs des composantes polaire γ_s^{nd} et

dispersive γ_s^d (formule ci-après et figure 15), la somme de ces deux composantes étant égale à l'énergie de surface du matériau γ_s .

$$\frac{\gamma_L(1 + \cos \theta)}{2\sqrt{\gamma_L^d}} = \sqrt{\gamma_s^d} + \sqrt{\gamma_s^{nd}} \times \sqrt{\frac{\gamma_L^{nd}}{\gamma_L^d}}$$

γ_s^d : Composante dispersive (apolaire) du solide

γ_s^{nd} : Composante non dispersive (polaire) du solide

γ_L^d : Composante dispersive du liquide

γ_L^{nd} : Composante non dispersive du liquide

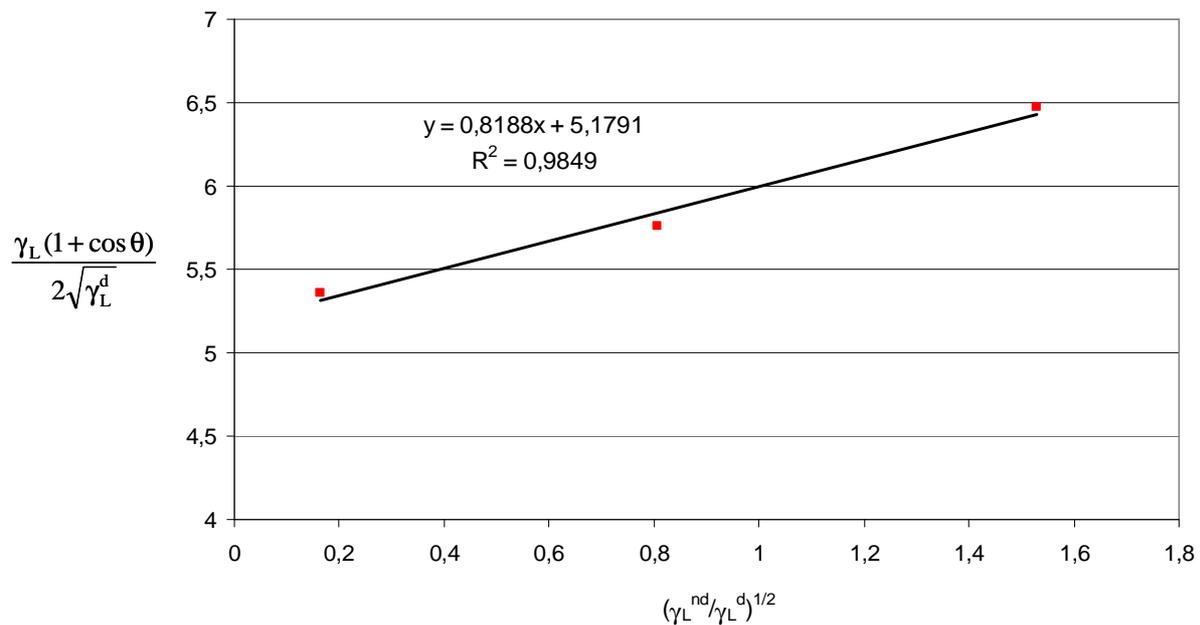


Figure 15 : Application de la méthode d'Owens-Wendt pour le matériau standolisé à 40% et maléinisé à 10% en masse

		Composante polaire	Composante dispersive	Tension de surface	Polarité	
		γ_s^{nd} (mN.m ⁻¹)	γ_s^d (mN.m ⁻¹)	γ_s (mN.m ⁻¹)	(%)	
Composition des matériaux	Standolisation puis modification	30% stando + 10% AM + HEMA	0,5	34,0	34,5	1,6
		30% stando + 20% AM + HEMA	0,4	33,7	34,1	1,3
		30% stando + 30% AM + HEMA	0,5	29,2	29,7	1,8
		40% stando + 10% AM + HEMA	0,7	26,8	27,5	2,4
		40% stando + 20% AM + HEMA	0,3	24,0	24,3	1,4
		50% stando + 10% AM + HEMA	2,4	34,4	36,9	6,6
		50% stando + 20% AM + HEMA	1,1	29,3	30,4	3,6
	Modification puis standolisation	10% AM + HEMA 30% stando	0,5	32,6	33,0	1,4
		20% AM + HEMA 30% stando	0,3	23,6	23,9	1,2
		10% AM + HEMA 40% stando	1,0	28,9	29,9	3,3

Tableau 3 : Tension de surface et composantes des différents matériaux

La figure 16 rend compte de la tension de surface des matériaux ainsi que de la proportion de la partie apolaire par rapport à la partie polaire.

Nous remarquons, tout d'abord, que la polarité de l'ensemble des matériaux est très faible, ce qui signifie donc que ces matériaux sont très apolaires.

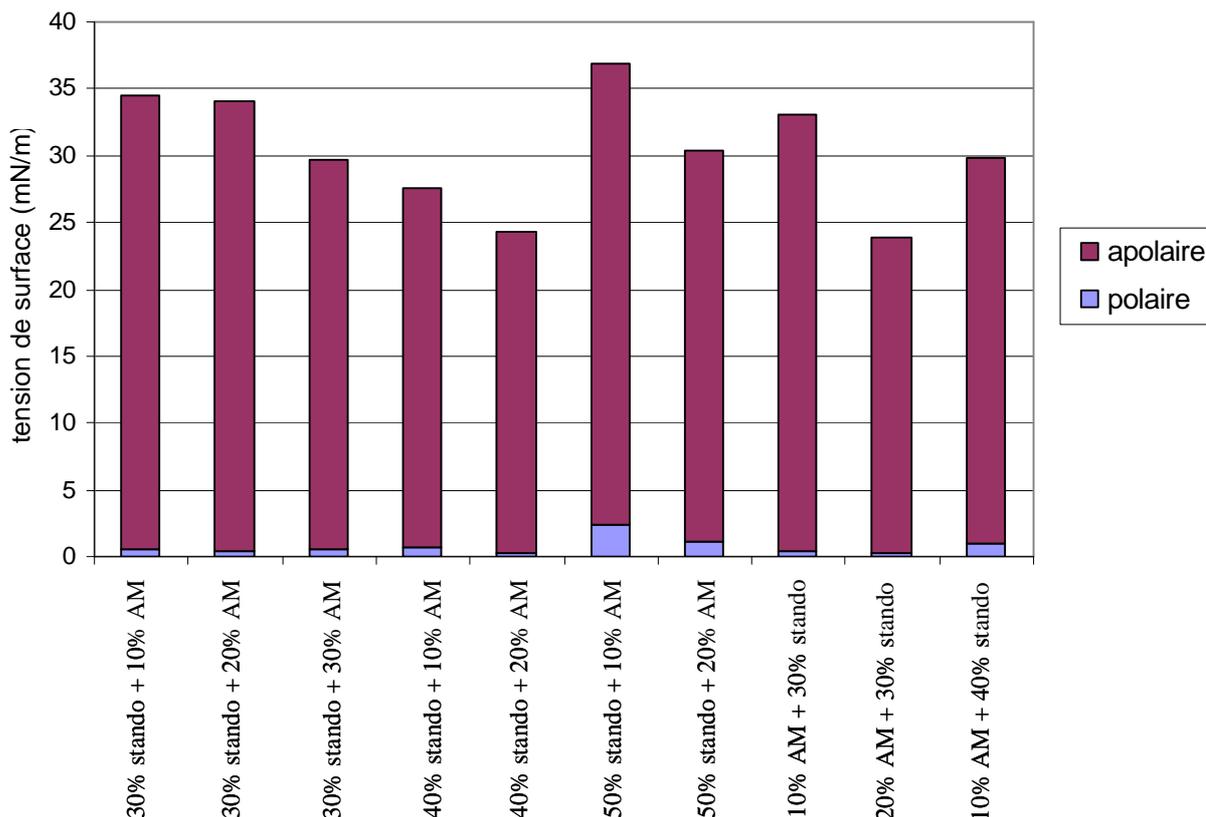


Figure 16 : Répartition de la composante polaire et apolaire au sein des matériaux

Ensuite, nous pouvons constater que la tension de surface dépend du taux de modification chimique. En effet, pour des matériaux ayant le même taux de standolisation, ceux qui renferment le moins de réactifs chimiques ont une tension de surface plus importante et plus particulièrement l'augmentation du taux de modification engendre une diminution de la composante apolaire du matériau.

Or, nous avons vu précédemment (chapitre 3) qu'au cours du greffage de l'HEMA sur les cycles anhydride, seule une molécule d'HEMA réagissait sur le cycle anhydride. Par conséquent, pour chaque anhydride ouvert, il y a formation d'une fonction acide carboxylique. Les fonctions acide carboxylique étant polaires, il est donc logique que la composante apolaire du matériau diminue lorsque le taux de modification est élevé.

D'une manière générale, les modifications apportées à l'huile de lin ne modifient que très peu les propriétés de surface intrinsèques de l'huile de lin native.

2.5 Propriétés de résistance aux solvants

Des échantillons d'environ 40 mg ont été plongés dans des solvants différents (eau, acétone, dichlorométhane, éthanol et toluène) afin d'effectuer des mesures de gonflement des différents matériaux à 25°C pendant 48 heures.

Le principe est le suivant :

- l'échantillon est pesé avant son immersion dans le solvant : masse m_i
- il est pesé après un temps t de gonflement : masse m_g
- l'échantillon est séché à 30°C jusqu'à obtenir une masse constante : masse m_s .

Le taux de gonflement Q est alors calculé selon la relation :

$$Q = \frac{m_g - m_s}{m_s} \times 100$$

La figure 17 représente le taux de gonflement pour un taux de standolisation donné. Nous observons que les meilleurs solvants de gonflement des matériaux sont les solvants apolaires, tels que le dichlorométhane et le toluène. Ce premier constat concorde avec les résultats obtenus lors de l'analyse des propriétés de surface car nous avons conclu que tous les matériaux sont apolaires et n'ont donc pas d'affinité avec les solvants polaires.

D'autre part, nous constatons que pour des solvants apolaires, le taux de gonflement diminue lorsque le taux de modification augmente alors que pour les solvants polaires, le taux de gonflement reste quasi stable. Ceci peut s'expliquer par l'augmentation du taux de modification qui accroît la densité du réseau formé. De façon générale, plus les matériaux sont réticulés, plus leur gonflement dans les solvants apolaires diminue. Dans le cas des solvants polaires, l'augmentation du taux de modification favorise la présence de fonctions polaires (acide carboxylique et hydroxyle) qui contrebalance l'effet de la réticulation et se traduit par un taux de gonflement quasi constant.

De même pour un taux de modification constant, le taux de gonflement diminue lorsque le taux de standolisation augmente. La standolisation contribue aussi à former des réseaux plus denses et qui donc gonflent moins.

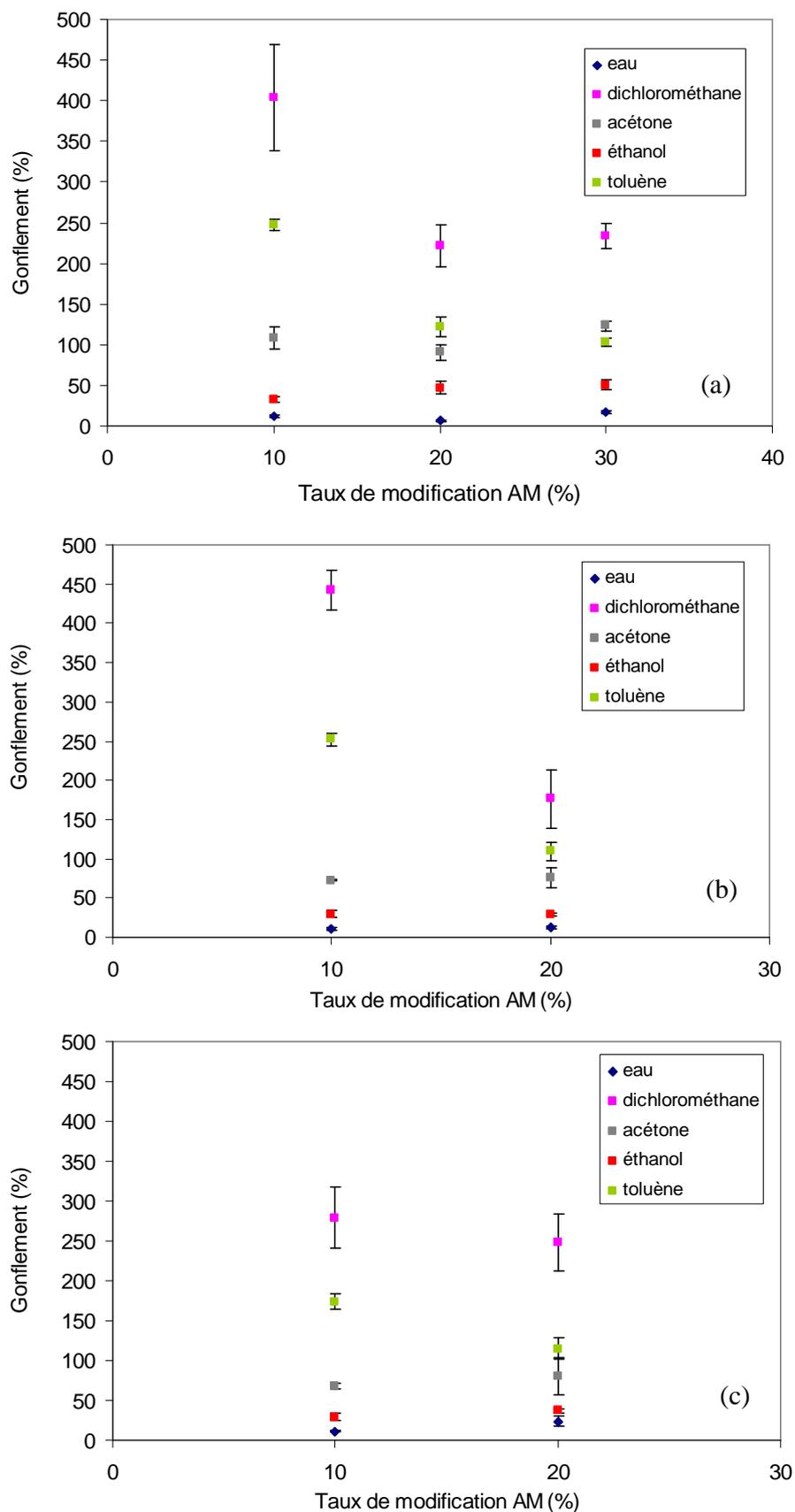


Figure 17 : Evolution du gonflement des matériaux standolisés à 30 % (a), 40 % (b) et 50% (c) et modifiés à différents taux de modification

La même étude a été réalisée sur les matériaux provenant de l'huile ayant tout d'abord été modifiée chimiquement puis standolisée. Les constats sont identiques à ceux obtenus sur les matériaux issus d'huile d'abord standolisée puis modifiée.

2.6 Biodégradabilité

De nombreuses définitions du terme biodégradation sont présentes dans la littérature. Elles varient principalement selon les auteurs, les méthodes de mesures ou le site de biodégradation (sol, eau, compost, décharge). Pour résumer, d'après l'ADEME^{4,5}, un matériau est dit « biodégradable » s'il est dégradé par des micro-organismes, pour finalement se convertir en dioxyde de carbone, eau et/ou méthane et des sous-produits (résidus, nouvelle biomasse) non toxiques pour l'environnement.

Les méthodes de mesure de la biodégradabilité peuvent être réalisées *in vitro* au laboratoire. Elles consistent à mettre le matériau en présence de micro-organismes ou inoculum et d'évaluer la libération de CO₂ ou la consommation d'O₂ en mode aérobie ou le dégagement de méthane en mode anaérobie. Les méthodes d'essais *in situ* consistent à enfouir le matériau à analyser pendant un temps donné en sol ou en compost (tableau 4).

N° normes	Date de publication	Intitulé	Conditions d'application	Nature / objectif du test	Paramètre d'évaluation
ASTM D 5271	01/09/93	Détermination de la biodégradation de matériaux plastiques <i>Un système de traitement d'eaux usées</i>	Aérobie	Biodégradabilité	O ₂
ASTM D 5338	01/08/99	Détermination de la biodégradation de matériaux plastiques en conditions de compostage contrôlées	Aérobie	Compostage	CO ₂
ASTM D 5988	01/09/96	Détermination de la biodégradation en sol de matériaux plastiques après compostage	Aérobie	Biodégradation dans les sols	CO ₂
ASTM D 5210	01/12/98	Détermination de la biodégradation de matériaux plastiques en présence de boues d'épuration	Aérobie	Biodégradabilité	CO ₂ /CH ₄

Tableau 4 : Exemples de tests standardisés pour l'évaluation de la biodégradation des plastiques.

Une autre technique pour évaluer la biodégradation d'un composé réside dans des tests en milieu aqueux⁶ qui ont l'avantage d'être simples à mettre en œuvre. Le taux de biodégradation est alors mesuré par consommation de l'oxygène (O₂), test de Sapromat⁷, ou libération de dioxyde de carbone (CO₂), test de Sturm⁸. Cependant, bien qu'ils présentent généralement des résultats reproductibles, ils ne sont pas représentatifs des conditions réelles de biodégradation et peuvent mettre en jeu des mécanismes différents, induisant alors des conclusions erronées^{9,10}.

Pour des raisons de simplicité de mise en œuvre à l'échelle du laboratoire, de bonne reproductibilité des résultats et de possibilité d'obtenir un résultat proche du terrain, nous avons choisi d'utiliser un test de respirométrie. Il existe à l'heure actuelle de nombreuses méthodes respirométriques utilisant des respiromètres¹¹, des bioréacteurs¹², ou des biomètres^{13,14}. Cependant, le laboratoire ne possédant pas le matériel requis, nous avons utilisé une méthode plus simple et moins coûteuse qui est une adaptation de la norme ASTM D5988-96¹⁵, proposée par l'Unité de Chimie Organique Moléculaire et Macromoléculaire (UCO2M – UMR 6011) de l'Université du Maine. Le mode opératoire est présenté dans l'annexe 3.2.

2.6.1 Principe du test de Respirométrie

Le test de respirométrie est basé sur le piégeage du dioxyde de carbone libéré par l'échantillon et la terre dans une solution de soude (figure 18). Dans un récipient étanche, à 28°C dans l'obscurité, sont placés trois flacons :

- un contenant de l'eau afin que l'atmosphère soit saturée en eau,
- un contenant de la terre pour les témoins (ou la terre avec des morceaux de matériau pour les flacons échantillons), le tout humidifié à la capacité de rétention en eau de la terre,
- un contenant de la soude pour piéger le dioxyde de carbone libéré.

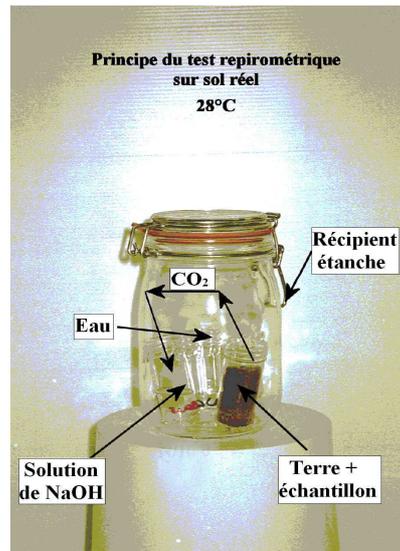


Figure 18: Principe de la respirométrie.

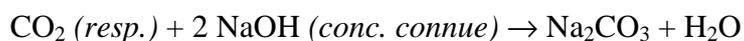
Suivant les quantités de matériau introduit, la quantité de CO₂ maximale à libérer peut être calculée comme suit :

$$Q_{\text{TCO}_2} = \frac{E_T \cdot C_E}{100} \cdot 3,664$$

Où Q_{TCO_2} est la quantité totale de CO₂ libérable (en mg), E_T la masse de l'échantillon (en mg), C_E la teneur en carbone de l'échantillon (% massique), déterminée par analyse élémentaire et

3,664 correspond au rapport $\frac{M_{\text{CO}_2}}{M_C} = \frac{44}{12}$.

Le dioxyde de carbone libéré par la terre (ou la terre et l'échantillon) est capté par la soude (NaOH) pour former du carbonate de sodium (Na₂CO₃). Après ajout de chlorure de baryum (BaCl₂), un précipité blanc de carbonate de baryum (BaCO₃) est observé. Par dosage de l'excès de soude, c'est-à-dire de la portion n'ayant pas réagi avec le CO₂, à l'aide d'acide chlorhydrique (HCl) et d'une solution de thymolphtaléine comme indicateur coloré, on détermine la quantité de dioxyde de carbone libéré par le milieu analysé. Ainsi, l'évolution de la libération de CO₂ au cours du temps peut être suivie par dosage selon les réactions chimiques suivantes :



Chaque essai correspond à trois études de la terre seule (témoins) et trois études sur la matière à analyser (échantillons). Ainsi, le taux de biodégradation des matériaux s'exprime en faisant le rapport entre la quantité de CO₂ libérée par le matériau ($CO_{2\text{échantillon}} - CO_{2\text{témoin}}$) et la quantité de CO₂ théorique libérable.

Nous nous sommes alors basés sur les directives de la norme NFU52-001 sur « les matériaux biodégradables pour l'agriculture et l'horticulture ». Celle-ci précise les caractéristiques d'une terre utilisée pour un test respirométrique. Ainsi, elle préconise que la terre utilisée doit avoir un pH compris entre 6 et 8 et ne pas présenter un taux de carbone organique supérieur à 2 %.

De plus, il est précisé que :

- un test identique doit être mené sur un matériau de référence (cellulose micronisée) pour lequel le taux de biodégradation doit être supérieur à 70 % après 6 mois d'essai,
- la différence entre 2 résultats d'essais menés simultanément ne doit pas excéder 20 % relatifs.

Enfin, cette norme considère qu'un matériau est biodégradable s'il libère une quantité de CO₂ correspondant, au minimum, à 60 % du dioxyde de carbone libéré par la cellulose, dans un délai maximum de un an.

2.6.2 Résultats obtenus

Cette étude a été conduite sur une terre de prairie normande, de pH 7,20 et possédant 5,08 g de carbone/g de terre (dosé par oxydation sulfochromique). Cette terre a été tamisée (diamètre de maille de 2 mm) avant utilisation afin d'en ôter les plantes, pierres et autres matériaux inertes¹⁶. Les différents matériaux étudiés sont les suivants :

- matériau constitué uniquement d'huile vierge, c'est-à-dire que ce matériau a été formé par siccation de l'huile de lin par le dioxygène de l'air en présence de 6 % en masse d'un sel de cobalt (Octa-Soligen[®] 421 Aqua de

Borchers). La teneur en carbone déterminée par analyse élémentaire de ce matériau est de 71,25%.

- matériau à base d'huile de lin standolisée à 30% et modifiée à 10%. La teneur en carbone déterminée par analyse élémentaire de ce matériau est de 73,43%.
- matériau à base d'huile de lin standolisée à 30% et modifiée à 30%. La teneur en carbone, déterminée par analyse élémentaire de ce matériau est de 68,33%.

Un morceau, de taille contrôlée, de chaque matériau est placé dans la terre afin de travailler avec la même quantité de CO₂ à libérer, soit environ exactement 2,8 mg/g de terre pour le matériau constitué uniquement d'huile, 2,7 mg/g de terre pour le matériau constitué de 30% stando + 10% en masse d'AM + HEMA, 3,0 mg/g de terre pour le matériau constitué de 30% stando + 30% en masse d'AM + HEMA. La cellulose est sous forme de poudre micronisée (environ 4,6 mg/g de terre).

Les résultats obtenus pour les différents matériaux et la cellulose micronisée (50 µm), sont rapportés sur la figure 19.

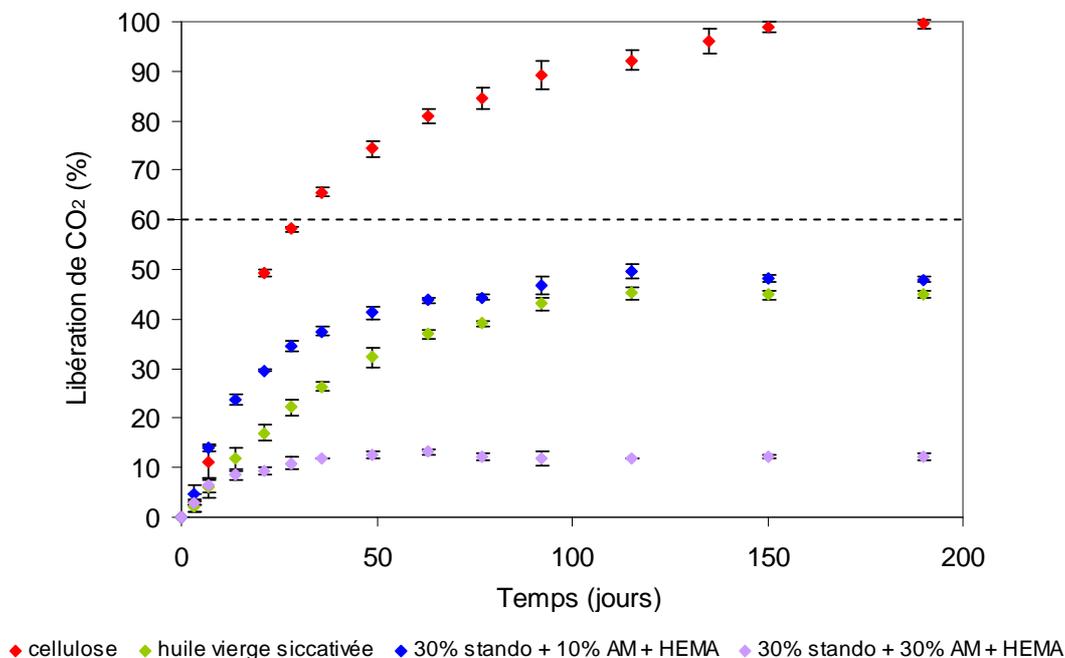


Figure 19 : Libération du CO₂ de la biodégradation des différents matériaux et de la cellulose.

Il faut tout d'abord noter que des moisissures sont observées à l'œil nu pendant l'étude de biodégradation des différents matériaux, preuve d'une importante colonisation du milieu par les micro-organismes (figure 20).



Figure 20 : Terre au cours de la biodégradation des matériaux

Nous observons que la dégradation de la cellulose atteint 100 % de libération de CO_2 en 190 jours. Comme cela a déjà été décrit dans la littérature²⁵, un court temps de latence est observé au début de la dégradation. Il peut être dû à une adaptation des microorganismes au milieu de culture, c'est-à-dire qu'il correspond au temps nécessaire pour qu'ils synthétisent les enzymes adaptées au substrat.

Le matériau constitué uniquement d'huile de lin atteint 40 % de libération de CO_2 en 95 jours et le matériau de composition 30% stando + 10% AM + HEMA atteint, lui, 45 % de libération de CO_2 en 190 jours. Nous pourrions donc penser que la modification des huiles favorise la libération de CO_2 . Cependant, pour le matériau : 30% stando + 30% AM + HEMA, la libération de CO_2 est beaucoup plus faible, 10% en 190 jours.

En fait, le matériau de composition 30% stando + 10% AM + HEMA se dégrade quasiment de la même façon que le matériau obtenu par simple siccativation. En revanche, si l'on compare, entre eux, les matériaux obtenus par standolisation puis modification, plus le réseau est réticulé, plus il est difficile de le dégrader car il présente davantage de liaisons à détruire.

Sur la base des normes ASTM D-5988-96 et NFU52-001, il nous est ainsi possible de conclure qu'aucun des matériaux n'est biodégradable.

Conclusion

Lors de ce chapitre, nous avons vu qu'il était possible d'élaborer par photopolymérisation des nouveaux matériaux essentiellement constitués d'huile de lin. Nous avons réalisé 10 matériaux de compositions différentes.

Nous avons tout d'abord optimisé les conditions opératoires de la réaction de photopolymérisation: travail à température ambiante en présence de 1,5% en masse de Darocur 1173[®] et avec un rayonnement polychromatique d'intensité $I_0=70 \text{ mW/cm}^2$ à 365 nm.

Les propriétés physico-chimiques de ces matériaux sont très proches en ce qui concerne :

- la dégradation thermique
- les propriétés de surface
- la résistance aux solvants

En revanche, les propriétés mécaniques sont très différentes d'un matériau à un autre, et dépendent essentiellement de la quantité d'anhydride maléique introduite. Ainsi, les matériaux sont d'autant moins souples qu'ils ont été modifiés chimiquement.

Toutefois, à température ambiante, ils sont dans leur état caoutchoutique de sorte qu'ils présentent tous globalement une certaine souplesse.

Par ailleurs, une étude de la biodégradation des matériaux a été menée, mais aucun de ces nouveaux matériaux ne peut être considéré comme biodégradable.

Références bibliographiques

-
- ¹T. Scherzer, U. Decker, *Radiation Physics and Chemistry*, **55** (5-6), 615-619 (1999)
- ²P. Johnson, W. Stanburry, N. Bowman, *Journal of Polymer Science*, **46** (4), 1502-1509 (2008)
- ³C. Decker, K. Moussa, *Macromol. Chem.*, **189**, 2381 (1988)
- ⁴H. Bewa, ADEME, *Biodégradabilité et matériaux polymères biodégradables, note de synthèse I* (2005)
- ⁵S. Grima, thèse de 3ème cycle, Institut National Polytechnique de Toulouse (2002)
- ⁶Handbook of biodegradable polymers, Rapra technology limited, Shawbury, UK.
- ⁷P. Püchner, W.-R. Müller, D. Bardtke, *J. Environ. Polym. Degr.*, **3** (3), 133 (1995)
- ⁸OECD 301B, Ready biodegradability: Modified Sturm test, *Guidelines for testing of chemicals, Organization for Economic Cooperation and Development (OECD)*, Paris, France, (1993)
- ⁹U. Pagga, D. B., Beimborn, J. Boelens, B. De Wilde, *Chemosphere*, **31** (11/12), 4475 (1995)
- ¹⁰M. Tosin, F. Degli-Innocenti, C. Bastioli, *J. Environ. Polym. Degr.*, **6** (2), 79 (1998)
- ¹¹M. O. Rutiaga, L. J. Galan, L. H. Morales, S. H. Gordon, S. H. Imam, W. J. Orts, G. M. Glenn, K. A. Nino, *J. Polym. Environ.*, **13** (2), 185 (2005)
- ¹²S. Lefaux, A. Manceau, L. Benguigui, I. Campistron, A. Laguerre, M. Laulier, V. Leignel, G. tremblin, *C. R. chimie* **7**, 97 (2004)
- ¹³E. Chiellini, A. Corti, G. Swift, *Polym. Degrad. Stab.*, **81**, 341 (2003)
- ¹⁴E. Chiellini, A. Corti, *Macromol. Symp.*, **197**, 381 (2003)
- ¹⁵P. Feuilloley, G. Cesar, L. Benguigui, Y. Grohens, I. Pillin, H. Bewa, S. Lefaux, M. Jamal, *J. Polym. Environ.*, **13** (4), 349 (2005)
- ¹⁶Norme ISO **1999b** : Plastics – Determination of the ultimate aerobic biodegradability in soil by measuring the oxygen demand in a respirometer or the amount of carbon dioxide released.

Conclusion générale

Le but de ce projet était d'élaborer de nouveaux matériaux à base d'huile de lin, à l'aide d'un procédé rapide, simple et propre (sans émission de composés organiques volatils). Le procédé envisagé et validé au cours de ce travail se décline en trois étapes : une étape de standolisation suivie ou précédée d'une étape de modification chimique permettant l'introduction sur les chaînes de triglycérides de groupements méthacrylate qui sont photopolymérisés dans une dernière étape.

Parmi les différentes huiles végétales disponible sur le marché, notre choix s'est porté sur l'huile de lin car elle renferme un très grand nombre d'insaturations la rendant très réactive. Par ailleurs, c'est une ressource abondante en Normandie.

La première partie de ce travail a été consacrée à la caractérisation de la réaction de standolisation de cette huile aux moyens de différentes techniques d'analyse (SEC, IR, RMN, MS, viscosimétrie). Nous avons ainsi observé que la standolisation de l'huile doit être réalisée entre 270 et 330°C. En effet, pour des températures inférieures à 270°C, la réaction est extrêmement lente voire inexistante, et pour des températures supérieures à 330°C, l'huile se dégrade. Par ailleurs, sous l'effet de la température, une isomérisation des doubles liaisons des chaînes d'acides gras de la configuration *cis* à la configuration *trans* et l'existence de réactions intermoléculaires ont été observées.

D'un point de vue mécanistique, alors que la littérature fait état de l'addition de Diels-Alder comme mécanisme prépondérant au cours de la standolisation, nous avons déduit des analyses RMN qu'il y a vraisemblablement formation de cycles à six carbones mono-insaturés résultant de cette réaction d'addition de type Diels-Alder. Par contre, nous avons eu confirmation que l'addition de Diels-Alder n'est pas la seule réaction qui se produit au cours de la standolisation. En effet, les analyses réalisées par spectrométrie de masse ont aussi prouvé, de façon formelle, l'existence de réactions d'addition radicalaire suivies soit d'un couplage avec H[•] (RAC), soit d'une élimination de H[•] (RAE).

Dans un deuxième temps, nous avons fonctionnalisé l'huile de lin afin de la rendre réticulable sous rayonnement ultra-violet. Un procédé en deux étapes et dont les conditions opératoires ont été optimisées a été retenu :

- greffage de l'anhydride maléique par simple chauffage du milieu réactionnel à 220°C pendant 2h30 afin d'introduire des fonctions anhydride au sein des chaînes d'acides gras ; cette réaction fait intervenir un mécanisme d'addition entre chaînes d'acide gras et molécules d'anhydride maléique de type radicalaire (obtention de groupes anhydride pendants) et de type Diels-Alder dans des proportions variant en fonction du degré de standolisation de l'huile avant greffage.

- greffage de l'HEMA par estérification des fonctions anhydride à température ambiante en présence d'un catalyseur (H₂SO₄) afin d'introduire des groupements photopolymérisables au sein des molécules de triglycérides.

Cette étude a montré que le greffage de l'anhydride maléique peut être réalisé aussi bien avant qu'après la standolisation de l'huile de lin. Néanmoins, d'un point de vue pratique, il s'avère plus aisé d'effectuer la standolisation préalablement à la modification. En effet, l'ajout d'anhydride maléique dans le milieu réactionnel accroît davantage la viscosité de l'huile que la standolisation. Par conséquent, il sera plus aisé de manipuler des produits d'abord standolisés car moins visqueux.

Dans un troisième temps, les conditions opératoires optimales de photopolymérisation ont été déterminées : travail à température ambiante en présence de 1,5% en masse de Darocur 1173[®] et avec un rayonnement polychromatique d'intensité $I_0=70 \text{ mW/cm}^2$ à 365 nm.

Au total, 10 produits ont été élaborés de façon différente. Cette différence réside dans des taux de standolisation variant de 30 à 50 %, des taux de modification chimique variant de 10 à 30 %, et dans l'ordre des étapes standolisation/greffage de l'anhydride maléique. Ces produits ont alors été photopolymérisés dans les conditions définies précédemment afin d'élaborer les nouveaux matériaux.

Les propriétés physico-chimiques de ces matériaux ont enfin été caractérisées. Nous avons tout d'abord montré que, quelle que soit la méthode de synthèse des produits (standolisation + modification AM ou modification AM + standolisation), les matériaux élaborés présentent les mêmes propriétés physico-chimiques. Celles-ci sont sensiblement les mêmes en ce qui concerne :

- la dégradation thermique
- les propriétés de surface
- la résistance aux solvants.

D'un point de vue comportement mécanique, à température ambiante, les matériaux obtenus sont dans leur état caoutchoutique de sorte qu'ils présentent tous globalement une certaine souplesse. Néanmoins, celle-ci varie essentiellement en fonction du degré de modification chimique de l'huile. Ainsi, les matériaux sont d'autant moins souples qu'ils ont été modifiés chimiquement.

Par ailleurs, une étude de la biodégradabilité des matériaux a été menée. Il s'avère que ces nouveaux matériaux ne sont pas biodégradables.

En conclusion, le procédé élaboré et les propriétés physico-chimiques des matériaux obtenus permettraient tout à fait d'envisager une application dans le domaine des revêtements ou des peintures avec un impact environnemental intéressant.

Ce nouveau procédé pourrait également constituer un débouché intéressant pour des huiles qui ne seraient pas actuellement valorisées en raison de leur faible siccativité. Ainsi, il serait intéressant de transposer cette étude à des huiles moins siccatives et de comparer les propriétés des matériaux obtenus à celles des matériaux à base d'huile de lin.

Enfin, un travail important reste à mener concernant la connaissance des mécanismes impliqués dans la réaction de standolisation afin d'aboutir à une conclusion sans équivoque. Ainsi, l'utilisation de techniques de séparation telles que la chromatographie liquide ou la mobilité ionique couplées à la spectrométrie de masse permettrait de séparer et d'identifier les espèces de même m/z produites par addition de Diels-Alder et/ou par addition radicalaire de type RAC.

Annexes

- Annexe 1 : techniques d'analyse

1. Spectroscopie IRTF-ATR
2. Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)
3. Analyse mécanique dynamique (DMA)
4. Analyse thermogravimétrique (TGA)
5. Résonance magnétique nucléaire (RMN)
6. Spectrométrie de masse (MS)
7. Rhéologie
8. Angle de contact
9. Spectrométrie UV-visible

- Annexe 2 : Calcul de la composition de l'huile de lin

- Annexe 3 : Protocoles expérimentaux

1. Protocole du dosage de l'anhydride maléique après greffage
2. Biodégradation
3. Synthèse du linoléate de méthyle
4. Saponification de l'huile de lin standolisée
5. Réaction de Wagner

- Annexe 4 : Publications

1. Contribution of two approaches using electrospray ionization with multi-stage mass spectrometry for the characterization of linseed oil

C. Loutelier-Bourhis, O. Zovi, L. Lecamp, C. Bunel, C.M. Lange, *Rapid Comm. Mass. Spectrom.*, **23**, 3743-3752 (2009)

2. New Investigations on the Stand Reaction of Linseed Oil

O. Zovi, L. Lecamp, C. Loutelier-Bourhis, C.M. Lange, C. Bunel, soumise dans JAOCS le 13/09/09

1. Spectroscopie IRTF-ATR

L'appareil utilisé est un spectromètre 2000 FT-IR de Perkin Elmer muni d'un système ATR MKII Golden Gate de Specac. La platine ATR possède les caractéristiques suivantes :

- platine chauffante permettant d'atteindre des températures allant jusqu'à 200°C
- accessoire permettant de fixer une fibre optique reliée à une lampe UV au dessus du cristal d'analyse
- cristal diamant d'indice $n_1 = 2.4$ à 1000 cm^{-1}
- angle d'incidence $\theta = 45^\circ$
- système monoréflexion

Cette platine est parfaitement adaptée aux études de polymérisation puisque le cristal en diamant ne craint pas le scalpel pour le nettoyage.

L'analyse IRTF en mode ATR¹ (attenuated Total Reflectance) est un outil très intéressant qui permet de s'affranchir de la nécessité de fabriquer des pastilles KBr et qui offre la possibilité d'analyser uniquement la surface de l'échantillon en contact avec la cellule de mesure. En effet, l'ATR consiste à mettre en contact un échantillon (polymère, poudre, liquide...) avec la surface d'un prisme constitué d'un matériau d'indice de réfraction très élevé : il est possible de rencontrer, par exemple, des cristaux en germanium d'indice de réfraction égal à 4.

Un rayon lumineux approchant de cet interface à partir du milieu le plus dense optiquement (le cristal) et avec un angle d'incidence suffisamment grand et supérieur à l'angle critique, est totalement réfléchi. Cependant, ce rayon pénètre légèrement dans le substrat d'indice de réfraction plus faible sur une courte distance puis repart : Cette onde progressive transversale est appelée « onde évanescente ».

La profondeur de pénétration d_p , qui est totalement indépendante de l'épaisseur de l'échantillon, est généralement de l'ordre du dixième de la longueur du rayonnement IR d'analyse et s'exprime ainsi :

¹ R. Kellner, J.M. Mermet, M. Otto, H.M. Widmer, Analytical Chemistry, Wiley-VCH (1998)

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi \sqrt{\sin^2 \vartheta - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}}$$

avec λ la longueur d'onde du rayonnement IR incident

ϑ l'angle d'incidence du rayonnement IR incident

n_1 l'indice de réfraction du cristal ATR

n_2 l'indice de réfraction de l'échantillon.

Quand un échantillon est placé en contact avec le cristal, le rayon IR perd donc de l'énergie aux longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe. La réflexion totale est atténuée, le rayon atténué constituant un spectre d'absorption caractéristique de l'échantillon similaire à ceux obtenus en mode transmission.

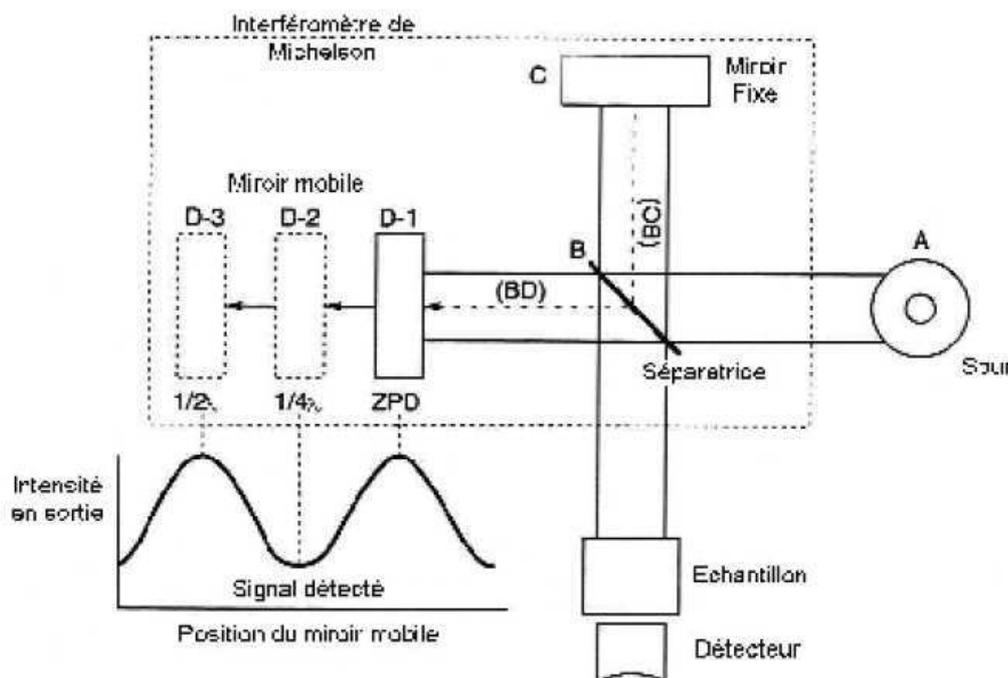


Figure 1 : Principe de l'analyse IR-TF

Couplée à une lampe UV, la spectroscopie IR-TF permet de suivre des cinétiques de réaction amorcées sous UV. La lampe utilisée est une lampe à vapeur de mercure haute pression Oriol de 350 W, dont le spectre d'émission est donné en Figure 2.

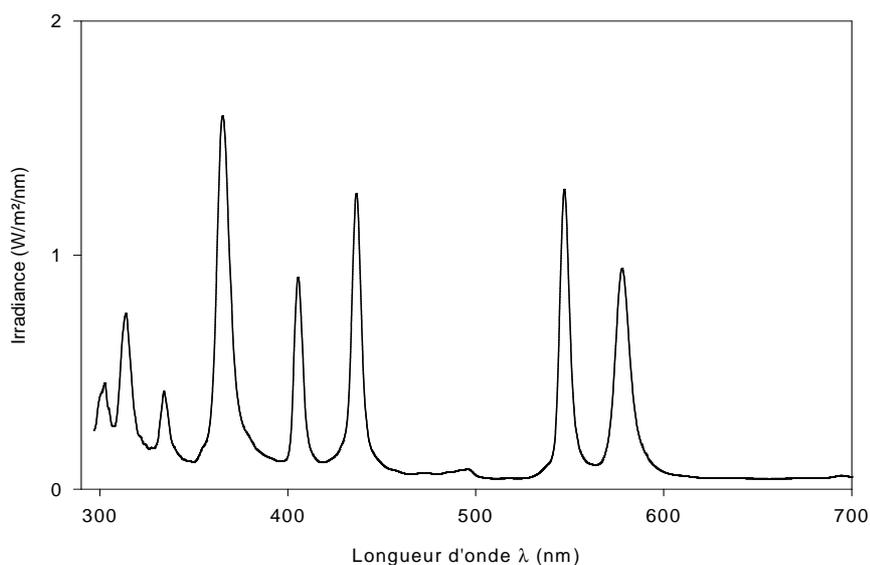


Figure 2 : Spectre d'émission de la lampe à vapeur de Hg

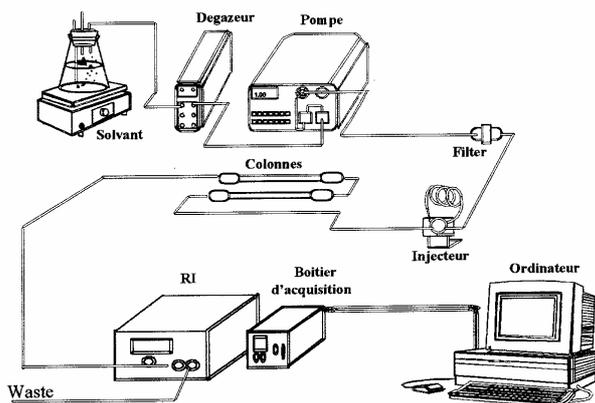
Le radiomètre employé pour mesurer l'intensité de la lampe UV, en mW.cm^{-2} , est un VLX-3W de Vilber équipé de sondes centrées sur 254, 314 et 366 nm et positionnées à hauteur de l'échantillon.

2. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres RMN ^1H et ^{13}C ont été réalisés dans CDCl_3 avec un appareil Bruker 300 MHz.

3. Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Les masses molaires moyennes \overline{M}_n et \overline{M}_w ont été mesurées par chromatographie d'exclusion stérique en équivalents polystyrène, dans le dichlorométhane, à température ambiante, avec un appareil composé des éléments présentés sur le schéma de la Figure 3.



Solvant : CH_2Cl_2 , dégazé,
 Débit : 1 mL/min
 Deux colonnes : PL Gel $5\mu\text{m}$ Mixed-C
 et 100 \AA ($600 \times 7,5\text{ mm}$).
 Détecteur : RI Shimadzu RID-10A
 Pompe : Spectra Series P100

Figure 3 : Schéma de l'appareillage utilisé en chromatographie par perméation de gel.

Le détecteur réfractométrique est relié à un ordinateur permettant ainsi d'enregistrer les données. L'étalonnage en masse est réalisé avec des étalons polystyrènes, d'indices de polydispersité proches de 1. L'éluant utilisé (CH_2Cl_2) est préalablement distillé puis filtré sur membrane $0,5\ \mu\text{m}$. Enfin, avant chaque analyse, la boucle d'injection de $20\ \mu\text{L}$ est rincée plusieurs fois au dichlorométhane.

Les échantillons sont solubilisés dans du dichlorométhane ($5\ \text{mg/mL}$).

4. Analyse mécanique dynamique (DMA)

Les propriétés mécaniques ont été mesurées sur un appareil Perkin Elmer DMA7. Le kit de compression utilisé est composé d'une sonde cylindrique en acier de $3\ \text{mm}$ de diamètre et d'une plate forme métallique sur laquelle est déposé l'échantillon (figure 4).

L'ensemble sonde/échantillon plonge dans un four dont la température peut varier de -150°C à 300°C . Un thermocouple situé à proximité de l'échantillon régule la puissance à fournir pour chauffer l'échantillon au cours de l'analyse. Le refroidissement du bloc de régulation du four est assuré par de l'azote liquide. L'étalonnage en température a été effectué avec deux standards :

Indium : $T_f = 156,6^\circ\text{C}$

n-décane : $T_f = -29,7^\circ\text{C}$

Toutes les analyses sont réalisées sous atmosphère d'hélium. Les composantes statique et dynamique de la contrainte imposée sont respectivement égales à 110 et 100mN, avec une fréquence d'oscillation de la sonde de 1 Hz. La vitesse de montée en température est fixée à 10°C/min. La température de transition mécanique $T\alpha$ est déterminée au maximum de $\tan \delta$.

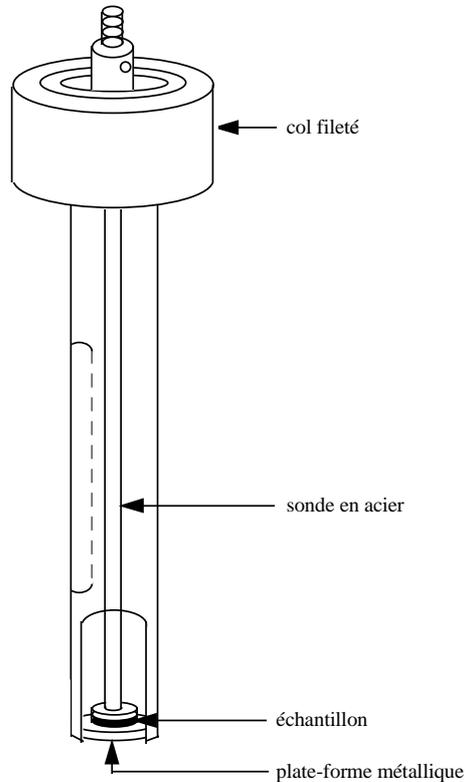


Figure 4 : Schéma du kit de compression utilisé en DMA

5. Analyse thermogravimétrique (TGA)

Un appareil Perkin Elmer TGA7 a été utilisé. Il est composé de deux éléments principaux : une microbalance très sensible et un four. La microbalance est capable de détecter une variation de 0,1 μg pour une capacité maximale de 1,3 g. L'échantillon est placé dans une coupelle et sous son poids, le fléau de la balance est dévié. Cette déviation est mesurée par des capteurs optiques, et compensée par un apport de courant pour le ramener à sa position initiale. La quantité de courant fournie est directement liée à la masse de l'échantillon. Le four, entouré de platine, permet de travailler de 50 à 1000°C, avec des montées en température pouvant être très rapides (jusqu'à 200°C/min). Un thermocouple à proximité de la nacelle de l'échantillon régule la puissance à fournir pour chauffer

l'échantillon au cours de l'analyse et permet un bon suivi de la température de l'échantillon pendant le chauffage.

L'étalonnage a été effectué avec de l'Alumel dont le point de Curie est à 163°C et du Perkalloy dont le point de Curie est à 596°C.

Toutes les analyses ont été réalisées avec une vitesse de montée en température fixée à 10°C/min, sous atmosphère d'azote, avec des prises d'essais variant de 10 mg à 15 mg.

6. Spectrométrie de masse (MS)

L'ensemble des expériences a été réalisé sur un piège ionique quadripolaire associé à une source ESI (Esquire~LC, Bruker Daltonics) (figure 5). La vitesse de balayage était de 13000 m/z par seconde pour un Δm 0,6 Th.

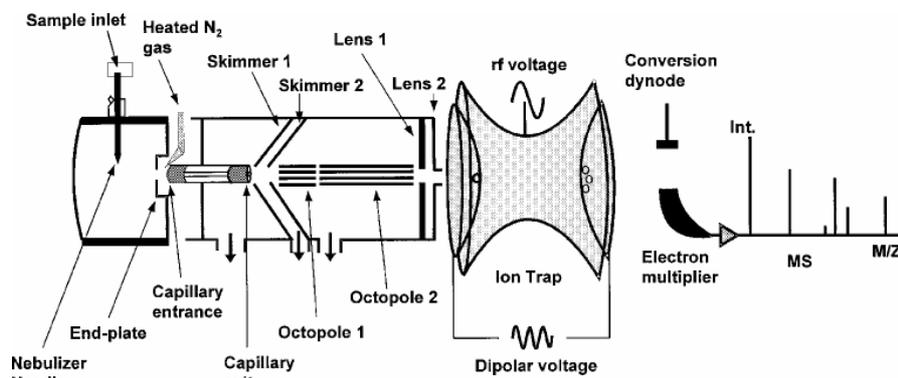


Figure 5 : Schéma de l'ESI-QIT Esquire~LC (Bruker Daltonics)

Deux fenêtres du logiciel de pilotage Esquire Control 6.16 sont représentées sur les figures 6a et 6b. Celles-ci permettent le réglage des paramètres du spectromètre de masse de façon automatique (figure 6a) ou chaque paramètre individuellement (figure 6b). Le logiciel de traitement des données est Data Analysis 3.0.

L'optimisation des paramètres peut se faire automatiquement grâce à l'option "target mass". La valeur donnée à cette option correspond à la valeur m/z de l'ion pour laquelle l'ensemble des paramètres allant de la sortie du capillaire ("capillary exit") au détecteur est

optimisé. Plus la valeur de m/z s'éloigne de celle du "target mass", moins les conditions de transmission et de piégeage des ions sont favorables. Une seconde option appelée "wide" permet d'élargir cette plage de valeur centrée sur la valeur de "target mass".



Figure 6a et 6b : Fenêtres de contrôles des paramètres du spectromètre de masse Esquire~LC Bruker Daltonics). a) mode simple permettant l'optimisation automatique en fonction de la valeur m/z de l'ion ("target mass"), de l'énergie de transmission ("Compound stability") et de la profondeur du puits de piégeage ("trap drive") b) mode permettant l'ajustement manuel de chacun des paramètres de transmission de l'ion.

La valeur de tension de cône (V_n) ("Cap Exit Offset") correspond à la différence de potentiel appliquée entre la sortie du capillaire et le premier "skimmer". Celle-ci peut être ajustée de deux manières. La valeur souhaitée peut être directement appliquée et, dans ce cas, seule la tension de la sortie du capillaire est modifiée, ou bien, une option appelée "compound stability" permet l'ajustement automatique du V_n en modifiant à la fois la tension de la sortie du capillaire et celle du premier "skimmer". Cette dernière méthode permet de modifier le V_n tout en maintenant la meilleure transmission possible vis-à-vis de la valeur de la "target mass". Cependant, cette option "compound stability" ne permet pas d'appliquer une valeur précise du V_n . L'ajustement du V_n se fait par rapport à une valeur de référence appliquée pour la valeur de "target mass". Il est bien sûr possible de voir à quelle valeur de V_n correspond la valeur du "compound stability" appliquée.

Le terme "température de la source" correspond ici à la température du gaz de séchage situé en amont du capillaire. La température de ce gaz de séchage est classiquement de 200 °C à un débit de 5 L/min pour un débit d'infusion de 180 µL/h (Cole Palmer, Vernon Hills, Illinois, USA).

L'ICC correspond à une valeur relative du nombre d'ions accumulés dans le piège ionique quadripolaire. Il est possible de ne pas prendre en compte cette option et dans ce cas d'ajuster l'intervalle de temps pendant lequel les ions pénètrent dans le piège ("Max Accu Time").

Le nombre de scans effectué pour l'obtention d'un spectre est défini par le paramètre "Average". Le "Rolling Averaging" correspond au nombre de scans précédant le scan actuel et le pondérant.

La fragmentation des ions est obtenue par application d'une radiofréquence d'amplitude variable dite résonante. Plus la valeur d'amplitude (en V) est élevée, plus la fragmentation est énergétique. Il est possible d'appliquer une valeur d'amplitude précise (option "smartfrag off"), ou bien de balayer sur un ensemble de valeurs d'amplitude (option "smartfrag on"), plage allant de 30 à 200 % de la valeur d'amplitude par défaut. Il est également possible de varier le temps de fragmentation dans le piège ionique quadripolaire. Ce dernier est par défaut à 40 ms.

7. Rhéologie

L'appareil est un rhéomètre à contrainte imposée (Carri-Med, CSL 100), piloté par le logiciel Carri-50 sous MS-DOS. Il est toutefois possible de travailler en gradient de cisaillement (écoulement) ou de déformation (oscillation) imposés. Dans ce cas, l'appareil fonctionne tout de même en contrainte qu'il adapte en fonction des consignes imposées. Ce rhéomètre permet de réaliser des mesures d'écoulement, de fluage et d'oscillation.

Parmi la gamme de géométries proposées par le constructeur, deux d'entre elles ont été principalement utilisées en fonction de la viscosité des mélanges :

- le système double entrefer (figure 7)

- la géométrie plan-cône (figure 8)

Les géométries sont de plus équipées d'un piège à solvant pour limiter l'évaporation.

Pour la géométrie plan-cône, la température est imposée par effet Peltier au niveau du plateau avec une précision de 0,1°C. Concernant le système double entrefer, ce dernier est thermostaté par une circulation externe classique.

➤ Systeme double entrefer

Le matériau est placé entre deux cylindres coaxiaux de rayons R_A et R_B . Le cisaillement a donc lieu entre une surface solide fixe (le stator) et une autre en rotation (le rotor), ce qui apporte peu de changement par rapport au modèle théorique du cisaillement plan.

Le cylindre jouant le rôle de rotor importe peu, mais il est important que l'**entrefer** $e = R_B - R_A$ soit faible.

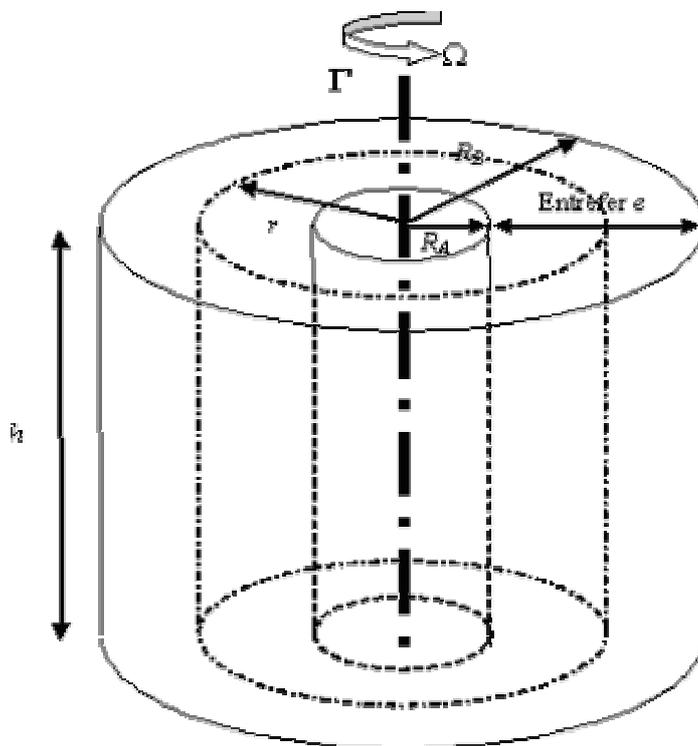


Figure 7 : Schéma d'un système double entrefer

Trois grandeurs sont directement mesurables :

- Le couple moteur (mesurée ou imposée) qui entraîne le rotor. Il est relié à la contrainte τ .
- L'angle de rotation θ (par rapport à une position de départ). Il est relié à la déformation ε .
- La vitesse angulaire (mesurée ou imposée) = $d\theta / dt$. Elle est liée à la vitesse de cisaillement.

➤ Géométrie plan-cône

Un cône qui tourne sur sa pointe à l'instar d'une toupie avec une vitesse angulaire ω_0 , est délicatement mis en contact sur un plan fixe. La substance étudiée est emprisonnée entre le plan et le cône de révolution. L'angle fait entre la génératrice du cône et le plan est compris entre $0,3^\circ$ et 5° .

Comme pour les rhéomètres cylindriques, il y a deux modes de fonctionnement :

- Soit on impose un couple de rotation connu et l'on mesure la vitesse angulaire correspondante
- Soit la vitesse angulaire est imposée et l'on récupère la valeur du couple.

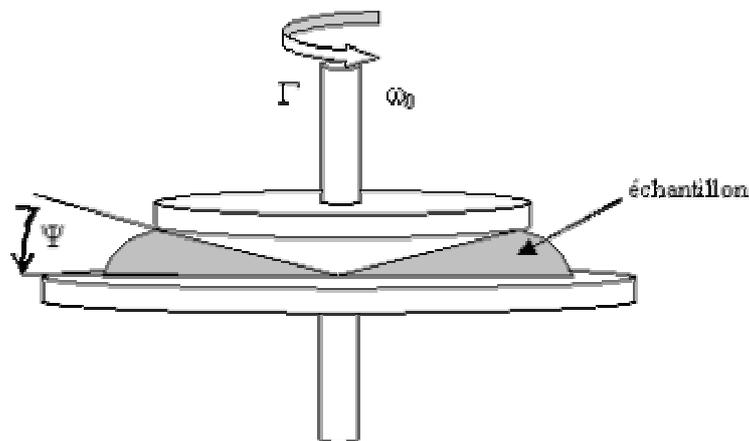


Figure 8 : Géométrie plan-cône

La configuration géométrique du dispositif rend la résolution des équations de correspondance plus délicate. Il est possible d'établir une relation montrant que, pour des

angles Ψ inférieurs ou égaux à 5° , la contrainte et la vitesse de cisaillement sont constantes dans tout l'espace compris entre le cône et le plateau occupé par le matériau.

8. Angle de contact

Les mesures d'angle de contact ont été effectuées à l'aide d'un appareil Digidrop de GBX Instruments. La mesure repose sur les principes suivants.

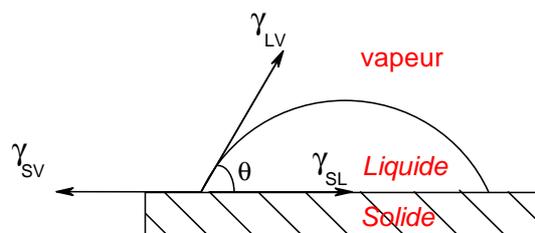
Lorsqu'une goutte d'un liquide est déposée sur une surface, celle-ci tend à prendre la forme la plus condensée, c'est-à-dire sphérique. Toutes les molécules liquides exercent sur la surface une force verticale dirigée vers l'intérieur du matériau. Ainsi, le liquide est en équilibre avec la surface.

Cette force est appelée tension superficielle et est définie comme la variation d'enthalpie libre (G) mise en jeu pour accroître la surface d'une unité de surface (S) :

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial S} \right)_{T,P} \text{ et est exprimée en } \text{N.m}^{-1} \text{ ou } \text{mJ.m}^{-2}$$

Pour une surface parfaitement plane, la relation fondamentale décrivant la forme de la goutte est décrite par la relation d'Young. Ainsi, en considérant l'équilibre thermodynamique d'une goutte de liquide sur un solide parfaitement lisse, homogène, non déformable et horizontal en présence de vapeur saturée du liquide, on obtient :

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} - \gamma_{LV} \cos \theta$$

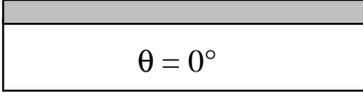
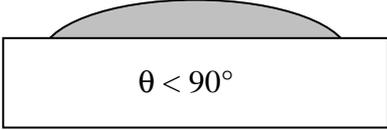
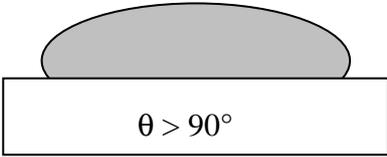


avec :

- γ_{SV} : énergie de surface du solide en présence de la vapeur du liquide,

- γ_{LV} : énergie libre de surface du liquide ($\gamma_{LV} = \gamma_L$ car liquide toujours entouré de sa propre vapeur)
- γ_{SL} : énergie interfaciale solide-liquide.

Ainsi, selon la tension superficielle de la surface, on pourra observer trois cas :

- mouillage total (cas idéal)  $\theta = 0^\circ$
- bon mouillage  $\theta < 90^\circ$
- mauvais mouillage  $\theta > 90^\circ$

Par cette méthode, on peut déterminer la tension superficielle des différentes plaques métalliques. Pour cela, on dépose sur ces plaques des liquides de polarités différentes :

- l'eau, d'énergie totale $\gamma_L = 72,8 \text{ mJ/m}^2$ et qui se décompose en la somme de deux énergies, $\gamma_L^d = 21,8 \text{ mJ/m}^2$ et $\gamma_L^{nd} = 51 \text{ mJ/m}^2$,
- l'éthylène glycol, d'énergie totale $\gamma_L = 48,3 \text{ mJ/m}^2$ et qui se décompose en la somme des deux énergies $\gamma_L^d = 29,3 \text{ mJ/m}^2$ et $\gamma_L^{nd} = 19 \text{ mJ/m}^2$,
- le diiodométhane, d'énergie totale $\gamma_L = 49,8 \text{ mJ/m}^2$ et qui se décompose en la somme des deux énergies $\gamma_L^d = 48,5 \text{ mJ/m}^2$ et $\gamma_L^{nd} = 1,3 \text{ mJ/m}^2$.

Puis à l'aide de la méthode de Kaelble, Owens, Wendt, il est possible de connaître les composantes polaire et dispersive des différentes plaques étudiées (formule ci-après).

$$\frac{\gamma_L (1 + \cos \theta)}{2\sqrt{\gamma_L^d}} = \sqrt{\gamma_S^d} + \sqrt{\gamma_S^{nd}} \times \sqrt{\frac{\gamma_L^{nd}}{\gamma_L^d}} \quad \text{où} \quad \begin{array}{l} \text{nd : non dispersif, polaire} \\ \text{d : dispersif, apolaire} \end{array}$$

9. Spectrométrie UV-visible

Le spectrophotomètre UV-Visible utilisé est un Lambda 16 de Perkin Elmer double faisceau équipé d'une lampe deutérium et d'une lampe tungstène.

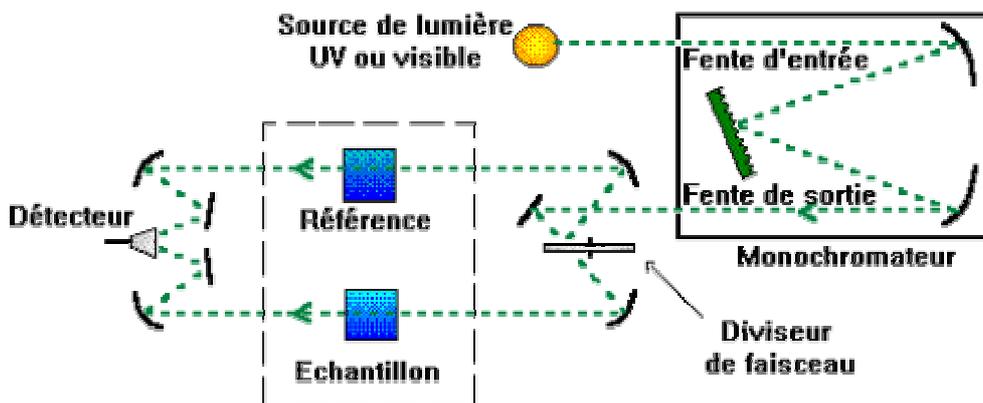
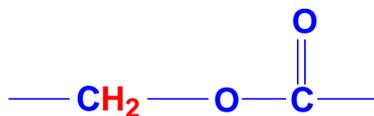


Figure 9 : Principe de fonctionnement d'un spectromètre UV-visible

Les spectres d'absorption ont été réalisés entre 200 et 600 nm sur les réactifs purs en masse pour des trajets optiques de 1 mm. La vitesse de balayage en longueur d'onde est de 60 nm.min⁻¹ et la référence est une cuve vide.

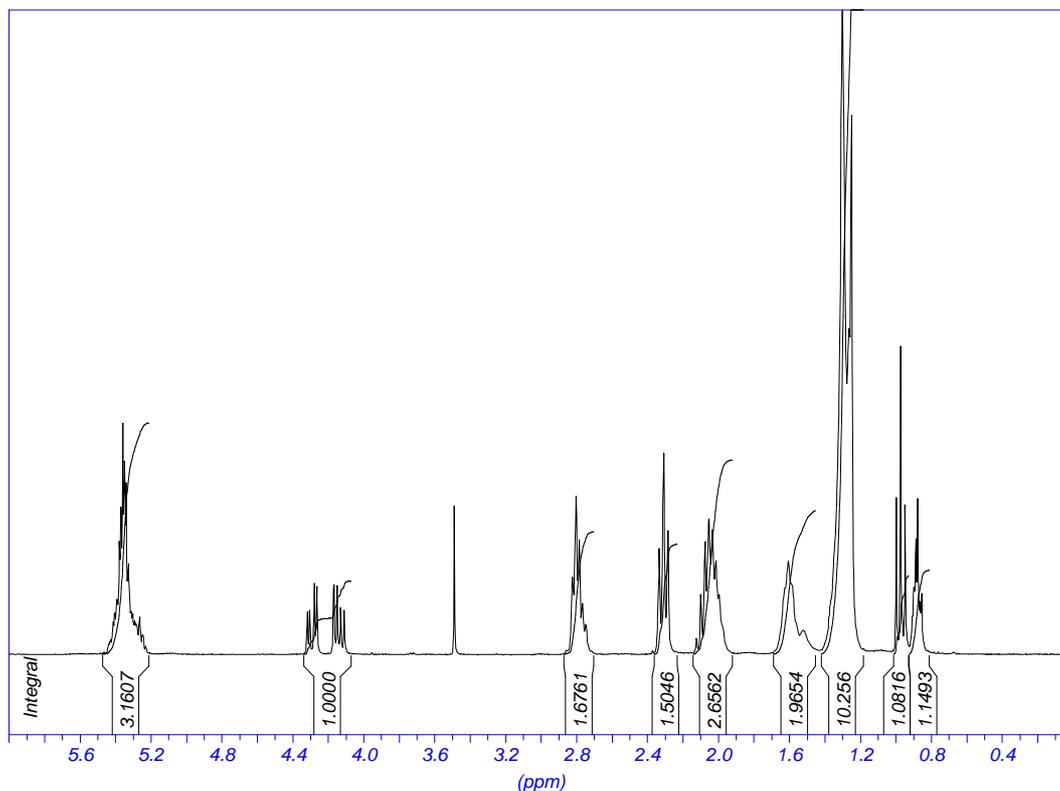
L'analyse des spectres RMN ^1H des différents constituants nous a amenés à élaborer une stratégie de calcul des proportions d'acides gras présents dans les huiles. Nous avons choisi de donner une valeur d'intégration égale à un au massif correspondant aux deux protons du groupement suivant et sortant à 4,2 ppm :



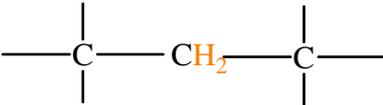
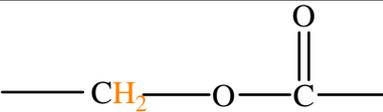
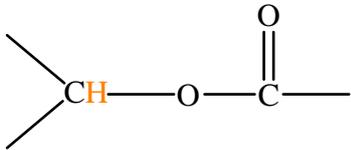
Ce groupement appartient au glycérol de base qui a formé le triglycéride. On peut donc choisir l'intégration de ces protons comme référence car leur environnement chimique n'est pas modifié par les différents acides gras. Pour chaque molécule de triester, il existe deux de ces groupements CH_2 , d'où quatre protons. On retrouve donc :

- ♦ *Intégration pour chaque proton H = 1/4 = 0,25*

Spectre de l'huile de lin



Lors de l'attribution des déplacements chimiques δ aux différents protons du spectre de l'huile de lin, nous avons obtenu les résultats suivants :

δ (en ppm)	Groupement	Type de proton	Intégration
0,88	CH ₃ - autres acides	F	1,0212
0,97	CH ₃ - acide linoléique	J	1,2616
1,30		D	9,8498
1,60	-CH ₂ - en β de -COO-	H	1,6333
2,05	-CH ₂ - en α de -CH=CH-	C	2,7428
2,30	-CH ₂ - en α de -COO-	E	1,5486
2,80	-CH=CH-CH ₂ -CH=CH-	B	1,8958
4,20		G	1
5,35	-CH=CH- + 	A + I	3,4382

Remarque : Nous pouvons noter ici que les protons de type A et I présentent le même déplacement chimique. Cependant, nous pourrions les distinguer par la suite.

Tout d'abord, d'après la littérature, il s'est avéré que les protons du groupement CH₃ de l'acide linoléique (comportant trois insaturations) ont un déplacement chimique supérieur à l'ensemble des autres groupements CH₃. Nous avons donc pu déterminer le nombre de molécules d'acide linoléique par molécule de triester en calculant le rapport de l'intégration d'un des trois protons J provenant d'un CH₃ de l'acide linoléique sur l'intégration d'un des neuf protons F provenant d'un CH₃ quelconque (car nous avons trois CH₃ par molécule de triester).

C'est ainsi que nous avons établi la relation suivante :

- ◆ *Nombre de molécules d'acide linoléique par molécule de triester =*

$$\frac{\text{Intégration}_{CH_3} \text{ d'acide linoléique} / 3}{\text{Intégration}_{totale} \text{ des } CH_3 / 9} = \frac{1,2616 / 3}{(1,0212 + 1,2616) / 9} = 1,6580$$

Nous allons à présent déterminer le nombre de molécules d'acide linoléique par molécule de triester. Pour cela, nous allons évaluer le nombre de groupements contenant des protons B (-CH=CH-CH₂-CH=CH-). Les H_B sont présents entre deux insaturations, donc dans les acides linoléique et linoléique. Notons que l'acide linoléique comportant trois doubles liaisons, possède deux de ces CH₂; l'acide linoléique quant à lui, comporte deux doubles liaisons et un seul de ces CH₂. Nous pouvons donc en déduire le nombre de tels groupements par molécule en calculant le rapport de l'intégration d'un des protons B sur l'intégration d'un proton (quelconque) :

- ◆ *Nombre de groupements (-CH=CH-CH₂-CH=CH-) par molécule de triester =*

$$\frac{\text{Intégration}_{d'un} \text{ proton } H_B / 2}{\text{Intégration}_{d'un} \text{ proton } H} = \frac{1,8958 / 2}{0,25} = 3,7916$$

Nous pouvons donc à présent déterminer le nombre de groupements de protons B provenant de l'acide linoléique en retranchant à ce résultat le nombre de groupements provenant de protons B de l'acide linoléique :

- ◆ *Nombre de groupements (-CH=CH-CH₂-CH=CH-) d'acide linoléique par molécule de triester =*

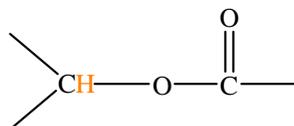
$$2 * \text{Nombre de molécules d'acide linoléique} = 2 * 1,6580 = 3,3160$$

- ◆ *Nombre de molécules d'acide linoléique par molécule de triester =*

$$3,7916 - 3,3160 = 0,4756$$

Nous allons maintenant déterminer le nombre total d'insaturations par molécule de triester pour en déduire le nombre de molécules d'acide oléique comportant une double liaison.

Pour calculer le nombre d'insaturations, on doit se référer à l'intégration des protons de type A et I. Pour ne prendre en compte uniquement que l'intégration correspondant au groupement (-CH=CH-), on doit retrancher à l'intégration totale, l'intégration d'un proton (= 0,25) présent dans le groupement :



D'où :

- ♦ *Nombre d'insaturations par molécule de triester =*

$$\frac{\text{Intégration des protons } (-CH=CH-)/2}{\text{Intégration d'un proton } H} = \frac{(3,4382 - 0,25)/2}{0,25} = 6,3764$$

- ♦ *Nombre d'insaturations provenant de l'acide linoléique par molécule de triester =*
*Nombre de molécules d'acide linoléique * Nombre d'insaturations par molécule*
d'acide linoléique =
 $1,6580 * 3 = 4,9740$

De même :

- ♦ *Nombre d'insaturations provenant de l'acide oléique par molécule de triester =*
 $0,4756 * 2 = 0,9512$

Nous pouvons donc en déduire le nombre d'insaturations provenant de l'acide oléique par simple différence. De plus, sachant que l'acide oléique ne comprend qu'une double liaison, le nombre d'insaturations provenant de l'acide oléique par molécule de triester est équivalent au nombre de molécules d'acide oléique :

- ♦ *Nombre de molécules d'acide oléique par molécule de triester =*
 $6,3764 - 4,9740 - 0,9512 = 0,4512$

Après avoir déterminé le nombre de molécules d'acides insaturés par molécule de triester, nous pouvons déterminer le nombre de molécules d'acides saturés, sachant que

chaque molécule de triester est composée de trois molécules d'acides (saturés ou non). On en déduit donc :

$$\begin{aligned} \diamond \text{ Nombre de molécules d'acides saturés par molécule de triester} = \\ 3 - 1,6580 - 0,4756 - 0,4512 = 0,4152 \end{aligned}$$

Remarque : Il nous est impossible de distinguer les différents acides gras saturés car on a vu précédemment que presque tous les groupements CH₂ avaient des déplacements chimiques similaires. Nous n'avons donc pas pu différencier l'acide palmitique en C₁₆ de l'acide stéarique en C₁₈.

Ces derniers résultats nous ont ensuite permis de déterminer la masse molaire de l'huile de lin ainsi que la masse totale d'acides gras par molécule de triester.

Pour le calcul qui suit de la masse molaire, nous devons faire la somme des produits du nombre de chaque acide gras par molécule par sa masse molaire, et ajouter la masse molaire du glycérol. Il est à noter que pour chaque valeur de masse molaire, il est nécessaire de retrancher la masse des extrémités, c'est-à-dire, la masse molaire d'un proton H pour les acides, et la masse molaire de trois OH pour le glycérol (car ces extrémités disparaissent lors de l'estérification). On obtient alors avec M = Masse molaire en g/mol :

$$\begin{aligned} \diamond \text{ Masse molaire de l'huile} = \\ 1,6580 * (M_{\text{acide linoléique}} - M_{\text{H}}) + 0,4756 * (M_{\text{acide linoléique}} - M_{\text{H}}) + 0,4512 * (M_{\text{acide}} \\ \text{oléique} - M_{\text{H}}) + 0,4152 * (M_{\text{acide saturé}} - M_{\text{H}}) + (M_{\text{glycérol}} - 3 * M_{\text{OH}}) = \\ 1,6580 * (278 - 1) + 0,4756 * (280 - 1) + 0,4512 * (282 - 1) + 0,4152 * (268 - 1) + \\ (92 - 51) = \mathbf{870,6 \text{ g/mol}} \end{aligned}$$

Pour le calcul de la masse totale d'acides gras par molécule d'ester, nous procédons de la même manière que pour la masse molaire, mis à part que nous ne prenons pas en compte le glycérol. De plus, ici, nous devons prendre les masses molaires des acides, extrémités comprises. On obtient :

- ♦ *Masse totale d'acide gras par molécule de triester =*

$$1,6580 * M_{\text{acide linoléique}} + 0,4756 * M_{\text{acide linoléique}} + 0,4512 * M_{\text{acide oléique}} + 0,4152 * M_{\text{acide saturé}} =$$

$$1,6580 * 278 + 0,4756 * 280 + 0,4512 * 282 + 0,4152 * 268 = \mathbf{832,6 \text{ g}}$$

Ce dernier calcul va maintenant nous permettre de déterminer les pourcentages massiques de chaque acide par rapport à la masse totale d'acide par molécule de triester :

- ♦ *Pourcentage d'acide linoléique =*

$$\frac{1,6580 * M_{\text{acide linoléique}}}{\text{Masse totale d'acide gras}} \times 100 = \frac{1,6580 * 278}{832,604} \times 100 = 55,36 \%$$

- ♦ *Pourcentage d'acide linoléique =*

$$\frac{0,4756 * M_{\text{acide linoléique}}}{\text{Masse totale d'acide gras}} \times 100 = \frac{0,4756 * 280}{832,604} \times 100 = 15,95 \%$$

- ♦ *Pourcentage d'acide oléique =*

$$\frac{0,4512 * M_{\text{acide oléique}}}{\text{Masse totale d'acide gras}} \times 100 = \frac{0,4512 * 282}{832,604} \times 100 = 15,28 \%$$

- ♦ *Pourcentage d'acide saturé =*

$$\frac{0,4152 * M_{\text{acide saturée}}}{\text{Masse totale d'acide gras}} \times 100 = \frac{0,4152 * 268}{932,604} \times 100 = 13,37 \%$$

Afin de caractériser l'huile, nous pouvons déterminer son indice d'iode qui mesure son degré d'insaturation. L'indice d'iode peut se déterminer par dosage des doubles liaisons par du diiode, mais on peut également le calculer d'après l'équation suivante :

- ♦ *Indice d'iode =*

$$\frac{\text{Nombre d'insaturations par molécules de triester} \times 100}{M_{\text{Huile}}} \times M_{\text{I}_2} =$$

$$\frac{6,3764 \times 100}{870,60} \times 253,8 = 186$$

La littérature [2] nous donne les proportions des différents acides suivant pour l'huile de lin :

- ♦ *Pourcentage d'acide linoléique* = 51 %
- ♦ *Pourcentage d'acide linoléique* = 17 %
- ♦ *Pourcentage d'acide oléique* = 22 %
- ♦ *Pourcentage d'acide saturé* = 10 %

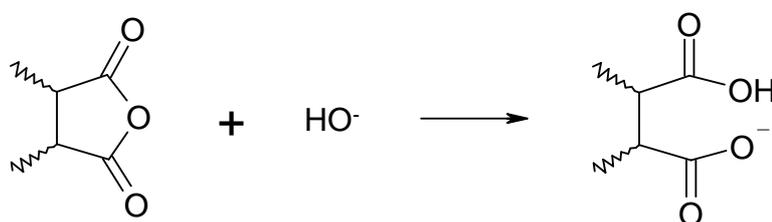
dont :

- ♦ *Pourcentage d'acide palmitique (C₁₆)* = 6 %
 - ♦ *Pourcentage d'acide stéarique (C₁₈)* = 4 %
-
- ♦ *Indice d'iode* = 155 – 205

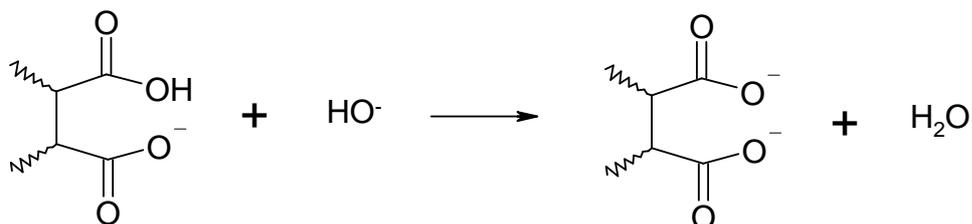
Nous pouvons donc en conclure que nos résultats sont cohérents avec les résultats trouvés dans la littérature.

1. Protocole du dosage de l'anhydride maléique après greffage

Environ 0.4g d'huile modifiée sont introduits dans 20 mL d'isobutanol et chauffés jusqu'à dissolution totale de l'échantillon. Une solution de potasse alcoolique, à 0,2 mol/L est ensuite introduite en excès avec l'huile modifiée. Une partie des ions HO^- réagit alors avec les fonctions anhydride de l'anhydride maléique afin d'ouvrir le cycle et de former deux fonctions acide carboxylique. Ces fonctions acide sont aussitôt neutralisées par la potasse en excès selon la réaction :



Puis :



L'excès de potasse introduit est ensuite dosé par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 0.2 mol/L en présence de phénolphtaléine.



2. Biodégradation

2.1. Préparation des matériaux à base d'huile de lin

Les matériaux sont découpés au scalpel en morceaux d'environ 0,5 cm x 0,5 cm.

2.2. Préparation de la terre

La terre a été prélevée dans une prairie normande n'ayant pas reçu de traitement chimique récent. Elle est passée sur un tamis de 2 mm, puis séchée jusqu'à obtenir une masse stable. Sa capacité de rétention d'eau (0,36 mL d'eau/g de terre) et son pH (7,20) sont déterminés.

2.3. Détermination de la teneur en carbone de la terre

Une partie de cette terre est ensuite retamisée (diam. de 250 μ m) pour doser sa quantité de carbone par oxydation sulfochromique. Pour cela, dans un ballon de 250 mL, on introduit 0,6 g de terre auxquels on ajoute 10 mL d'une solution à 8% de dichromate de potassium (16 g dans 200 mL) et 15 mL d'acide sulfurique concentré. Le tout est porté à ébullition pendant 5 minutes puis rapidement refroidi (bain d'eau froide). La solution est transvasée dans une fiole de 200 mL en complétant jusqu'au trait. Après 1 heure de décantation, 25 mL de cette solution sont placés dans une fiole de 500 mL avec 200 mL d'eau distillée, 5 mL d'acide orthophosphorique et 5 gouttes d'une solution sulfurique de diphénylamine (0,1 g de diphénylamine dans 4mL d'eau distillée et 20 mL d'acide sulfurique) et complétée jusqu'au trait de jauge. Le tout est titré par une solution de sulfate double d'ammonium et de fer (15,685 g de sulfate double d'ammonium et de fer hexahydraté dans 140 mL d'eau distillée et 4 mL d'acide sulfurique concentré).

Un essai à blanc (sans terre) est également effectué. La teneur en carbone peut alors être exprimée selon :

$$\text{Teneur en carbone (g/kg)} = \frac{C \cdot 0,6 \cdot (V_0 - V_1) \cdot (200 \cdot 1000)}{0,2 \cdot (25 \cdot m \cdot 1000)}$$

où : C : concentration de la solution titrée de sulfate double d'ammonium et de fer (en théorie= 0,2 mol/L)

0,6 : teneur en carbone d'1 mL de la solution de sulfate double d'ammonium et de fer

m : masse de la prise d'essai de terre (en mg)

V₀ le volume atteint au point d'équivalence pour l'essai à blanc et V₁ celui pour l'essai de la terre (en mL)

2.4. Test de biodégradation des matériaux à base d'huile de lin

Dans un récipient étanche de 1 L, placé à 28°C dans l'obscurité, on introduit trois flacons contenant respectivement :

- de l'eau distillée
- 10 mL d'une solution de soude à 0,2 mol/L
- 25 g de terre séchée placée à sa capacité de rétention (5,5 mL d'eau distillée) additionnée ou non d'un matériau contenant 50 mg de carbone (soit environ 100 mg).

La quantité de carbone maximale libérable par le matériau seul s'exprime alors selon :

$$Q_{T_{CO_2}} = \frac{E_T C_E}{100} 3,664$$

Où $Q_{T_{CO_2}}$ est la quantité totale de CO₂ libérable (en mg), E_T la masse de l'échantillon (en mg), C_E la teneur en carbone de l'échantillon, déterminée par analyse élémentaire, soit 71,25 % pour le matériau à base d'huile de lin siccativée, 73,43 % pour le matériau : 30% stando + 10% AM, 68,33% pour le matériau 30% stando + 30% AM et 43,17 % pour la cellulose et 3,664, correspond au rapport $\frac{M_{CO_2}}{M_C} = \frac{44}{12}$.

Pour chaque étude, trois essais témoins (sans matériau) et trois essais échantillons sont effectués. A différents temps, la solution de soude est analysée et remplacée. Le CO₂ libéré par la terre ou la terre + le matériau est évalué par dosage en retour de la soude selon :



Par soustraction du témoin (terre seule) sur le CO₂ échantillon (matériau + terre), on obtient le CO₂ libéré par le matériau. Le taux de biodégradation du matériau est alors évalué par addition des valeurs de CO₂ libéré à chaque temps.

Ce protocole est identique pour l'étude de la biodégradation de la cellulose (112 mg de cellulose micronisée de 90 µm/25 g de terre).

3. Synthèse du linoléate de méthyle

A un aliquot d'acide linoléique sont ajoutés 400 µL d'un mélange BF₃/CH₃OH (14/86). Le mélange est chauffé 15 minutes à 80°C. Après lavage à l'eau (500 µL), le linoléate de méthyle est récupéré par extraction liquide-liquide avec de l'hexane (3 x 500 µL).

4. Saponification de l'huile de lin standolisée

Dans un ballon muni d'un réfrigérant, introduire 12 mL d'éthanol, 6,5 g de pastilles de NaOH ainsi que 12 mL de NaCl à 200 g/L. Agiter le mélange quelques minutes à température ambiante, puis ajouter 12 mL d'huile de lin standolisée. Porter au reflux pendant 1h. Refroidir le ballon dans un bain d'eau glacée puis filtrer son contenu sur büchner. Rincer le précipité à l'eau glacée puis l'introduire dans un erlenmeyer et ajouter de l'acide chlorhydrique à 1 mol/L jusqu'à atteindre un pH acide (tester avec du papier-pH). Transvaser, ensuite, la solution dans une ampoule à décanter. Extraire la phase aqueuse avec du dichlorométhane et laver la phase organique avec de l'eau. Sécher sur MgSO₄ anhydre puis évaporer sous pression réduite.

5. Réaction de Wagner

A une suspension d'huile (6,78 mmol) dans l'eau glacée (20 mL) sont lentement ajoutés, sous agitation, 30 mL d'une solution aqueuse de KMnO_4 (7,1 mmol). Le mélange est agité à température ambiante pendant plusieurs heures. La phase aqueuse est extraite avec de l'acétate d'éthyle (4 x 50 mL) et la phase organique lavée avec une solution saturée de NaCl, séchée sur Na_2SO_4 puis évaporé sous pression réduite.

1. Contribution of two approaches using electrospray ionization with multi-stage mass spectrometry for the characterization of linseed oil

C. Loutelier-Bourhis, O. Zovi, L. Lecamp, C. Bunel, C.M. Lange, *Rapid Comm. Mass. Spectrom.*, **23**, 3743-3752 (2009)

2. New Investigations on the Stand Reaction of Linseed Oil

O. Zovi, L. Lecamp, C. Loutelier-Bourhis, C.M. Lange, C. Bunel, soumise dans JAOCS le 13/09/09

Contribution of two approaches using electrospray ionization with multi-stage mass spectrometry for the characterization of linseed oil

Corinne Loutelier-Bourhis^{1*}, Ornella Zovi², Laurence Lecamp², Claude Bunel² and Catherine M. Lange¹

¹Université de Rouen, CNRS UMR 6014, COBRA, Rue Tesnière, 76821 Mont Saint Aignan Cedex, France

²INSA de Rouen, FRE CNRS 3101, PBS, Place E. Blondel, BP 08, 76131 Mont Saint Aignan Cedex, France

Received 24 July 2009; Revised 22 September 2009; Accepted 24 September 2009

A detailed characterization of triacylglycerols (TAGs) present in linseed oil samples from a local producer was performed using electrospray ionization and two mass spectrometric approaches; direct infusion multi-stage mass spectrometry (MSⁿ) experiments and liquid chromatography/tandem mass spectrometry (LC/MS/MS) using non-aqueous reversed-phase chromatographic conditions. The combination of both approaches permitted the identification of 26 TAGs. Comparison of the two analytical approaches showed that discrimination of regioisomers was achieved from MS³ data while other isobaric species were separated and identified by LC/MS/MS analysis. The results we obtained were also compared with those previously reported. The TAG composition of the studied linseed oil is qualitatively identical to that of linseed oils from various sources in Europe, Canada, Argentina or India. However, a few differences were observed with regard to the proportions of some TAGs; these can be explained by variations in the culture conditions, climate, and variety of the seeds. Copyright © 2009 John Wiley & Sons, Ltd.

Plants constitute an important resource of oils whose constitutive lipids are of great importance in cellular biochemistry since they represent a source of essential fatty acids, of fat-soluble vitamins and of energy storage in human organism. Moreover, the lipids can constitute a part of the protective layer surrounding various organs, and they therefore have a strong impact in the food industry, dietetics and cosmetics.^{1–3} Vegetables oils contain triacylglycerols (TAGs) which have interesting chemical and physical properties (depending on their fatty acid composition) that make them highly attractive for industrial uses such as the developments of polymeric coatings, paints or varnishes. Some of these vegetable oils, particularly the linseed oil, can even form a thin solid protective film by TAG polymerization through an oxidative process.^{4–6} In addition, these oils release hardly any volatile organic compounds (VOCs).⁷

TAGs are obtained by esterification of one molecule of glycerol with three fatty acids (FAs) which can be saturated or unsaturated, identical or not. The constitutive FAs can differ in (i) the length of their acyl chain – TAGs from vegetable oils are mainly composed by FAs with 16 and 18 carbons atoms;^{2,3,8–10} (ii) the unsaturation degree, which is an important parameter affecting the oil properties; and (iii) the position and configuration (*cis/trans*) of the double bonds. Therefore, TAGs can differ in the nature and the distribution of FA in the *sn*-1, *sn*-2 or *sn*-3 glycerol backbone position. In

addition, for an identical FA composition, regioisomers and also stereoisomers (*R/S* optical configuration of the central carbon atom) can exist.

Natural and synthetic TAGs as well as commercial standards have been widely studied by mass spectrometry (MS) using matrix-assisted laser desorption/ionization (MALDI),^{8–11} electrospray (ESI),^{12–19} and, more particularly, atmospheric pressure chemical ionization (APCI).^{2,10,20–24} Moreover, the coupling of the atmospheric pressure ionization (API) techniques with high-performance liquid chromatography (HPLC) permitted the analyses of various mixtures of TAGs.^{2,3,10,23,25–31} The identification and quantitation of TAGs have been achieved by LC/MS for synthetic TAGs, as well as for numerous vegetable oils.^{2,31} Two main HPLC approaches are used for separation of TAGs; silver-ion normal-phase HPLC (Ag-HPLC)^{29,30} and non-aqueous reversed-phase HPLC (NARP-HPLC).^{2,3,23,25,28,31} A recent study shows the successful separation of regioisomers using silver-ion HPLC/MS via the coupling of three columns.³⁰ The baseline separation of regioisomeric TAG pairs containing up to three double bonds and the partial separation of TAG regioisomers with four to seven double bonds was achieved.

ESI tandem mass spectrometry and multi-stage mass spectrometry (MSⁿ) from direct infusion have also proved very informative for the analysis of TAGs.^{13–15,19,32} Numerous structural investigations have been reported using collision-activated dissociation tandem mass spectrometry (CAD-MS²) and reviews have been published on the lipids domain.^{26,32–36} In particular, lithiated adducts obtained

*Correspondence to: C. Loutelier-Bourhis, Université de Rouen, CNRS UMR 6014, COBRA, Rue Tesnière, 76821 Mont Saint Aignan Cedex, France.
E-mail: Corinne.Loutelier@univ-rouen.fr

under ESI yielded highly informative MS/MS spectra, and the characterization and discrimination of regioisomers were achieved.^{12,13,19} Several authors have reported that the loss of the fatty acid residue from either the *sn*-1 or the *sn*-3 position was energetically favoured over neutral loss from the *sn*-2 position. Such preferential loss (*sn*-1 and *sn*-3 positions) was also described in APCI-MS studies of protonated molecules.^{20,21,24} Hsu and Turk gave details on the fragmentation processes and mechanisms from the low-energy CAD-MS² data of [MLi]⁺ ions using commercial standards, isotopic labeling and source CAD-MS² experiments.¹² In this case, the first fragmentation step corresponds to the loss of one FA, followed by neutral loss of an α,β -unsaturated FA specifically from the *sn*-2 position.^{12,19} In addition, Lin and Arcinas showed that the MS³ data allow the differentiation and quantitation of each regioisomer in standard TAGs,¹⁹ and they identified and quantitated the regiospecific isomers of castor and olive oils.^{19,37} Scheme 1, which will be discussed in detail in the Results section, summarizes the literature data regarding the discrimination of regioisomers, usually noted AAB and ABA, by mass spectrometry.

In this study, we report the use of two mass spectrometric approaches for the identification and structural characterization of TAGs in linseed oil samples from a local producer. The contributions of MS³ data acquired in direct infusion and of NARP-HPLC/ESI-MS² analyses are compared. In the first case, lithium iodide was added in the sample as MS³ studies of lithiated TAGs yield regiospecific identification.¹⁹ In the case of the LC/MS² analyses, [M+NH₄]⁺ adducts were

selected as the precursor ions. We compare our results with those previously obtained from linseed oil of varied origins using either MALDI-MS or LC/MS approaches.^{2,9,31} Two batches of the local production are also compared.

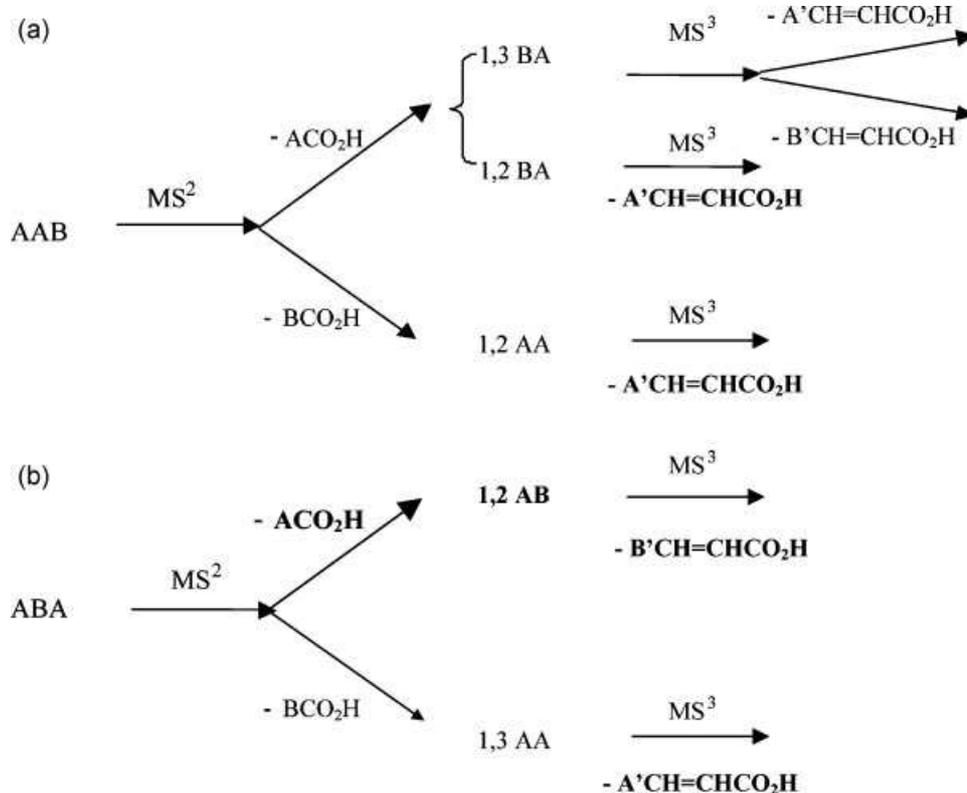
EXPERIMENTAL

Chemicals and reagents

Linseed oil was kindly supplied by Novance (Compiègne, France). HPLC grade dichloromethane (DCM), acetonitrile (ACN) and 2-propanol (PrOH) were purchased from Fisher Scientific (Pittsburgh, PA, USA). Ammonium acetate (CH₃CO₂NH₄) and lithium iodide (LiI) were purchased from Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA). Deionized water was purified by a Milli-Q system (Millipore, Bedford, MA, USA).

Sample preparation

Samples of oil were dissolved in HPLC grade DCM to prepare an initial solution with a concentration of 1 mg/mL. Different dilutions were then performed for direct infusion and LC/MS analyses. For direct infusion, 5 μ L of the initial solution (1 mg/mL) were mixed with 5 μ L of aqueous LiI (0.1 M). LiI was added to force the formation of the [M+Li]⁺ ions. This mixture was diluted with 490 μ L of ACN to obtain a final solution containing 10 ng/ μ L of oil and 1 mmol/L of LiI. For the LC/MS experiments, the initial solution was diluted with ACN/PrOH (1:1, v/v) to yield a 50 ng/mL solution.



Scheme 1. Fragmentation pathways observed in ESI-MS² and MS³ for triacylglycerol lithiated adducts according to the literature.^{12,19} The *sn*-1 and *sn*-3 positions cannot be differentiated; thus, 1,3 BA also corresponds to 1,3 AB.

Saponification of the linseed oil

Linseed oil (35 mL), NaOH (19 g), ethanol (35 mL) and NaCl (35 mL, 200 g/L) were added to a 100-mL round-bottomed flask. The mixture was stirred at room temperature for a few minutes and then refluxed for 1 h. The flask was then placed in an ice bath.

After acidification with an aqueous HCl solution, the mixture was placed in a separating funnel and the organic phase was washed with water. The organic phase was then extracted with CH₂Cl₂. Finally, the organic phase was dried over MgSO₄, filtered and evaporated under reduced pressure.

Mass spectrometry analysis

ESI-MS, MS², MS³ and LC/MS-MS analyses were performed on an Esquire-LC ion-trap mass spectrometer equipped with an ESI source and the Esquire control 6.16 data system (Bruker Daltonics, Bremen, Germany). The ESI capillary and end plate voltages were set, respectively, at -4 kV and -3.5 kV in positive ion mode and at +4 kV and +3.5 kV in negative ion mode. The skimmer voltage was 60 V and -30 V in positive and negative ion modes, respectively. Nitrogen was used as the drying and nebulizing gas at a flow rate and pressure, respectively, of 5 L/min (300°C) and 8 psi for direct infusion and 9 L/min (300°C) and 30 psi for LC/MS. Helium was used as the buffer gas and the pressure in the ion trap was 1.2×10^{-5} mbar. Positive or negative ions were detected using a standard scan at normal mass resolution: the scan speed was 13000 *m/z* units per second and the mass resolution was 0.6 *m/z* units at half peak height (FWHM) over a mass range of *m/z* 50 to 1000. The number of ions entering the trap was automatically adjusted by controlling the accumulation time in the ion charge control (ICC) mode using a target of 10000 and a maximum accumulation time of 50 ms. The number of spectra averaged was 10. MS/MS product ion spectra were acquired using a precursor ion isolation width of 1 *m/z* unit and a fragmentation amplitude varying between 0.8 and 1 V.

For direct infusion, the samples were flow-injected at 3 μ L/min by means of a syringe pump (Cole-Palmer, Vernon Hills, IL, USA).

For the LC/MS experiments, the samples were injected using an Agilent 1200 chromatographic system (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA) equipped with a G1379B degasser, a G1312A high-pressure binary pump, a G1329A autosampler and a UV detector coupled to the Esquire-LC ion trap mass spectrometer.

The HPLC conditions comprised an Altech Prevail C18 column (150 mm \times 2.1 mm i.d., 5 μ m particle size; Grace Davison Discovery Sciences, Deerfield, IL, USA), a flow rate of 0.2 mL/min, an injection volume of 10 μ L, a column temperature of 25°C, UV detection at 205 nm and an elution gradient of PrOH (B) in ACN (A): 0 to 50% of B in 20 min (2.5% slope), then 50 to 40% of B in (0.33% slope). The composition of the solvents was restored to 0% of B within 5 min and the system equilibrated for an additional 5-min period. Solvents were filtered through a 0.45- μ m filter. In order to specifically detect [M + NH₄]⁺ ions, the column was rinsed before analysis with 5 mmol/L ammonium acetate in ACN.

RESULTS AND DISCUSSION

Linseed oil is a mixture of TAGs composed of C18:X (X corresponds to the number of double bond present in the acyl chain and can be equal to 0, 1, 2 or 3) and, to a maximum, of one C16:0 fatty acyl substituent in the *sn*-1, *sn*-2 or *sn*-3 position.

Figure 1(a) shows the positive ESI mass spectrum of linseed oil from one production batch (batch 2). As expected,^{12,13,19} lithiated adducts are detected by direct infusion of the 10 ng/ μ L solution containing 1 mM of LiI. In particular, two main clusters of [M + Li]⁺ adducts are observed in the regions of *m/z* 857–867 and *m/z* 879–893. They correspond, respectively, to a group of TAGs containing one palmitic acid (P) plus two C18 FAs and another group constituted by three C18 FAs among linolenic (Ln), linoleic (L), oleic (O) and stearic (S) acids. The presence of these five mentioned FAs is also shown in the negative ESI mass spectrum of the saponified linseed oil, where the carboxylate anions of palmitic, linolenic, linoleic, oleic and stearic acids are detected (Fig. 1(b)).

From a qualitative point of view, both the negative and the positive ion mass spectra seem to indicate that TAGs containing unsaturated FAs, i.e. Ln, L and O acids, constitute the major species in the studied oil. A relative quantitation of TAG molecular species was performed by calculating the ratios between the lithiated adduct abundance from a given TAG and that of the trilinolenin (LnLnLn; *m/z* 879.7), which is one of the most abundant TAGs in the two batches. Moreover, LnLnLn represents a single regioisomer species whereas the other *m/z* values can include regioisomers or even isobaric species of TAGs. The ratios were determined after correction of the abundances for ¹³C and ⁶Li isotope effects and application of the correction factors calculated according to Han and Gross.¹³ It was previously shown by Han and Gross¹³ that the sensitivity of each lithiated TAG adduct was dependent on the chain length and on the degree of unsaturation of the constitutive FA in positive ESI-MS (i.e. the sensitivity was correlated with the degree of unsaturation and inversely correlated with the chain length).

Figure 2 displays these ratios which were normalized to that of the trilinolenin species. Triplicate injections were carried out for each batch, so that the ratios are mean values. Their corresponding relative standard deviations (RSDs) vary from 1 to 15% of the plotted abundance for batch 1 and from 1 to 8% for batch 2.

Figure 2 confirms that linseed oil mainly contains TAGs constituted of highly unsaturated C18 FAs, i.e. trilinolenin or TAG 54:9 (*m/z* 879.7 which represents an average of 17% of the total content), TAG 54:7 (*m/z* 883.7, 16%), TAG 54:8 (*m/z* 881.7, 12%), TAG 54:6 (*m/z* 885.7, 12%) and TAG 54:5 (*m/z* 887.7, 10%). The TAGs which are more particularly constituted of stearic and oleic moieties as well as those constituted of one palmitic acid plus two C18 FAs are present in lesser amount. These results are in agreement with those observed in the negative ESI mass spectrum (Fig. 1(b)) where the most abundant carboxylate anions correspond to those of Ln followed by L and O. Moreover, Huang *et al.* showed that, in negative ion fast atom bombardment, the sensitivity of the carboxylate anions was inversely correlated with the number of double bonds in the acyl chain.³⁸

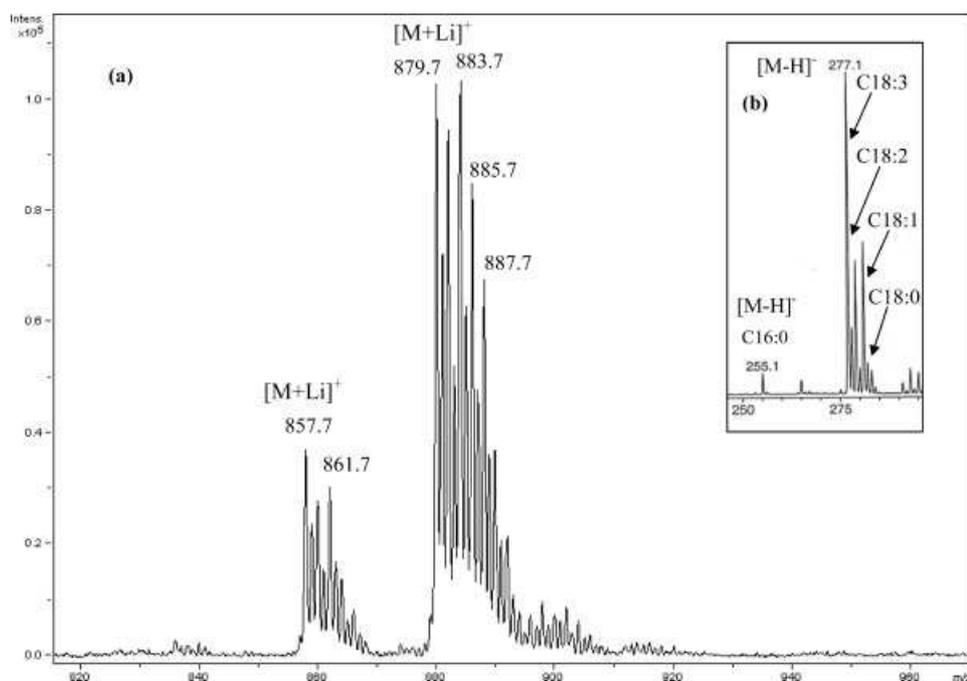


Figure 1. (a) Positive ESI-MS spectrum of linseed oil (batch 2). Direct flow injection of 10 ng/ μL solutions of oil containing aqueous LiI (1 mmol/L) permits the detection of $[\text{M}+\text{Li}]^+$ adducts. (b) The inset corresponds to the negative ESI-MS spectrum of saponified linseed oil: deprotonated molecules of constitutive palmitic, linolenic, linoleic, oleic and stearic acids are detected at m/z 255, 277, 279, 281 and 283, respectively.

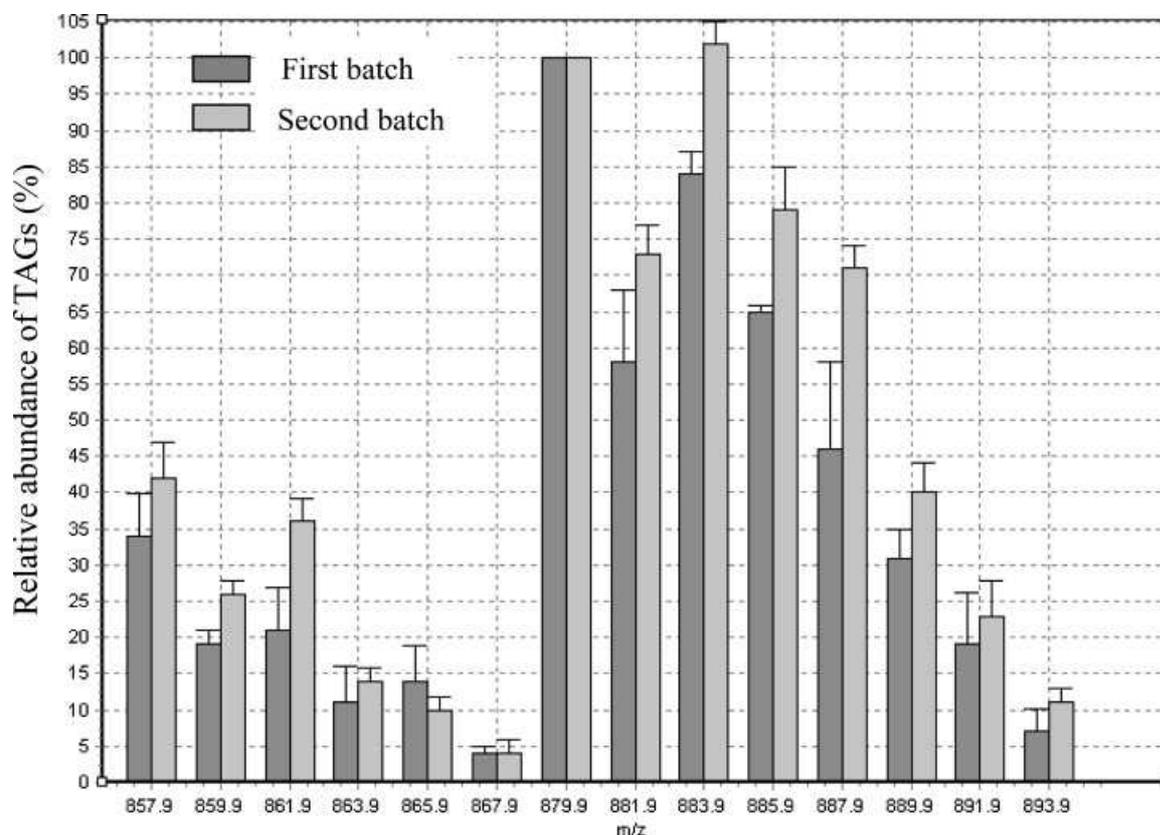


Figure 2. Distribution of the TAGs present in the first and second batches of linseed oil. The reported ratios are plotted as a percentage of the ratio determined for the trilinolenin species in order to provide a rapid comparison of the TAGs composition. Values are means (average of three measurements) \pm relative standard deviation (RSD).

On comparing the two batches, in general similar profiles are obtained. However, small differences can be noticed between the two samples. The most noteworthy concerns the trilinolenin (m/z 879.7) content which appears slightly more important for batch 1 than for batch 2. This result was furthermore confirmed by molar repartition of TAGs determined by NMR analysis (data not shown). The integration values of 1D ¹H NMR signals show that the linseed oil appears to contain highly unsaturated TAGs in both samples, but that the amount of the linolenic acid moieties as well as the number of double bonds per triacylglycerol molecule are higher in batch 1.

Our results are in agreement with previous data obtained for European linseed oil.^{2,9,10} However, some discrepancies are observed from the quantitative point of view. For example, Lís and Holčapek showed that LnOLn was the most abundant TAG in Czech linseed oil (14.5%), followed by LnLnLn (14.3%), LnLLn (11.9%), LnLnP (8.9%), OLLn (8.1%) and OOLn (7.9%).² LLLn, LnLP, SLnLn and LnOP each represent nearly 4%, and 16 other TAGs are detected in smaller amounts. In another study, Van den Berg *et al.* observed 16 TAGs among which LnLnLn, LnLnL and LnLnO represent, in decreasing order, the most abundant species.¹⁰

Slight quantitative variations were also observed between our two samples which were provided by the same local producer but came from two different batches of culture, i.e. sown and collected at two distinct periods. Thus, the quantitative variations in TAG composition can be explained by variations of the culture conditions such as soil quality and climate.

The identity of individual TAG molecules including the distinction of the regioisomers AAB vs. ABA was established using the previously mentioned ESI-MS³ method as well as the previously described fragmentation pathways of lithiated TAGs, as summarized in Scheme 1.^{12,19} Note that *sn*-AAB and *sn*-BAA cannot be differentiated by mass spectrometry and are considered as the same species.^{2,19} In these previous studies, it was shown that regioispecific characterization of TAGs could be achieved. Thus, the first-generation product ions arise from the elimination of a free FA, preferentially from the *sn*-1 or *sn*-3 position, while the second-generation product ions involve specific loss of the *sn*-2 substituent as an α,β -unsaturated fatty acid. For example, under collision-induced dissociation (CID), the precursor ion AAB dissociates with loss of either ACO₂H or BCO₂H leading to BA or AA, respectively (first-generation product ions in Scheme 1(a)). Note that the product ion BA can result from either *sn*-1 or *sn*-2 elimination of A, giving 1,2 BA and 1,3 BA, respectively. However, the *sn*-2 elimination of A is weaker than that from *sn*-1, meaning that the 1,3 BA abundance is less than that of 1,2 BA. Consequently, quite similar relative abundances are observed for BA and AA. 1,3 BA can then dissociate with either A'CH=CHCO₂H or B'CH=CHCO₂H loss while 1,2 BA can only fragment with A'CH=CHCO₂H loss (second-generation product ions in Scheme 1(a)) because the elimination of an α,β -unsaturated fatty acid is only possible from the *sn*-2 position according to the literature.^{12,19} Finally, AA can also dissociate exclusively with A'CH=CHCO₂H loss.

In the ABA precursor ion, the elimination of ACO₂H is favoured over that of BCO₂H (Scheme 1(b)). The resulting

first-generation product ions 1,2 AB and 1,3 AA exclusively dissociate with respective elimination of either B'CH=CHCO₂H or A'CH=CHCO₂H (Scheme 1(b)). 1,2 AB can only fragment with B'CH=CHCO₂H loss for the reasons previously discussed.^{12,19}

Therefore, three main features can be deduced from the MS² and MS³ data: (i) the relative abundance of the BA ion is expected to be close to that of the AA ion in the AAB regioisomer while the AB ion is should be more abundant than the AA ion for the ABA regioisomer; (ii) the MS³ experiments, AAB→BA→2nd generation product ions and ABA→BA→2nd generation product ions, lead to a major elimination of A'CH=CHCO₂H in AAB and to an exclusive loss of B'CH=CHCO₂H in ABA. Both pathways, AAB→AA→2nd generation product ions and ABA→AA→2nd generation product ions, involve A'CH=CHCO₂H elimination. Thus, in the case of a mixture, this experiment cannot permit the discrimination of regioisomers; (iii) the combination of MS² and MS³ data allows regioisomer identification.

When applied to our samples, this analytical approach permitted the identification of 22 distinct TAGs without considering regioisomers and 26 TAGs including regioisomers (Table 1). For example, Fig. 3 displays the MS² and MS³ spectra of the lithiated adduct of LnLnP/LnPLn and LLnP/LnLP/LnPL species.

The MS² spectrum of the [M+Li]⁺ ion from LnLnP/LnPLn displays two main product ions at m/z 579.5 and 601.5 (Fig. 3(a)). These ions are generated by loss of Ln and P free FAs, respectively (Scheme 1). In addition to the prominent elimination of RCO₂H, elimination of RCO₂Li is also observed to a lesser extent (at m/z 573.5 and 595.5), in accordance with previous reports.^{12,19} The quite similar relative abundances of the m/z 579.5 and 601.5 products ions indicate that both Ln and P could constitute the *sn*-1/*sn*-3 substituents according to previous reports^{12,19} and, consequently, could constitute the *sn*-2 substituent.

Figures 3(b) and 3(c) correspond to the MS³ mass spectra of m/z 579.5 and 601.5, respectively. The second-generation product ion mass spectrum from m/z 579.5 ([M+Li-LnCO₂H]⁺) shows four major ions in the low-mass region at m/z 325.2, 303.2, 285.1 and 263.1 (Fig. 3(b)). The ions at m/z 325.2 and 303.2 are, respectively, generated from loss of P and Ln as α,β -unsaturated fatty acids while m/z 285.1 and 263.1 correspond, respectively, to [LnCO₂H+Li]⁺ and [PCO₂H+Li]⁺ ions which are characteristic of each FA substituent. Whereas m/z 325.2 and 303.2 can only arise from the loss of the *sn*-2 substituent, their presence suggests that both Ln and P can be in the *sn*-2 position. Moreover, their similar relative abundances indicate that the two regioisomers LnLnP and LnPLn are present in the sample of linseed oil. Thus, the second-generation product ion mass spectrum from m/z 601.5 ([M+Li-PCO₂H]⁺, Fig. 3(c)) displays only two ions at m/z 325.2 and 285.2 because m/z 601.5 can solely dissociate with a loss of Ln as an α,β -unsaturated fatty acid at the *sn*-2 position (m/z 325.2) or fragment into the [LnCO₂H+Li]⁺ ion (m/z 285.2).

Figure 3(d) displays the MS² mass spectrum of lithiated adducts of LnLP/LLnP/LPLn. The three major product ions at m/z 579.5, 581.5 and 603.5 are generated by loss of L, Ln and P free FA, respectively (some elimination of RCO₂Li is also observed to a lesser extent at m/z 573.5, 575.5 and 597.5). The

Table 1. Identification of the triacylglycerols present in two batches of linseed oil. The characteristic ions (m/z values of lithiated adducts as well as product ions), the molecular weights, the retention times and the equivalent carbon numbers are also reported

Triacylglycerols	$[M+Li]^+ / [M+NH_4]^+$ (m/z)	MW (Da)	ECN	t_R (min)	$[M+Li-RCO_2H]^+$ ^a (m/z)	$[M+Li-RCO_2H-R'CH=CHCO_2H]^+$ ^b (m/z)	$[RCO_2H+Li]^+$ ^b (m/z)
LnLnP	857.7/868.7	850.7	40	27.35 (LnLnP)	601	325	285
LnPLn, LnLnP					579	325, 303	285, 263
LLnP, LnLP	859.7/870.7	852.7	42	29.03 (LLnP)	603	327, 325	287, 285
LnPL, LnLP					581	327, 303	287, 263
LnPL, PLnL					579	325, 303	285, 263
LLP, PLnO, LnOP	861.7/872.7	854.7	44	30.60 (LLP)	605	329, 327, 325	289, 287, 285
LnPO, LnOP				31.00 (OLnP)	583	327, 303	289, 263
LPL, PLL					581	329, 303	287, 263
LnPO, PLnO					579	325, 303	285, 263
LnSP, SLnP, LOP, PLO	863.7/874.7	856.7	46	32.45 (OLP)	607	331, 329, 327, 325	291, 289, 287, 285
LnSP				34.06 (SLnP)	585	303	291, 263
LPO, LOP					583	329, 303	289, 263
LPO, PLO					581	327, 303	287, 263
LnPS, SLnP					579	325, 303	285, 263
OOP	865.8/876.8	858.8	48	34.65 (OOP)	609	329	289
LPS, LSP				35.95 (SLP)	585	331, 303	nd
OPO, OOP					583	329, 303	289, 263
LPS or SLP					581	nd	nd
POS	867.8/878.8	860.8	50	Nd (SOP)	611	331	291
SPO, PSO					585	331, 303	nd
POS					583	303	263
LnLnLn	879.7/890.7	872.7	36	22.46 (LnLnLn)	601	325	285
LnLnL, LnLLn	881.7/892.7	874.7	38	24.35 (LnLnL)	603	327, 325	287, 285
LnLnL					601	325	285
LLLn, LnOLn	883.7/894.7	876.7	40	26.16 (LLLn)	605	329, 325	289, 285
LLnL, LLLn				26.53 (OLnLn)	603	327, 325	287, 285
LnLnO					601	325	285
LnLnS, LnLO, LnOL, LnSLn	885.7/896.7	878.7	42	27.86 (LLL)	607	331, 329, 327, 325	291, 289, 287, 285
OLnL, LLL, LnOL				28.21 (OLLn)	605	329, 327, 325	289, 287, 285
LLnO, LnLO				29.30 (SLnLn)	603	327, 325	287, 285
LnLnS					601	325	285
LnOO, LnSL	887.7/898.7	880.7	44	29.82 (OLL)	609	331, 329, 327, 325	289, 287
LOL, LLO, LnSL				30.15 (OOLn)	607	329, 327, 325	289, 287, 285
OLnO, LnOO				30.8 (SLLn)	605	329, 325	289, 285
SLnL, SLLn					603	325	285
LnSO, LnOS	889.7/900.8	882.8	46	31.68 (OOL)	611	331, 329	291, 289
LLS, LOO				32.76 (SOLn)	609	331, 329	291, 289
OLO, LOO, LnSO				(SLL)	607	329, 327, 325	291, 289, 287, 285
OLnS, LnOS					605	329, 325	289, 285
SOL	891.8/902.8	884.8	48	33.61 (OOO)	611	331	291, 289
OOO				34.43 (SOL)	609	329	289
SLnS, LnSS				36.50 (SSLn)	607	331, 325	291, 285
SOO, OSO	893.8/904.8	886.8	50	36.70 (SOO)	611	331, 329	291
SOO					609	329	289

^a First-generation product ions.^b second-generation product ions; ^c: for better clarity, the digits after the decimal point are neglected in the case of product ions.

nd: non detected; ECN: defined as CN – 2DB, where CN corresponds to total carbon number in all the acyl chains and DB corresponds to the number of double bonds.

quite similar relative abundances of these three product ions indicate that L, Ln and P can be located at the *sn*-2 position, as previously explained for LnLnP/LnPLn.

Figures 3(e), 3(f) and 3(g), respectively, correspond to the MS³ mass spectra of m/z 579.5, 581.5 and 603.5 which all show $[RCO_2H+Li]^+$ species as well as the losses of the two remaining FAs as α,β -unsaturated fatty acids. Thus, the MS³ mass spectrum of m/z 579.5 shows second-generation product ions at m/z 285.1 ($[LnCO_2H+Li]^+$) and 263.2 ($[PCO_2H+Li]^+$) as well as at m/z 325.2 and 303.2 arising from the neutral losses of $P'CH=CHCO_2H$ and $Ln'CH=CHCO_2H$, respectively (Fig. 3(e)). As previously mentioned, m/z 325.2 and 303.2

can only arise from the loss of the *sn*-2 substituent, meaning that both Ln and P can be in the *sn*-2 position. Thus, the two regioisomers LLnP and LPLn are present in the linseed oil sample.

The MS³ mass spectrum of m/z 581.5 (Fig. 3(f)) displays ions at m/z 287.2 ($[LCO_2H+Li]^+$), 263.2 ($[PCO_2H+Li]^+$), 327.2 ($[M+Li-LnCO_2H-P'CH=CHCO_2H]^+$) and 303.2 ($[M+Li-LnCO_2H-L'CH=CHCO_2H]^+$). The ion at m/z 303.2 is more abundant than m/z 327.2, suggesting that PLLn could be more abundant than LPLn.

Lastly, m/z 603.5 dissociates into m/z 287.2 ($[LCO_2H+Li]^+$), 285.2 ($[LnCO_2H+Li]^+$), 327.2 ($[M+Li-PCO_2H-Ln'CH=CHCO_2H]^+$)

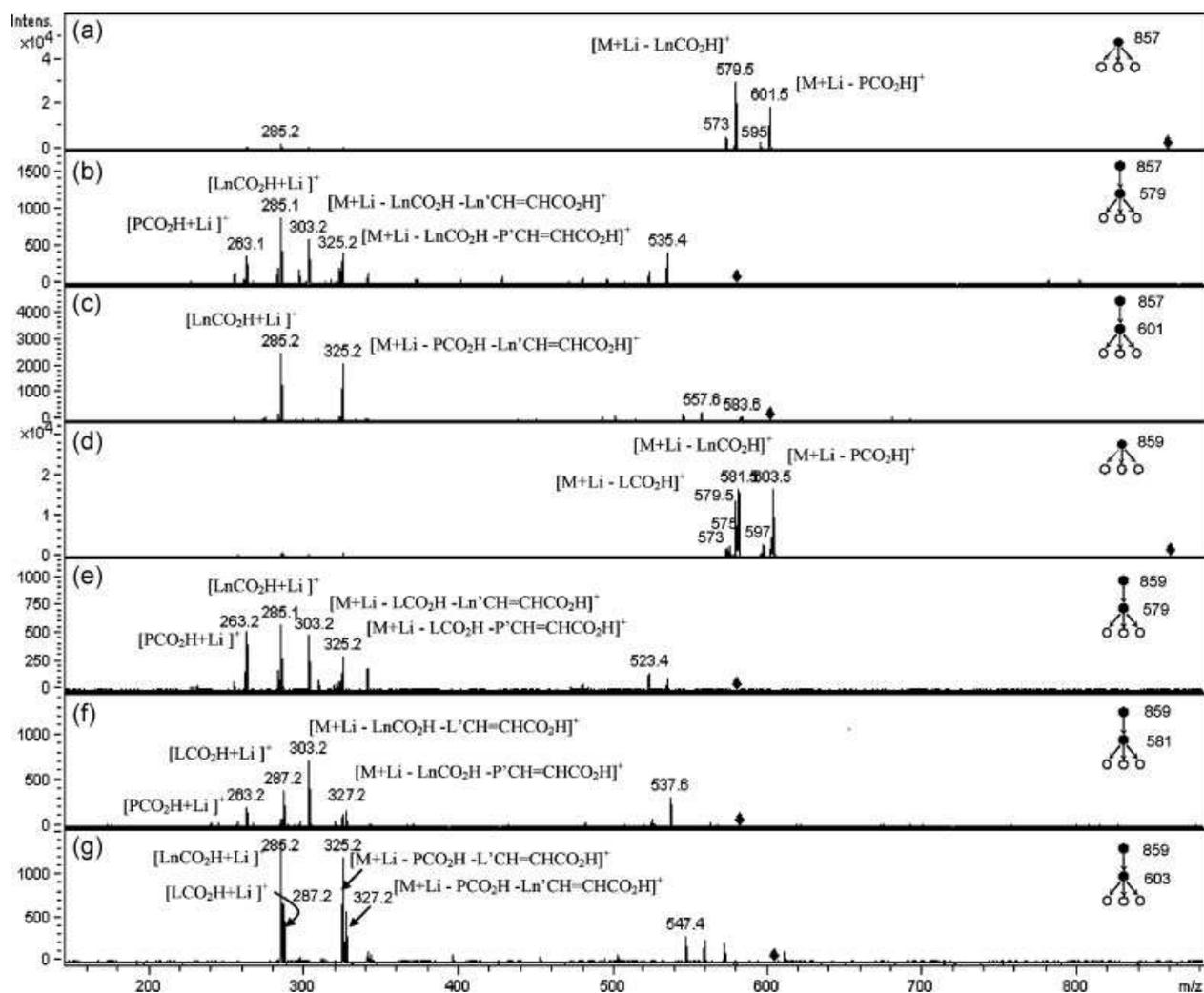


Figure 3. Ion trap MS² and MS³ experiments for lithiated adducts of m/z 857 (LnLnP and LnPLn regioisomers) and m/z 859 (LLnP, LnLP and LnPL regioisomers). (a) ESI-MS² spectrum of m/z 857, $[M+Li]^+$ of LnLnP and LnPLn regioisomers. (b) ESI-MS³ spectrum of m/z 579, $[M+Li-LnCO_2H]^+$, arising from m/z 857 ($857 \rightarrow 579 \rightarrow$ second-generation product ions). (c) ESI-MS³ spectrum of m/z 601, $[M+Li-PCO_2H]^+$, arising from m/z 857 ($857 \rightarrow 601 \rightarrow$ second-generation product ions). (d) ESI-MS² spectrum of m/z 859, $[M+Li]^+$ of possible LLnP, LnLP and LPLn regioisomers. (e) ESI-MS³ spectrum of m/z 579, $[M+Li-LCO_2H]^+$, arising from m/z 859 ($859 \rightarrow 579 \rightarrow$ second-generation product ions). (f) ESI-MS³ spectrum of m/z 581, $[M+Li-LnCO_2H]^+$, arising from m/z 859 ($859 \rightarrow 581 \rightarrow$ second-generation product ions). (g) ESI-MS³ spectrum of m/z 603, $[M+Li-PCO_2H]^+$, arising from m/z 859 ($859 \rightarrow 603 \rightarrow$ second-generation product ions).

and 325.2 ($[M+Li-PCO_2H-L'CH=CHCO_2H]^+$) (Fig. 3(g)). The higher abundance of m/z 325.2 than of the other two product ions could indicate that LnLP should be more abundant than LLnP. A precise quantitation could be performed using commercially available TAG standards with accurate control of the mass spectrometer parameters as previously mentioned.¹⁹ Lin *et al.* indicated that control of the MS operating conditions, particularly the collision energies used for MS² and MS³ experiments, is essential to obtain reproducible quantitation of regioisomers.

In addition to direct infusion, some LC/MS/MS analyses were performed on the linseed oil sample. Figure 4(a) displays the UV chromatogram from the injection of a 50 ng/ μ L linseed oil solution and Figs. 4(b) to 4(l) correspond to reconstructed ion chromatograms of the major species in the sample. The NARP-HPLC separation was carried out using a

C18 column and a gradient of PrOH in ACN. Such a gradient is usually performed for NARP-HPLC analyses of TAGs.^{2,39}

Our chromatographic conditions are slightly different from those previously reported because we have performed the separation on a single C18 column while two chromatographic columns were usually connected in series for the separation of TAGs in NARP-HPLC conditions.² Before analysis, the column was rinsed with a 5 mM $CH_3CO_2NH_4$ solution in ACN in order to permit the exclusive detection of $[M+NH_4]^+$ ions of TAGs in positive mode under ESI.

From UV-LC analysis, it was possible to distinguish 20 chromatographic peaks even if some co-elution was observed. The retention times of the TAGs present in the linseed oil are reported in Table 1. The elution order is in agreement with that previously reported in NARP-HPLC conditions^{2,28,31} and follows the rules of LC separation

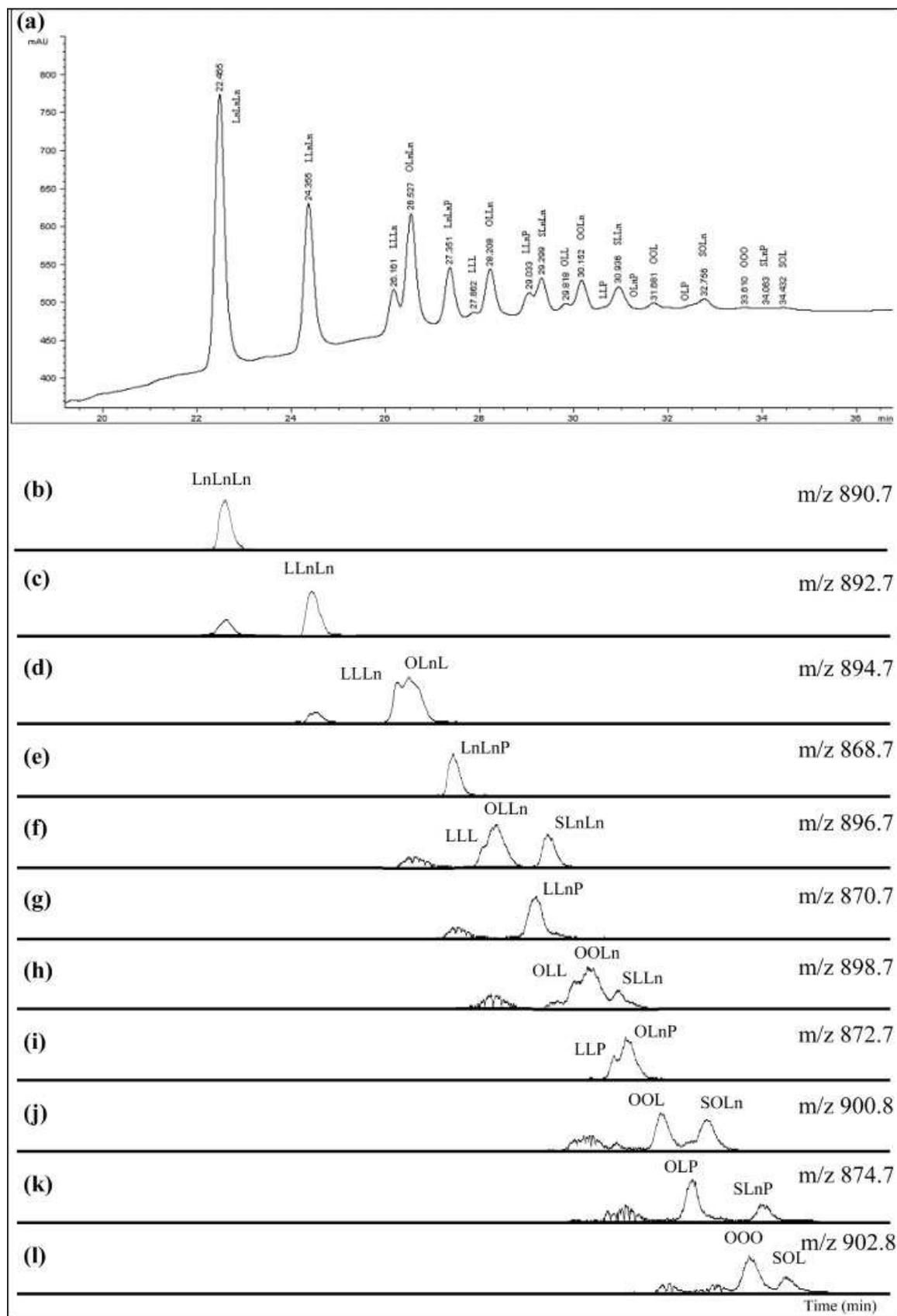


Figure 4. NARP-LC/MS analysis of a 50 ng/ μ L solution of linseed oil in ACN (batch 2). (a) 205 nm LC-UV trace. Identification of TAG species reported without discrimination of the regioisomers. (b–l) Reconstructed ion chromatograms of $[M+NH_4]^+$ ions detected for the more abundant species in the studied sample.

depending on the acyl chain length and on the double-bond number. In addition, the retention time of TAGs in NARP-HPLC increases with the equivalent carbon number (ECN) defined as $ECN = CN - 2DB$ where CN and DB correspond to the total carbon number in all the acyl chains and double bonds, respectively² (Table 1).

From the reconstructed ion chromatograms and LC/MS/MS analysis, 22 isobaric TAGs were identified. Some of these species are reported in Fig. 4(a) without discrimination of the regioisomers in order to keep this figure as straightforward as possible; the notation of TAGs is written according to the decreasing of the constitutive FA molecular weight as previously described.² It is noteworthy that the LC technique can separate isobaric TAGs but is unable to separate regioisomers, which can only be discriminated from MS³ experiments as previously shown. Thus, the chromatographic peak at 22.46 min corresponds to the unique LnLnLn species (Figs. 4(a) and 4(b)). The LnLLn and LLnLn regioisomers co-elute at 24.35 min (noted LLnLn in Figs. 4(a) and 4(c)). In contrast, the isobaric species LLLn (26.16 min) and OLnLn/LnOLn (26.53 min) could be separated (Fig. 4(d)). In the same way, reasonable separation of LLL (27.86 min), OLLn/OLnL/LOLn (28.21 min) and SLnLn/LnSLn (29.30 min) was obtained (Fig. 4(f)). Thus, the identification of TAGs was achieved by means of both MS and MS/MS data. Note that the CID experiments from each selected $[M+NH_4]^+$ precursor ion yielded abundant $[M+NH_4-R_xCO_2NH_4]^+$ product ions (data not shown) in agreement with the literature.^{15,25} These results are also in agreement with those obtained from MS² and MS³ direct infusion experiments.

Considering the abundance of the chromatographic peaks of the LC-UV profile, no relative quantitation of natural TAGs is actually possible. Holčapek *et al.* showed that the response factors (RFs) of saturated TAGs are very low with UV detection and the introduction of double bonds notably increases the response. Thus, significant differences exist between the UV response factors of single-acid (C18:0) saturated (RF of 6.46), single-acid (C18:1) monounsaturated (RF of 1.00) and single-acid (C18:2 and C18:3) polyunsaturated (RFs of 0.16 and 0.07, respectively) TAGs.³⁹ Moreover, calculation of an arithmetic mean of individual FA contribution did not provide authentic RF values.³⁹

Quantitative information was provided from total and reconstructed ion chromatograms. After integration, the ratios between the relative abundance of the $[M+NH_4]^+$ ion from a given TAG to that ion of the trilinolenin (TAG 54:9) were determined. The resulting ratios were then plotted as a percentage of the highest ratio obtained, i.e. that of trilinolenin, in order to provide a rapid comparison of the TAG composition. The distribution of TAG species (data not shown) was similar to that shown in Fig. 2, confirming the results from direct infusion analysis.

CONCLUSIONS

This study shows that both direct infusion multi-stage mass spectrometry (MS² and MS³) and NARP-LC/MS/MS were necessary to fully characterize linseed oil samples. Twenty-six TAGs including regioisomers were identified in the

studied samples. The more abundant species were highly unsaturated TAGs such as LnLnLn, LLnLn, OLnLn and LnLnP, in agreement with the literature. The two mass spectrometric approaches are in agreement but they are also complementary; they both contribute to TAG identification and each provides particular structural information. Thus, the MS³ experiments allow the differentiation of the regioisomers while the separation and the identification of the isobaric species were obtained by NARP-LC/MS/MS. Compared with the more recent and powerful method of silver-ion HPLC/MS, our method was sufficient to identify the regioisomers present in the linseed oil samples. Moreover, it appeared to be easy to handle and permitted routine use with short analysis time. To enhance the performance of the TAG separation with reduced analysis times, future work will be focused on the improvement of our NARP-HPLC conditions towards the UPLC technique. Another prospect to be considered will be the relative quantitation of regioisomers using MS³ and commercially available standards of TAGs according to Lin and Arcinas.¹⁹

Identical TAG compositions were obtained for both batches of linseed oil. In the same way, similar TAG compositions have been previously reported for linseed oil from various geographical sources. Therefore, the TAG profile determined from MS experiments can be used to characterize this vegetable oil. In contrast, small differences were observed between the two batches with respect to the relative amounts of some TAGs with the first batch having a higher proportion of polyunsaturated TAGs. The differences in TAG proportions could be explained by variations in culture conditions, climate and soil quality.

Acknowledgements

The authors thank the Région Haute-Normandie (F), the CRUNCH program and the F.E.D.E.R. fundings for financial support of the mass spectrometers.

REFERENCES

1. Gunstone FD. *Modifying Lipids for Use in Food*. Woodhead Publishing: Cambridge, 2006.
2. Lisa M, Holčapek M. *J. Chromatogr. A* 2008; **1198/1199**: 115.
3. Segall SD, Artz WE, Raslan DS, Jham GN, Takahashi JA. *J. Agric. Food Chem.* 2005; **53**: 9650.
4. Doyle E. *J. Chem. Educ.* 1997; **74**: 1030.
5. Bercovitz LJ, Griffin RW, McKelvey F. *US Patent* 3.253.938, 1966.
6. Oyman ZO, Ming W, Van der Linde R. *Prog. Org. Coat.* 2003; **48**: 80.
7. Seniha Güner F, Yagci Y, Tuncer Erciyes A. *Prog. Polym. Sci.* 2006; **31**: 633.
8. Ayorinde FO, Eribo BE, Balan KV, Johnson JH Jr, Wan LW. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 1999; **13**: 937.
9. Jakab A, Nagy K, Héberger K, Vékey K, Forgács E. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2002; **16**: 2291.
10. Van den Berg DJ, Vermist ND, Carlyle L, Holčapek M, Boon JJ. *J. Sep. Sci.* 2004; **27**: 181.
11. Schiller J, Süß R, Petković M, Arnold K. *Eur. Food. Res. Technol.* 2002; **215**: 282.
12. Hsu FF, Turk J. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 1999; **10**: 587.
13. Han X, Gross RW. *Anal. Biochem.* 2001; **295**: 88.
14. Marzilli LA, Fay L, Dionisi F, Vouros P. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2003; **80**: 195.
15. McAnoy AM, Wu CC, Murphy RC. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2005; **16**: 1498.
16. Li X, Evans JJ. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2005; **19**: 2528.

17. Li X, Collins EJ, Evans JJ. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2006; **20**: 171.
18. Gakwaya R, Li X, Wong LY, Chivukula S, Collins EJ, Evans JJ. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2007; **21**: 3262.
19. Lin JT, Arcinas A. *J. Agric. Food Chem.* 2008; **56**: 4909.
20. Byrdwell WC, Emken EA, Neff WE, Adlof RO. *Lipids* 1996; **31**: 919.
21. Byrdwell WC. *Lipids* 2001; **36**: 327.
22. Mottram HR, Crossman ZM, Evershed RP. *Analyst* 2001; **126**: 1018.
23. Byrdwell WC, Neff WE. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2002; **16**: 300.
24. Byrdwell WC. *Lipids* 2005; **40**: 383.
25. Hvattum E. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2001; **15**: 187.
26. Laasko P. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2002; **104**: 43.
27. Mottram HR, Woodbury SE, Evershed RP. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 1997; **11**: 1240.
28. Lísa M, Holčapek M, Řezanka T, Kabátová N. *J. Chromatogr. A* 2007; **1146**: 67.
29. Adlof R, List G. *J. Chromatogr. A* 2004; **1046**: 109.
30. Lísa M, Velínská H, Holčapek M. *Anal. Chem.* 2009; **81**: 3903.
31. Holčapek M. *J. Chromatogr. A* 2003; **1010**: 195.
32. Cheng C, Gross ML, Pittenauer E. *Anal. Chem.* 1998; **70**: 4417.
33. Murphy RC, Harrison KA. *Mass Spectrom. Rev.* 1994; **13**: 57.
34. Kuksis A, Myher JJ. *J. Chromatogr. B* 1995; **671**: 35.
35. Griffiths WJ. *Mass Spectrom. Rev.* 2003; **22**: 81.
36. Hsu FF, Turk J. *J. Chromatogr. B* 2009; **877**: 2673.
37. Lin JT, Arcinas A. *J. Agric. Food Chem.* 2007; **55**: 2209.
38. Huang ZH, Gage DA, Sweeley CC. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 1992; **3**: 71.
39. Holčapek M, Lísa M, Jandera P, Kabátová N. *J. Sep. Sci.* 2005; **28**: 1315.

New Investigations on the Stand Reaction of Linseed Oil

Ornella Zovi¹, Laurence Lecamp^{1}, Corinne Loutelier-Bourhis², Catherine M. Lange² and
Claude Bunel¹*

¹INSA de Rouen, FRE CNRS 3101, PBS
Place E. Blondel, BP 08, 76131 Mont Saint Aignan Cedex, France

²Université de Rouen, UMR CNRS 6014, COBRA
Rue Tesnière, 76821 Mont Saint Aignan Cedex, France

Abstract

Several theories have been proposed concerning the stand oil reaction but no one has described a precisely reaction scheme. In this work, we characterized the stand reaction of linseed oil in order to determine the mechanisms involved during this reaction. Using complementary analytical techniques (in particular, NMR and mass spectrometry), we proved the existence of two reaction kinds: the Diels-Alder addition between fatty acid chains and the addition of a methylenic radical on double bonds, followed by combination or elimination reactions.

Keywords: linseed oil; polymerization; stand reaction; mass spectrometry.

List of abbreviations

FA: fatty acid; TAG: triglyceride; Ln: linolenic acid; L: linoleic acid; O: oleic acid; S: stearic acid; P: palmitic acid; DA: Diels-Alder; RAC: radical addition and combination; RAE: radical addition and elimination; RDA: retro Diels-Alder

* Corresponding author. Tel.:+33.2.35.52.84.48; fax.:+33.2.35.52.84.47.

E-mail address: *Laurence.Lecamp@insa-rouen.fr*

Introduction

The use of renewable sources in the preparation of various industrial materials has been recently revitalized because of the environmental concerns. Nowadays, one of the most important classes of renewable sources is the vegetable oils coming from naturally occurring plants, such as sunflower, cotton, linseed... Indeed, it has been established that vegetable oils don't emit volatile organic compounds (VOC) [1].

Once deposited in thin layer, vegetable oils can dry at room temperature according to an oxidative process [2,3] consisting in a reaction of the fatty double bonds with the atmospheric dioxygen. This drying property has led to a convenient classification of oils by means of a drying index [4,5] which increases with the unsaturation degree. This drying process permits to obtain a thin polymerized film but requires a very long time. In order to accelerate this reaction, a process of thermal polymerization called stand reaction [6] has been developed. It consists in heating oils at high temperature ($> 270^{\circ}\text{C}$) in the absence of dioxygen. Fatty double bonds thermally polymerize, leading to a network and to stand oil whose viscosity increases with the reaction time [7]. The drying process of stand oil is then accelerated.

Unsaturated vegetable oils have then been used for the elaboration of polymerized materials in various applications, in particular in paints [8]. Moreover, several works have brought contributions to the knowledge of the polymerization of vegetable oils in the last century [6,9-19] but the mechanisms involved in this reaction were not yet completely elucidated. Because of the great coming back towards these renewable compounds, it has seemed interesting to us to study again this polymerization reaction and its mechanism by using powerful analytical techniques available nowadays.

The first works were developed in the Thirties by Kappelmeier [14] and Scheiber [15]. They have shown that covalent bonds were established between triglyceride molecules, leading to the formation of a three dimensional network. The reactional mechanism firstly involves a trans isomerisation of linolenic or linoleic fatty acids in TAGs providing conjugated double bond systems. Then, in a second stage, a Diels-Alder reaction occurs

between triglyceride chains, increasing their molecular weight. The first stage is slow, contrary to the second stage which is very rapid.

In 1943, Pestemer and Tschinkel [16] as well as Mendl and Maschka [17] have contested the previous works. Indeed, they observed, at the beginning of the reaction, a very rapid decrease in the double bond amount but without a significant increase in the molecular weight. In compensation, at the end of the reaction, the molecular weight rapidly increased whereas the fatty double bond amount slowly decreased. The authors then thought that a first intramolecular reaction would exist within triglyceride molecules. This reaction, called “intraglyceridic reaction”, would not change the molecular weight. Then, the increase in the final molecular weight would result from an intermolecular reaction between monomers.

In 1958, Rushman and Simpson [18] have propounded another explanation they called “methylenic addition theory”. They have shown the existence of a dimerization reaction consecutive to the abstraction of methylenic hydrogen between two non conjugated double bonds. Further to the delocalization of the resulting radical, conjugated double bonds were formed. And above all, these radicals could be combined themselves to form dimers. The authors insisted on the fact that isomerization was not a precursor of the polymerization. The formation of conjugated isomers occurred at the same time as the dimerization. However, they also admitted that a subsequent ring formation existed without giving explanation of the mechanism.

More recently, Hénon et al. [19] have shown that fatty double bonds are in cis configuration at room temperature, but isomerize themselves in trans configuration by heating above 210°C. On their side, Van den Berg et al. [20] have shown that trans isomerisation during heating process concerns only fatty acids having at least two double bonds. Finally, Vaillant [12] has shown that, when oils are heated during four hours at 300°C, the conjugated diene quantity reaches a maximum before decreasing rapidly, indicating the existence of a polymerization reaction.

In this paper, the stand reaction and its mechanism were characterized by using powerful analytical techniques such as NMR, IR and MS. This study was performed on linseed oil because of its high double bond content. It was decomposed into three main parts. After a characterization of the studied linseed oil, the reaction kinetic and the physico-chemical properties of the stand products were investigated. At last, the mechanistic aspect of the reaction was discussed.

Experimental Part

Materials and Methods

Reagents

Linseed oil was kindly supplied by Novance (Compiègne, France). Ethyl acetate (99%), sodium hydroxide (98.5%), potassium permanganate (KMnO₄) (99%), sodium chloride (NaCl) (99.5%), ethanol (EtOH) (extra pure), hydrochloric acid (HCl) (37 wt-%) were purchased by Acros. Deuterated chloroform (CDCl₃), lithium iodide (LiI) (99.9%), acetonitrile (CH₃CN) (> 99.9%) were obtained from Aldrich Chemical Co. All the materials were used as received.

Apparatus

Nuclear magnetic resonance (NMR)

¹H, ¹³C NMR and Heteronuclear Multiple Quantum Correlation (HMQC) spectra were recorded on a Bruker 300 MHz spectrometer using CDCl₃ as solvent.

FT-IR spectroscopy

FT-IR analyses were carried out with a FTIR 2000 Perkin Elmer spectrophotometer in attenuated total reflection (ATR).

Viscosimetry

Viscosimetric measurements were performed with a Carri-Med CSL 100 (TA Instruments, Delaware, USA) fitted with a double-gap concentric geometry. The gap was 500 μm. The temperature was controlled by circulation from an external water bath and fixed to 25°C. Samples were submitted to an imposed stress scan consisting in a stress increase during 2 minutes and a stress decrease during 2 minutes.

Size exclusion chromatography (SEC)

SEC analyses were carried out with a system which was in dichloromethane using a Waters pump (Model 6000), injector (Rheodyne) and refractive index detector (RID-6A Shimadzu), equipped with a PL gel 5 μm mixed-C linear column. The system was calibrated using polystyrene standards.

Mass spectrometry (MS)

ESI/MS and MS/MS spectra were recorded using an Esquire-LC ion-trap mass spectrometer (ITMS) equipped with an ESI source and the Esquire control 6.16 data system (Bruker Daltonics, Wissembourg, France). The ESI parameters were capillary and end plate voltages respectively set at -4 kV and -3.5 kV in positive ion mode and at $+4$ kV and $+3.5$ kV in negative ion mode. The skimmer voltage was 62 V. Nitrogen was used as the drying ($5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, 300°C) and nebulizing (8 psi) gas.

The samples were diluted at a final concentration of $20 \text{ ng}\cdot\mu\text{L}^{-1}$ in CH_3CN and were flow injected at $3 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ by means of a syringe pump (Cole-Palmer, Vernon Hills, Illinois, USA). In positive ion mode, aqueous LiI ($1 \mu\text{g}\cdot\mu\text{L}^{-1}$) was added to a stock solution of the samples before dilution. LiI was used to force the formation of $[\text{M} + \text{Li}]^+$ ionic species.

Positive or negative ions were detected using the standard scan at normal resolution: the scan speed was 13000 m/z per second and the mass resolution was 0.6 U at half peak height (FWHM) over a mass to charge range 50 to 2200 m/z.

Helium was the buffer gas and the pressure in the ion trap was 1.2×10^{-5} mbar.

The number of ions entering the trap was automatically adjusted by controlling the accumulation time in the ion charge control (ICC) mode using a target of 20000 and a maximum accumulation time of 50 ms. The values of spectra averages and rolling average were 10 and 2 respectively.

MS/MS experiments were acquired using an isolation width of 1 m/z unit and fragmentation amplitude varying between 0.8 and 1 V.

Stand reaction set up

Linseed oil was introduced in a 250 mL three necked flask fitted with a mechanical stirrer, a cooling condenser, an inlet for nitrogen and a vacuum connector. Oil was firstly degassed for

30 min under a graduated vacuum up to 10^{-1} - 10^{-2} mm Hg at room temperature and then placed in a nitrogen atmosphere. Then, oil was heated at a temperature ranging from 270 to 360°C under nitrogen flux.

Saponification of the stand linseed oil

35 mL of stand linseed oil, 19 g of NaOH, 35 mL of ethanol and 35 mL of NaCl (200 g.L^{-1}) were introduced in a 100 mL necked round flask. The mixture was stirred at room temperature during few minutes and placed to reflux during one hour. Then, the necked round flask was placed in an ice bath. After cooling, the mixture was filtrated and transfered in an erlenmeyer flask.

After acidification by adding chlorhydric acid, the mixture was placed in a separatory funnel and the organic phase was washed with water whereas the aqueous phase was extracted with CH_2Cl_2 . At last, the organic phase was dried on MgSO_4 , filtrated and evaporated under reduced pressure.

Results and Discussion

Characterization of linseed oil

Linseed oil is constituted by triglyceride molecules composed of five different fatty acids: linolenic acid (C18:3) (Ln), linoleic acid (C18:2) (L), oleic acid (C18:1) (O), stearic acid (C18:0) (S) and palmitic acid (C16:0) (P). The composition in fatty acids and the iodine index of the studied linseed oil was determined by ^1H NMR analysis according to calculations classically performed [²¹⁻²⁵]. Thus, the oil contains 54.9 wt-% of Ln, 15.8 wt-% of L, 20.5 wt-% of O, 8.9 wt-% of saturated fatty acids (S and P). The amount of double bonds is on average 6.5 per triglyceride molecule and the iodine index is 189.

Linseed oil was also analyzed by mass spectrometry using electrospray ionization in positive ion mode. An aqueous LiI solution was added to analyzed samples in order to force the formation of $[\text{M} + \text{Li}]^+$ adducts which decomposition in MS/MS experiments leads to well established fragmentation processes [²⁶]. The obtained mass spectrum showed two main clusters of ions (data not shown). The clusters at m/z 857-867 and m/z 879-891 corresponded

to lithium adducts of triglycerides ($[M + Li]^+$) while the weaker cluster at m/z 895-903 corresponded to residual sodiated adducts ($[M + Na]^+$). The combination of three constitutive fatty acids among the five previously mentioned should theoretically lead to 35 different TAGs. 28 of them were detected and identified by tandem mass spectrometry, the others being in too weak proportions. Table 1 reports the calculated m/z values of the different detected $[M + Li]^+$ ions, as well as the composition and the molar weights of the different corresponding TAGs.

Calculated molecular weight of		Composition in fatty acids of each corresponding triglyceride molecule
$[M + Li]^+$ species (m/z)	TAG (Da)	
857.72	850.71	(2 Ln + P)
859.74	852.72	(Ln + L + P)
861.75	854.74	(Ln + O + P) and (2 L + P)
863.77	856.75	(L + O + P) and (Ln + S + P)
865.78	858.77	(L + S + P) and (2 O + P)
867.80	860.78	(O + S + P)
879.71	872.69	(3 Ln)
881.72	874.71	(2 Ln + L)
883.74	876.72	(2 Ln + O) and (Ln + 2 L)
885.75	878.74	(Ln + L + O) and (2 Ln + S) and (3 L)
887.77	880.75	(Ln + L + S) and (Ln + 2 O) and (2 L + O)
889.78	882.77	(Ln + O + S) and (2 L + S) and (L + 2 O)
891.80	884.78	(Ln + 2 S) and (L + O + S) and (3 O)
893.81	886.80	(L + 2 S) and (2 O + S)
895.83	888.81	(O + 2 S)

Table 1: Composition and molar repartition of the different triglyceride molecules.

After isotopic correction and application of sensitivity correction factors in MS answer according to [27], the extracted ion $[M + Li]^+$ areas were integrated for the different m/z values. Figure 1 presents the molar repartition of the triglycerides (gathered according to the number of double bonds present in each TAG) (i) deduced from these integrations, as well as (ii) determined by a mathematical calculation assuming an equiprobability of presence for each fatty acid and taking into account their proportion in the linseed oil which was obtained by NMR analysis. The good agreement between the calculated and the experimental molar proportions tends to prove that fatty acids were statistically combined in the different TAGs.

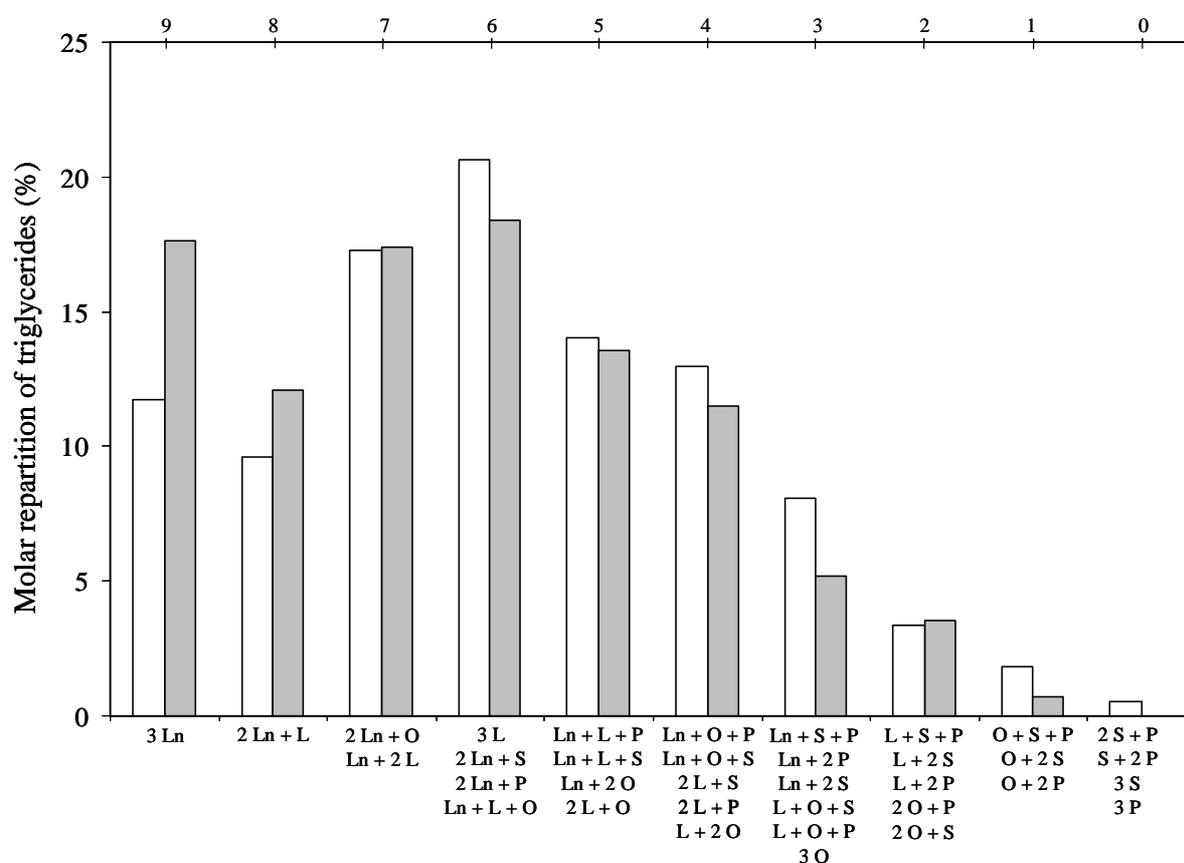


Figure 1: Calculated (in white) and experimental (in grey) molar repartition of the triglycerides present in linseed oil versus the number of double bonds per TAG.

Finally, TAGs containing linolenic acid were the main species in linseed oil. Indeed, the more abundant ion at m/z 879.9 corresponded to LnLnLn combination. In contrast, TAGs containing saturated fatty acids (S and P) represented minor components in this oil.

Characterization of the stand reaction

Stand kinetic of linseed oil was determined by ^1H NMR. The disappearance of the double bond peak at 5.35 ppm was followed as a function of reaction time and temperature compared to a reference peak at 4.20 ppm (Figure 2).

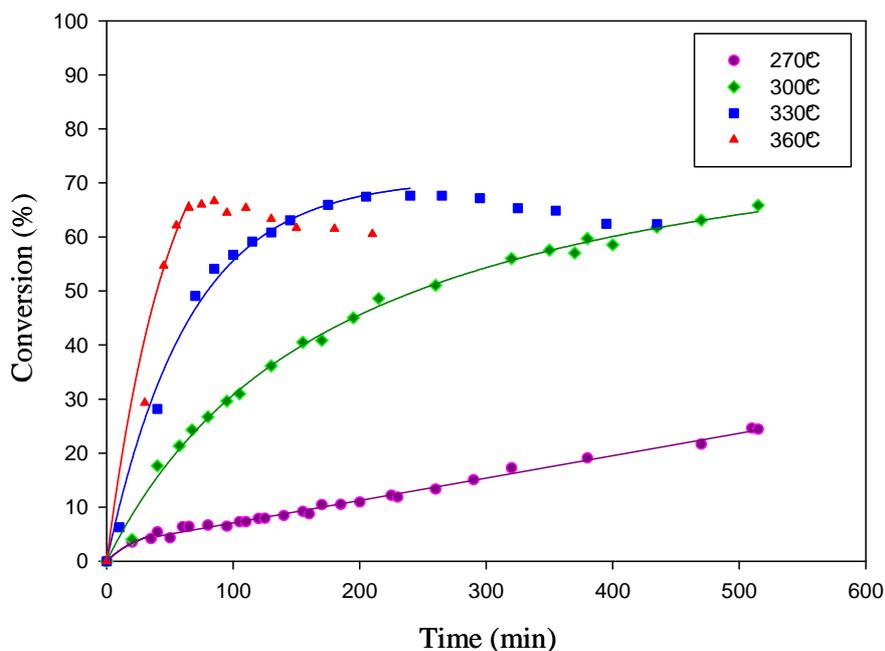


Figure 2: Evolution of the double bond conversion of the stand oil as a function of heating time: (●): $T = 270^\circ\text{C}$; (◆): $T = 300^\circ\text{C}$; (▲): $T = 330^\circ\text{C}$; (■): $T = 360^\circ\text{C}$.

As expected, the Figure 2 showed that yield and reaction rate increased with reaction temperature. A maximum double bond conversion of 66% was reached for temperatures above 300°C . Moreover, double bond conversion decreased after four and one hour(s) of reaction at 330 and 360°C , respectively. This decrease was, firstly, related to a thermal degradation of the linseed oil. Indeed, the FTIR analysis of stand oil showed the apparition of a peak characteristic of the acid carbonyl group at 1725 cm^{-1} after four hours at 330°C (Figure 3). Secondly, this decrease was also related to the choice of the reference peak for the calculation of the double bond conversion from ^1H NMR spectra. Indeed, the degradation could lastly lead to the liberation of glycerol which disappeared of the reactional mixture by acrolein formation. This induced a decrease in the integration of the reference peak and,

consequently, an increase in the integration of the peak at 5.35 ppm, and then, a decrease in the double bond conversion.

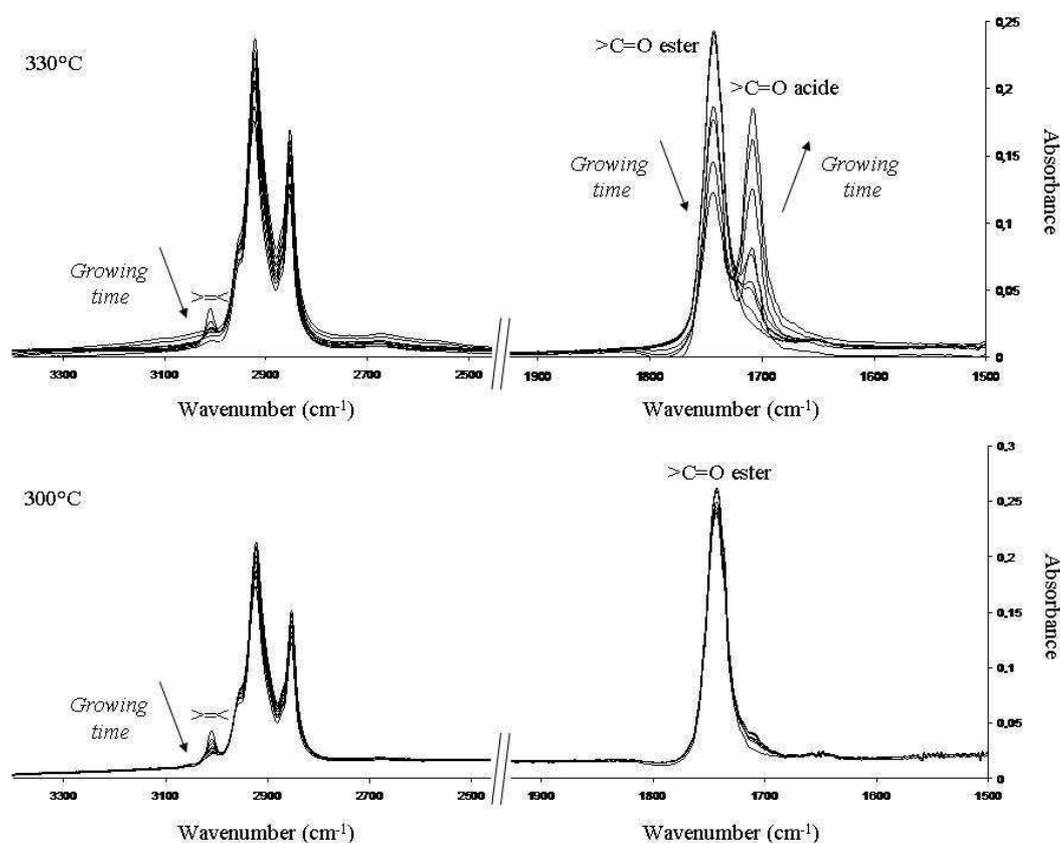


Figure 3: Evolution of FTIR spectra of linseed oil at 330°C in the spectral range 1500-3400 cm^{-1} .

In parallel, viscosity measurement (Figure 4) and SEC analysis (Figure 5) of stand oil were performed at different steps of the reaction. The Figure 4 shows that the thermal polymerization led to an increase in the stand oil viscosity. This increase did not depend on the reaction temperature but only on the double bond conversion, and was very low up to 40% conversion. In addition, SEC chromatograms showed a decrease in the monomer peak as a function of time and a marked additional peak which corresponded to the formation of dimer. Then, a peak corresponding to a trimer appeared for double bond conversion higher than 15% but the repartition in molecules extended more and more towards the high \overline{M}_n values.

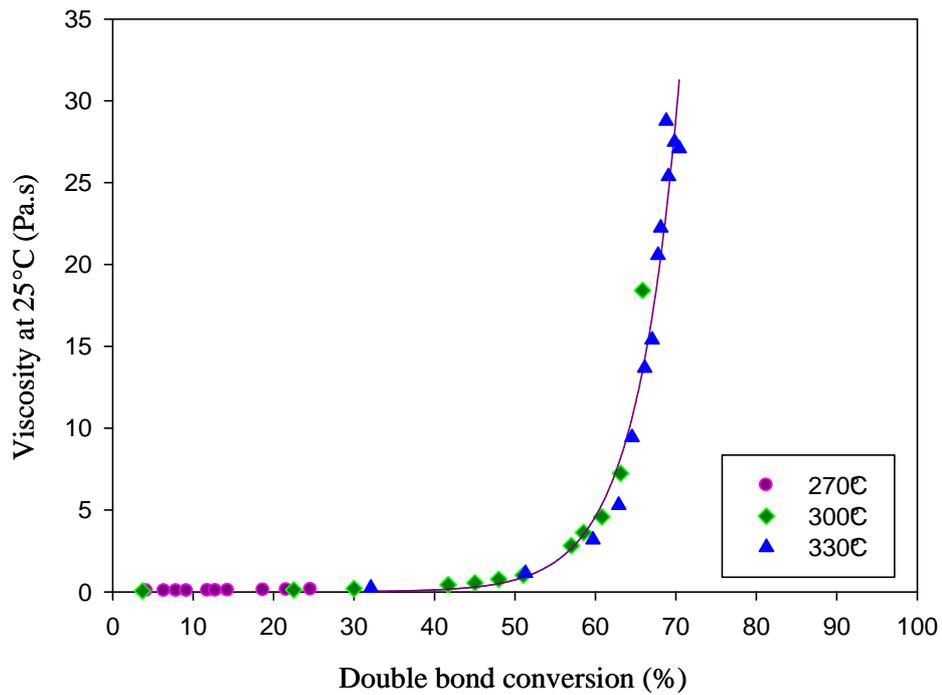


Figure 4: Evolution of the stand oil viscosity as a function of double bond conversion:
 (●): T = 270°C; (◆): T = 300°C; (▲): T = 330°C.

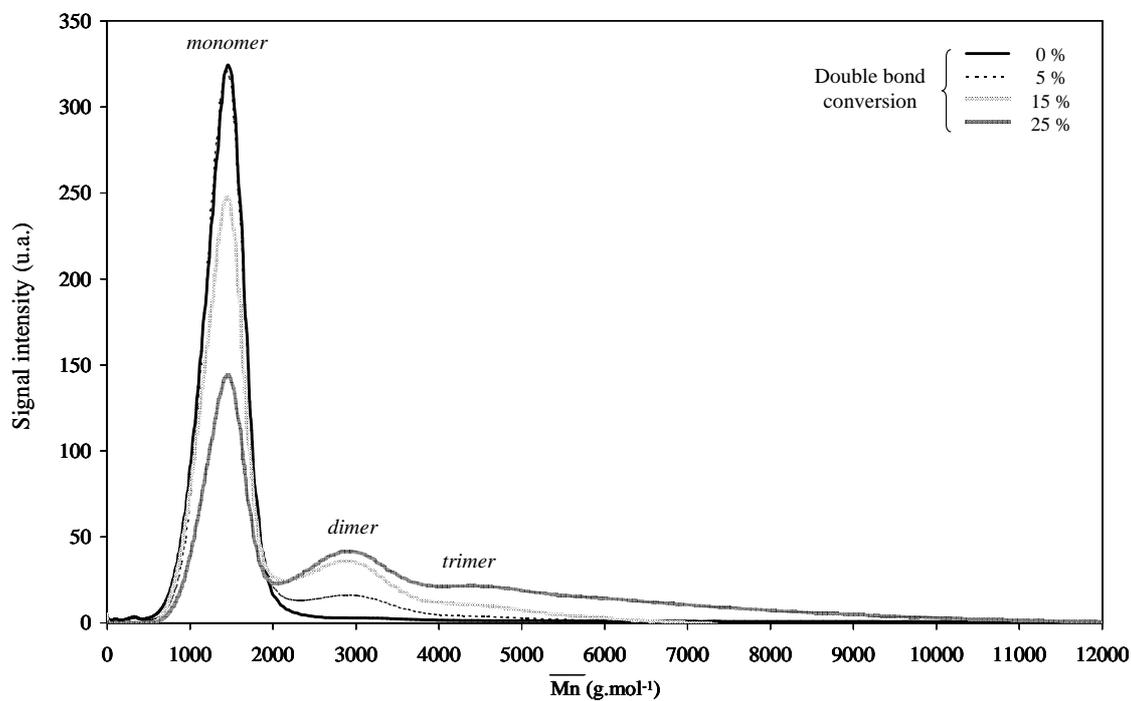


Figure 5: SEC chromatograms of linseed oil versus double bond conversion.

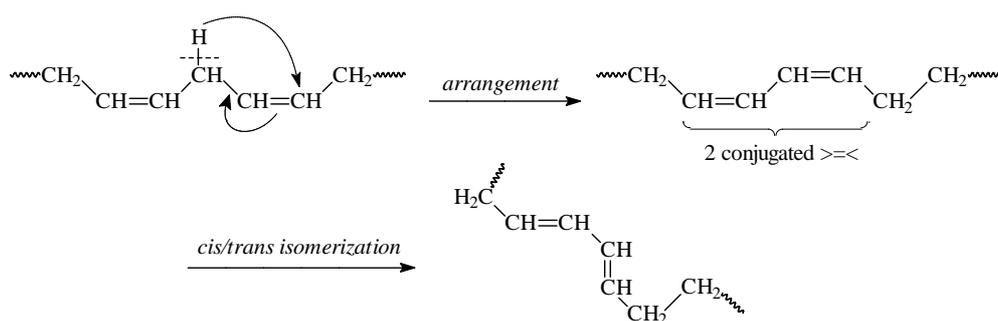
In accordance with these first results, intermolecular reactions between fatty chains occurred as soon as the oil was heated at temperature higher than 270°C. Nonetheless, the intermolecular covalent bonds were not formed in sufficient amount to create a very dense network for low double bond conversion. Indeed, the network formation resulted from a step reaction, so that the stand oil viscosity strongly increased only for conversions above 40-50%.

Mechanism study of the stand reaction

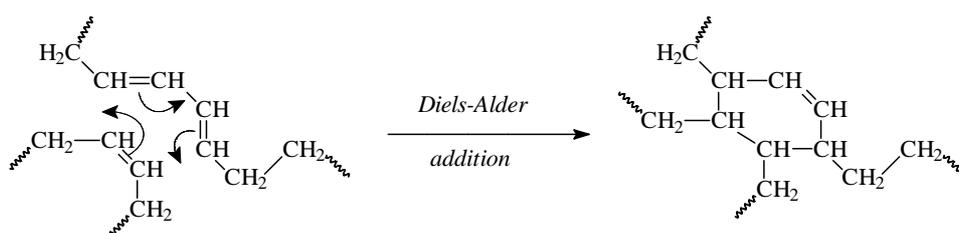
Diels-Alder addition (DA) was the most cited mechanism [14,15,18]. This one requires a double bond arrangement of polyunsaturated fatty acids leading to conjugated systems and preceded or followed by a cis/trans isomerization. This first step is essential for the achievement of the second step which involves a reaction between two conjugated double bonds of a fatty acyl chain and a double bond from another fatty acid. The obtained adduct is a cyclic unsaturated structure (Scheme 1a). Nevertheless, because of the possible abstraction of methylenic hydrogen from the carbon localized between the two non conjugated double bonds [18], radical addition leading to dimers, trimers ... after either combination (RAC) or elimination (RAE) could also be envisaged (Scheme 1b). Further to the delocalization of the methylenic radical or according to the environment of the double bond involved in the addition, conjugated double bonds could be formed on the addition products.

(a)

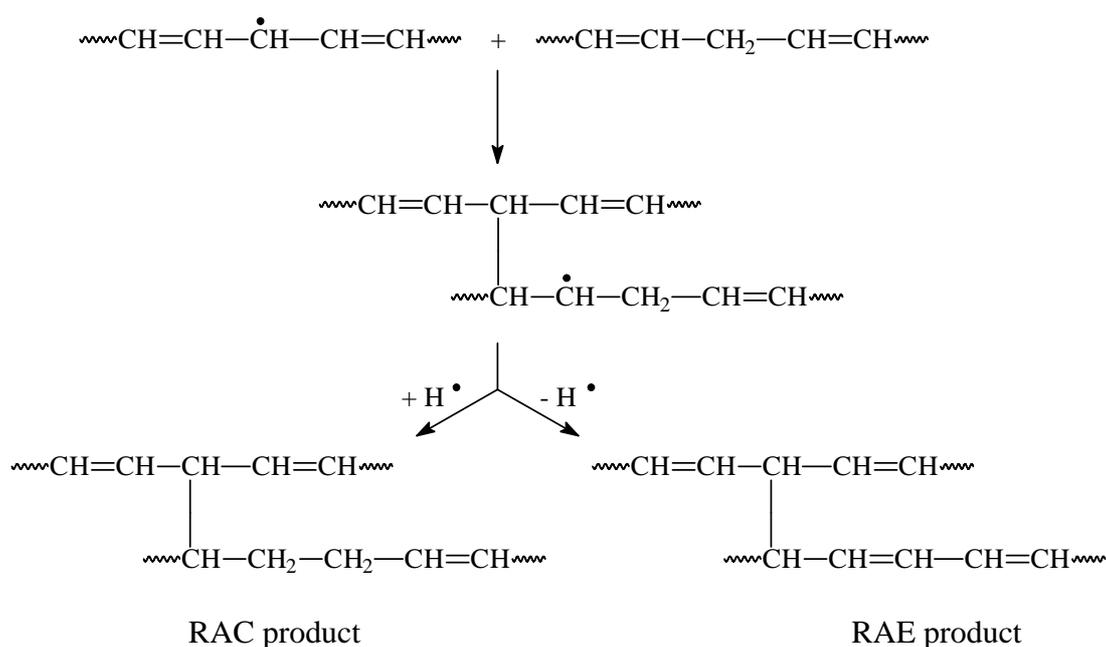
1st step:



2nd step:



(b)

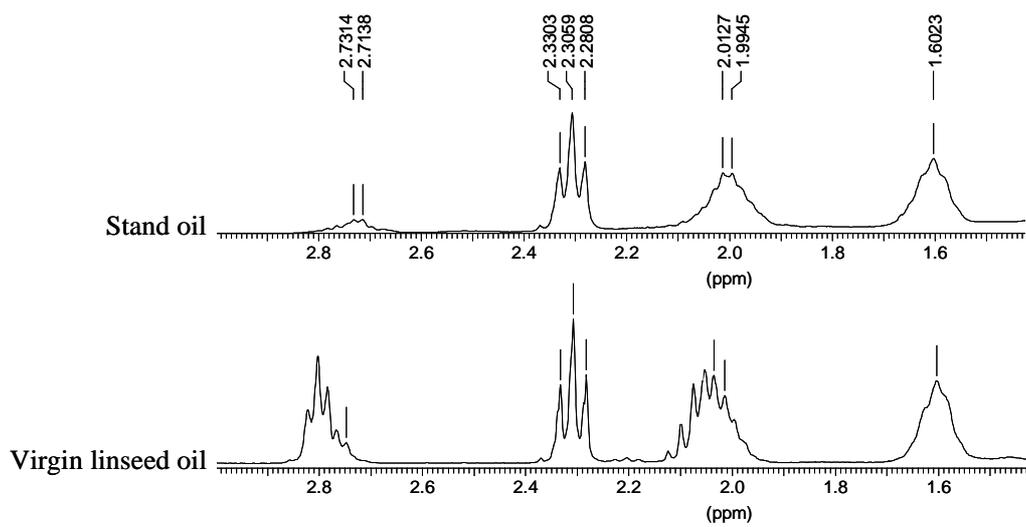


Scheme 1: Possible mechanisms for the stand reaction: (a) Diels-Alder addition; (b) radical addition.

Several analyses of stand linseed oil were then carried out in order to confirm or not the presence of the three different addition products.

NMR analysis

Comparative ^1H NMR analyses of virgin and stand oils showed the disappearance of methylenic protons at 2.05 and 2.8 ppm and of fatty double bonds at 5.35 ppm. The apparition of a significant peak at 5.62 ppm and of very small peaks around 5.9 ppm was also observed (Figure 6). These new peaks are in accordance with signals for ethylenic protons of a Diels Alder ring as well as of a dienic group (ChemDraw[®] simulation soft (Cambridge Soft Corporation)). Indeed, dienes could be either the precursor of the Diels-Alder addition or the result of a radical addition followed by an elimination reaction (RAE). In addition, comparative ^{13}C NMR spectra also showed the emergence of new peaks (30.4 ppm, 31.4 ppm, 32.5 ppm and 130.8 ppm), which are in accordance with signals for a Diels-Alder ring formation (Figure 7).



Simulation (Chemdraw®)

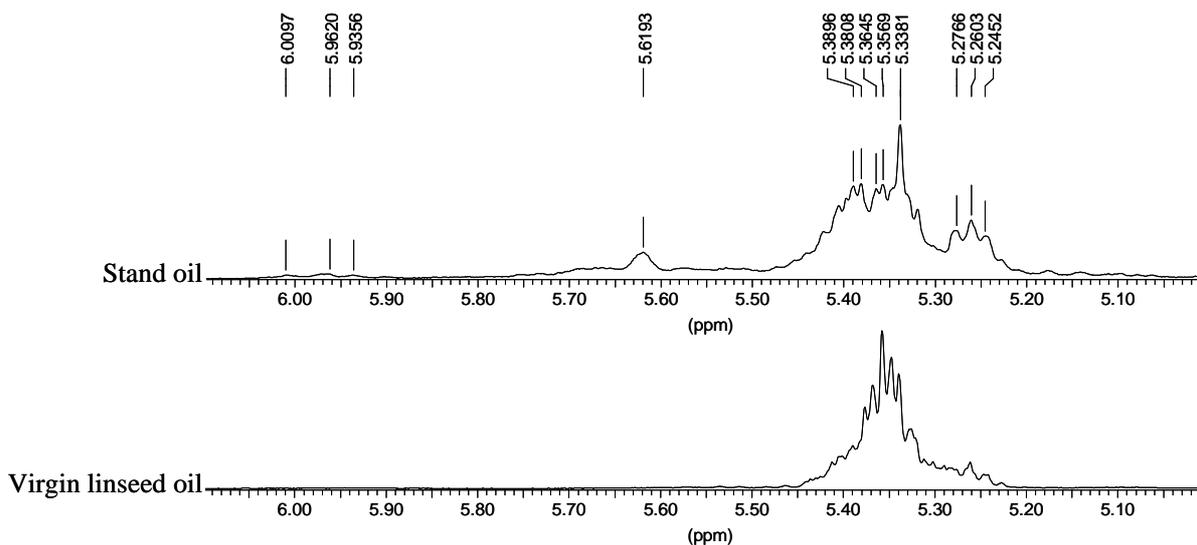
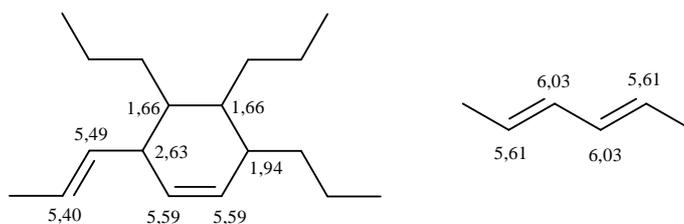
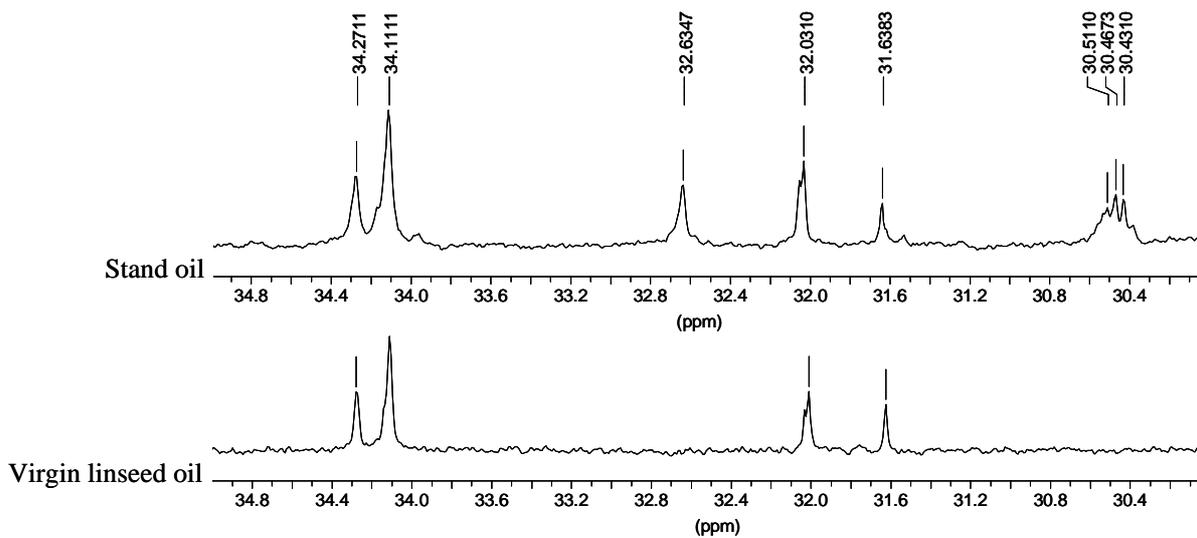


Figure 6: Evolution of ^1H NMR spectrum of linseed oil after 6 hours at 300°C in the spectral range 1.4-3.0 ppm and 5.0-6.1 ppm.



Simulation (Chemdraw®)

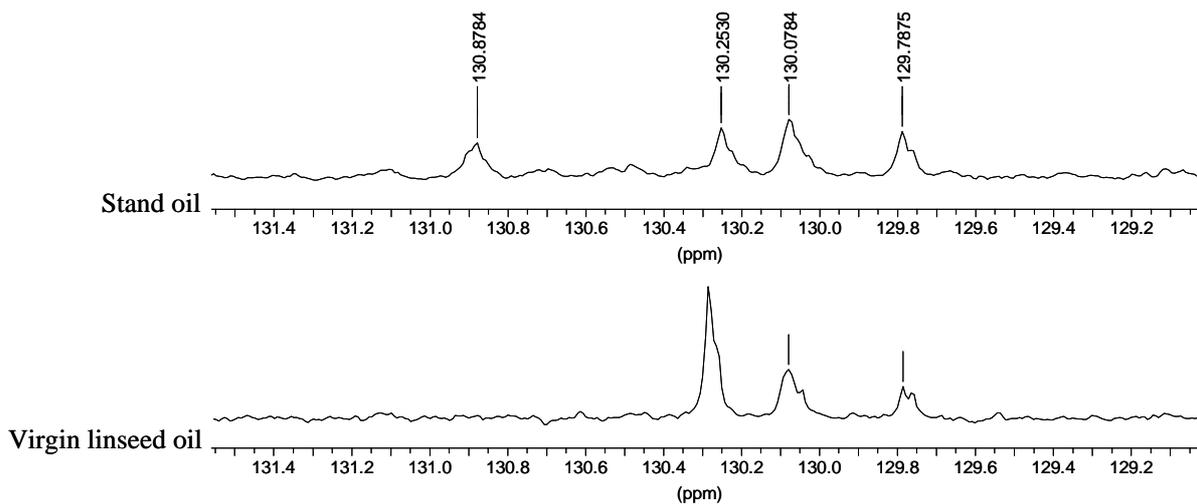
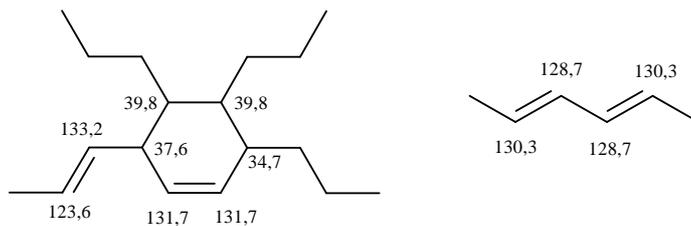


Figure 7: Evolution of ^{13}C NMR spectrum of linseed oil after 6 hours at 300°C in the spectral range 30-34 ppm and 129-132 ppm.

Moreover, the HMQC spectrum (data not shown) showed that the new peaks observed in ^{13}C NMR were correlated with peaks in ^1H NMR which were hindered by the virgin linseed oil signals. Thus, carbons at 30.4 and 31.4 ppm were correlated with protons at 1.8 ppm that were merged with methylenic protons in β carbon relative to the carboxyl group. Carbons at 32.5 ppm were correlated with protons at 2.6 ppm that were merged with α -methylenic protons relative to the two double bonds. Lastly, carbons at 130.8 ppm were correlated with protons at 5.25 ppm that were merged with olefinic protons of the different acyl groups.

In conclusion, NMR analyses seem to confirm that Diels-Alder addition occurred during the stand reaction. Unfortunately, the existence of radical addition could not be easily proved because the most of ^1H and ^{13}C signals corresponding to radical addition products were merged with other characteristic peaks of virgin linseed oil. Nonetheless, this reactional pathway could not be excluded.

FTIR analysis

FTIR analysis of stand oils as a function of heat time (data not shown) showed a partial isomerization of the double bonds from the cis (peak at 720 cm^{-1}) to the trans configuration (peak at 970 cm^{-1}). Added to the previous NMR results, these observations are in perfect agreement with the two-step mechanism given on Scheme 1a.

Mass spectrometry analysis of stand linseed oil

An aqueous LiI solution of stand linseed oil, with a double bond conversion value of 30%, was analyzed by mass spectrometry under positive electrospray ionization (data not shown). The positive ion mass spectrum showed the presence of dimer molecules formed from reaction of two TAG molecules, indicating that intermolecular reactions occurred. The dimer region is complex and shows several molecular ions because multiple combinations of the different TAGs could occur. Trimers and other products of higher molecular weight were not detected in the studied m/z range. MS/MS experiments showed the covalent nature of dimers. Indeed, each selected dimer precursor ion dissociated with successive losses of fatty acid moieties rather than the loss of a whole molecule of TAG which would be observed in case of non-covalent complex formed in the gas phase during ESI process (data not shown).

Although these analyses permitted to determine the composition of dimers, features concerning the nature of the bond between two TAGs (i.e. cyclic from Diels-Alder reaction or single bound from radical addition) could not actually be afforded. In order to precise the kind of the intermolecular reactions, the stand linseed oil was saponified and then analyzed by mass spectrometry in negative as well as in positive modes. In the last case, an aqueous LiI solution was carried out for the previously mentioned purpose.

Negative ion mass spectrum of the saponified stand linseed oil shows the deprotonated molecules of different classes of compounds (Figure 8), i.e. fatty acids and products resulting from reaction between two or three fatty acids.

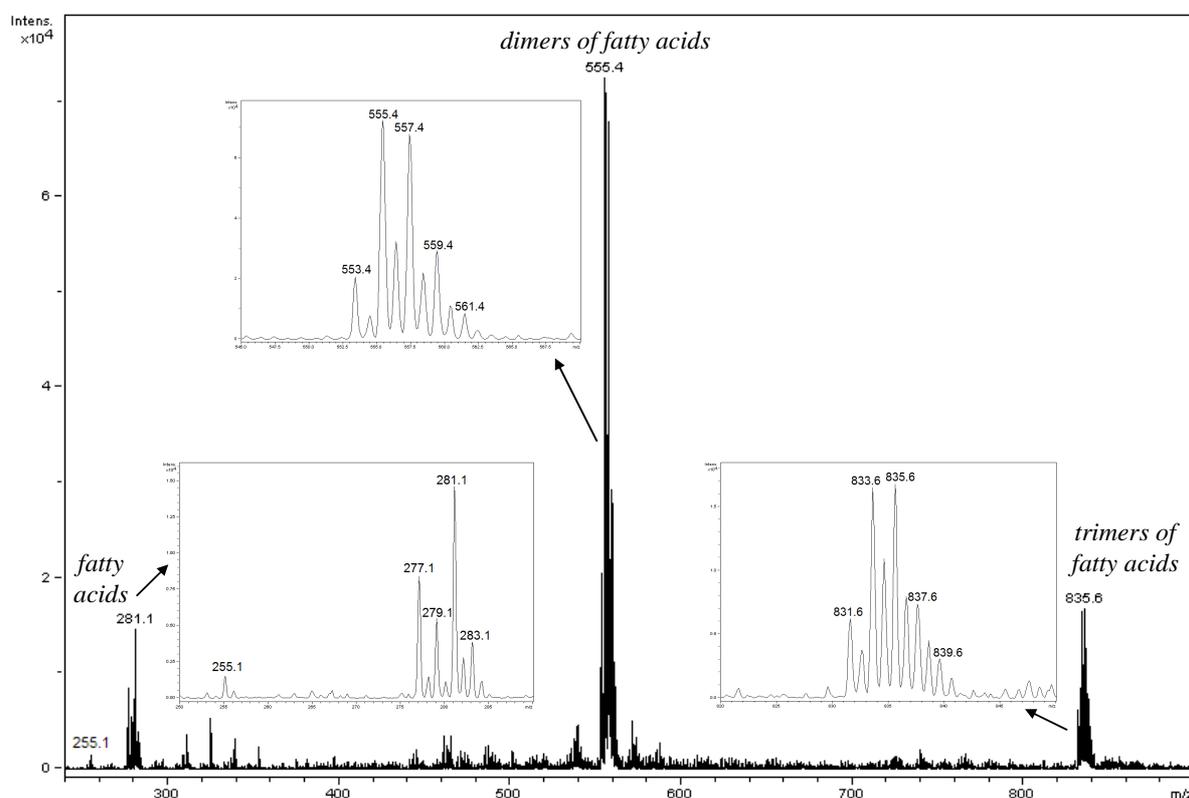


Figure 8: Negative MS spectrum of saponified stand linseed oil.

The first group of ions corresponds to carboxylate anions from fatty acids that did not yet react in stand reaction: $[P - H]^-$ (m/z 255), $[L_n - H]^-$ (m/z 277), $[L - H]^-$ (m/z 279), $[O - H]^-$ (m/z 281) and $[S - H]^-$ (m/z 283). They appeared as minor components in the reactional mixture.

The second class, which $[M - H]^-$ ions belong to m/z 550-565 range, correspond to molecules resulting from reaction between two unsaturated fatty acids. The m/z values could be explained by different reaction processes. Six of them could corresponded to deprotonated molecules resulting from radical addition followed by H^\bullet elimination (Scheme 1b): $[(2 L_n - 2H) - H]^-$ (m/z 553), $[(L_n + L - 2H) - H]^-$ (m/z 555), $[(L_n + O - 2H) - H]^-$ and/or $[(2 L - 2H) - H]^-$ (m/z 557), $[(L + O - 2H) - H]^-$ (m/z 559), $[(2 O - 2H) - H]^-$ (m/z 561). The five others could result either from a Diels-Alder addition (Scheme 1a) or from a radical addition followed by combination with one H^\bullet (Scheme 1b): $[(2 L_n) - H]^-$ (m/z 555), $[(L_n + L) - H]^-$ (m/z 557), $[(L_n + O) - H]^-$ and/or $[(2 L) - H]^-$ (m/z 559), $[(L + O) - H]^-$ (m/z 561).

In order to verify the existence of the different suggested molecules, MS/MS experiments were performed. The results obtained in positive and negative modes were coherent and gave similar structural information. The results obtained in positive mode were presented because of their higher signal to noise ratios.

The MS/MS spectra display abundant product ions arising from successive and classical neutral losses of H_2O and CO_2 molecules but also weaker product ions which resulted from elimination of fatty acids. In fact and in a general way, elimination of FA could proceed either *via* a retro Diels-Alder rearrangement (RDA) in the case of Diels-Alder products or *via* a possible hydrogen transfer in the case of radical addition products.

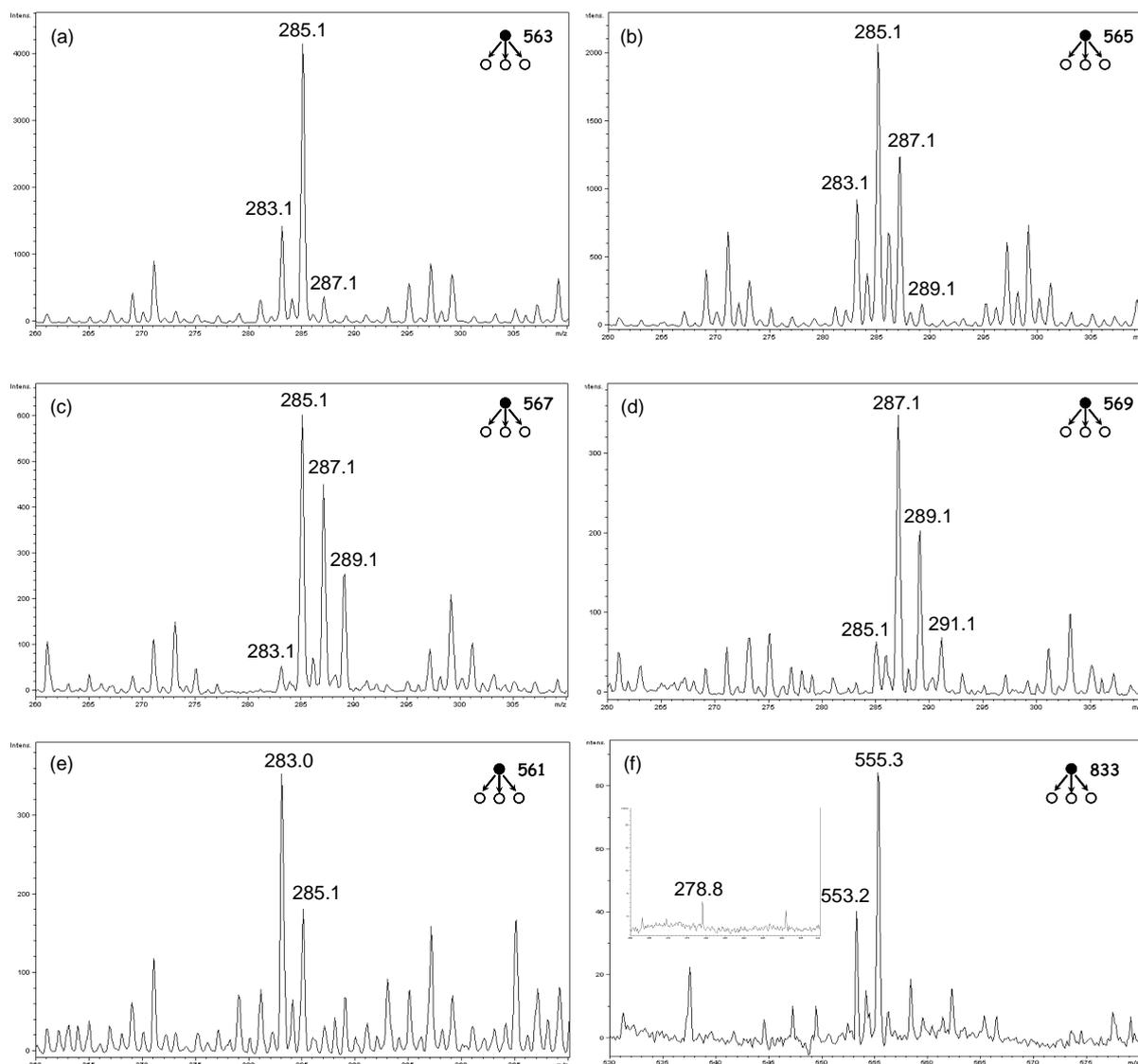
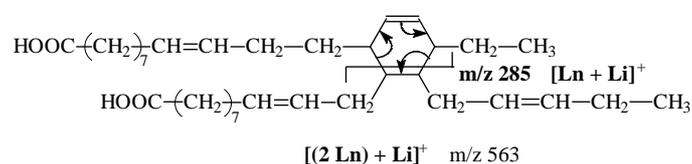


Figure 9: MS/MS spectrum of ions at m/z 563 (a), 565 (b), 567 (c), 569 (d), 561 (e) and 833 (f) present in the saponified stand linseed oil.

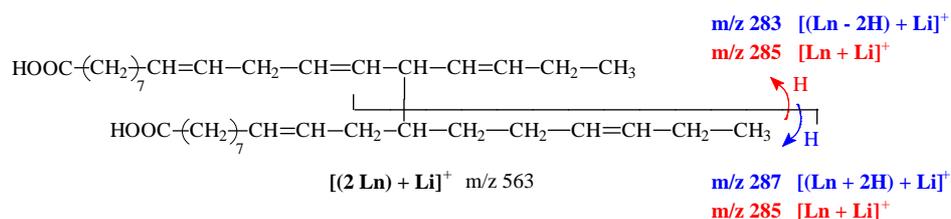
For example, the ion at m/z 563 could correspond to $[(2 L_n) + Li]^+$ (DA and RAC) and $[(L_n + L - 2H) + Li]^+$ (RAE). Indeed, the corresponding MS/MS spectrum showed product ions at m/z 545 (loss of H_2O), 519 (loss of CO_2), 501 (successive losses of H_2O and CO_2) as well as m/z 287, 285 and 283 (Figure 9a). As indicated by the Schemes 2a and 2b for the $[(2 L_n) + Li]^+$ ion, the products ions were either lithiated ions reflecting the original constitutive fatty acid ($[L_n + Li]^+$ m/z 285) (Scheme 2a for DA) or new fatty acid species containing one double-bond in less ($[(L_n + 2H) + Li]^+$ m/z 287) or in more ($[(L_n - 2H) + Li]^+$ m/z 283) according to the hydrogen transfer involved in the rearrangement (Scheme 2b, RAC). In case of the $[(L_n + L - 2H) + Li]^+$ ion from RAE, as shown in Scheme 2c, the hydrogen transfer

could also occur on either side of the precursor ion. Consequently, the expected product ions could be lithiated species from original constitutive FA ($[\text{Ln} + \text{Li}]^+$ m/z 285 and $[\text{L} + \text{Li}]^+$ m/z 287) or from new fatty acid species containing a supplementary double-bond ($[(\text{Ln} - 2\text{H}) + \text{Li}]^+$ m/z 283 and $[(\text{L} - 2\text{H}) + \text{Li}]^+$ m/z 285). Note that the Diels-Alder addition should lead to the observation of a sole product ion at m/z 285. The presence of product ions at m/z 283 and 287 indicated that radical addition products, i.e. (2Ln) and $(\text{Ln} + \text{L} - 2\text{H})$ were also produced. Hence, m/z 563 should be a mixture of (2Ln) and $(\text{Ln} + \text{L} - 2\text{H})$ cationized molecules. Moreover, the observed proportions for m/z 283, 285 and 287 were 22%, 70% and 8%, respectively which showed a high predominance of m/z 285. Assuming that all these ions could be formed in statistical probability in RAC and RAE, 25%, 50% and 25% could be expected for m/z 283, 285 and 287, respectively. The difference observed between the relative abundances of m/z 283 and 287 could be explained by a difference in the response factors for these two ions; in electrospray ionization, the relative abundance of lithiated adducts has been previously shown to increase with the amount of double bond in the acyl chain [27, 28]. Nevertheless, the significantly weaker relative abundances of m/z 283 and 287 compared to that of m/z 285 indicated that radical addition occurred but was probably less favoured than Diels-Alder addition.

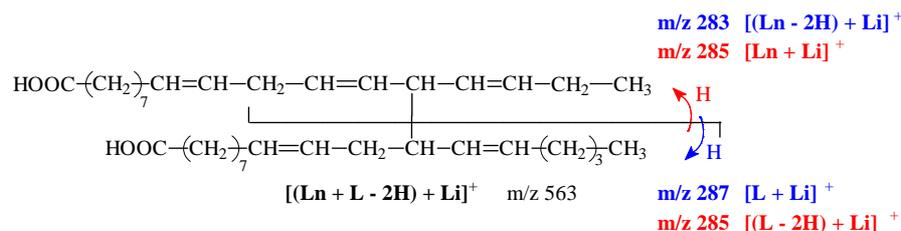
(a)



(b)



(c)



Scheme 2: Neutral loss mechanisms in MS/MS experiment of fatty acid dimer *via*: (a) a retro Diels-Alder rearrangement; (b) and (c) a hydrogen transfer.

The ion at m/z 565 could correspond to the lithiated molecules of $(L_n + L)$, $(L_n + O - 2H)$ and/or $(2L - 2H)$. In addition to H_2O and CO_2 eliminations, MS/MS spectrum from m/z 565 showed product ions at m/z 283, 285, 287 and 289 (Figure 9b). The intermediary ions (m/z 285 and 287) could be explained by the fragmentation of the $[(L_n + L) + Li]^+$ ion resulting from a Diels-Alder addition (as in Scheme 2a) but also by the fragmentation of the $[(2L - 2H) + Li]^+$ ion resulting from a radical elimination followed by H^\bullet elimination (as in Scheme 2b). Moreover, the presence of product ions at m/z 283 and 289 could only be justified by the fragmentation of $[(L_n + O - 2H) + Li]^+$ and/or of $[(L_n + L) + Li]^+$ ions resulting from a radical addition followed by combination with H^\bullet (Scheme 2c). Nevertheless, the weaker intensity of these signals (in particular for m/z 289) showed that the radical addition was less privileged than the Diels-Alder one.

In a similar way, MS/MS spectrum from m/z 567 displayed product ions at m/z 285 and 287 and, in a lesser extent, at m/z 283 and 289 (Figure 9c). These four product ions are in accordance with the existence of the three species: $(L_n + O)$, $(2L)$ and $(L + O - 2H)$. Nevertheless, the weak signal at m/z 283 and 289 and the absence of ion at m/z 291 (loss of $(L_n - 2H)$ molecules as in Scheme 2b) confirmed that radical addition was a minor way.

Then, product ions observed at m/z 285, 287 and 289 and, in a lesser extent, at m/z 291 on the MS/MS spectrum from m/z 569 (Figure 9d) are in accordance with the existence of $(L + O)$ and $(2O - 2H)$ species resulting from respectively Diels-Alder addition (or RAC reaction) and RAE reaction.

Finally, a special attention must be taken on the ion detected at m/z 553 on the negative ion ESI mass spectrum (Figure 8) or at m/z 561 on the positive ion ESI mass spectrum (Figure 9e). Indeed, these species could only be explained as the deprotonated molecule and the lithiated adduct of $(2L_n - 2H)$, respectively. Their presence confirmed that hydrogen abstraction could well occur and lead to addition reactions on double bonds followed by a H^\bullet elimination. Moreover, the MS/MS spectrum from m/z 561 (Figure 9e) displayed product ions at m/z 285 and 283 that pointed out the occurrence of the hydrogen transfer (according to the Scheme 2c) as the sole fragmentation process. As previously mentioned, these ions were expected to show equal relative abundances when formed in statistical probability. The actual relative abundances of 40% (m/z 285) and 60% (m/z 283)

confirmed the relation between the response factors and the double bond amount in the acyl chain [28,31].

Finally, these analyses showed that, except for the ion detected at m/z 553 in ESI^- or 561 in ESI^+ , one molecular ion could be a mixture of different ionized molecules from compounds resulting from Diels-Alder addition but also from radical addition.

The last class of $[M - H]^-$ ions, which were detected in the m/z 830-840 range (Figure 8), corresponded to trimers resulting from addition reactions between three fatty acids. As previously performed for dimers, MS/MS experiments selecting each $[M - H]^-$ ion in the m/z 830-840 region were carried out.

Thus, the ion at m/z 831 could correspond to the deprotonated molecules of two different species:

- $(3 L_n - 2H)$ resulting from both DA/RAC and RAE reactions between three L_n fatty acid molecules,
- $(2 L_n + L - 4H)$ species resulting from two RAE reactions between two L_n and one L fatty acid radicals.

However, MS/MS experiments showed that only the first species could exist. Indeed, the MS/MS experiment from the precursor ion at m/z 831 (data not shown) showed the presence of different product ions: in addition to those resulting from classical eliminations of H_2O and CO_2 , relevant product ions were detected at m/z 553 and m/z 277. The more abundant product ion at m/z 553, which resulted from the loss of one L_n fatty acid, was a dimer species which structure corresponded to the one previously depicted for dimers. The ion at m/z 277 corresponded to carboxylate anion of L_n obtained *via* the same fragmentation pathway as described in Scheme 2c. In contrast, the absence of product ions at m/z 551 and 279, which would mean a loss of L fatty acid and $(2 L_n - 4H)$ molecule, respectively, showed that the molecule $(2 L_n + L - 4H)$ did not exist. Thus, its formation would result from a less probable reactional pathway.

In the same way, the ion at m/z 833 could correspond to the deprotonated molecules of four different species:

- $(3 L_n)$ resulting from DA and/or RAC reactions between three L_n fatty acid molecules,

- $(2 L_n + L - 2H)$ resulting from (i) a DA or RAC reaction between two L_n fatty acids and another RAE with one L fatty acid or (ii) a DA or RAC reaction between one L_n and one L fatty acids and another RAE reaction involving one L_n fatty acid radical
- $(2 L_n + O - 4H)$ and $(L_n + 2 L - 4H)$ resulting from two RAE reaction between two L_n and one O fatty acid radicals, and one L_n and two L fatty acid radicals, respectively.

The MS/MS experiment from m/z 833 showed prominent product ions at m/z 815 ($[(M - H) - H_2O]^-$), m/z 771 ($[(M - H) - CO_2]^-$) and m/z 753 ($[(M - H) - (H_2O + CO_2)]^-$) (Figure 9f). Weaker product ions were detected at m/z 553 and 555 that corresponded to the loss of L and L_n fatty acids from $(3 L_n)$ and $(2 L_n + L - 2H)$ deprotonated molecules, respectively, according to the same RDA mechanisms as in Scheme 2a. L_n fatty acid elimination could also arise from $[(3 L_n) - H]^-$ ion (as in Schemes 2b and 2c). Another product ion at m/z 279 (weak) was also observed that could be obtained from the possible hydrogen transfer as in Scheme 2c. The absence of O fatty acid loss confirms that species such as $(2 L_n + O - 4H)$ was not probably formed. Since its formation would result from a less probable reactional pathway, the $(L_n + 2 L - 4H)$ species was also not probably formed.

The ion at m/z 835 could correspond to $[M - H]^-$ ions of the six following molecules:

- $(2 L_n + L)$ resulting from DA and/or RAC reactions between two L_n and one L fatty acid molecules,
- $(2 L_n + O - 2H)$ and $(L_n + 2 L - 2H)$ resulting from DA/RAC and RAE reactions between three different fatty acids,
- $(L_n + L + O - 4H)$ and $(3 L - 4H)$ resulting from two RAE reactions between various fatty acid radicals. However, as previously demonstrated, these species did not exist.

The MS/MS experiment from the ions at m/z 835 (data not shown) showed, in addition to the losses of H_2O and CO_2 , the presence of ions at m/z 555 and 557 which corresponded to the loss of L and L_n fatty acids, respectively, according to the mechanisms proposed on Scheme 2, as well as ions at m/z 275, 277 and 279 that could be obtained from the hydrogen transfer rearrangement and corresponded to the carboxylate anions of $(L_n - 2H)$, L_n and L fatty acids, respectively. The ions at m/z 277 and 279 could also be obtained from RDA rearrangement of $(2 L_n + L)$ species. The presence of the two trimers $(2 L_n + L)$ and $(L_n + 2 L - 2H)$ was therefore established. Nonetheless, because the product ion at m/z 553

resulting from O fatty acid elimination was not detected, the molecule ($2 L_n + O - 2H$) was probably a minor species.

The MS/MS experiment from the ions at m/z 837 (data not shown) validated the presence of ($L_n + 2 L$), ($2 L_n + O$), ($3 L - 2H$) and ($L_n + L + O - 2H$). Indeed, several product ions at m/z 555, 557 and 559 were observed that corresponded to the losses of O, L and L_n fatty acids, respectively, as previously described, and carboxylate anions at m/z 277, 279 and 281 that could be obtained from RDA or fragmentation as in Scheme 2c.

Lastly, MS/MS spectrum of m/z 839 indicated that four different deprotonated molecules coexisted: ($3 L$), ($L_n + L + O$), ($L_n + 2 O - 2H$) and ($2 L + O - 2H$). Indeed, the MS/MS analysis (data not shown) showed the presence of ions at m/z 557, 559 and 561 that corresponded to the loss of O, L and L_n fatty acids, respectively, and ions at m/z 277, 279 and 281 (Scheme 2).

From the whole MS data, both Diels-Alder and radical additions seemed to occur during the stand process but the radical pathway was probably minor compared to the Diels-Alder one. Linolenic and linoleic fatty acids were highly involved in these reactions, whereas oleic fatty acid was less entailed. In a predictable way, saturated fatty acids (S and P) did not react. The detected species corresponding to dimers and trimers were collected in Table 2.

m/z	Corresponding ion	Concerned reaction(s)
553	$[(2 L_n - 2H) - H]^-$	RAE
555	$[(2 L_n) - H]^-$	DA and RAC
	$[(L_n + L - 2H) - H]^-$	RAE
557	$[(L_n + L) - H]^-$	DA and RAC
	$[(2 L - 2H) - H]^-$	RAE
	$[(L_n + O - 2H) - H]^-$	RAE
559	$[(2 L) - H]^-$	DA and RAC
	$[(L_n + O) - H]^-$	DA and RAC
	$[(L + O - 2H) - H]^-$	RAE
561	$[(L + O) - H]^-$	DA and RAC
	$[(2 O - 2H) - H]^-$	RAE
831	$[(3 L_n - 2H) - H]^-$	DA or RAC and RAE
833	$[(3 L_n) - H]^-$	DA and/or RAC
	$[(2 L_n + L - 2H) - H]^-$	DA or RAC and RAE
835	$[(2 L_n + L) - H]^-$	DA and/or RAC
	$[(2 L_n + O - 2H) - H]^-$	DA or RAC and RAE
	$[(L_n + 2 L - 2H) - H]^-$	DA or RAC and RAE
837	$[(L_n + 2 L) - H]^-$	DA and/or RAC
	$[(2 L_n + O) - H]^-$	DA and/or RAC
	$[(3 L - 2H) - H]^-$	DA or RAC and RAE
	$[(L_n + L + O - 2H) - H]^-$	DA or RAC and RAE
839	$[(3 L) - H]^-$	DA and/or RAC
	$[(L_n + L + O) - H]^-$	DA and/or RAC
	$[(L_n + 2 O - 2H) - H]^-$	DA or RAC and RAE
	$[(2 L + O - 2H) - H]^-$	DA or RAC and RAE

Table 2: Dimers and trimers detected by mass spectrometry analysis of a 30% stand linseed oil.

These results also indicated that hydrogen abstraction occurred on fatty acids having at least one double bond. Nonetheless, because of the weak involvement of oleic fatty acid in radical reactions, the hydrogen abstraction was probably favoured on fatty acids having at least two double bonds.

Conclusion

In this paper, several complementary analytical techniques were used to characterize the stand reaction of a vegetable oil. The existence of intermolecular reactions at the beginning of the oil heating ($T \geq 270^\circ\text{C}$) was confirmed on SEC chromatograms; nonetheless, NMR and FTIR analyses showed that the oil heating at temperature higher than 330°C led to the degradation of triglyceride molecules. As far as the reactional mechanism was concerned, (i) double bonds of unsaturated fatty moieties were isomerized from the cis to the trans configuration, as evidenced by FTIR analysis; (ii) the stand reaction led to the formation of monounsaturated ring of six carbon atoms which resulted from a Diels-Alder addition, as shown by ^{13}C NMR and MS analyses; (iii) radical additions also occurred during the stand process, involving very likely a hydrogen abstraction on methylenic groups localized between two non conjugated double bonds of Ln or L fatty acids, as depicted by MS analysis. MS/MS analyses were performed in positive as well as in negative ESI modes to study stand reaction on linseed oil making obvious the complexity of this thermal process.

All these results showed that thermal polymerization of linseed oil arisen from two types of reaction, DA and RA, with a probable great predominance of the Diels-Alder addition. The quantitation of the relative occurrence of each kind of reaction remains difficult to perform on natural occurring linseed oil which is a complex mixture of TAGs. Therefore, further investigations are envisaged on model molecules to fully understand mechanistic pathways and to quantitate the contribution of DA addition over that of RA reactions.

Références

- [¹] Badol C, Locoge N, Galloo JC (2008) Using a source-receptor approach to characterise VOC behaviour in a French urban area influenced by industrial emissions. Part II: source contribution assessment using the Chemical Mass Balance (CMB) model. *The science of the total environment* 389(2-3):429-440
- [²] Okan Oyman Z, Ming W, Van der Linde R (2003) Oxidation of model compound emulsions for alkyd paints under the influence of cobalt drier. *Prog Org Coat* 48(1):80-91
- [³] Van Gorkum R, Bouwman E (2005) The oxidative drying of alkyd paint catalysed by metal complexes. *Coord Chem Rev* 249(17-18):1709-1728
- [⁴] Wicks ZW, Jones FN, Pappas PS (1992) *Organic Coating Science and Technology*, vol 1, Film formation component and appearance, SPE Monograph Series Wiley, New York
- [⁵] Wold CR, Soucek MD (1998) Mixed metal oxide inorganic/organic coatings. *J Coat Technol* 70:43-51
- [⁶] Sigwalt P (1955) The thermal polymerization of drying oils with non-conjugated double bonds. *Bulletin Société Chimique de France* 1643-1650
- [⁷] Fountain CW, Jennings J, McKie CK, Oakman P, Fetterolf ML (1997) Viscosity of common seed and vegetable oils. *J Chem Educ* 74(2):224-227
- [⁸] Clocker ET (1940) Condensation products for use in enamels, etc. U.S. Patent 2,188,882
- [⁹] Berger J (1954) The mechanism of stand oil formation. *Peintures, Pigments, Vernis* 30 :1019-1022
- [¹⁰] Bradley TF (1941) A survey of the chemistry of drying oils. *Paint Technology* 6:85-146
- [¹¹] Koley SN (1971) Mechanism of oil polymerization. *Indian Oil and Soap J* 36(7):212-216
- [¹²] Vaillant H (1955) Analytical study of polymerized linseed oils. Experimental part. *Revue Franç Corps gras* 2:394-405
- [¹³] Sigwalt P (1957) The theory of the standolization of linseed oil. *Peintures, Pigments, Vernis* 33:544-550
- [¹⁴] Kappelmeier CPA (1933) Chemical processes of stand-oil formation. *Farben Ztg* 38:1018-1020

-
- [¹⁵] Scheiber J (1929) Reactions in the formation of stand oils. *Farbe u Lack* 585-587
- [¹⁶] Pestemer M, Tschinkel J (1943) Investigation of the formation of stand oil by measuring ultraviolet light absorption. *Fette u Seifen* 50:153-158
- [¹⁷] Maschka A, Mendl A (1950) Investigation by means of ultraviolet spectroscopy of the catalytic bodying of linseed oil (comparison with the uncatalyzed process). *J Pol Sci* 5:429-442
- [¹⁸] Rushman DF, Simpson EMG (1955) Thermal polymerization of methyl linoleate. I. Uncatalyzed reaction. *Trans Farad Soc* 51:230-236
- [¹⁹] Hénon G, Kemény Z, Recseg K, Zwobada F, Kovari K (1999) Deodorization of vegetable oils. Part I: modeling the geometrical isomerization of polyunsaturated fatty acids. *J Am Oil Chem Soc* 76(1):73-81
- [²⁰] Van den Berg JDJ, Vermist ND, Carlyle L, Holcapek M, Boon JJ (2004) Effects of traditional processing methods of linseed oil on the composition of its triacylglycerols. *J Sep Sci* 27(3):181-199
- [²¹] Guillen MD, Ruiz A (2003) Edible oils: Discrimination by ¹H nuclear magnetic resonance. *J Sci Food Agric* 83(4):338-346
- [²²] Miyake Y, Yokomizo K, Matsuzaki N (1998) Determination of unsaturated fatty acid composition by high-resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy. *J Am Oil Chem Soc* 75(9):1091-1094
- [²³] Sacchi R, Addeo F, Paolillo L (1997) ¹H and ¹³C NMR of virgin olive oil. An overview. *Magn Reson Chem* 35:S133-S145
- [²⁴] Guillen MD, Ruiz A (2003) Rapid simultaneous determination by proton NMR of unsaturation and composition of acyl groups in vegetable oils. *Eur J Lipid Sci Technol* 105(11):688-696
- [²⁵] Blayo A, Gandini A, Le Nest JF (2001) Chemical and rheological characterizations of some vegetable oils derivatives commonly used in printing inks. *Ind Crops Prod* 14(2):155-167
- [²⁶] Hsu FF, Turk J (1999) Structural characterization of triacylglycerols as lithiated adducts by electrospray ionization mass spectrometry using low-energy collisionally activated dissociation on a triple stage quadrupole instrument. *J Am Soc Mass Spectrom* 10(7):587-599

-
- [²⁷] Han X, Gross WG (2001) Quantitative analysis and molecular species fingerprinting of triacylglyceride molecular species directly from lipid extracts of biological samples by electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Anal Biochem* 295(1):88-100
- [²⁸] Huang ZH, Gage DA, Sweeley CC (1992) Characterization of diacylglyceryl-phosphocholine molecular species by FAB-CAD-MS/MS: a general method not sensitive to the nature of the fatty acyl groups. *J Am Soc Mass Spectrom* 3(1):71-78

The use of renewable sources such as vegetable oils in the elaboration of various industrial materials has been recently revitalized because of the environmental concerns. This is in this context that the elaboration of new materials mainly based on linseed oil was envisaged.

These new materials were elaborated in three stages, by means of an easy and clear process. The first stage consisted in a thermal or stand reaction, followed or preceded by a chemical modification stage by maleic anhydride. Then, the 2-hydroxyethylmethacrylate (HEMA) was grafted on the anhydride functions to introduce photopolymerizable groups. In the last stage, the photopolymerization of the modified oil was carried out.

The influence of stand and modification rates on the ultimate UV-cured materials properties was characterized. All these materials exhibited a mechanic transition temperature lower than $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ and their flexibility was all the higher than the modification rate is low. Thermal stability as well as biodegradation of these materials were also determined.

Keywords: Linseed oil, standolization, chemical modification, photopolymerization, materials.

De nos jours, il est nécessaire de trouver des substituts aux produits dérivés du pétrole car ces derniers ne sont pas renouvelables. C'est donc dans ce but que nous avons envisagé d'élaborer des matériaux constitués principalement d'huile de lin.

Ces matériaux ont été élaborés en trois étapes au moyen d'un procédé propre et simple. La première étape est une polymérisation thermique (standolisation), suivie ou précédée d'une étape de modification chimique, tout d'abord par l'anhydride maléïque puis par le 2-hydroxyéthyl-méthacrylate (HEMA) qui permet d'introduire des groupements photoréticulables au sein des chaînes de triglycérides. La dernière étape consiste à photopolymériser les huiles modifiées.

Nous avons fait varier les taux de standolisation et de modification, puis nous avons déterminé les propriétés physico-chimiques des différents matériaux. La température de transition mécanique de ces matériaux est toujours inférieure à $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ et leur flexibilité est d'autant plus importante que le taux de modification est faible. La stabilité thermique ainsi que la biodégradabilité des matériaux ont aussi été étudiées.

Mots Clés : huile de lin, standolisation, modification chimique, photopolymérisation, matériaux.