



HAL
open science

Synthèse et formulation de résines photopolymérisables issues de la biomasse : application pour l'impression Braille

Ali Mhanna

► To cite this version:

Ali Mhanna. Synthèse et formulation de résines photopolymérisables issues de la biomasse : application pour l'impression Braille. Polymères. Université de Bourgogne, 2014. Français. NNT : 2014DIJOS021 . tel-01372197

HAL Id: tel-01372197

<https://theses.hal.science/tel-01372197>

Submitted on 27 Sep 2016

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.

UNIVERSITE DE BOURGOGNE
UFR Sciences et Techniques
Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne

THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Bourgogne
Discipline : Chimie - Physique

Présentée par

Ali MHANNA

**Synthèse et formulation de résines photopolymérisables issues
de la biomasse. Application pour l'impression Braille**

Directeur de thèse
Pr. J.-P. COUVERCELLE

Soutenance prévue le 26 Septembre 2014 devant le jury composé de :

M. Pierre-Jean MADEC	Professeur, Université de Caen	Rapporteur
M. Xavier COQUERET	Professeur, Université de Reims	Rapporteur
Mme. Isabelle VROMAN	Professeur, Université de Reims	Président
Mme. Laurence LECAMP	Professeur, Université de Rouen	Co-directrice
M. Jean-Pierre COUVERCELLE	Professeur, Université de Bourgogne	Directeur
M. Franck JAFFIOL	Directeur, TOM's 3D	Invité

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué à l'Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne (ICMUB) au sein de l'équipe dirigée par le Professeur **Jean-Pierre COUVERCELLE**. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour m'avoir accueilli dans son équipe et pour la confiance qu'il m'a accordée pour la réalisation de ce travail. Sa grande culture scientifique, sa clairvoyance, ses conseils et ses encouragements m'ont été d'une grande aide pour mener à bien ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à **Laurence LECAMP**, Professeur à l'Université du Rouen, pour avoir co-dirigé cette thèse, pour sa disponibilité et ses conseils précieux. Qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je tiens à remercier **Frank JAFFIOL**, Responsable de la société TOM's 3D, ainsi que le personnel de l'entreprise, pour m'avoir fait confiance tout au long de ce travail et pour m'avoir donné l'expérience du rythme de travail en entreprise.

J'adresse mes remerciements à **Xavier COQUERET**, Professeur à l'Université de Reims, et à **Pierre-Jean MADEC**, Professeur à l'Université de Caen, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être rapporteurs de ce travail.

Je remercie également profondément **Isabelle VROMAN**, Professeur à l'Université de Reims, de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury et pour son intérêt à ce travail.

Passons maintenant au personnel de l'ICMUB avec qui j'ai pu travailler, et plus précisément **Gilles BONI**, **Laurent PLASSERAUD** et **Claire-Hélène BRACHAIS**, que je remercie pour leurs remarques pertinentes, apportées lors de nos petites réunions d'équipe.

Je souhaite remercier chaleureusement tous les membres du laboratoire qui ont été présents au cours de ces trois années pour la bonne ambiance qu'ils ont su faire régner : Faten SADAKA, Christelle NGUIMJEU, Sébastien NARSES, Sandra BIGOT, Rémi SCHLIENGER, Mohamed INKICHARI (habib albi), Guilaine GOOUREY (frechnie), Waly DIALLO (DATA).

Je tiens à exprimer ma gratitude au CNRS et au Conseil Régional de Bourgogne pour le financement de ces travaux de thèse.

Je tiens à remercier mes amis, pour tous les moments que nous avons passés ensemble. Pour leur soutien, je remercie Hassib (Mimate), Roy (Kidza), Nicole, Ali (silent eater), Hassan (Enzo), Zahi, Ihab, Jessica, Sébastien, Khalil, Fatima, Kayes (mou maa), Salame, Bou MERHI, Benoit, Ayman, Huda (sanfour zaalan), Faten, Hanane, Hadi, Nisrine, DIBO, Clément (petit stagiaire), Imane, Anna (sitty), Lamiaa, Salim (ehlef), Monâme, Annamaria, Liza, Achraf (sankouh bankouh), Hassan (habibi ya khal) et ceux que j'ai oubliés...

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.

Introduction générale.....	1
Chapitre I. Contexte de projet et étude bibliographique.....	7
Introduction	9
I. La biomasse végétale comme source de matières premières	10
I.1. Généralités	10
I.2. Les biopolymères	11
I.2.1. Les polysaccharides	11
I.2.2. La lignine : un biopolymère à structure aromatique	14
I.2.3. Les polyisoprènes.....	15
I.3. Les polymères issus de biomonomères	16
I.3.1. Polymères à base de dérivés de sucres	16
I.3.1.1. Polymères à base d'acide lactique.....	16
I.3.1.2. Polymères à base d'isosorbide	17
I.3.1.3. Polymères à base de furfural	18
I.3.1.4. Polymères à base d'oses (méth)acrylés.....	18
I.3.2. Polymères à base de terpènes	20
I.3.3. Polymères à base de triglycérides et de ses dérivés	21
I.3.3.1. Polymères obtenus directement à partir de triglycérides modifiés.....	21
I.3.3.2. Polymères obtenus à partir d'acides gras modifiés	23
I.3.3.3. Polymères obtenus à partir du glycérol	27
I.4. Le glycérol et ses dérivés	28
I.4.1. Le carbonate de glycérol	30
I.4.1.1. Réaction entre le glycérol et un carbonate	31
I.4.1.2. Réaction entre le glycérol et l'urée	32
I.4.1.3. Réaction entre le glycérol et le mélange gazeux CO/O ₂	33
I.4.2. Le glycidol	33
I.4.3. Les monoglycérides	35
I.4.3.1. Estérification directe du glycérol	36
I.4.3.1.1. Par catalyse acide en phase homogène.....	36
I.4.3.1.2. Par catalyse acide en phase hétérogène.....	37
I.4.3.2. Transestérification du glycérol avec des esters méthyliques.....	40
I.4.3.3. Glycérolyse des huiles végétales.....	43

II. La photopolymérisation comme procédé « vert ».....	45
II.1. Généralités sur la photopolymérisation	45
II.1.1. Photopolymérisation par voie radicalaire	46
II.1.2. Photopolymérisation par voie cationique.....	49
II.2. Photopolymérisation de monomères issus de la biomasse	52
II.2.1. Photopolymérisation des triglycérides	53
II.2.2. Photopolymérisation du glycérol et de ses dérivés	54
II.2.3. Photopolymérisation des sucres.....	54
II.2.4. Photopolymérisation des polyisoprènes.....	56
II.2.5. Photopolymérisation de dérivés d'acides naturels.....	56
II.2.6. Photopolymérisation de dérivés d'aminoacides.....	57
Conclusion.....	58
Références	59

Chapitre II. Synthèse et caractérisation des monomères photopolymérisables dérivés d'huiles végétales..... 65

Introduction	67
I. Synthèse des monoglycérides	67
I.1. Comparaison de la sélectivité de la réaction d'estérification des acides gras avec le glycidol et le carbonate de glycérol.....	69
I.2. Optimisation des conditions opératoires de condensation du glycidol avec des acides gras	71
I.2.1. Méthodologie de suivi cinétique de la réaction de condensation	71
I.2.2. Influence de la température	72
I.2.3. Effet de la quantité de catalyseur (TBAI)	75
I.2.4. Effet de la quantité de glycidol	77
I.2.5. Conditions opératoires retenues	79
I.2.6. Influence de la longueur de la chaîne carbonée de l'acide gras	79
II. Fonctionnalisation des monoglycérides.....	82
II.1. (Méth)acrylation des monoglycérides	82
II.1.1. Caractérisation des monomères obtenus.....	83
II.1.2. Analyse IR-TF	83
II.1.3. Analyse RMN	84
II.2. Epoxydation des monoglycérides	85
II.2.1. Caractérisation des monomères obtenus.....	86
II.2.2. Analyse IR-TF	86

II.2.3. Analyse RMN	87
II.3. Acrylation des monoglycérides époxydés	88
II.3.1. Caractérisation des monomères	89
II.3.2. Analyse IR-TF	89
II.3.3. Analyse RMN	90
Conclusion.....	91
Références	92

Chapitre III. Etude de la photopolymérisation et des propriétés des matériaux élaborés 93

Introduction	95
I. Etude de la photopolymérisation des monomères à base de monoglycérides.....	96
I.1. Méthode de suivi cinétique	96
I.2. Cas des monomères photopolymérisables par voie radicalaire.....	97
I.2.1. Formulations	97
I.2.2. Choix des bandes IR pour le suivi cinétique par spectrométrie IR-TF	99
I.2.3. Optimisation des conditions de la photopolymérisation radicalaire	99
I.2.3.1. Influence de la concentration en photoamorceur	100
I.2.3.2. Influence de l'intensité d'irradiation	101
I.2.3.3. Influence de la longueur de la chaîne alkyle	102
I.2.4. Différence de réactivité entre monomères acrylate et méthacrylate	103
I.2.5. Cas particulier des monomères 8 et 12	104
I.2.6 Influence de la nature du photoamorceur.....	106
I.2.7. Conclusion	108
I.3. Cas des monomères photopolymérisables par voie cationique.....	109
I.3.1. Formulations	109
I.3.2. Choix des bandes IR pour le suivi cinétique par spectrométrie IR-TF	109
I.3.3. Optimisation des conditions de la photopolymérisation cationique.....	110
I.3.3.1. Influence de la température.....	110
I.3.3.2. Influence de la concentration en photoamorceur	112
I.3.3.3. Influence de la présence de l'air.....	113
I.3.4. Conclusion	114
I.4. Cas des monomères époxy-acrylate photopolymérisables par voie cationique et radicalaire.....	115
I.4.1. Formulations	115
I.4.2. Choix des bandes IR pour le suivi cinétique par spectrométrie IR-TF	115

I.4.3. Photopolymérisation hybride des fonctions époxy et acrylate.....	116
II. Etude des propriétés des matériaux	118
II.1. Stabilité thermique.....	118
II.2. Tension de surface	121
II.3. Tests de gonflement et d'extraction.....	124
II.4. Tests de dureté (pendule de König)	125
II.5. Mesure de température de transition vitreuse (Tg)	126
Conclusion.....	129
Références	131
Chapitre IV. Elaboration d'une formulation pour l'impression des points Braille	133
Introduction	135
I. Caractérisation physicochimique de la résine T.O.M's 3D	136
II. Mise au point d'une formulation à base de dérivés de monoglycérides d'acides gras en vue d'une application en points Braille.....	139
II.1. Notions fondamentales de rhéologie.....	139
II.1.1. Mouvement de cisaillement	140
II.1.2. Viscosité de cisaillement	141
II.1.3. Viscoélasticité.....	141
II.1.4. Cisaillement oscillatoire	142
II.2. Etude rhéologique des nouvelles formulations	143
II.2.1. Etude du comportement rhéologique du monomère 7 pur.....	143
II.2.2. Etude rhéologique du mélange monomère 7 + silice.....	145
II.2.2.1. Optimisation de la quantité de silice.....	145
II.2.2.2. Etude rhéologique des formulations chargées en mode cisaillement	146
II.2.2.3. Etude rhéologique des formulations chargées en mode oscillation	148
II.2.2.3.1. Balayage en contrainte.....	149
II.2.2.3.2. Balayage en fréquence	150
III. Etude comparée de la résine T.O.M's 3D et des formulations monomère 7 + SiO ₂	152
III.1. Cinétique de photopolymérisation.....	152
III.1.1. Effet de la présence de silice sur la photopolymérisation du monomère 7	152
III.1.2. Comparaison de la résine T.O.M's 3D et des formulations monomère 7 + SiO ₂	153
III.2. Taux de COV.....	154
III.3. Propriétés physico-chimiques des points Braille.....	156

III.3.1. Propriétés thermiques	156
III.3.2. Propriétés de surface	157
III.3.3. Tests de gonflement et d'extraction et mesure de dureté König	158
Conclusion.....	160
Références	161
Conclusion générale	163
Partie expérimentale	169
I. Produits chimiques et matériel utilisés.....	171
I.1. Solvants	171
I.2. Réactifs.....	171
II. Techniques d'analyse et tests de caractérisation.....	172
II.1. Analyse enthalpique différentielle (DSC).....	172
II.2. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	172
II.3. Spectroscopie IRFT en mode ATR.....	173
II.4. Spectroscopie IRFT-ATR couplée UV	173
II.5. Spectroscopie RMN.....	174
II.6. Spectrométrie de masse	174
II.7. Analyse élémentaire.....	174
II.8. Spectrométrie UV-visible	174
II.9. Analyse mécanique dynamique (DMA)	175
II.10. Dureté pendulaire König.....	176
II.11. Rhéomètre.....	176
II.12. Mesure d'angle de contact	178
II.13. Tests de gonflement.....	179
II.14. Tests d'extraction.....	180
II.15. Analyse chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC/MS) ...	180
II.16. Test COV	181
II.17. Spectrométrie de fluorescence X	181
III. Synthèse et caractérisation des différents produits.....	182
III.1. Synthèse des monoglycérides.....	182
III.1.1. Mode opératoire	182
III.1.2. Caractérisation.....	183

III.2. Epoxydation des monoglycérides.....	185
III.2.1. Mode opératoire	185
III.2.2. Caractérisation.....	186
III.3. Méth(acrylation) des monoglycérides	187
III.3.1. Mode opératoire	187
III.3.2. Caractérisation.....	188
Références	195
Annexes	197

TOM's 3D	Tactile objects multi-supports
LDQR	Les doigts qui rêvent
ATR	Réflexion totale atténuée
IR-TF	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
ATG	Analyse thermogravimétrique
DSC	Analyse enthalpique différentielle
RMN	Résonnance magnétique nucléaire
DMA	Analyse mécanique dynamique
MS	Spectroscopie de masse
GC/MS	Chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse
COV	Composés organiques volatils
UV	Ultraviolet
IP	Indice de polymolécularité
M_w	Masse molaire moyenne en masse
R'_p	Vitesse initiale (maximale) de polymérisation
T_g	Température de transition vitreuse
G'	Module élastique
G''	Module visqueux
η^*	Viscosité complexe
DMSO	Diméthylsulfoxyde
GC	Carbonate de glycérol
TBAI	Iodure de tétrabutylammonium
<i>m</i> -CPBA	Acide métachloroperbenzoïque
Irgacure 819 [®]	Oxyde de phényl bis(2,4,6-triméthylbenzoyl) phosphine (BAPO)
Darocur 1173	2-hydroxy-2-méthyl-1-phényl-propan-1-one
Irgacure [®] 250	Iodonium de (4-méthylphényl)-[4-(-2-méthylpropyl)phényl]
hexafluorophosphate	

Introduction générale

Depuis quelques années, la société française prend progressivement conscience de la nécessité de la prise en compte du handicap et de l'aide aux handicapés avec, notamment, la loi Handicap du 11 février 2005 qui a défini des avancées en matière d'accessibilité généralisée pour tous les domaines de la vie sociale, le droit à compensation des conséquences du handicap ou la création des Maisons Départementales des Personnes Handicapées (MDPH). Ainsi, des moyens sont mis aujourd'hui en œuvre pour aider et intégrer les personnes aveugles ou malvoyantes. De nombreuses adaptations concernant l'accessibilité voient le jour afin de faciliter leur quotidien : des repères sonores ou tactiles, des reliefs pédotactiles, des aménagements spéciaux dans les lieux publics en sont l'illustration.

L'entreprise T.O.M.'s 3D (Tactile Objects Multisupports) a été créée en 2004 en coopération avec l'association « Les Doigts Qui Rêvent » (LDQR). Cette association, d'une quinzaine d'années, édite et commercialise des livres tactiles illustrés adressés à un jeune public déficient visuel. LDQR recherchait, pour ses livres tactiles, un moyen de déposer du Braille sur les couvertures des livres puisque l'embossage ne le permettait pas, mais aussi un Braille durable sur ses pages de texte. En effet, la conception, la réalisation et la commercialisation d'ouvrages de qualité en Braille est coûteuse. Après de longues recherches, LDQR a obtenu la licence d'un brevet industriel et à l'aulne de la loi du 11 février 2005, cette activité pouvait, outre répondre aux besoins de LDQR, devenir une entreprise porteuse. C'est ainsi que T.O.M.'s 3D fut créée.

Avant la création de T.O.M.'s 3D, aucune technique ne permettait de mettre du Braille sur des supports épais. La technique la plus répandue, l'embossage, qui consiste à déformer le support pour y insérer du Braille, reste limitée aux matériaux pouvant supporter techniquement cette modification et est uniquement réservée aux supports papiers. Issue d'un procédé industriel, T.O.M.'s 3D est la première entreprise en France à être autorisée à utiliser cette technique de marquage en relief sur des supports pour mal et non-voyants. Ce marquage relief est réalisé à l'aide de résines photopolymérisables. Ces résines sont déposées à travers un masque percé au préalable de trous selon le texte demandé (figure 1). Puis le support est passé sous un banc UV afin de polymériser les plots formés par le masque (figure 2).

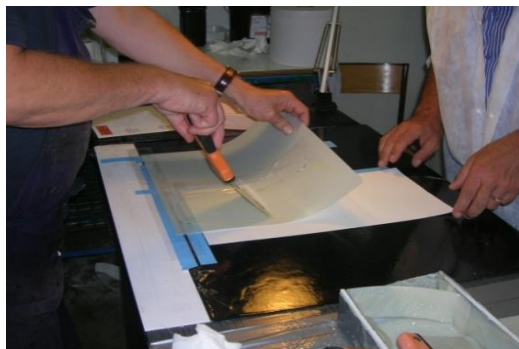


Figure 1 : Dépôt de la résine sur le papier

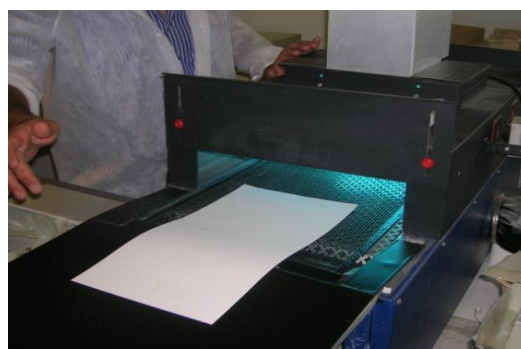


Figure 2 : Polymérisation sous banc UV

Cette technique de marquage possède de nombreux avantages : lisibilité liée à la qualité des points Braille, durée de vie, supports d'application multiples, impression recto verso. De plus, elle permet l'utilisation des supports déjà existants, c'est-à-dire que le client ne doit pas créer un support spécifique à l'impression du Braille (figures 3, 4 et 5).

«Nous pourrions ensemble joindre l'utile à l'accessible»

Figure 3 : Exemple d'illustration sur une citation



Figure 4 : Braille sur cartel de musée

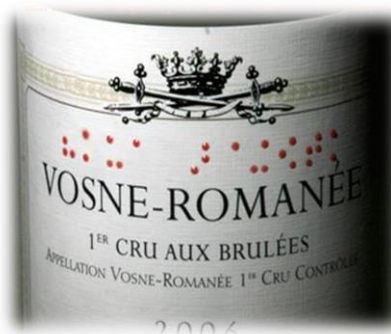


Figure 5 : Braille sur étiquette de bouteille

Aujourd'hui, l'entreprise T.O.M.'s 3D ne dispose que de deux types de résines afin de réaliser ses impressions. Dans une démarche de développement, l'entreprise T.O.M.'s 3D souhaite avoir un choix plus large de résines afin de s'adapter au mieux à la surface imprimée en limitant les coûts. Elle recherche, en particulier, une formulation adhésive photopolymérisable agréée pour le contact alimentaire et à coût raisonnable, et souhaite surtout diversifier ses sources d'approvisionnement pour ne pas être liée à un seul fournisseur.

Le sujet de cette thèse s'inscrit dans ce contexte général et porte sur la synthèse de nouveaux monomères fonctionnels et biosourcés issus de molécules d'origine naturelle et ayant la propriété de pouvoir polymériser sous rayonnement UV. Il s'agit donc d'accéder à des matériaux biosourcés communément appelés « Bioplastiques ».

Le manuscrit s'articulera en quatre chapitres.

Le premier chapitre consistera en une étude bibliographique dans laquelle sera présentée la richesse de la biomasse comme source de polymères d'origine renouvelable. Un intérêt particulier sera porté sur le glycérol et ses dérivés et notamment sur les monoglycérides et leurs différents modes de synthèse. Dans un second temps, les principes généraux et les notions de bases de la photopolymérisation ainsi que quelques travaux réalisés sur la photopolymérisation des molécules issues de la biomasse seront présentés.

Le deuxième chapitre sera consacré au développement d'une nouvelle méthode de synthèse, simple, économique et respectueuse de l'environnement permettant de préparer des synthons photopolymérisables à base de monoglycérides dérivés d'huiles végétales.

Le troisième chapitre sera subdivisé en deux parties. La première partie portera sur l'étude de la photopolymérisation des différents monomères synthétisés. Nous décrirons l'influence des différents paramètres opératoires sur la réaction de photoréticulation afin d'optimiser les conditions d'élaboration des polymères. La seconde partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude des propriétés de surface et des propriétés physico-chimiques des matériaux obtenus.

Enfin, un quatrième chapitre portera sur la mise au point de formulations à base des synthons photopolymérisables élaborés en vue d'une utilisation dans le procédé d'impression des points Braille.

*Chapitre I. Contexte de projet et étude
bibliographique*

Introduction

Le développement de matériaux éco-compatibles, c'est-à-dire de matériaux idéalement issus de ressources renouvelables et synthétisés selon des procédés de chimie verte, constitue l'un des défis actuels de la chimie des polymères. En effet, l'épuisement des ressources fossiles (pétrole, gaz naturel...), le renforcement à l'échelle mondiale des réglementations et des normes sanitaires et environnementales, la sensibilité de plus en plus forte des citoyens au respect et à la préservation de l'environnement sont des incitations pour la recherche industrielle et académique comme pour les politiques publiques à tendre vers une économie décarbonée.

La valorisation de la biomasse comme source de molécules riches en carbone est aujourd'hui une problématique de recherche très soutenue qui correspond au septième des douze principes de la chimie verte : « *Quand c'est techniquement possible et économiquement réalisable, il faut utiliser des matières premières renouvelables plutôt qu'épuisables* » [1]. La première partie de ce chapitre permettra d'avoir un aperçu non exhaustif de la richesse des travaux réalisés dans le domaine des matériaux polymères. Un intérêt particulier sera porté sur le glycérol et ses dérivés et notamment sur les monoglycérides et leurs différents modes de synthèse.

Par ailleurs, selon le sixième principe de la chimie verte : « *Minimiser la dépense énergétique* », l'utilisation de méthodes d'activation chimique permettant de contrôler et d'accélérer la cinétique des réactions chimiques doit être privilégiée. La photopolymérisation s'inscrit parfaitement dans cette optique en étant actuellement l'une des méthodes les plus efficaces et les moins coûteuses pour réticuler rapidement des monomères fonctionnalisés et sans utilisation de solvant. La deuxième partie de ce chapitre bibliographique présentera donc les principes généraux de la photopolymérisation et s'intéressera plus particulièrement à la photopolymérisation des molécules issues de la biomasse.

I. La biomasse végétale comme source de matières premières

I.1. Généralités

La biomasse végétale regroupe l'ensemble des produits organiques végétaux des milieux terrestre et aquatique élaborés par photosynthèse. Si cette définition était limitée autrefois à la matière végétale pouvant être collectée à des fins de valorisation énergétique (chaleur, électricité, combustibles et/ou carburants), elle se voit aujourd'hui étendue à l'ensemble des composés végétaux pouvant être sources de molécules pour la chimie et en particulier pour la chimie des polymères [2].

La biomasse constitue en effet un ensemble extrêmement riche et varié de molécules produites en continu par des activités biologiques naturelles. Grâce à l'énergie solaire, la photosynthèse produit environ 300 milliards de tonnes de biomasse végétale par an, ce qui représente une quantité mondiale produite de 10^{13} tonnes avec une capacité de renouvellement de 3% par an.

On distingue trois sources principales de biomasse :

- la **biomasse ligneuse**, comme le bois qui est le représentant le plus abondant du règne végétal, les feuilles mortes, la paille ou le fourrage qui peuvent être utilisés comme vecteurs énergétiques. Parmi les différents composés extraits de la biomasse ligneuse, nous pouvons citer la cellulose, la lignine et l'hémicellulose [3].
- la **biomasse à glucides** comme les céréales, la betterave sucrière, la canne à sucre ou encore les algues, dont la valorisation se fait par conversion biologique, c'est-à-dire par fermentation ou distillation. On retrouve dans cette catégorie la cellulose et l'hémicellulose.
- la **biomasse oléagineuse** qui regroupe les plantes riches en lipides comme le colza et le palmier à huile.

Ces différentes sources proviennent de plantes et cultures, dites plantes annuelles, renouvelables chaque année, et dont la production a été optimisée par l'homme au cours des âges pour la production de nourriture, de médicaments, de colorants ou de produit cosmétiques.

L'obtention de produits chimiques à partir de la biomasse est donc aujourd'hui de plus en plus recherchée dans le but de remplacer ou se substituer aux dérivés issus de la pétrochimie. Ces bioproduits sont alors utilisés dans plusieurs domaines d'applications [4] : les biolubrifiants, les agro-tensioactifs, les synthons pour la chimie fine, les matériaux polymères.

La diversité des composés chimiques issus de la biomasse étant très large, nous avons choisi de nous limiter uniquement, dans la suite de cette partie, à la présentation des matériaux polymères issus de la biomasse végétale. Deux stratégies sont possibles pour obtenir ces matériaux [5] :

- l'extraction directe de polymères nommés **biopolymères**
- la fermentation ou l'hydrolyse de la biomasse conduisant à l'obtention de petites molécules nommées **biomonères**. Ces derniers peuvent être polymérisés soit directement, soit après modification chimique.

I.2. Les biopolymères

I.2.1. Les polysaccharides

Les polysaccharides constituent la famille la plus importante et la plus utilisée de biopolymères. Parmi ceux-ci, nous pouvons tout d'abord citer la **cellulose** et l'**amidon** [6].

Produit résultant de la photosynthèse des végétaux, la cellulose est le biopolymère le plus important sur la planète. Elle est présente dans les organes de structure des plantes. On la trouve essentiellement dans le bois (40 à 60% selon l'origine et la partie du bois), les cordes de chanvre et le coton (80 à 90%). La biomasse en produit environ 200 milliards de tonnes par an et 3% seulement sont actuellement exploités. La cellulose est constituée de macromolécules linéaires composées d'unités D-glucose liées par des liaisons $\beta(1\rightarrow4)$ (figure 1). Le degré de polymérisation (n) de la cellulose varie entre 200 et 14000 et son taux de cristallinité est de 60 et 70% selon son origine [7]. Les matériaux à base de cellulose modifiée sont utilisés (filtres cigarettes) ou ont été utilisés (films cinématographiques) depuis plus d'un siècle pour leurs propriétés (propriétés barrières à l'oxygène, biodégradation, facilité de mise en œuvre, filmogène...).

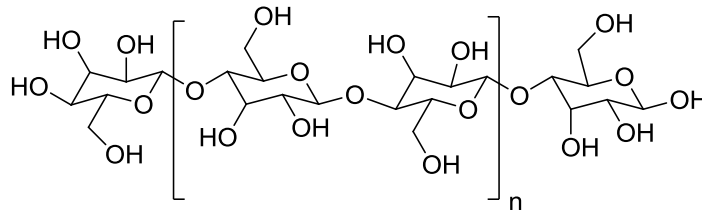


Figure 1 : Représentation schématique de la cellulose

L'amidon est la principale source d'énergie pour la vie animale et l'homme. Il est présent dans les organes de stockage de la pomme de terre, du riz, du maïs ... C'est un polysaccharide également composé d'unités glucose $C_6H_{12}O_6$. Il renferme en fait deux types de macromolécules appelées glucanes structurellement différentes : l'amylose et l'amylopectine (polymère majoritaire dans l'amidon) (figure 2). L'amylose est un polymère linéaire présentant un degré de polymérisation variant entre 500 et 6000 et constitué de résidus D-glucopyranose liés par des liaisons $\alpha(1\rightarrow4)$. L'amylopectine est un polymère fortement branché dont la masse molaire se situe entre 10^7 et 10^8 $g.mol^{-1}$ et constitué de résidus D-glucopyranose liés par des liaisons $\alpha(1\rightarrow4)$ et $\alpha(1\rightarrow6)$ aux points de branchement. Selon son origine, l'amidon présente un taux de cristallinité variant entre 20 et 45%. L'amidon est aujourd'hui très utilisé pour la fabrication des films thermoplastiques. Leurs propriétés mécaniques dépendent de la teneur en amylose. En effet, la contrainte et l'élongation à la rupture de ces films augmentent quasi linéairement avec la teneur en amylose grâce à la capacité d'enchevêtrement des macromolécules linéaires [8]. De ce fait, les amidons de variété à haute teneur en amylose sont particulièrement intéressants dans ce type d'application.

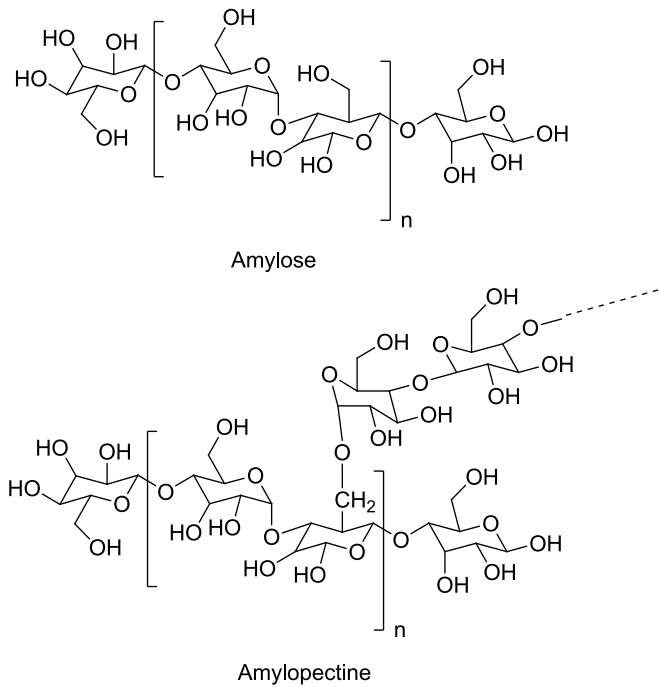


Figure 2 : Représentation de l'amylose et de l'amylopectine

Les hémicelluloses sont une classe de polysaccharides très variés provenant principalement du bois. Ce sont des polymères amorphes constitués de chaînes branchées dont la structure élémentaire, assez complexe, est à base des différents types de sucres présentés sur la figure 3 [5]. Les hémicelluloses (qui sont toutes biocompatibles et biodégradables) sont principalement utilisées comme additifs alimentaires, gels, films, revêtements adhésifs ou stabilisants [9].

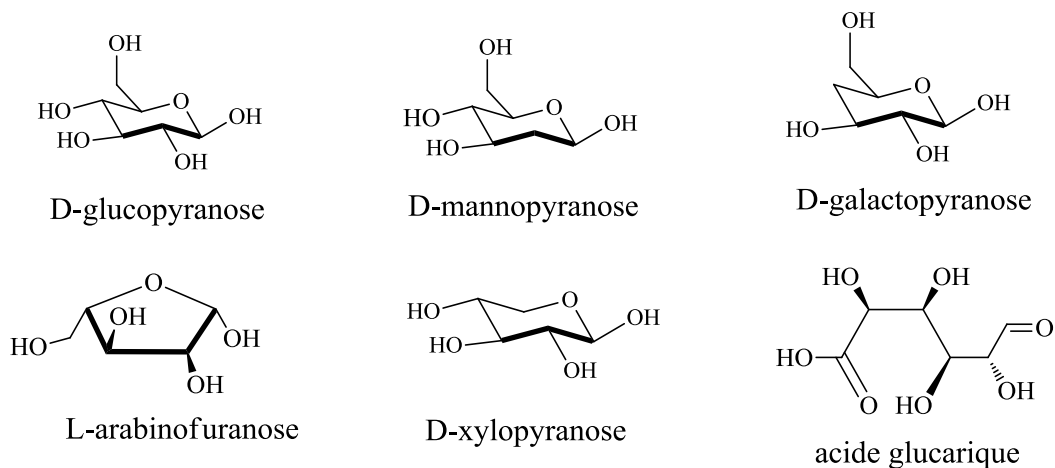


Figure 3 : Principaux sucres présents dans les hémicelluloses

La chitine est le deuxième polysaccharide le plus abondant dans la nature après la cellulose. Elle est le constituant majoritaire des carapaces de crustacés (de 17 à 33%) et aussi

présente dans les champignons. La chitine n'a pas une structure chimique unique. Elle englobe plusieurs polysaccharides linéaires, de masse molaire élevée, composés de motifs N-acétyl-D-glucosamine (de 50 à 100%) et de motifs D-glucosamine (de 0 à 50%) reliés entre eux par des liaisons $\beta(1\rightarrow4)$ (figure 4a). Le chitosane est obtenu par désacétylation partielle de la chitine et, par conséquent, composé principalement de motifs D-glucosamine reliés entre eux par des liaisons $\beta(1\rightarrow4)$ (figure 4b). Pour un degré de désacétylation inférieur à 60-70%, le composé est nommé chitine. Lorsque ce degré est supérieur à 60-70%, on parle de chitosane [10]. Du fait de leur caractère biodégradable, biocompatible et non toxique, la chitine et le chitosane sont utilisés dans des domaines allant de l'agriculture au biomédical. Ils sont également utilisés dans le traitement des eaux polluées puisqu'ils constituent d'excellents agents de chélation des métaux [11].

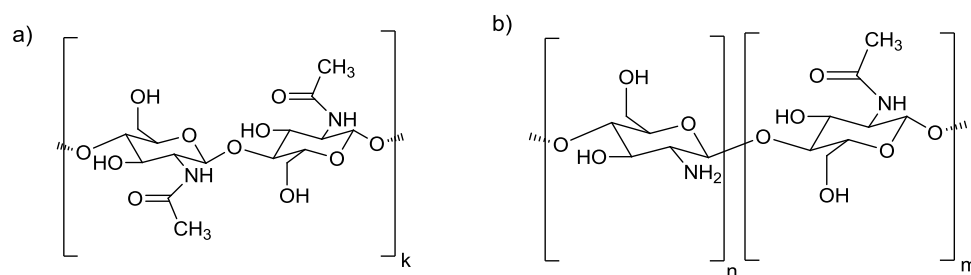


Figure 4 : Représentation de la chitine (a) et du chitosane (b)

I.2.2. La lignine : un biopolymère à structure aromatique

La lignine est, avec la cellulose et l'hémicellulose, l'un des principaux constituants du bois. C'est un biopolymère à squelette aromatique caractérisé par des structures macromoléculaires complexes, et présentant un caractère totalement amorphe. La lignine est généralement composée de trois monomères 4-hydroxyphénylpropanoïdes, dérivés d'un acide aminé, la phénylalanine : les alcools p-coumarylique, coniférylique et sinapylique (figure 5).

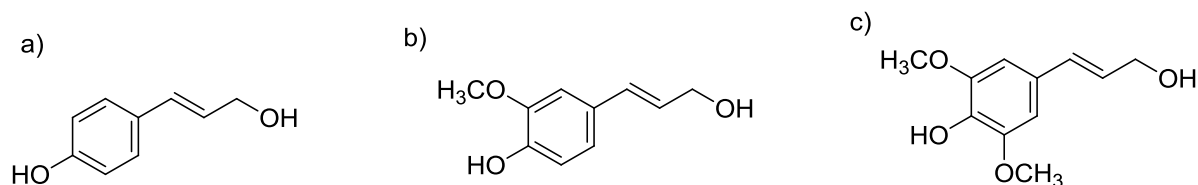


Figure 5 : Les trois principaux composants de la lignine : alcool p-coumarylique (a), alcool coniférylique (b) et alcool sinapylique (c).

La lignine est le deuxième biopolymère le plus abondant sur terre après la cellulose. Utilisée pendant très longtemps comme combustible, elle fait l'objet de recherches en vue de développer de nouvelles voies de valorisation. La lignine et ses dérivés sont ainsi utilisés comme tensioactif, additif dans l'asphalte (à cause de ses caractéristiques anti-oxydantes) ou comme renfort dans les matériaux composites [12-14].

I.2.3. Les polyisoprènes

Les polyisoprènes, polymères à base de motifs isoprène, proviennent de différents arbres tropicaux. Ils sont extraits sous forme d'une émulsion aqueuse (latex) renfermant 30 à 55% en masse de polyisoprène [15]. On distingue deux types de polyisoprènes présentant deux formes isomériques cis et trans.



Figure 6 : Les deux principales structures de poly (1,4-isoprène) :

(a) forme cis (b) forme trans

Le caoutchouc naturel ou caoutchouc indien est constitué à plus de 99% de cis-1,4-polyisoprène (figure 6a). Il provient de la coagulation du latex de plusieurs plantes, principalement de l'*Hevea brasiliensis* originaire d'Amazonie. C'est un polymère amorphe, qui présente une température de transition vitreuse de l'ordre de -70°C , ce qui le rend idéalement approprié pour une application comme élastomère. La production mondiale de ce polymère, toujours croissante ces dernières années, est d'environ 11.5 millions de tonnes en 2013.

La forme trans du polymère (figure 6b), appelée gutta-percha, provient de certains arbres de Malaisie, du Pacifique Sud et d'Amérique du Sud, en particulier le *Palaquium oblongifolia*. Ce polymère cristallisant facilement avec un point de fusion de l'ordre de 70°C , il conduit à des matériaux rigides.

On peut également citer le chiclé, provenant du latex du sapotillier, traditionnellement utilisé dans les chewing-gums, et constitué d'un mélange 1:2 des deux isomères cis et trans.

Les polyisoprènes naturels sont utilisés dans de nombreuses applications principalement dans le secteur du transport mais aussi dans le domaine des adhésifs, des revêtements ainsi que dans la fabrication des vernis et des peintures [16, 17].

I.3. Les polymères issus de biomonomères

I.3.1. Polymères à base de dérivés de sucres

I.3.1.1. Polymères à base d'acide lactique

Un des biomonomères les plus utilisés industriellement est l'acide lactique. Il est obtenu par fermentation bactérienne d'hydrates de carbone [18-20]. La synthèse de poly(acide lactique) (PLA) peut se faire selon deux voies.

La première voie, largement utilisée dans l'industrie, est la polycondensation directe de l'acide lactique (figure 7) qui conduit à la formation de polymères de faibles masses molaires ($1000 < M_w < 5000 \text{ g.mol}^{-1}$) [21, 22].

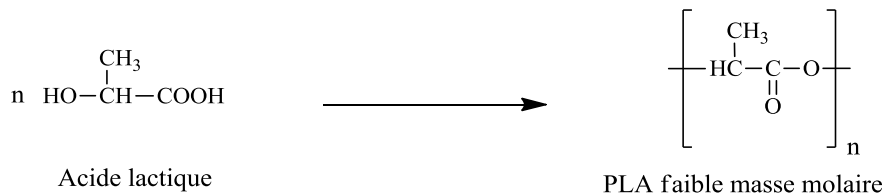


Figure 7 : Condensation de l'acide lactique

La deuxième voie fait intervenir un procédé de polymérisation par ouverture de cycle (ROP) du lactide (dimère cyclique de l'acide lactique) (figure 8) en présence d'un catalyseur tel que l'octanoate d'étain ou le tris(isopropylate) d'aluminium $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ [23, 24] ou encore le lactate de zinc (II) [25]. La polymérisation par ouverture de cycle permet d'obtenir des polymères de masse molaire élevée jusqu'à $240000 \text{ g.mol}^{-1}$, de contrôler leur architecture et d'ajuster leurs propriétés physico-chimiques [26, 27].

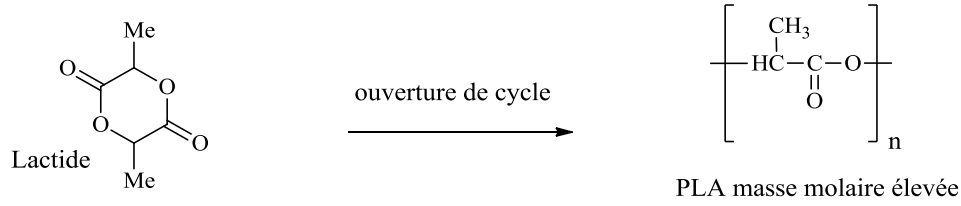


Figure 8 : Polymérisation par ouverture de cycle du lactide

En raison de ses propriétés de biodégradabilité et de biocompatibilité, le PLA a trouvé de nombreuses applications dans le domaine biomédical (fils de suture, agrafes ou prothèses) [28]. Depuis une dizaine d'années les domaines d'applications se sont considérablement élargis avec une production de l'ordre de 180 000 T/an. Par exemple NatureWorksllc commercialise du PLA pour une large gamme d'applications principalement dans les domaines de l'emballage alimentaire.

I.3.1.2. Polymères à base d'isosorbide

L'isosorbide est un monomère dérivé du glucose, rigide, non toxique et biodégradable. Il est utilisé dans la synthèse par polycondensation de différents types de polymères (polyester, polyuréthane, polyéther) (figure 9). Les polymères à base d'isosorbide possèdent une température de transition vitreuse (T_g) pouvant varier de 50 à 300°C selon leur nature et composition et sont surtout utilisés dans l'emballage [29].

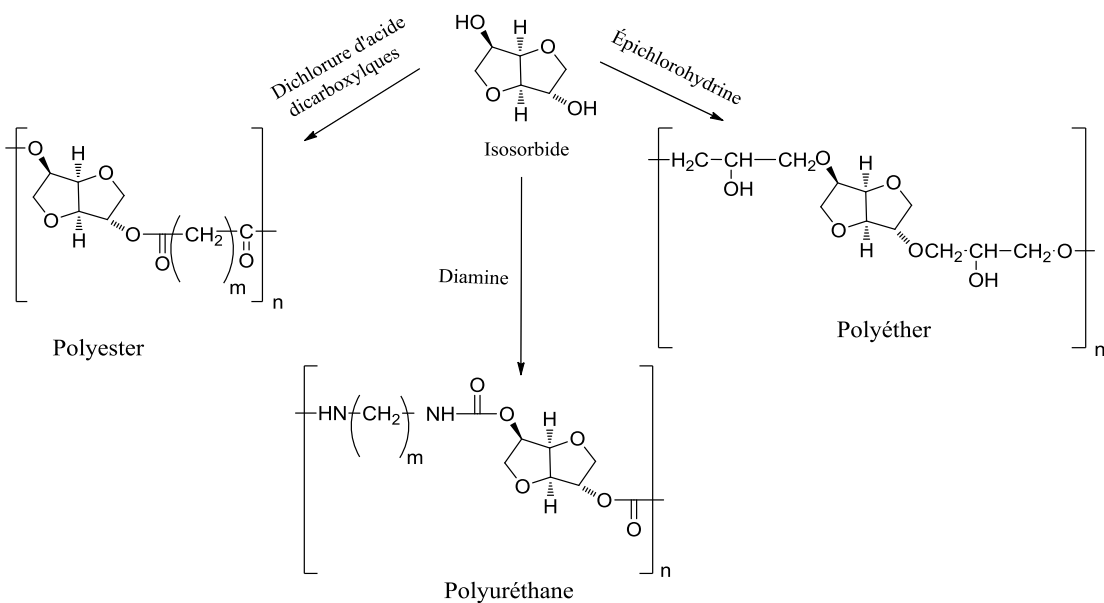


Figure 9 : Différents polymères obtenus à partir d'isosorbide

I.3.1.3. Polymères à base de furfural

Le furfural est produit industriellement depuis plus d'un siècle et sa production s'est propagée à travers le monde pour atteindre une production annuelle de près de 300 000 tonnes (à un prix de $\sim 0,5$ € / kg). Le furfural fait partie des dérivés de sucres, d'amidon ou de lignocellulose. La figure 10 illustre la synthèse de furfural à partir de pentosanes contenus dans les hémicelluloses [30].

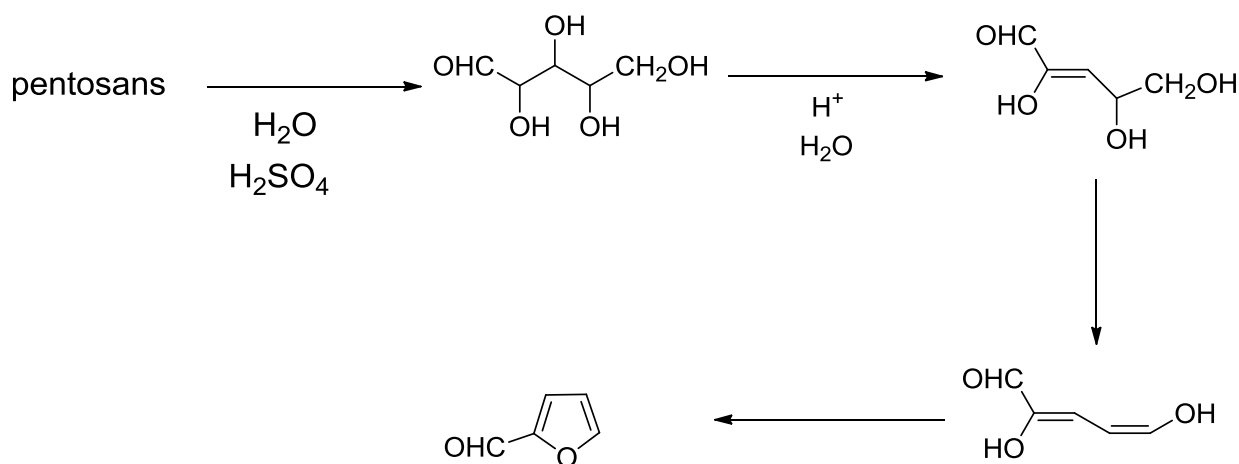


Figure 10 : Synthèse de furfural

Le furfural est utilisé comme synthon pour la chimie fine et surtout comme monomère pour la synthèse de biomatériaux (polyesters, polyamides, polyuréthanes) présentant différentes propriétés mécaniques, optiques, électroniques, photochimiques et écologiques [31].

I.3.1.4. Polymères à base d'oses (méth)acrylés

Grâce aux progrès remarquables réalisés dans le domaine de la glycoscience et de la glycotechnologie, les polymères à base d'oses, appelés glycopolymères, ont conduit à des matériaux importants dans l'exploration des interactions protéine-saccharide [32]. Plusieurs types de glycopolymères ont été synthétisés par polymérisation radicalaire mais l'inconvénient majeur de ce procédé a été la difficulté de contrôler la polymérisation et

d'obtenir des polymères bien définis. Les exemples présentés ici illustrent les travaux réalisés dans le but de mieux contrôler l'architecture des glycopolymères synthétisés.

Ainsi, Nagahata et coll [33] ont étudié la polymérisation radicalaire contrôlée du 3-*O*-acryloyl-1,2:5,6-di-*O*-isopropylidène- α -*D*-glucofuranoside (AGlc) seul ou en présence d'un monomère synthétique comme le styrène (figure 11). La polymérisation a été réalisée dans le *p*-xylène à 100°C en présence du nitroxyde de di-*tert*-butyle (DBN) et a permis d'obtenir des polymères avec un indice de polydispersité très faible ($1,2 < IP < 1,5$). L'obtention du copolymère amphiphile à blocs PS-*b*-PAGlc présentant une structure bien définie ouvre une nouvelle voie simple pour la synthèse de copolymères à base de sucres d'architectures diverses et bien contrôlées.

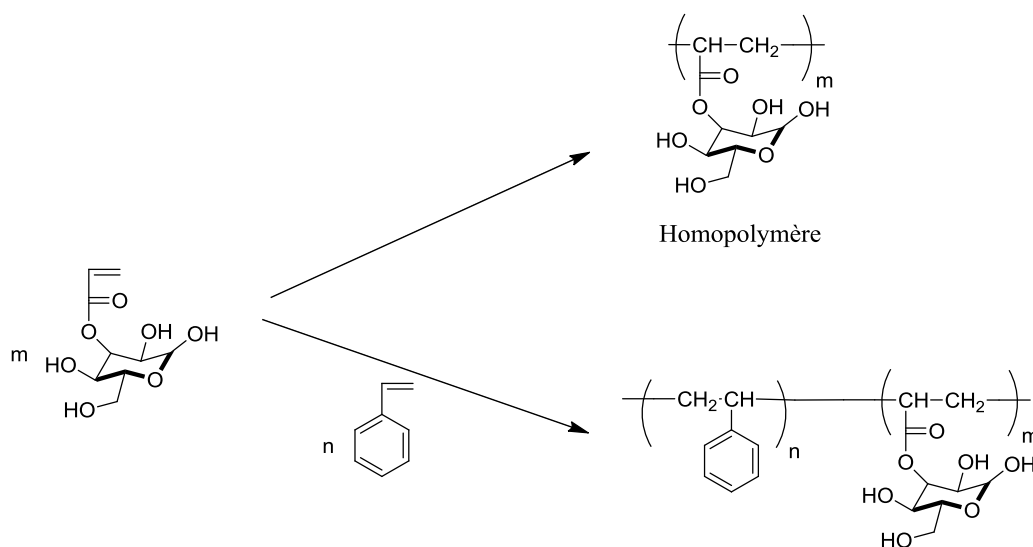


Figure 11 : Polymérisation radicalaire contrôlée de monosaccharide acrylé

De leur côté, Davis et coll [34] ont étudié la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT) du méthyl-6-*O*-méthacryloyl- α -*D*-glucoside. La polymérisation est réalisée en milieu aqueux légèrement basique en présence de l'acide 4-dithiobenzoate-4-cyanopentanoïque comme agent de transfert (figure 12). Dans ces conditions, la réaction de polymérisation est assez rapide avec 100% de conversion après 80 à 100 minutes. La masse molaire du polymère obtenu varie entre 22000 et 103000 g.mol⁻¹ avec un indice de polydispersité très faible de 1,1. Le polymère synthétisé est destiné à des applications dans le domaine biologique et biomédical.

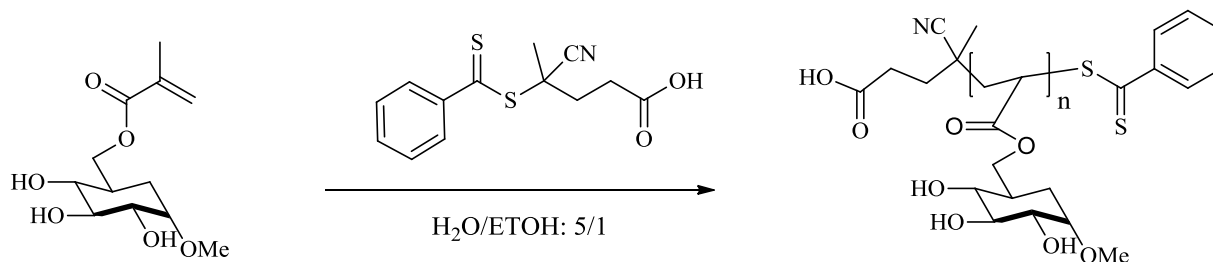


Figure 12 : Polymérisation RAFT du méthyl-6-*O*-méthacryloyl- α -D-glucoside

I.3.2. Polymères à base de terpènes

Le pinène est un monoterpène tricyclique. Il existe sous deux formes : l' α -pinène et le β -pinène. On le trouve dans des plantes très variées : le romarin, la passiflore, la menthe, le gingembre, la sauge ou encore la lavande, mais c'est surtout un des constituants majoritaires de l'essence de térébenthine qui représente environ 30% de la composition chimique de la résine des pins.

La première étude rapportée de polymérisation de l' α -pinène a montré que cet isomère est beaucoup moins réactif que son homologue (β -pinène). Les expériences effectuées à basse température en utilisant des acides de Lewis comme catalyseurs ont conduit principalement à des structures dimériques avec des conversions très faibles [35]. D'autres travaux ont été réalisés dans le but d'augmenter la réactivité de l' α -pinène en utilisant le système binaire AlCl₃/SbCl₃. Dans ces conditions, le poly(α -pinène) a été obtenu avec une masse molaire de 1140-1160 g.mol⁻¹ et la présence négligeable de structures dimériques [36, 37].

La polymérisation cationique du β -pinène en présence d'AlCl₃ comme amorceur (figure 13) a été étudiée sous irradiation micro-ondes, un processus doux et rapide [38]. Les homopolymères obtenus à base de β -pinène possèdent des masses molaires et des propriétés mécaniques relativement faibles mais montrent une bonne stabilité par rapport à l'irradiation UV et à la chaleur. Ils sont utilisés dans diverses applications telles que les résines adhésives et les additifs dans le plastique.

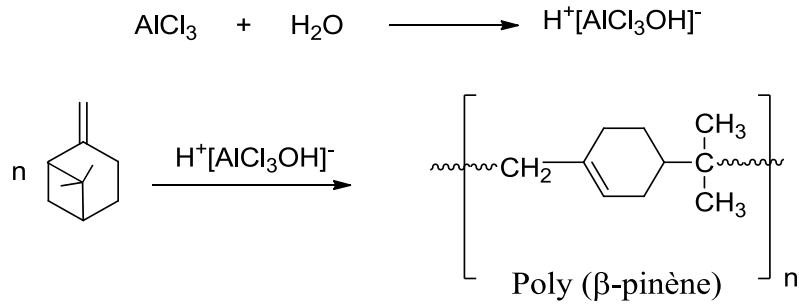


Figure 13 : Polymérisation cationique de β -pinène en présence d' AlCl_3

I.3.3. Polymères à base de triglycérides et de ses dérivés

L'exploitation des triglycérides et de ses dérivés est aussi vieille que la création de la civilisation. On peut tout d'abord citer leur utilisation dans la fabrication du savon, puis progressivement pour des applications plus larges et plus complexes comprenant les peintures, encres, plastifiants ou produits agrochimiques. La valorisation des triglycérides et de leurs dérivés dans le domaine des matériaux polymères est une voie très étudiée.

I.3.3.1. Polymères obtenus directement à partir de triglycérides modifiés

Les huiles végétales sont historiquement et actuellement les plus importantes matières premières renouvelables de l'industrie chimique. Elles proviennent de plantes variées (soja, palme, colza...) et contiennent essentiellement des triglycérides où les trois fonctions hydroxyle du glycérol sont estérifiées par des acides gras (figure 14).



Figure 14 : Structure générale d'un triglycéride et formules de quelques acides gras

Ces acides gras sont généralement de longues chaînes carbonées saturées ou insaturées (chaînes aliphatiques de type oléique, linoléique, linoléique ...), et peuvent porter des groupements fonctionnels de type hydroxyle (acide ricinoléique) ou époxy (acide vernolique) par exemple.

Les polymères préparés à partir de triglycérides présentent plusieurs avantages par rapport aux polymères préparés à partir des monomères à base de pétrole. Ils sont biodégradables et, dans de nombreux cas, ils peuvent être concurrentiels par rapport aux polymères pétroliers. Le cycle de vie des polymères à base de triglycérides est donné figure 15.

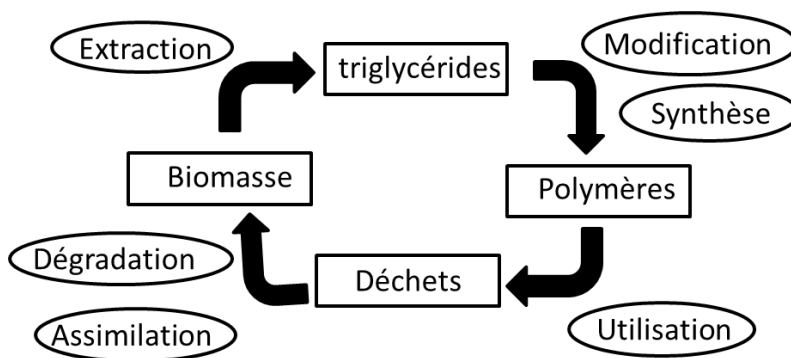


Figure 15 : Cycle de vie des polymères à base de triglycérides [39]

Pour illustrer cette partie, on peut citer, par exemple, les travaux de Park et coll [40] qui ont étudié la polymérisation cationique des huiles de ricin et de soja époxydées en présence de 1% en masse d'hexafluoroantimonate de N-benzylpyrazinium comme catalyseur à 110°C pendant 4h (figure 16). Le polymère obtenu à partir d'huile du ricin présente une température de transition vitreuse (Tg) égale à 38°C, tandis que le polymère obtenu à partir d'huile de soja présente une température de transition vitreuse (Tg) égale à 24°C.

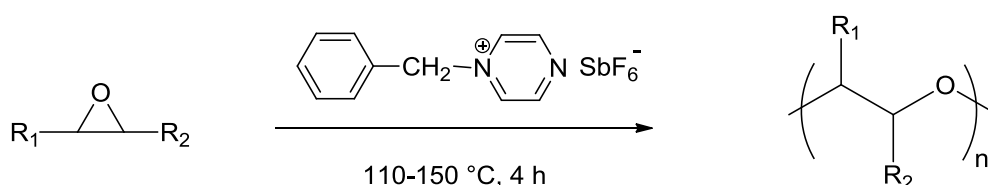


Figure 16 : Polymérisation par ouverture de cycle époxy internes induite par la chaleur et amorcée par un catalyseur cationique latent

I.3.3.2. Polymères obtenus à partir d'acides gras modifiés

L'hydrolyse des triglycérides conduit à la formation d'un mélange de glycérol et d'acides gras. En ce qui concerne la science des polymères, des contributions récentes montrent un intérêt dans l'utilisation des acides gras en tant que précurseurs de polymères tels que polyesters, polyéthers, polyamides, polyuréthanes et polyols [41, 42], non seulement en raison de leur caractère renouvelable, mais aussi parce qu'ils peuvent fournir des propriétés intéressantes aux polymères finaux.

L'acide sébacique, utilisé comme biolubrifiant, est par exemple obtenu à partir d'huile de ricin selon le procédé présenté sur la figure 17.

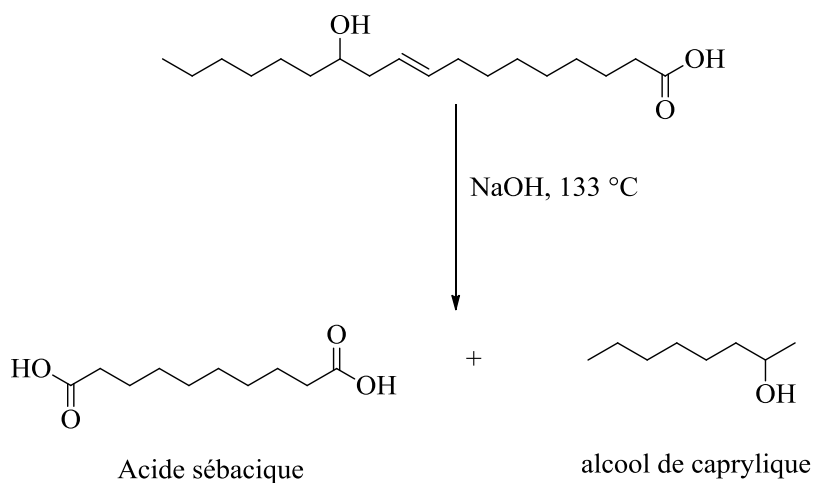


Figure 17 : Synthèse de l'acide sébacique à partir d'huile de ricin [43]

L'acide sébacique et ses dérivés sont utilisés dans la synthèse de polyamides et polyesters [44]. Michal et coll [45] ont également rapporté la synthèse de nouveaux copolymères dégradables de type poly(anhydride d'ester) par polycondensation d'un oligomère de poly(acide sébacique) avec l'acide ricinoléique (figure 18). Les polymères sont obtenus avec des masses molaires variant entre 2000 et 60000 g.mol⁻¹. Ils possèdent une grande stabilité au stockage et vis-à-vis de la stérilisation sous irradiation γ , ce qui les rend utilisables en tant que vecteurs de médicaments.

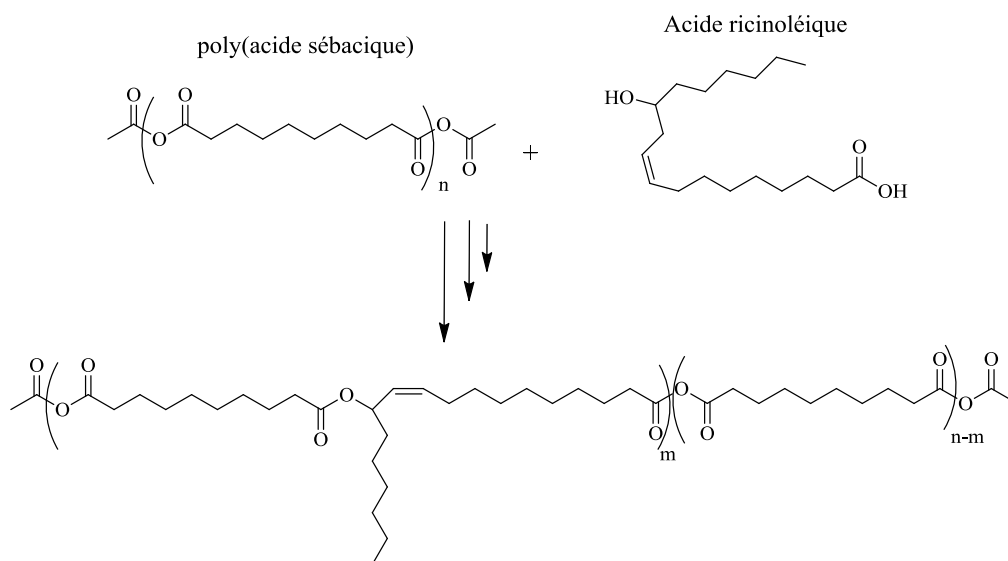


Figure 18 : Synthèse de poly(anhydride d'ester) à partir de poly(acide sébacique) et d'acide ricinoléique

La synthèse de polyamides à partir d'acides gras est très étudiée depuis plusieurs décennies. A la fin des années 40, la transformation de l'huile de ricin en acide amino-11 undécanoïque après des étapes successives de bromuration et d'amination permet la synthèse industrielle du PA11, celle-ci perdure aujourd'hui par exemple via la société Arkéma.

Les liaisons hydrogène entre les fonctions amide donnent aux polymères des propriétés très intéressantes telles que de hauts points de fusion, une bonne résistance à l'abrasion, une bonne stabilité thermique et une bonne inertie chimique. Ainsi, Wolff et *coll* [46] ont synthétisé le PA-13,13 à partir de l'acide brassylique (figure 19). Le polymère obtenu possède une structure semi-cristalline, une température de fusion de 174°C et une température de transition vitreuse égale à 56°C [47]. Plus récemment, Koning et *coll* [48] ont synthétisé des polyamides entièrement d'origine renouvelable à partir d'acide sébacique et de diaminoisoidide. Les différents polyamides obtenus présentent un point de fusion compris entre 152°C et 246°C et une température de dégradation à 5% de perte de masse variant entre 300 et 424°C.

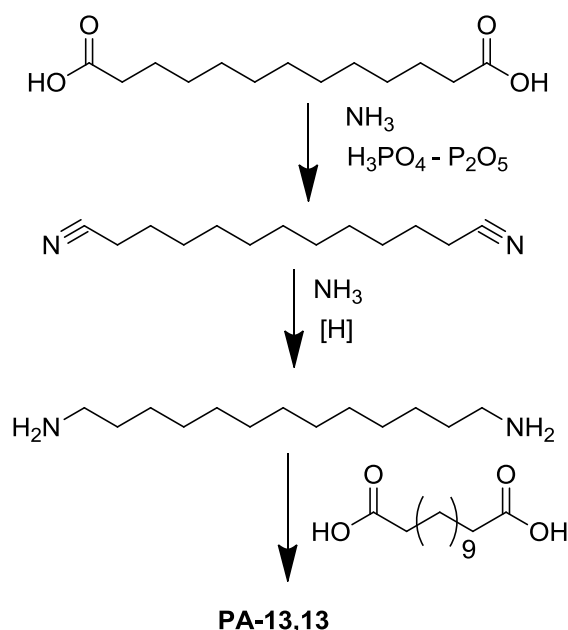


Figure 19 : Synthèse du PA-13,13 à partir de l'acide brassylique

Les polyéthers constituent une large famille de polymères utilisés principalement comme précurseurs de polyuréthanes, tensio-actifs, lubrifiants, ou additifs dans les domaines biomédicaux et cosmétiques. Kunz et *coll* [49] ont décrit la synthèse de polyéther à partir d'esters méthyliques d'acides gras (figure 20). Les différents polyéthers synthétisés présentent

des masses molaires très élevées ($2,3 \cdot 10^6 < M_w < 2,9 \cdot 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) et l'analyse thermique montre un comportement semi-cristallin pour la plupart d'entre eux.

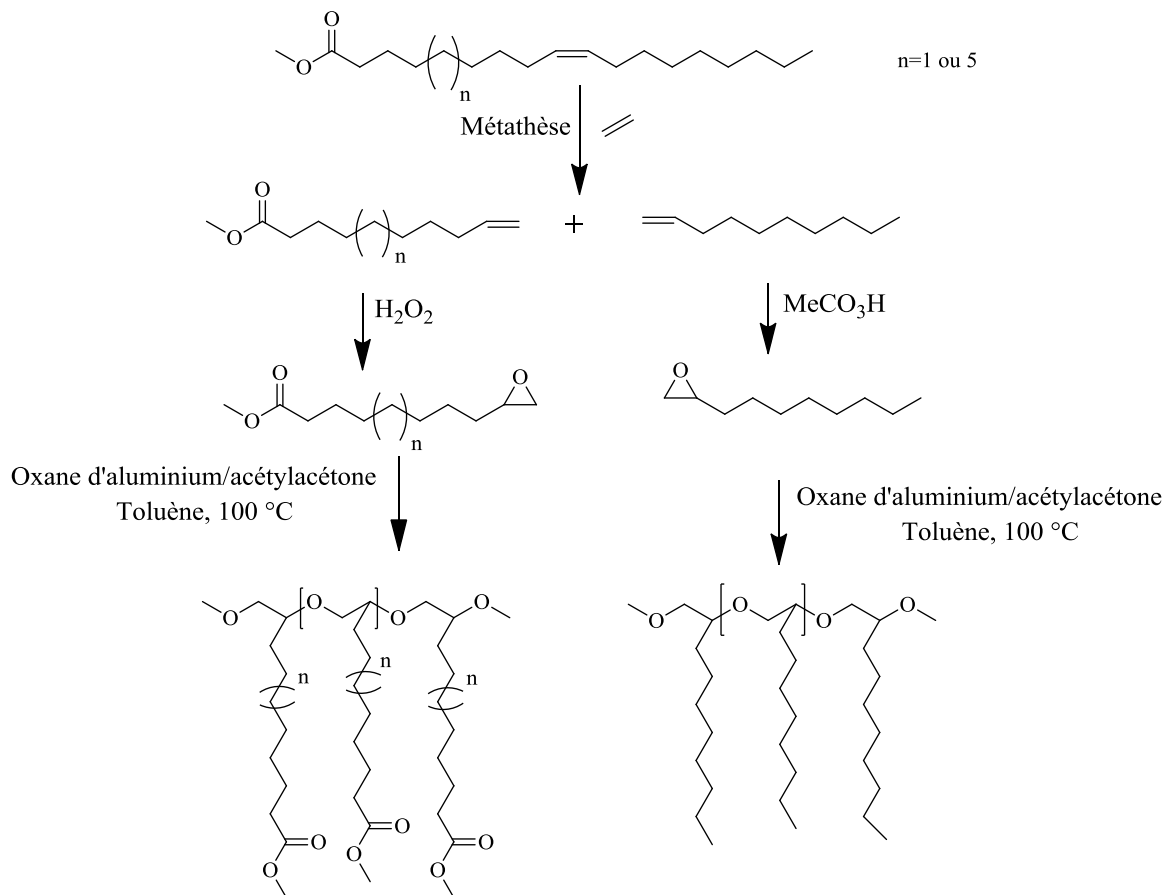


Figure 20 : Synthèse de polyéthers à partir d'oléate et d'érucate de méthyle

Une nouvelle stratégie efficace pour obtenir des polyuréthanes entièrement d'origine renouvelable à partir d'huile de ricin a été reportée par Meier et coll [50]. Il s'agit de polycondenser des dicarbamates de diméthyle (dérivés d'huile de ricin) et des diols en présence de 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]déc-5-ène (TBD) comme catalyseur (figure 21). Les polyuréthanes obtenus présentent des masses molaires élevées ainsi que de bonnes propriétés thermiques, représentant ainsi une alternative intéressante aux produits à base de pétrole.

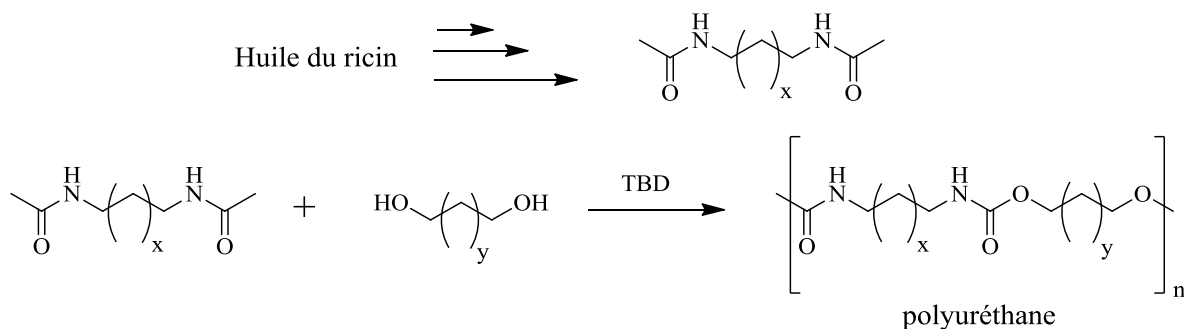


Figure 21 : Synthèse de polyuréthane par polycondensation de dicarbamates de diméthyle et de diols

Enfin, la figure 22 présente les différentes briques moléculaires pouvant être préparées à partir d'esters ou d'alcools dérivés d'acides gras par auto-métathèse ou métathèse croisée.

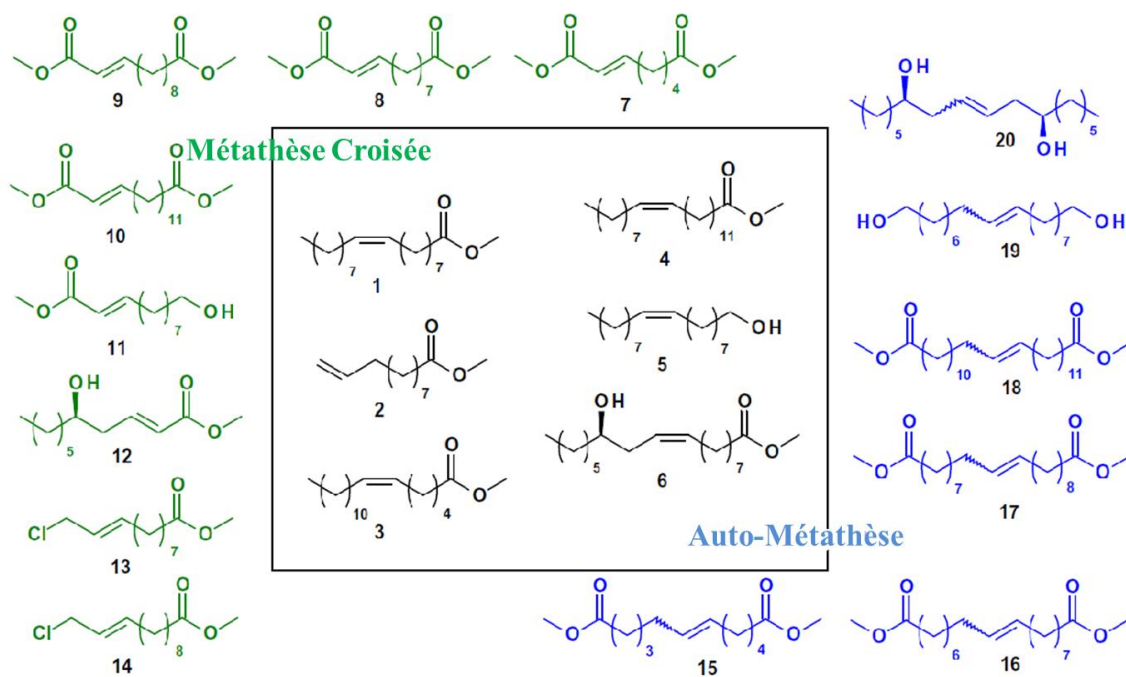


Figure 22 : Différents monomères obtenus à partir de dérivés d'acides gras par auto-métathèse ou métathèse croisée avec l'acrylate de méthyle ou le chlorure d'allyle [51-55]

I.3.3.3. Polymères obtenus à partir du glycérol

Les polyglycérols, polymères biodégradables, résultent de la condensation du glycérol sur lui-même, catalysée en milieu basique. Sivaiah et coll ont montré que cette réaction conduit plutôt à un mélange d'oligomères majoritairement linéaires [56]. La figure 23 montre une représentation schématique de la croissance linéaire, n'impliquant que les groupes OH

primaires. Par contre, la condensation des groupes OH secondaires avec les autres groupes conduit à la formation d'oligomères ramifiés. Ces oligomères sont surtout utilisés dans les cosmétiques, comme additifs alimentaires ou comme lubrifiants.

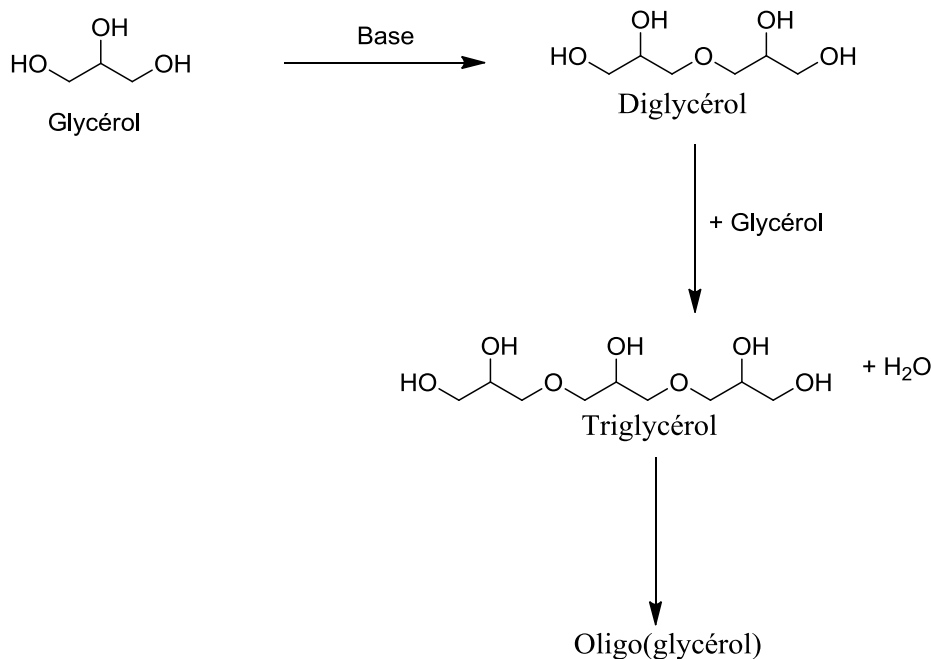


Figure 23 : Synthèse d'oligo(glycérol) à partir de glycérol

Ces oligomères dérivés du glycérol restent néanmoins à la marge des utilisations de ce composé. En effet, le glycérol est beaucoup plus largement utilisé comme précurseur de monomères destinés à la synthèse de matériaux polymères. Ces dérivés vont être plus spécifiquement développés dans le paragraphe suivant.

I.4. Le glycérol et ses dérivés

Le glycérol, plus communément appelé glycérine, est un composé organique naturel ayant comme nom systématique 1, 2, 3-propanetriol. C'est un chimiste suédois Carl Wilhelm Scheele qui a fait sa découverte en 1783 en traitant des huiles naturelles avec des métaux alcalins. Le glycérol est un liquide incolore, inodore, non toxique, visqueux et ayant un goût sucré. Il est très utilisé depuis plus de deux cents ans dans de nombreux domaines d'applications comme les explosifs (nitroglycérine), les cosmétiques, la pharmacutique, les savons et l'alimentaire [57].

Industriellement, le glycérol est principalement un produit secondaire de la production de biodiesel, il représente environ 10 % de la production de biodiesel, sachant que celle-ci représente par exemple 2.3 MT en 2012 pour le seul groupe Diester[®] opérant principalement en France. La production mondiale croissante de biodiesel par transestérification, saponification ou hydrolyse des huiles végétales (figure 24) ne cessant de croître, la quantité de glycérol disponible sur le marché augmente de façon considérable. Le glycérol est donc l'une des matières premières les plus importantes de l'oléochimie industrielle moderne.

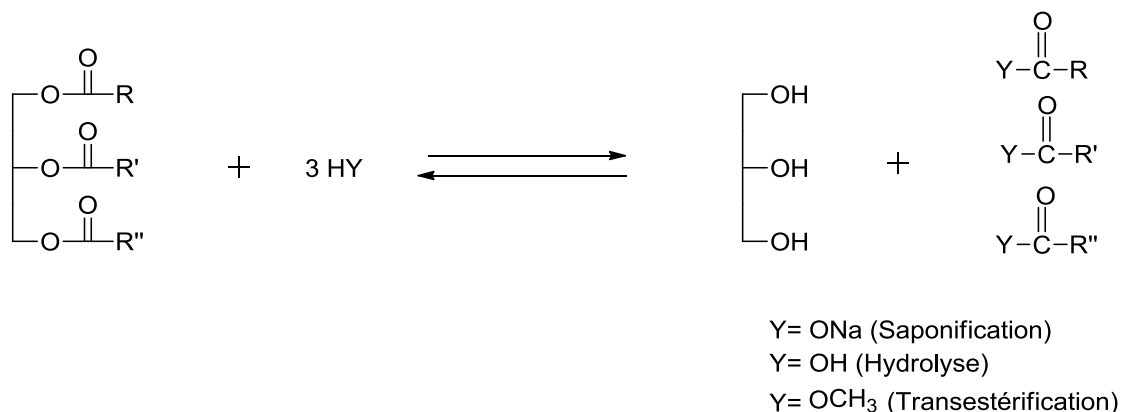


Figure 24 : Préparation du glycérol à partir de triglycéride [58]

Dans le contexte de développement durable et de valorisation de la biomasse, le glycérol est donc devenu un réactif important intervenant dans de nombreuses réactions chimiques pour la synthèse de produits de plus haute valeur ajoutée. L'ensemble des produits obtenus à partir du glycérol est regroupé dans la figure 25. Parmi tous ces dérivés, nous nous intéresserons plus précisément au carbonate de glycérol, au glycidol et aux esters de glycérol (monoglycérides) qui feront l'objet de cette thèse.

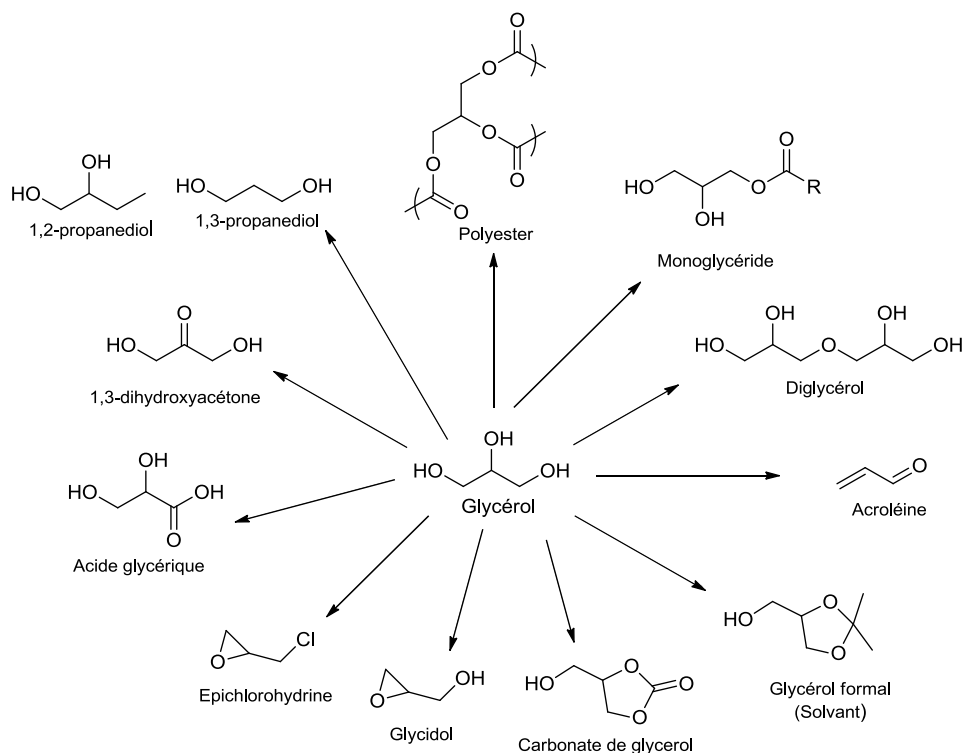


Figure 25 : Dérivés du glycérol [59]

I.4.1. Le carbonate de glycérol

Le carbonate de glycérol (GC) ou 4-hydroxyméthyl-1,3-dioxolan-2-one possède un groupement carbonate cyclique et un groupement nucléophile hydroxy libre (figure 26). Le GC est un composé employé comme solvant de nettoyage, additif, monomère pour la synthèse de polyesters, polycarbonates, polyuréthanes et polyamides, de tensioactifs, d'huiles lubrifiantes, et comme électrolyte dans les batteries. Le GC est également un excellent intermédiaire dans la synthèse du glycidol [60].

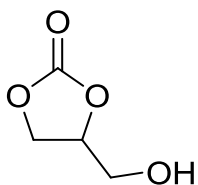


Figure 26 : Structure chimique du carbonate de glycérol

Les principales méthodes de préparation du GC sont fondées sur la réaction du glycérol avec (a) une source de carbonate (phosgène, carbonate d'alkylène, ou carbonate de dialkyle), (b) de l'urée, ou (c) du monoxyde de carbone et de l'oxygène [61].

I.4.1.1. Réaction entre le glycérol et un carbonate

Autrefois, le carbonate cyclique était synthétisé par réaction entre l'éthylène glycol et le phosgène mais, en raison de la forte toxicité du phosgène, des voies alternatives basées sur la transcarbonation du carbonate d'alkylène et de dialkyle ont été explorées [62].

La synthèse industrielle actuelle du carbonate de glycérol comporte deux étapes. La première étape consiste à faire réagir l'oxyde d'éthylène avec le dioxyde de carbone pour donner le carbonate d'éthylène. Celui-ci réagit ensuite avec du glycérol pour former le carbonate de glycérol et de l'éthylène glycol (figure 27). Ce procédé implique l'utilisation de catalyseurs basiques [63] tels que le bicarbonate et l'hydroxyde de sodium. La difficulté réside dans la purification du milieu réactionnel. En effet, isoler le carbonate nécessite plusieurs étapes : neutralisation du catalyseur, élimination des sels générés et distillation fractionnée à très faible pression. Plus récemment, un procédé de préparation du GC par transcarbonation du carbonate d'éthylène avec le glycérol en présence de supports catalytiques tels que des zéolites ou des résines échangeuses d'anions a été mis en point [64]. La transcarbonation entre le carbonate d'éthylène et du glycérol en présence du même catalyseur en milieu CO₂ supercritique [65] permet également la synthèse de carbonate de glycérol.

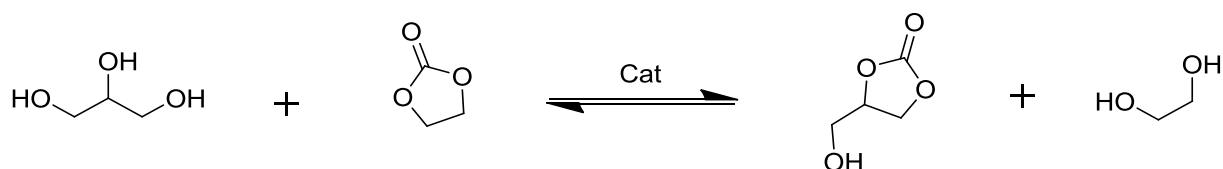


Figure 27 : Synthèse du carbonate de glycérol à partir du glycérol et du carbonate d'éthylène

Le carbonate de glycérol peut être également préparé par transcarbonation du glycérol avec le carbonate de diméthyle (DMC) (figure 28) dans des conditions douces (3h et 72°C) en présence de 3% en mole K₂CO₃ comme catalyseur et avec un excès molaire 3:1 en carbonate de diméthyle par rapport au glycérol. Le carbonate de glycérol est obtenu avec un très bon rendement (97%) [66].

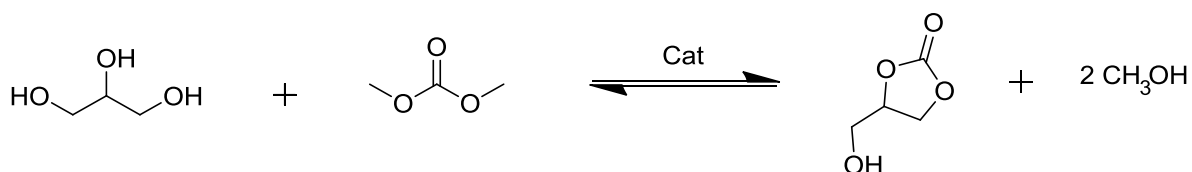


Figure 28 : Synthèse du carbonate de glycérol à partir du glycérol et du carbonate de diméthyle

Plus récemment, au sein de notre laboratoire, l'utilisation d'un nouveau catalyseur, le 1-n-butyl-3-méthylimidazolium-2-carboxylate au lieu du K_2CO_3 dans la réaction de transcarbonation du glycérol avec le DMC a été étudiée (figure 29). L'avantage de ce catalyseur par rapport au K_2CO_3 est qu'il est utilisé en plus faible quantité (1% en mole), que la durée de la réaction est réduite de moitié (80 minutes) et que le rendement est quantitatif.

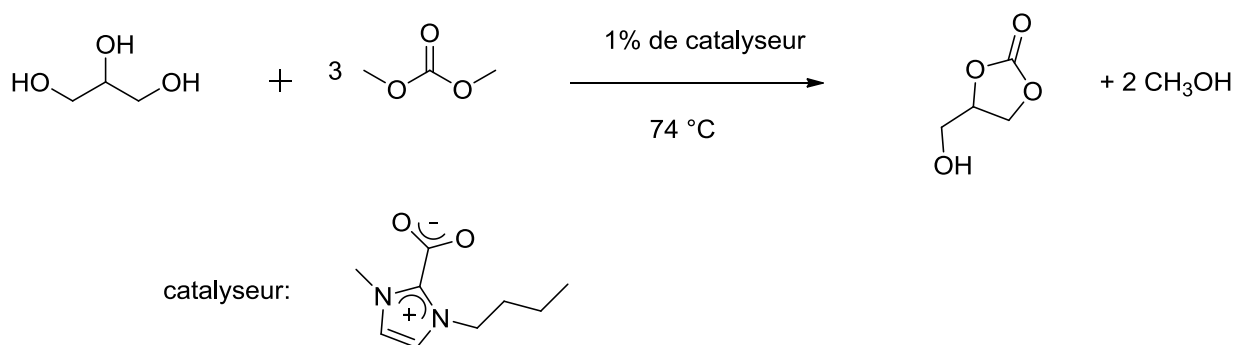


Figure 29 : Synthèse du carbonate de glycérol en utilisant le 1-n-butyl-3-méthylimidazolium-2-carboxylate comme catalyseur [67]

Une méthode enzymatique de production du carbonate de glycérol à partir de DMC et de glycérol en utilisant le Novozym 345 (*Lipase B Candida antarctica*) comme catalyseur a été étudiée par Jung et coll [68]. Les conditions optimales de la réaction réalisée en utilisant l'acétonitrile comme solvant sont : une quantité d'enzyme de 75g/L, un rapport molaire DMC/glycérol de 2, une température de réaction de 60°C. Dans ces conditions, le carbonate de glycérol est obtenu avec un très bon rendement (96%).

I.4.1.2. Réaction entre le glycérol et l'urée

Claude et coll [69] ont breveté un procédé de préparation du GC à partir d'urée et du glycérol qui utilise des catalyseurs solides de type sels métalliques (ex : $MnSO_4$) présentant des sites acide de Lewis (figure 30).

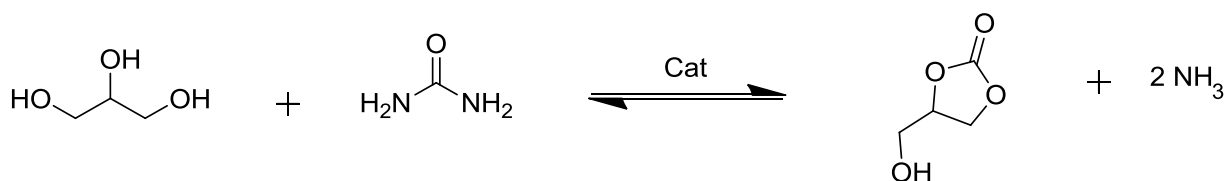


Figure 30 : Synthèse du carbonate de glycérol à partir de glycérol et d'urée

Plus récemment, Hammond et *coll* [70] ont développé une catalyse hétérogène à base de gallium, de zinc, et d'or fixés sur des oxydes et des zéolithes ZSM-5.

I.4.1.3. Réaction entre le glycérol et le mélange gazeux CO/O₂

Le GC a été également préparé par carbonylation oxydante du glycérol avec un mélange gazeux de monoxyde de carbone et d'oxygène en présence de PdCl₂ comme catalyseur [71]. Le catalyseur, utilisé en faible quantité (0.25% en mole), permet d'avoir une conversion de 92% et une sélectivité de 99% dans les conditions de la réaction (2.0 MPa CO, 1.0 MPa O₂, 140°C, 2h).

I.4.2. Le glycidol

Le glycidol (2,3-époxy-1-propanol) est un dérivé du glycérol qui contient deux groupes fonctionnels, un cycle époxyde et une fonction alcool (figure 31). Le glycidol est utilisé en tant que stabilisant pour les huiles naturelles et les polymères vinyliques, pour la synthèse de plusieurs intermédiaires chimiques tels que des dérivés éthers, esters et amines. Ainsi, le glycidol trouve des applications dans les revêtements de surface, la synthèse chimique et l'industrie pharmaceutique [72].

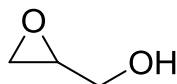


Figure 31 : Structure chimique du glycidol

Le glycidol est généralement produit par époxydation d'alcool allylique [73] en utilisant le peroxyde d'hydrogène en présence de V₂O₅ comme catalyseur (figure 32 – voie I). Ce procédé nécessite la neutralisation et l'extraction du glycidol du milieu aqueux pour obtenir le produit désiré. Actuellement, l'époxydation d'alcool allylique en présence de 30%

H_2O_2 dans le méthanol peut être catalysée en utilisant le silicate de titane [74]. L'utilisation de la catalyse hétérogène permet d'éviter les problèmes liés à la récupération du catalyseur. Dans ces conditions, le glycidol est obtenu avec une grande sélectivité et un rendement de 97%.

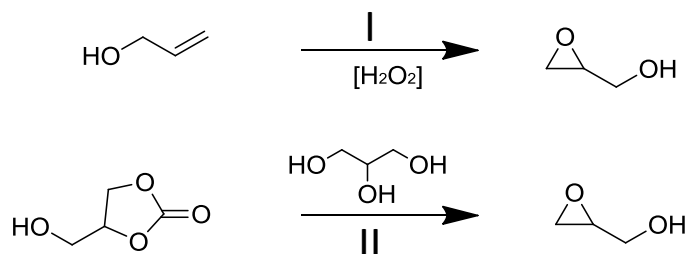


Figure 32 : Processus de production de glycidol

Les procédés industriels de synthèse du glycidol utilisant des réactifs issus du pétrole, des voies alternatives basées sur l'utilisation du carbonate de glycérol ont été explorées (figure 32 – voie II).

Malkemu et Currier [75] ont été les premiers à breveter la synthèse du glycidol à partir du carbonate de glycérol par catalyse homogène en utilisant un sel métallique en tant que catalyseur. La réaction est réalisée à haute température ($175\text{-}225^\circ\text{C}$) et à basse pression ($1\text{-}100$ mm Hg), et permet d'obtenir le glycidol avec un rendement de 80%.

Plus tard, Gaset et coll [76] ont breveté la production de glycidol par catalyse hétérogène en utilisant la zéolithe A comme catalyseur et le glycérol comme co-réactif (rendement 72% après 1h à 183°C sous une pression de 3.5 kPa).

Un procédé, décrit plus récemment par Diaz [77], propose la synthèse de glycidol à partir de carbonate de glycérol sous irradiation micro-ondes et ultrasons. Ce procédé présente l'avantage de travailler en l'absence de solvant et avec des conditions plus douces (catalyse hétérogène, pression atmosphérique et sélectivité totale).

I.4.3. Les monoglycérides

Comme nous l'avons vu précédemment, parmi les matières premières renouvelables qui peuvent être utilisées en chimie durable, les huiles végétales constituent une source importante dans l'industrie chimique. Ces ressources renouvelables sont ainsi utilisées pour la préparation de tensioactifs respectueux de l'environnement. En effet, les monoesters d'acides gras (monoglycérides) sont constitués d'une tête hydrophile et d'une queue hydrophobe (figure 33) qui leur confèrent des propriétés tensioactives et lubrifiantes. Compte tenu de leur nature polyfonctionnelle, les monoglycérides trouvent des applications dans l'industrie alimentaire, cosmétique et pharmaceutique [78].

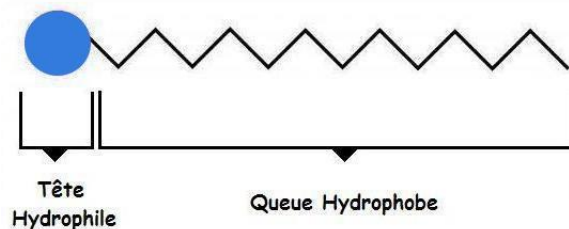


Figure 33 : Représentation schématique d'un tensioactif

Les monoglycérides peuvent être synthétisés selon trois voies (figure 34) : (a) estérification directe du glycérol, (b) transestérification du glycérol avec des esters méthyliques, et (c) glycérolyse des huiles végétales (triglycérides).

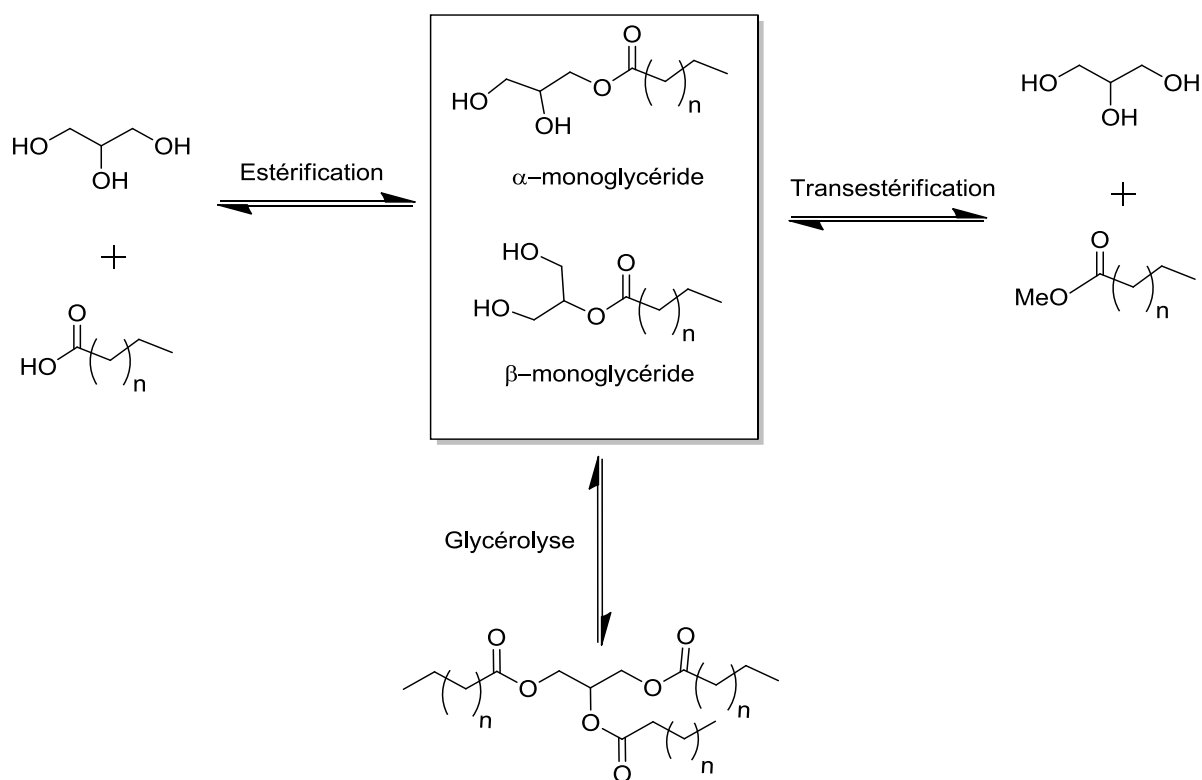


Figure 34 : Différentes voies de synthèse des monoglycérides [79]

I.4.3.1. Estérification directe du glycérol

I.4.3.1.1. Par catalyse acide en phase homogène

L'estérification est généralement effectuée en présence d'un catalyseur acide de type acide sulfurique, acide phosphorique ou acide sulfonique. En raison des réactivités similaires des trois fonctions hydroxyles du glycérol, les produits obtenus sont un mélange de mono-, di- et triesters, avec une teneur en monoglycérides variant entre 40 et 60%. La réaction effectuée en présence d'un catalyseur homogène présente plusieurs inconvénients comme la nécessité d'une étape de neutralisation en fin de réaction. De plus, ces procédés génèrent beaucoup de déchets, notamment des sels. Ainsi, des techniques de purification (distillation) complexes et coûteuses sont nécessaires pour isoler les monoglycérides avec des puretés supérieures à 80% [79].

La réaction d'estérification du glycérol avec l'acide acétique conduit à la formation d'un mélange de mono-, di et triacétates (figure 35). Il faut noter que le monoacétate et le

diacétate peuvent co-exister sous la forme de deux régioisomères en fonction de la position du groupement acétyle dans la molécule.

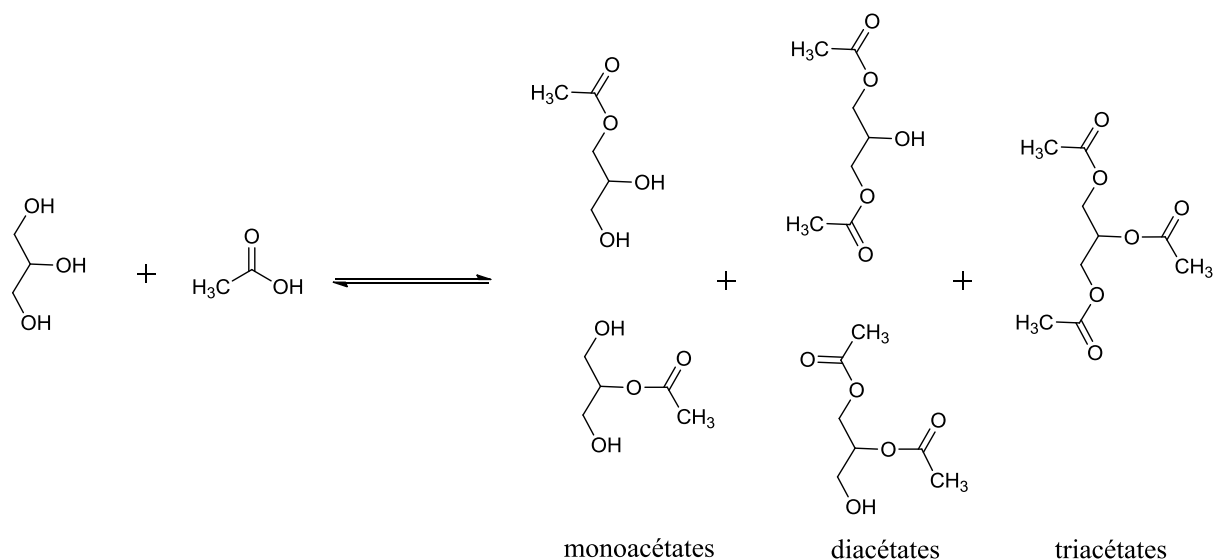


Figure 35 : Estérification du glycérol par l'acide acétique

Le monoacétate est utilisé comme solvant ou additif alimentaire [80]. Le diacétate peut servir comme matière première pour la production de polyesters biodégradables [81]. Le triacétate de glycérol est utilisé dans les cosmétiques et comme additif dans les carburants [82].

I.4.3.1.2. Par catalyse acide en phase hétérogène

Dans le but d'augmenter la sélectivité en triacétates, l'équipe de Melero et *coll* [82] a étudié la réaction d'estérification du glycérol par l'acide acétique en présence de silices mésoporeuses. En effet, la présence des silices mésoporeuses fonctionnalisées par l'acide sulfonique (figure 36) donne de meilleurs résultats comparés aux catalyseurs acides conventionnels. Les meilleures conditions de la réaction sont un rapport molaire acide acétique/glycérol de 9/1, une température de 125°C et une durée de 4 heures. Dans ces conditions, on obtient une conversion en glycérol supérieure à 90% avec une sélectivité en diacétate et triacétate de 80%.

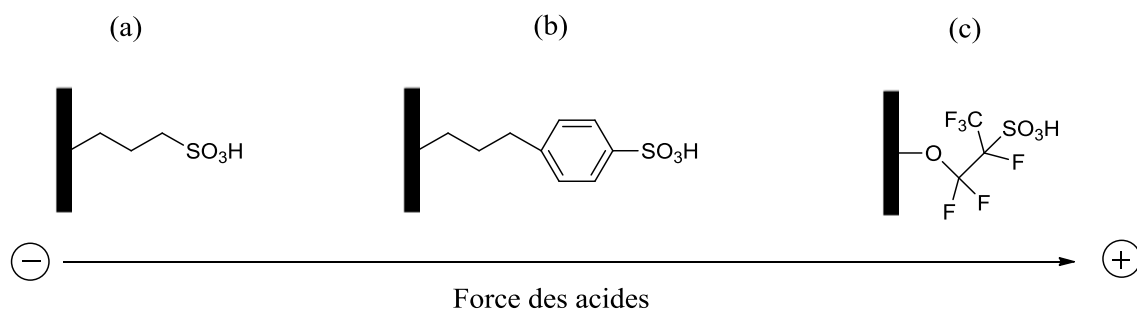


Figure 36 : Groupements (a) propyl-, (b) arène-, (c) perfluoro-sulfoniques greffés sur la silice

En 1999, Jacobs et *coll* [83] ont étudié l'estérification sélective du glycérol par des acides gras en présence de silices mésoporeuses fonctionnalisées par des sites sulfoniques. Plusieurs catalyseurs ont été préparés selon différentes méthodes :

- 1- par dépôt direct de groupes sulfoniques sur des silices pré-synthétisées de type gel de silice-60 (gel de silice-SO₃H) ou MCM-41(MCM-41-SO₃H_d).
- 2- par une méthode de co-condensation (HMS-SO₃H).
- 3- par une méthode de silylation sur la surface de MCM-41 pré-synthétisées (MCM-SO₃H_s).

L'activité catalytique de sélectivité en monoglycéride de ces quatre catalyseurs a été comparée à celle d'autres catalyseurs tels que la zéolite H-USY et une résine échangeuse d'ions (Amberlyst-15). Les différents tests ont été réalisés dans les conditions suivantes : rapport molaire acide laurique/glycérol égal à 1, pourcentage massique en catalyseur de 5% et température de 100°C. Le tableau 1 résume les résultats obtenus :

Catalyseur	Temps (h)	Conversion en acide (%)	Sélectivité en monoglycéride (%)
gel de silice-SO ₃ H	8	95	51
HMS-SO ₃ H	10	80	52
MCM-41-SO ₃ H _d	24	70	47
MCM-SO ₃ H _s	24	75	53
Amberlyst 15	12	75	44
H-USY	24	58	36

Tableau 1 : Réaction d'estérification du glycérol avec l'acide laurique en présence de catalyseurs hétérogènes

Les résultats montrent que le gel de silice-SO₃H est le catalyseur le plus efficace, suivi du catalyseur HMS-SO₃H. Les auteurs ont suggéré que cette activité supérieure est due à la bonne dispersion des groupes sulfoniques préparés par la méthode de dépôt, qui favorise la diffusion de l'acide laurique dans les pores des catalyseurs à base de silice. La zéolite H-USY présente une grande sélectivité en monoglycérides mais avec une activité très faible en comparaison avec les catalyseurs synthétisés. En conclusion, les matériaux mésoporeux sulfonique catalysent l'estérification biphasique du glycérol, avec une grande conversion et des rendements élevés en monoglycérides.

Dans le but d'améliorer la sélectivité en monoglycérides, Diaz et coll [84] ont synthétisé un catalyseur à base de silice à partir d'un mélange de plusieurs tensioactifs possédant différentes longueurs de chaînes hydrocarbonées tels que le bromure de cétyltriméthylammonium (C16TAB) et la n-dodécylamine (C12A) (figure 37).

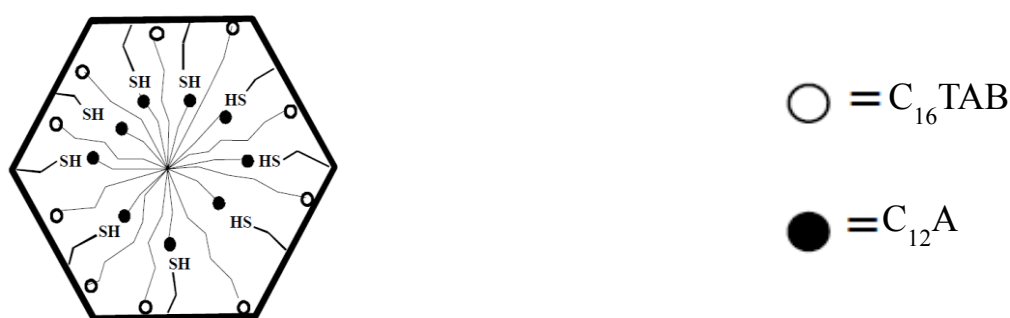


Figure 37 : Modèle proposé pour l'emballage de l'agent tensioactif et son interaction avec la silice et le propylthiol

La méthode de synthèse proposée permet d'aboutir à une meilleure répartition des sites sulfoniques à la surface de la silice, favorisée par une bonne diffusion de l'acide. Comme attendu, les catalyseurs synthétisés avec cette méthode sont plus sélectifs, avec un rendement en monoglycérides de 75% pour une conversion en acide laurique de 90% contre seulement 40% de rendement en monoglycérides pour 96% de conversion en acide laurique dans le cas de catalyseurs classiques de type MCM-41-SO₃H.

I.4.3.2. Transestérification du glycérol avec des esters méthyliques

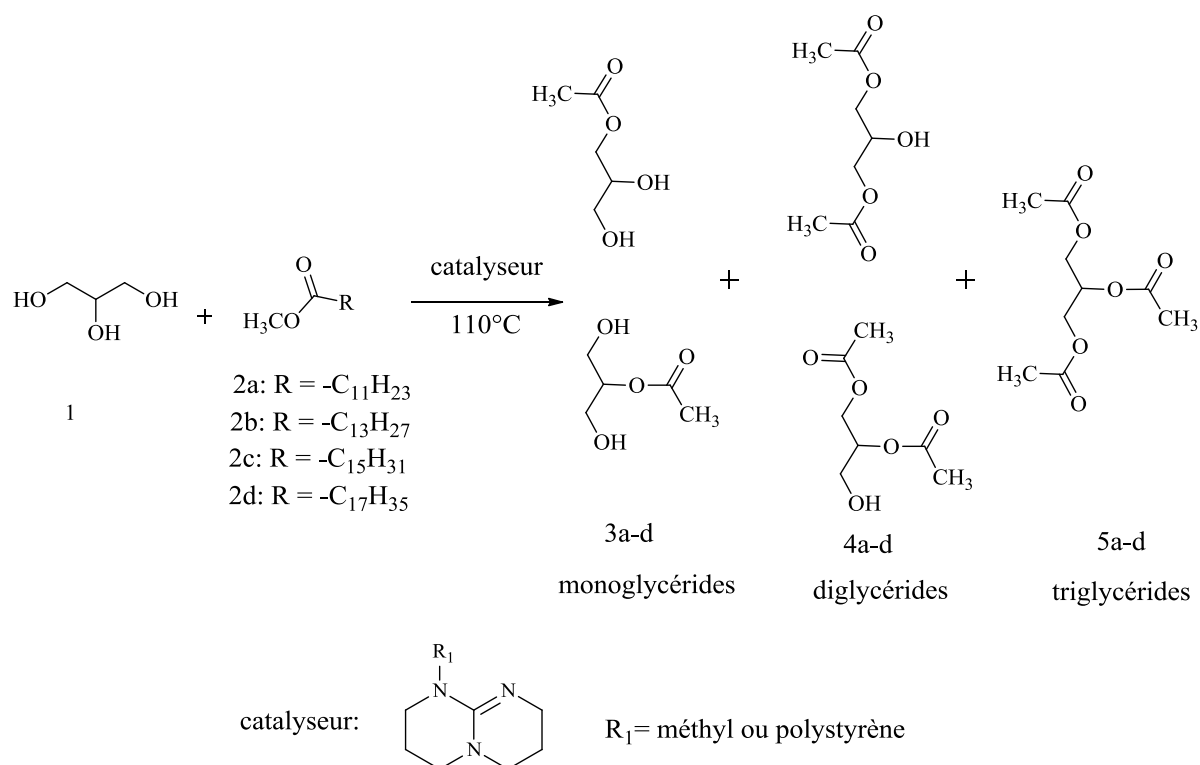
La réaction de transestérification du glycérol avec un ester méthylique nécessite également la présence d'un catalyseur. En 2002, Bancquart et *coll* [85] ont testé l'activité catalytique des oxydes métalliques tels que MgO, ZnO, La₂O₃ et CeO₂. Les tests catalytiques ont été réalisés en utilisant un rapport molaire glycérol/stéarate de méthyle de 1, en présence de 2,7% en masse de catalyseur et à 220°C. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 2.

Catalyseur	Conversion du stéarate de méthyle (%)	Sélectivité (%)		
		Monoesters	Diesters	Triesters
sans	2.5	100	0	0
ZnO	18	80	20	0
MgO	80	38	50	12
CeO ₂	82	42	52	6
La ₂ O ₃	97	28	61	11

Tableau 2 : Sélectivité et activité catalytiques de différents oxydes métalliques dans la réaction de transestérification du glycérol avec le stéarate de méthyle

L'oxyde de lanthane est le catalyseur le plus actif avec une conversion en stéarate de méthyle de 97% mais avec un faible rendement en monoester de 28%. Par contre, la meilleure sélectivité de 80% est obtenue avec l'oxyde de zinc, mais la conversion n'atteint que 14%.

Jérôme et *coll* [86] ont étudié, quant à eux, la transestérification sélective du glycérol avec plusieurs esters méthyliques dont les longueurs de chaîne varient de 11 à 17 atomes de carbone (figure 38). Des dérivés de la guanidine sont utilisés comme catalyseurs soit en phase homogène, soit en phase hétérogène par fixation sur des supports hydrophobes (polystyrène).


Figure 38 : Transestérification catalysée du glycérol

Les tests catalytiques ont été réalisés en utilisant un rapport molaire glycérol/ester méthylique de 1 à 220°C et sans solvant. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 3.

Système	R	Temps (h)	Conversion (%)	Sélectivité (%)		
				Monoesters	Diesters	Triesters
Homogène	C ₁₁ H ₂₃	2	100	62	33	5
	C ₁₃ H ₂₇	3	97	65	30	5
	C ₁₅ H ₃₁	3.5	98	62	34	4
	C ₁₇ H ₃₅	3.5	99	63	34	3
Hétérogène	C ₁₁ H ₂₃	8	96	62	32	6
	C ₁₃ H ₂₇	8	99	59	34	7
	C ₁₅ H ₃₁	8	100	55	39	6
	C ₁₇ H ₃₅	8	98	47	45	8

Tableau 3 : Sélectivité et activité catalytiques des dérivés de la guanidine dans la réaction de transestérification en système homogène et hétérogène

L'analyse des résultats montre que la réaction par catalyse hétérogène est plus longue que par catalyse homogène. La sélectivité en monoglycérides en catalyse homogène est de l'ordre de 65% quelle que soit la longueur de la chaîne d'ester. Par contre, dans le cas de la catalyse hétérogène, on remarque que la sélectivité en monoglycérides diminue avec l'augmentation de la longueur de la chaîne R au bénéfice des di- et triesters. Cette baisse de sélectivité est due à l'interaction plus forte entre les esters méthyliques à longues chaînes et le polystyrène qui possède un caractère hydrophobe favorisant un meilleur contact entre ces esters et le catalyseur.

Barrault et *coll* [87] ont également étudié le greffage de guanidine (7-méthyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]déc-5-ène) (Me-TBD) (figure 39) sur des silices hydrophiles et des supports hydrophobes de polystyrène.

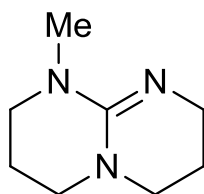


Figure 39 : Structure chimique de la guanidine (Me-TBD)

Plusieurs catalyseurs ont été préparés, le premier catalyseur résultant du greffage direct de TBD sur le polystyrène (PS-TBD). Deux autres catalyseurs hybrides TBD-silice ont été synthétisés. Le premier a été obtenu par greffage direct de TBD sur la surface de silice (KG-TBD), le second par une réaction de copolymérisation entre la silice et le TBD (HMS-TBD).

L'activité de ces trois catalyseurs a été évaluée dans la réaction de transestérification du glycérol avec divers esters méthyliques. Les différents tests ont été réalisés à 110°C dans le DMSO comme solvant avec un rapport molaire glycérol/ester méthylique de 1. La figure 40 illustre les différentes réactivités entre les trois catalyseurs synthétisés en fonction du temps.

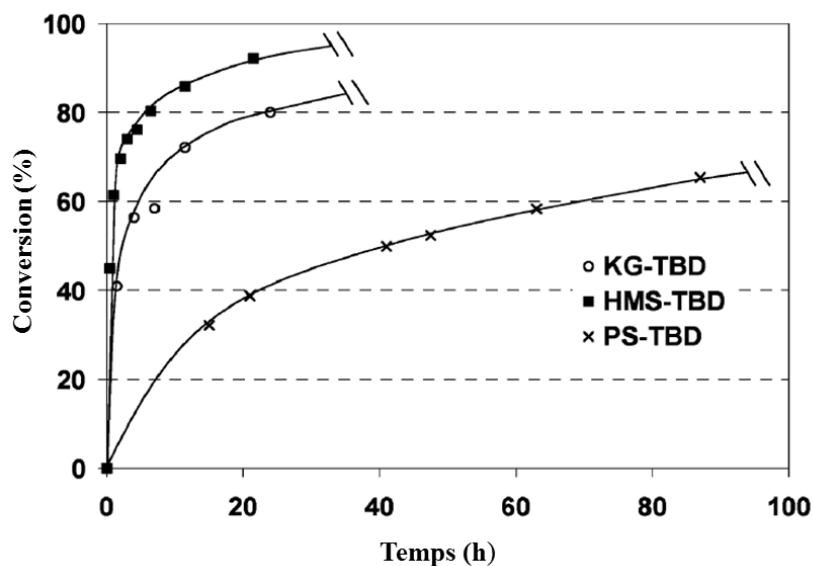


Figure 40 : Comparaison des activités catalytiques de PS-TBD, KG-TBD et HMS-TBD [87]

Le catalyseur HMS-TBD présente une réactivité plus élevée que KG-TBD. Les auteurs suggèrent que cette différence d'activité est due à la plus grande hydrophilie de HMS-TBD. En effet, le greffage direct de TBD sur la surface de silice (cas de KG-TBD) entraîne une diminution de l'hydrophilie en raison de la grande densité de greffage (faible densité de silanols libres). Par contre, dans le cas de HMS-TBD préparé par la méthode de copolymérisation, on obtient des silices plus hydrophiles en raison de la plus grande densité de silanols libres présents à la surface du matériau. La plus faible réactivité du PS-TBD est attribuée au caractère hydrophobe du support (polystyrène) sur lequel a été greffé le TBD qui entraîne une diminution d'interaction entre le glycérol et le catalyseur. En conclusion, il est possible d'établir une relation entre l'hydrophilie des catalyseurs et la réactivité qui suit l'ordre suivant : HMS-TBD > KG-TBD > PS-TBD.

I.4.3.3. Glycérolyse des huiles végétales

La littérature ne mentionne qu'un seul exemple de glycérolyse d'huiles végétales en présence de glycérol. Il s'agit d'une réaction de transestérification d'un triglycéride par catalyse hétérogène pour la synthèse sélective de monoglycérides (figure 41).

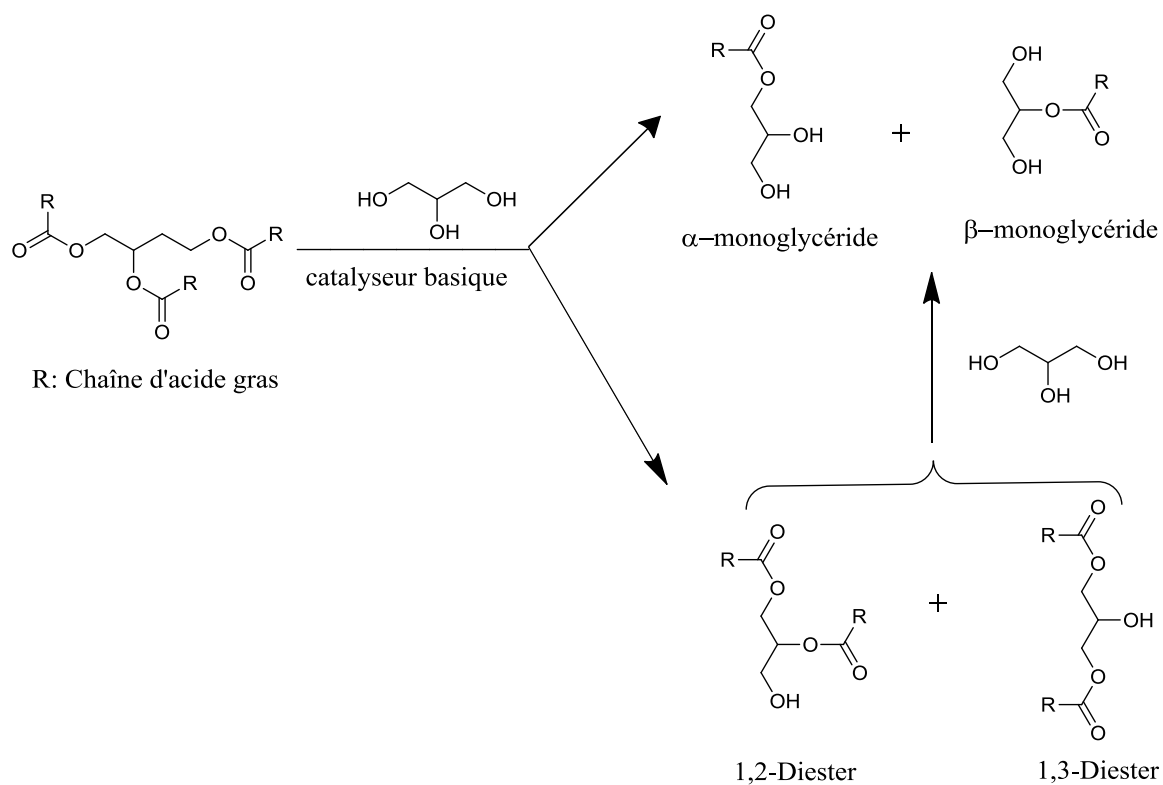


Figure 41 : Glycérolyse de triglycérides [88]

Corma et *coll* [88] ont étudié l'activité catalytique de plusieurs catalyseurs de basicité croissante dans l'ordre suivant : MCM-41-Cs < sépiolite Na-Cs < hydrotalcite (HT) < MgO. La trioléine est choisie comme huile végétale modèle. Les tests catalytiques ont été réalisés en utilisant un rapport molaire glycérol/trioléine de 12, en présence de 4% en masse de catalyseur et à 240°C. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 4.

Catalyseur	Conversion (%)	Rendement (%)		Sélectivité en monoglycérides (%)
		Monoesters	Diesters	
Sans	13	7	6	53
MCM-41-Cs	26	12	14	46
sépiolite Na-Cs	45	34	11	75
HT	92	72	20	78
MgO	97	73	24	75

Tableau 4 : Sélectivité et activité catalytiques des différents catalyseurs basiques solides dans la réaction de transestérification d'un triglycéride avec le glycérol

Les résultats obtenus montrent qu'il existe une relation entre la basicité du catalyseur et la réactivité. En effet la conversion en triglycérides augmente avec la basicité des catalyseurs. MgO et HT sont les deux catalyseurs les plus actifs, avec des conversions respectives de 97% et 92% ainsi qu'une bonne sélectivité en monoglycérides de l'ordre de 75%. La plus faible activité de MCM-41-Cs et de la sépiolite Na-Cs est attribuée à leur faible basicité.

II. La photopolymérisation comme procédé « vert »

L'utilisation de la photopolymérisation comme procédé de synthèse de polymères issus de la biomasse est en perpétuel développement. Après un rappel des principes de base de la photopolymérisation, cette partie sera plus particulièrement consacrée à l'état de l'art des travaux réalisés dans le domaine de la photopolymérisation des monomères biosourcés.

II.1. Généralités sur la photopolymérisation

Le traitement par irradiation UV est l'une des méthodes les plus efficaces pour amorcer des réactions chimiques pouvant conduire à la synthèse de nouveaux matériaux. Cette technique est devenue une technologie très répandue pour la mise en œuvre des polymères sous la forme de films minces notamment comme revêtement de protection. Elle présente de nombreux avantages dont certains permettent de lui conférer le qualificatif de procédé « vert » : la rapidité de l'obtention des couches minces, l'absence de solvant dans les formulations, la faible consommation d'énergie et la possibilité de choisir avec précision les zones que l'on veut insoler [89]. Ces systèmes sont utilisés dans plusieurs secteurs industriels qui nécessitent la mise en œuvre d'adhésifs, d'encre d'imprimerie, pour la fabrication de micro-circuits électroniques, de plaques d'impression, le durcissement de colles et vernis (cosmétiques), de matériaux composites et des résines dentaires [90, 91].

La photopolymérisation est un procédé permettant de transformer un monomère ou oligomère fluide en un solide. Elle met en jeu un processus de polymérisation en chaîne dont l'étape d'amorçage est de nature photochimique. Une formulation photopolymérisable est donc essentiellement constituée des deux composés chimiques de base suivants :

- un monomère (ou plus généralement un mélange formulé) portant une ou plusieurs fonctions réactives qui, en polymérisant, donne naissance à un polymère le plus souvent tridimensionnel en raison de la fonctionnalité des monomères supérieurs à deux.

- un photoamorceur qui, sous l'action du rayonnement UV, génère des centres actifs vis-à-vis du groupement fonctionnel.

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.

Le photoamorceur est une molécule organique qui, en l'absence d'irradiation, se trouve à l'état fondamental, et qui, suite à l'absorption d'un photon provenant d'un rayonnement UV et possédant une énergie suffisante, passe à un état excité conduisant à la formation de radicaux ou d'ions. Le choix du photoamorceur est d'une importance primordiale. Un photoamorceur adéquat doit répondre à plusieurs critères [92] :

- il doit présenter une forte absorption dans le domaine d'émission de la source lumineuse utilisée ;
- les états excités doivent avoir une courte durée de vie pour éviter la désactivation par l'oxygène ;
- il doit présenter une bonne solubilité dans le mélange réactionnel ;
- les radicaux ou les ions issus des états excités doivent être produits avec un rendement quantique aussi élevé que possible et être réactifs envers le groupement fonctionnel du monomère.

L'étape d'amorçage définit la nature des espèces réactives. Ensuite, les étapes de la réaction sont les mêmes que pour une polymérisation conventionnelle. On distingue donc deux principaux mécanismes de photopolymérisation : radicalaire ou cationique.

II.1.1. Photopolymérisation par voie radicalaire

La photopolymérisation radicalaire concerne, par ordre de réactivité décroissante, les résines comportant des insaturations de type acrylate, méthacrylate, allylique et vinylique [90, 93]. C'est le processus le plus répandu en raison de la grande diversité de ces résines sur le marché. L'inconvénient de ce mécanisme est que la réaction de polymérisation est inhibée par

la présence de l'oxygène de l'air qui réagit avec les radicaux libres et empêche l'amorçage de la polymérisation [93, 94].

Il existe deux types principaux de photoamorceurs radicalaires classés suivant leur mécanisme de décomposition (figure 42) :

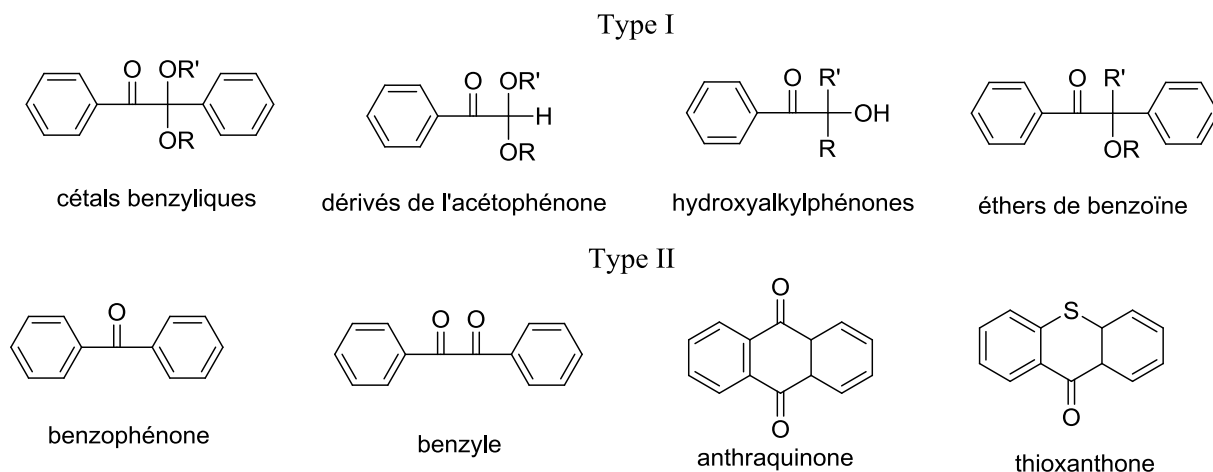


Figure 42 : Différents amorceurs pour la photopolymérisation radicalaire

Les photamorceurs, dits photoamorceurs de type I, sont principalement des cétones aromatiques, des éthers de benzoïne et des cétals benzyliques [95-97]. Sous rayonnement UV, ils subissent une coupure hétérolytique ou homolytique conduisant à la formation de deux radicaux susceptibles d'amorcer la polymérisation (figure 43).

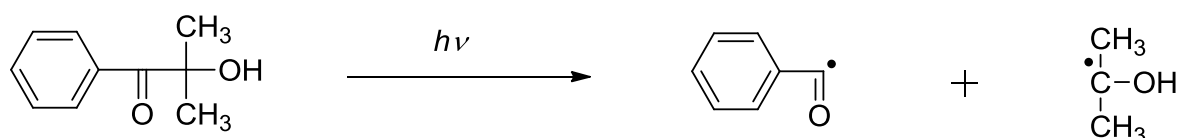


Figure 43 : Photolyse de la 2-hydroxy-2-méthyl-1-phényl-1- propan-1-one (Darocur 1173)[®]

Les photoamorceurs, dits photoamorceurs de type II, sont des composés comme la benzophénone, la thioxanthone et leurs dérivés respectifs [98, 99]. Sous irradiation UV, ceux-ci arrachent un proton à une molécule ayant un hydrogène labile [100], conduisant à la formation de deux radicaux, dont un radical cétyle, qui amorcent la polymérisation (figure 44).

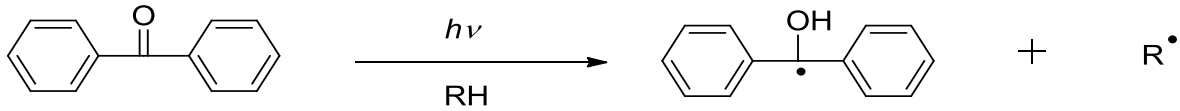
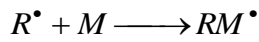
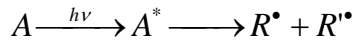


Figure 44 : Photolyse de la benzophénone

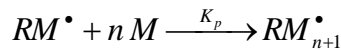
Le mécanisme de durcissement radicalaire sous rayonnement UV fait intervenir trois étapes [101] : l'amorçage, la propagation et la terminaison (figure 45).

• **Amorçage :**



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

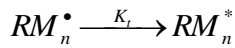
• **Propagation :**



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

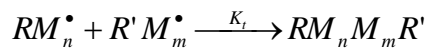
• **Terminaison :**

Monomoléculaire :



$$V_t = k_t [RM_n^\bullet] = V_a \text{ (EQS)}$$

Bimoléculaire



$$V_t = 2k_t [RM_n^\bullet]^2 = V_a \text{ (EQS)}$$

Figure 45 : Mécanisme de polymérisation radicalaire

Dans le cas de monomères monofonctionnels, en faisant l'hypothèse de l'état quasistationnaire (EQS) et d'une terminaison bimoléculaire :

$$V_t = 2k_t [RM_n^\bullet]^2 = V_a \quad \text{d'où} \quad [RM_n^\bullet] = \sqrt{\frac{V_a}{2k_t}}$$

La vitesse de polymérisation s'écrit alors :

$$V_p = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} (2,3\phi_a \varepsilon \ell I_0)^{0,5} [M][A]^{0,5}$$

avec k_p : constante de vitesse de propagation
 k_t : constante de vitesse de terminaison
 ϕ_a : rendement quantique d'amorçage
 ε : coefficient d'extinction molaire
 ℓ : épaisseur de l'échantillon
 I_0 : intensité du rayonnement incident
 $[A]$: concentration en photoamorceur
 $[M]$: concentration en monomère.

Dans le cas de monomères multifonctionnels, la chaîne en croissance a très vite une structure tridimensionnelle et a alors très peu de chance de rencontrer un autre radical macromoléculaire en croissance. Elle se trouve de ce fait piégée dans le réseau et le seul mode de terminaison possible est monomoléculaire. L'hypothèse de l'état quasi-stationnaire conduit donc à :

$$V_t = k_t[RM_n^*] = V_a \quad \text{d'où} \quad [RM_n^*] = \frac{V_a}{k_t}$$

La vitesse de polymérisation s'écrit alors :

$$V_p = 2,3 \frac{k_p}{k_t} \phi_a \varepsilon \ell I_0 [M] [A]$$

Ces équations restent valables pour calculer des vitesses instantanées. En revanche les constantes cinétiques sont fortement affectées par l'évolution du milieu réactionnel résultant de sa prise en masse (augmentation de la viscosité et de la Tg, conduisant à un matériau vitreux).

II.1.2. Photopolymérisation par voie cationique

Contrairement à la photopolymérisation radicalaire, la photopolymérisation cationique est insensible à l'oxygène de l'air. En revanche, elle se caractérise par l'existence d'un phénomène de post-polymérisation, c'est-à-dire que la polymérisation continue après arrêt de l'irradiation. Les composés porteurs de groupement hétérocyclique (époxyde, lactone, éther cyclique, ...) ou vinyléther sont les principales résines photopolymérisables par voie cationique (figure 46).

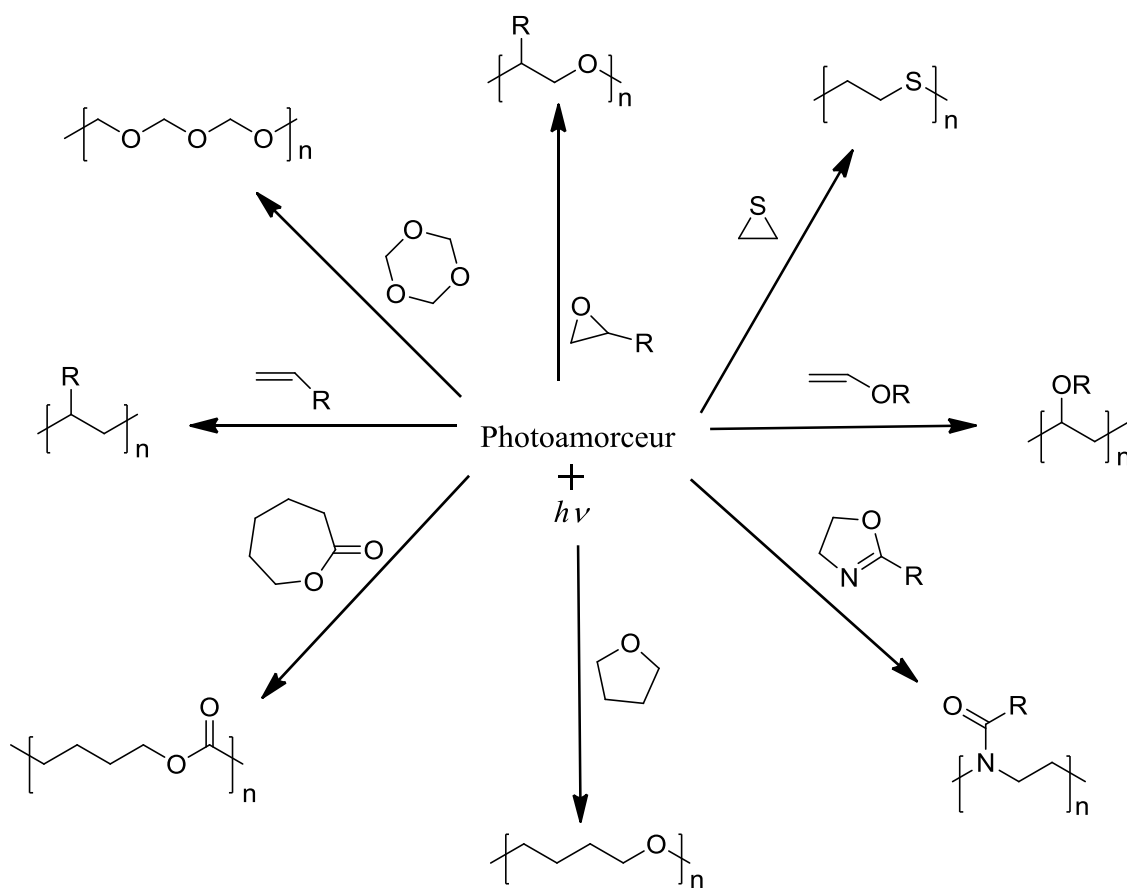


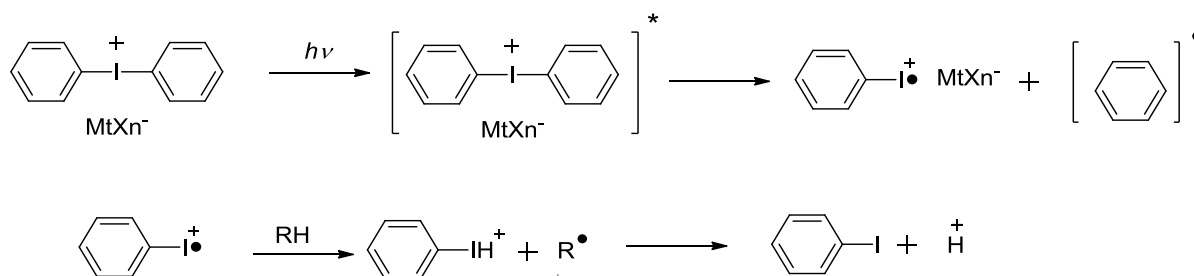
Figure 46 : Monomères photopolymérisables par voie cationique [102]

Les photoamorceurs cationiques sont classés en deux catégories suivant l'acide qu'ils libèrent :

- ceux qui génèrent des acides de Brönsted (les plus couramment employés) ;
- ceux qui génèrent des acides de Lewis.

Les amorceurs qui génèrent des acides de Brönsted [95, 103] les plus utilisés sont des sels de diaryliodonium ou triarylsulfonium. Lors de leur photolyse sous rayonnement UV en présence d'un composé donneur d'hydrogène, ces sels génèrent des acides forts. La figure 47 présente un exemple de photolyse de sels d'iodonium. Un radical aromatique ainsi qu'un cation aromatique radicalaire sont formés. Le contre ion X^- joue un rôle important dans la vitesse de libération de l'acide. Ainsi, plus son caractère nucléophile est faible et plus la réaction de photolyse est rapide [104, 105].

- Réaction majoritaire



- Réaction minoritaire :

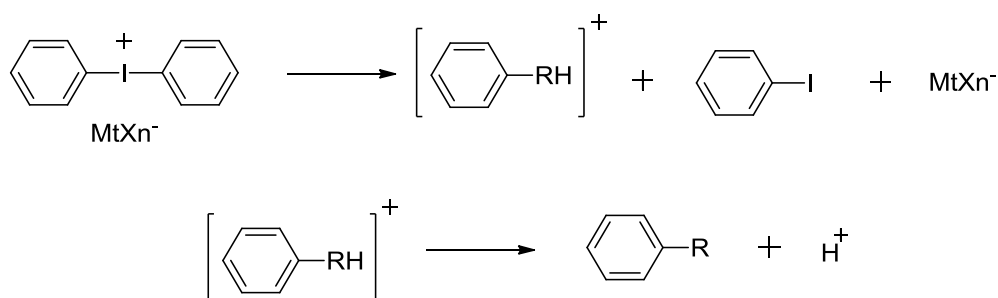


Figure 47: Photolyse d'un sel d'iodonium

Les photoamorceurs libérant des acides de Lewis sont des complexes organométalliques et plus particulièrement des sels de ferrocénium. Lors de leur photolyse, ils génèrent un acide de Lewis ferreux en perdant un ligand aromatique comme l'illustre la figure 48. Crivello et Foussier ont montré la coordination de cet acide avec trois groupements époxy, ce qui entraîne l'ouverture des cycles et donc amorce la polymérisation [106].

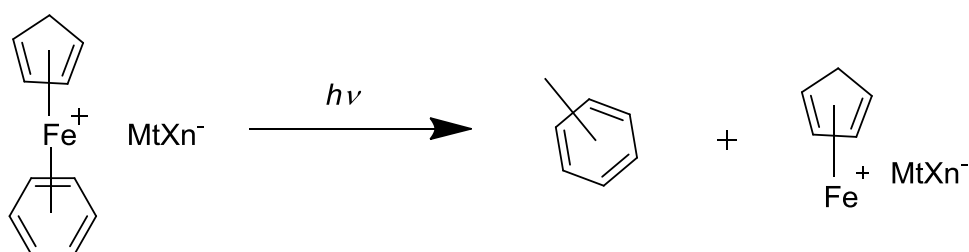
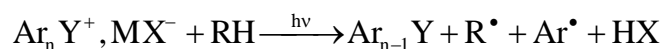


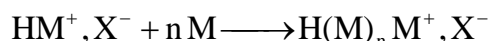
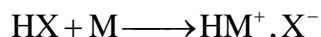
Figure 48 : Photolyse d'un sel de ferrocénium

Le mécanisme général de photopolymérisation cationique est le suivant (figure 49).

- **Amorçage :**

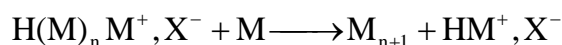


- **Propagation :**



- **Terminaison :**

Transfert au monomère



Transfert à un composé à hydrogène libre

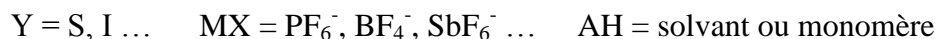
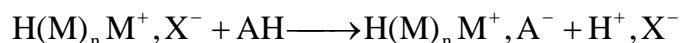


Figure 49 : Mécanisme de polymérisation cationique [107]

La vitesse de polymérisation s'exprime par la relation suivante :

$$V_p = 2,3 \frac{k_p}{k_t} \phi_a \varepsilon \ell I_0 [\text{M}] [\text{A}]$$

Si l'oxygène n'a pas d'influence sur la polymérisation cationique, en revanche, les composés donneurs d'hydrogène, en particulier l'eau, terminent la chaîne en croissance et régénèrent un acide de Brönsted.

II.2. Photopolymérisation de monomères issus de la biomasse

Le nombre croissant d'études consacrées au développement de matériaux à base de ressources renouvelables révèle le grand potentiel des molécules renouvelables et leurs capacités à remplacer les matériaux issus de la pétrochimie. L'utilisation des molécules issues de la biomasse est également en développement dans le domaine de la photopolymérisation sous rayonnement.

II.2.1. Photopolymérisation des triglycérides

Excepté l'huile de vernonia qui renferme sur ses chaînes d'acide vernolique des groupements époxy pouvant photopolymériser par voie cationique, les huiles végétales doivent être fonctionnalisées avant de pouvoir envisager leur utilisation en photopolymérisation. La littérature fait état de diverses voies chimiques de fonctionnalisation des triglycérides par insertion d'insaturations réactives telles que des fonctions (méth)acrylates [108], des dérivés maléiques [109, 110], ou des allyléthers [111] qui peuvent réagir rapidement par voie radicalaire, ou par insertion de groupements époxy [112] ou norbornénylépoxy [113] qui polymérisent alors par voie cationique (figure 50). Ces huiles modifiées sont utilisées dans certaines applications industrielles telles que les revêtements qui nécessitent une vitesse de « séchage » élevée.

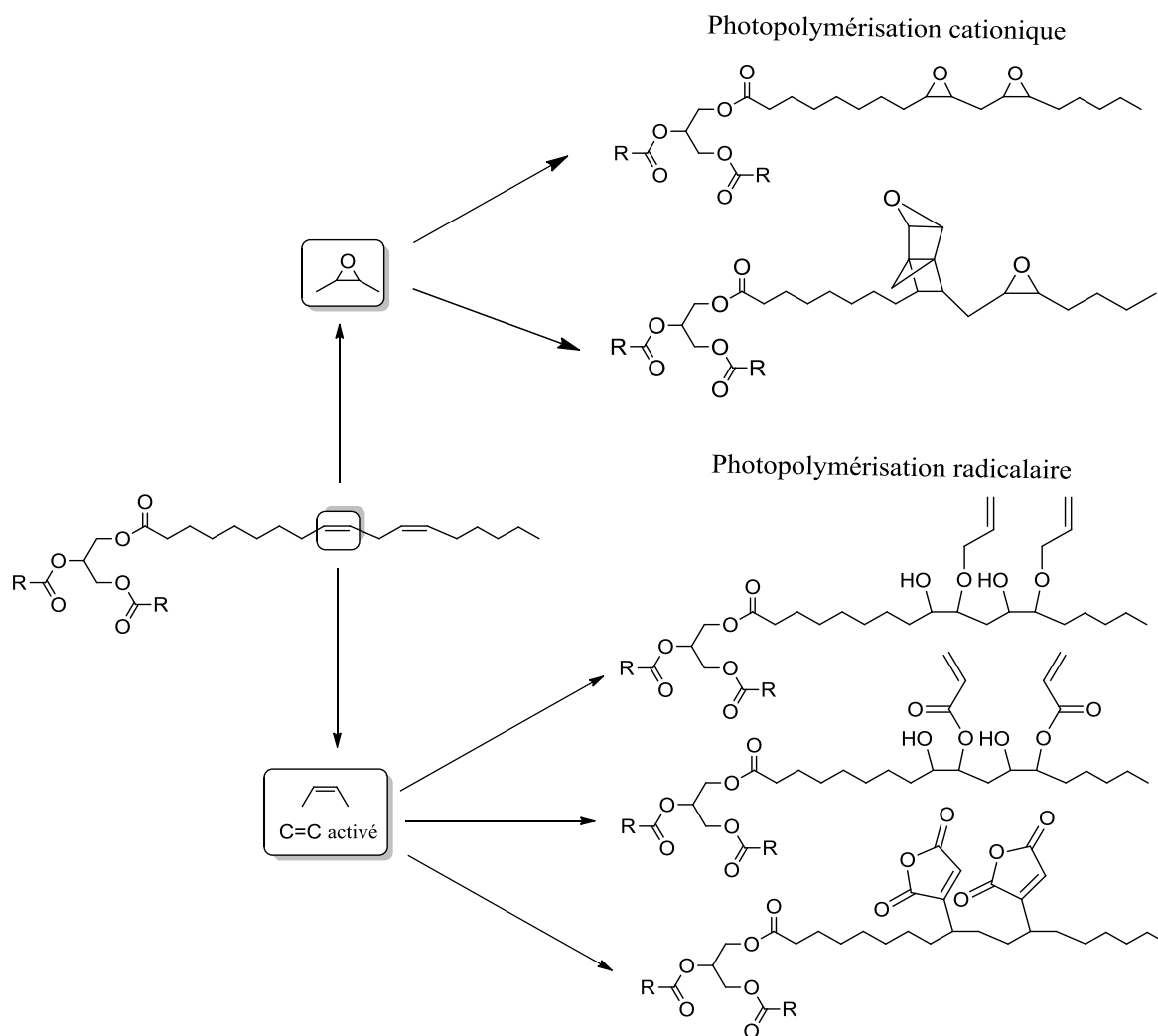


Figure 50 : Différentes méthodes de modification chimique des huiles végétales en vue de leur photopolymérisation [114]

II.2.2. Photopolymérisation du glycérol et de ses dérivés

Le glycérol est un dérivé intéressant pour la photopolymérisation. En effet, il est actuellement utilisé dans l'industrie comme intermédiaire dans la synthèse de divers dérivés possédant des fonctions (méth)acrylates (figure 51) comme par exemple, le carbonate de glycérol acrylé (GCA) ou méthacrylé (GCMA), le solketal acrylate (SolA) et le méthacrylate carbamate du carbonate cyclique (CCCMA) qui ont fait l'objet d'étude en photopolymérisation [115].

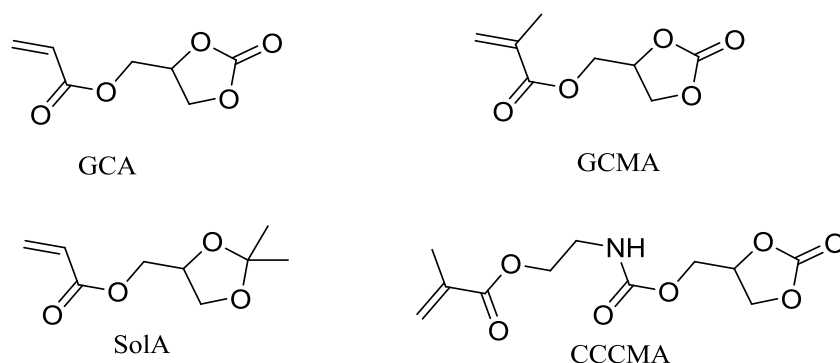


Figure 51 : Structures de monomères photoréticulables à base de glycérol

En outre, d'autres dérivés du glycérol, tels que le diméthacrylate de 1,3-glycérol (GDM) et le triméthacrylate de glycérol (GTM) sont employés comme résines dentaires [116, 117].

II.2.3. Photopolymérisation des sucres

Les différentes molécules de la famille des sucres sont très riches en groupements hydroxyyles primaires et secondaires qui peuvent être facilement modifiés par réaction avec les acides carboxyliques ou les chlorures d'acyle pour former des précurseurs porteurs de fonctions (méth)acrylate. Ces composés sont très largement utilisés dans le domaine biomédical en raison de leur biocompatibilité [118].

Rios et Bertorello [119] ont montré la modification de la surface du poly(chlorure de vinyle) (PVC) par photopolymérisation de saccharose acrylé. L'incorporation de saccharose sur la surface de PVC a permis d'augmenter le caractère hydrophile de la surface de

polymère. De leur côté, Kim et Peppas [120] ont mis en évidence le rôle de glucose portant une fonction méthacrylate dans la construction d'un réseau copolymère (figure 52). Le copolymère formé possède un taux de gonflement important dans l'eau, et l'utilisation de l'acide méthacrylique en tant que co-monomère a donné une sensibilité au pH intéressante pour les systèmes de délivrance de médicaments par voie orale.

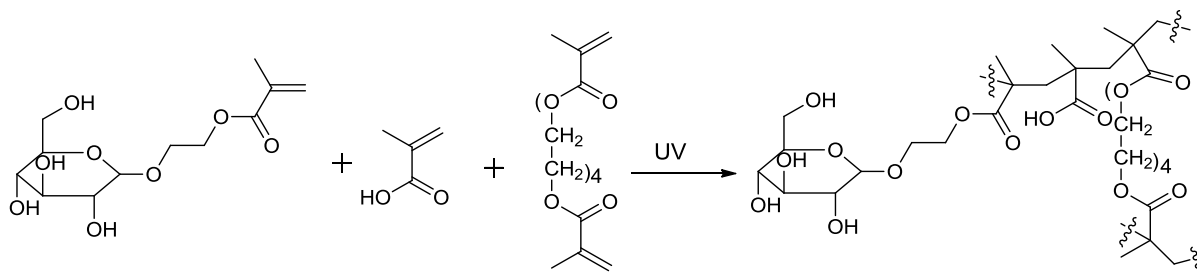


Figure 52 : Copolymérisation sous UV du glucose méthacrylaté, de l'acide méthacrylique et du diméthacrylate de tétraéthylène glycol

Plus récemment, Yang et al [121] ont utilisé le méthacrylate de galactose (MALA) pour fonctionnaliser les membranes de polypropylène (PP), et reproduire les récepteurs de glycol sur les surfaces cellulaires (figure 53). Cette modification a conféré une reconnaissance sélective bactérienne (vis-à-vis d'*Enterococcus faecalis*) aux membranes cellulaires.

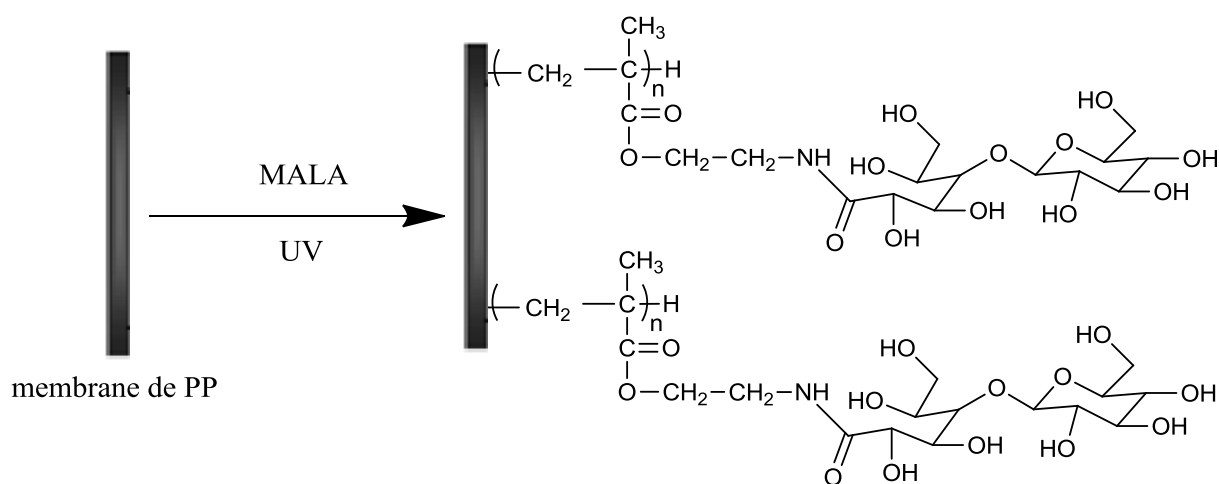


Figure 53 : Copolymérisation du méthacrylate de 2-lactobionamidoéthyle (MALA) sur la surface membranaire de polypropylène (PP)

II.2.4. Photopolymérisation des polyisoprènes

La réticulation du polyisoprène (PI) sous irradiation UV est difficile en raison de la faible réactivité de ses doubles liaisons. La modification chimique des doubles liaisons en fonction époxy ou acrylate permet d'avoir une réticulation efficace après de courts temps d'exposition en présence du photoamorceur approprié [122]. Burfield et *coll* [123] ainsi que Gnecco et *coll* [124] ont ainsi synthétisé du polyisoprène époxydé par réaction du caoutchouc naturel avec l'acide peracétique (figure 54). La polymérisation du caoutchouc époxydé par ouverture de cycle du groupe époxy sous irradiation UV et en présence de sel de triarylsulfonium a été largement étudiée par Decker et *coll* [125].

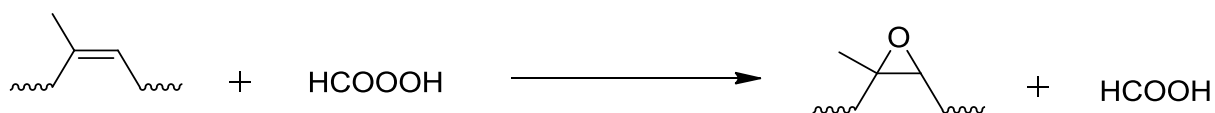


Figure 54 : Synthèse de caoutchouc naturel époxydé

Enfin des caoutchoucs porteurs de groupements acrylates ont été synthétisés en faisant réagir l'acide acrylique sur des caoutchoucs préalablement époxydés [126]. Leur photopolymérisation a conduit à un matériau dur et insoluble [127].

II.2.5. Photopolymérisation de dérivés d'acides naturels

En raison de leur grande biocompatibilité, les acides naturels ont un grand potentiel pour des applications biomédicales. Ces molécules sont naturellement disponibles dans la biomasse (comme par exemple les acide tartrique et caféique) ou obtenus par des procédés chimiques ou enzymatiques (comme par exemple les acides succinique, lactique, acrylique, itaconique et cinnamique). La littérature décrit les acides naturels comme des agents sensibles au pH, des réactifs pour la synthèse de polymères (par exemple de polyesters et polyamides) [128], des précurseurs de diols après réduction. Les acides naturels ont été largement utilisés pour la production de revêtements et pour des applications biomédicales. Par exemple, les acides fumarique, maléique et itaconique ont été employés pour la production de lentilles grâce à leur caractère hydrophile [129].

Certains acides biosourcés présentent une grande réactivité sous UV. Ils ont été greffés sur des prépolymères et utilisés comme groupes photopolymérisables. La figure 55 présente des acides naturels de structure chimique similaire, avec une double liaison proche du groupe acide carboxylique, ce qui leur confère une très réactivité sous UV. Parmi ces acides biosourcés, l'acide acrylique est la molécule la plus fréquemment utilisée. Durant les trois dernières décennies, des milliers de publications et brevets ont rapporté l'utilisation de l'acide acrylique greffé sur les prépolymères comme groupement sensible aux UV. Johnson et Landin [130] ont montré que les polyesters insaturés à base d'acide acrylique sont très utiles pour le revêtement des matériaux en utilisant la polymérisation sous UV. Récemment, des dérivés à base d'acide acryliques ont été utilisés en tant qu'adhésifs sensibles à la pression [131], ce qui représente une voie prometteuse pour le revêtement électronique dans des applications telles que les écrans tactiles.

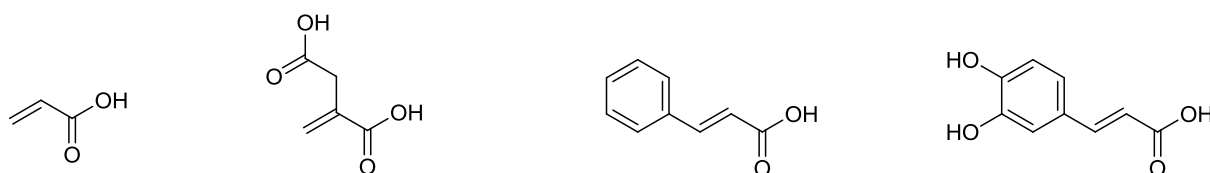


Figure 55 : Structures chimiques de quelques acides naturels ou dérivés photosensibles. De gauche à droite : l'acide acrylique, l'acide itaconique, l'acide cinnamique et l'acide caféique.

II.2.6. Photopolymérisation de dérivés d'acides aminés

Il existe environ 80 acides aminés dans la nature (légumes, graines ...). Seulement 20 d'entre eux sont indispensables à la croissance humaine. Ils constituent les monomères de base des protéines et huit d'entre eux sont appelés acides aminés essentiels : isoleucine (I), leucine (L), lysine (K), méthionine (M), thréonine (T), phénylalanine (F), tryptophane (W) et valine (V). L'utilisation de ces composés est limitée à la préparation d'hydrogels pour des applications médicales. Lors de l'élaboration de ces hydrogels, les acides aminés ne sont pas utilisés en tant que monomères mais greffés sur des polymères pour synthétiser des précurseurs. La réaction de photopolymérisation des précurseurs est ensuite effectuée dans l'eau [114].

Conclusion

La première partie de ce chapitre nous a permis de montrer la richesse que représente la biomasse comme source de polymères d'origine renouvelable, qu'ils soient obtenus directement par extraction, ou par polymérisation des biomonomères issus de l'hydrolyse ou la fermentation de la biomasse et éventuellement modifiés chimiquement, offrant de nombreuses alternatives au remplacement des polymères issus de la pétrochimie.

Le glycérol est un sous-produit industriel représentant aujourd'hui un très grand volume et qui mérite, de par son caractère biodégradable, non toxique, et son faible coût de production, le développement de nouvelles voies de valorisation. La littérature fait d'ores et déjà état de nombreux travaux permettant d'utiliser le glycérol comme précurseur de nouvelles molécules. Ces travaux montrent l'importance de développer des catalyseurs sélectifs et efficaces afin d'augmenter les rendements des procédés développés. Aujourd'hui, les méthodes de synthèse du carbonate de glycérol et du glycidol sont, pour la plupart, économiques, propres et productives. En revanche, les différentes méthodes de synthèse de monoglycérides à partir de glycérol sont en général, complexes, nécessitent plusieurs étapes de purification et la sélectivité en monoglycérides reste faible. L'amélioration de ces procédés de synthèse reste donc un sujet d'actualité.

La valorisation de ces composés biosourcés présente un intérêt doublement accru si leur mise en œuvre et leur utilisation mettent en jeu des procédés respectant les principes de la chimie verte et, en particulier, l'environnement. La photopolymérisation fait partie de ces procédés « verts » et mérite par conséquent d'être privilégiée.

Dans cette optique, l'objectif des travaux présentés dans le chapitre suivant est de développer une nouvelle méthode de synthèse, simple, économique et respectueuse de l'environnement permettant de préparer des synthons photopolymérisables à base de monoglycérides dérivés d'huiles végétales.

Références

- [1] J.J. Bozell, J.O. Hoberg, D. Claffey, B.R. Hames, D.R. Dimmel, New methodology for the production of chemicals from renewable feedstocks, in, Oxford University Press, 1998, pp. 27-45.
- [2] M. Lancaster, Green Chemistry: An Introductory Text, Royal Society of Chemistry, 2002.
- [3] M.N. Belgacem, A. Gandini, Editors, Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources, Elsevier Ltd., 2008.
- [4] A. Gandini, Monomers and macromonomers from renewable resources, in, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011, pp. 1-33.
- [5] A. Gandini, The irruption of polymers from renewable resources on the scene of macromolecular science and technology, Green Chem., 13 (2011) 1061-1083.
- [6] A. Gandini, Polymers from Renewable Resources: A Challenge for the Future of Macromolecular Materials, Macromolecules (Washington, DC, U. S.), 41 (2008) 9491-9504.
- [7] C. Bastioli, Editor, Handbook of Biodegradable Polymers, Rapra Technology Ltd., 2005.
- [8] W.S. Ratnayake, R. Hoover, F. Shahidi, C. Perera, J. Jane, Composition, molecular structure, and physicochemical properties of starches from four field pea (*Pisum sativum* L.) cultivars, Food Chem., 74 (2001) 189-202.
- [9] A. Ebringerova, Structural diversity and application potential of hemicelluloses, Macromol. Symp., 232 (2006) 1-12.
- [10] C. Peniche, W. Arguelles-Monal, F.M. Goycoolea, Chitin and chitosan: major sources, properties and applications, in, Elsevier Ltd., 2008, pp. 517-542.
- [11] A. Bhatnagar, M. Sillanpaa, Applications of chitin- and chitosan-derivatives for the detoxification of water and wastewater - A short review, Adv. Colloid Interface Sci., 152 (2009) 26-38.
- [12] L. Eriksson, B. Gevert, Biofuel from biomass, in, Katal i Sverige Aktiebolag, Swed.; Kempross Aktiebolag . 2009, pp. 15pp.
- [13] T. Tysionowski, L. Klapiszewski, G. Milczarek, Kraft lignin and silica as precursors of advanced composite materials and electroactive blends, J. Mater. Sci., 49 (2014) 1376-1385.
- [14] X. Liu, Y.-h. Zhou, Research progress on lignin surfactant application, Shengwuzhi Huaxue Gongcheng, 42 (2008) 42-48.
- [15] P. Sirisomboon, M. Deeprommit, W. Suchaiboonsiri, W. Lertsri, Shortwave near infrared spectroscopy for determination of dry rubber content and total solids content of Para rubber (*Hevea brasiliensis*) latex, J. Near Infrared Spectrosc., 21 (2013) 269-279.
- [16] M.L. Binet, S. Commereuc, V. Verney, Thermo-oxidation of polyterpenes: influence of the physical state, Eur. Polym. J., 36 (2000) 2133-2142.
- [17] M.L. Binet, S. Commereuc, J.C. Chalchat, J. Lacoste, Oxidation of polyterpenes a comparison of poly α -, and poly- β -pinenes behaviors Part I - photooxidation, J. Photochem. Photobiol., A, 120 (1999) 45-53.
- [18] M.H. Hartmann, High molecular weight polylactic acid polymers, in, Springer, 1998, pp. 367-411.
- [19] M.-S. Son, Y.-J. Kwon, Direct fermentation of starch to l(+)-Lactic acid by fed-batch culture of *Lactobacillus manihotivorans*, Food Sci. Biotechnol., 22 (2013) 289-293.
- [20] I.V. Ilushka, S.A. Mulyashov, S.G. Beksaev, V.V. Kolbakov, Process for the preparation of polylactate, in, Springhill S.A., Luxembourg; Invivo Ltd. . 2012, pp. 15pp.
- [21] J. Lunt, Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers, Polym. Degrad. Stab., 59 (1998) 145-152.
- [22] S. Mecking, Nature or petrochemistry?-biologically degradable materials, Angew Chem Int Ed Engl, 43 (2004) 1078-1085.
- [23] H.R. Kricheldorf, I. Kreiser-Saunders, A. Stricker, Poly lactones 48. SnOct₂-Initiated Polymerizations of Lactide: A Mechanistic Study, Macromolecules, 33 (2000) 702-709.
- [24] H. von Schenck, M. Ryner, A.-C. Albertsson, M. Svensson, Ring-Opening Polymerization of Lactones and Lactides with Sn(IV) and Al(III) Initiators, Macromolecules, 35 (2002) 1556-1562.
- [25] H.R. Kricheldorf, D.O. Damrau, Poly lactones. Part 37. Polymerizations of L-lactide initiated with Zn(II) L-lactate and other resorbable Zn salts, Macromol. Chem. Phys., 198 (1997) 1753-1766.

- [26] V. Balasanthiran, T.L. Beilke, M.H. Chisholm, Use of over the counter oral relief aids or dietary supplements for the ring-opening polymerization of lactide, *Dalton Trans.*, 42 (2013) 9274-9278.
- [27] H. Thomas, T.P. Spaniol, J. Okuda, Highly heteroselective ring-opening polymerization of rac-lactide initiated by bis(phenolato)scandium complexes, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 45 (2006) 7818-7821.
- [28] A.-C. Albertsson, I.K. Varma, Recent Developments in Ring Opening Polymerization of Lactones for Biomedical Applications, *Biomacromolecules*, 4 (2003) 1466-1486.
- [29] F. Fenouillot, A. Rousseau, G. Colomines, R. Saint-Loup, J.P. Pascault, Polymers from renewable 1,4:3,6-dianhydrohexitols (isosorbide, isomannide and isoidide): A review, *Prog. Polym. Sci.*, 35 (2010) 578-622.
- [30] J.Q. Li, The chemistry and technology of furfural and its many by-products edited by Karl J. Zeitsch, *Chem. Eng. J. (Lausanne)*, 81 (2001) 338-339.
- [31] C. Moreau, M.N. Belgacem, A. Gandini, Recent Catalytic Advances in the Chemistry of Substituted Furans from Carbohydrates and in the Ensuing Polymers, *Top. Catal.*, 27 (2004) 11-30.
- [32] C.W. Cairo, J.E. Gestwicki, M. Kanai, L.L. Kiessling, Control of Multivalent Interactions by Binding Epitope Density, *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (2002) 1615-1619.
- [33] K. Ohno, Y. Izu, S. Yamamoto, T. Miyamoto, T. Fukuda, Nitroxide-controlled free radical polymerization of a sugar-carrying acryloyl monomer, *Macromol. Chem. Phys.*, 200 (1999) 1619-1625.
- [34] L. Albertin, M. Stenzel, C. Barner-Kowollik, L.J.R. Foster, T.P. Davis, Well-Defined Glycopolymers from RAFT Polymerization: Poly(methyl 6-O-methacryloyl- α -D-glucoside) and Its Block Copolymer with 2-Hydroxyethyl Methacrylate, *Macromolecules*, 37 (2004) 7530-7537.
- [35] W.J. Roberts, A.R. Day, Polymerization of α - and β -pinene with Friedel-Crafts type catalysts, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1950) 1226-1230.
- [36] T. Higashimura, J. Lu, M. Kamigaito, M. Sawamoto, Y. Deng, Cationic polymerization of α -pinene with the binary catalyst aluminum chloride/antimony(III) chloride, *Makromol. Chem.*, 193 (1992) 2311-2321.
- [37] J. Lu, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, Y.-X. Deng, Cationic polymerization of β -pinene with the AlCl₃/SbCl₃ binary catalyst: comparison with α -pinene polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, 61 (1996) 1011-1016.
- [38] M.T. Barros, K.T. Petrova, A.M. Ramos, Potentially biodegradable polymers based on α - or β -pinene and sugar derivatives or styrene, obtained under normal conditions and on microwave irradiation, *Eur. J. Org. Chem.*, (2007) 1357-1363.
- [39] F. Seniha Guener, Y. Yagci, A. Tuncer Erciyes, Polymers from triglyceride oils, *Prog. Polym. Sci.*, 31 (2006) 633-670.
- [40] S.-J. Park, F.-L. Jin, J.-R. Lee, Synthesis and thermal properties of epoxidized vegetable oil, *Macromol. Rapid Commun.*, 25 (2004) 724-727.
- [41] X. Gao, J. He, J. Zhong, L. Gong, Q. Shen, Polymers from triglyceride oils II. vinyl polymers and some other composites or hybrid materials, *Guangzhou Huaxue*, 35 (2010) 61-71.
- [42] J. Zhong, X. Gao, J. He, L. Gong, Q. Shen, Polyesters and polyurethanes from triglyceride oils, *Guangzhou Huaxue*, 35 (2010) 44-56.
- [43] D.S. Ogunniyi, Castor oil: A vital industrial raw material, *Bioresour. Technol.*, 97 (2006) 1086-1091.
- [44] L. Maisonneuve, T. Lebarbe, E. Grau, H. Cramail, Structure-properties relationship of fatty acid-based thermoplastics as synthetic polymer mimics, *Polym. Chem.*, 4 (2013) 5472-5517.
- [45] M.Y. Krasko, A. Shikanov, A. Ezra, A.J. Domb, Poly(ester anhydride)s prepared by the insertion of ricinoleic acid into poly(sebacic acid), *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 41 (2003) 1059-1069.
- [46] J.L. Greene, Jr., E.L. Huffman, R.E. Burks, Jr., W.C. Sheehan, I.A. Wolff, Nylon 1313: synthesis and polymerization of monomers, *J. Polym. Sci., Part A-1: Polym. Chem.*, 5 (1967) 391-394.
- [47] Y. Wang, M. Liu, Z. Wang, X. Li, Q. Zhao, P.-F. Fu, Kinetics of isothermal and nonisothermal crystallization of nylon 1313, *J. Appl. Polym. Sci.*, 104 (2007) 1415-1422.
- [48] L. Jasinska, M. Villani, J. Wu, D. van Es, E. Klop, S. Rastogi, C.E. Koning, Novel, Fully Biobased Semicrystalline Polyamides, *Macromolecules (Washington, DC, U. S.)*, 44 (2011) 3458-3466.
- [49] S. Warwel, B. Wiege, E. Fehling, M. Kunz, Ring-opening polymerization of oleochemical epoxides catalyzed by aluminoxane/acetyl acetone, *Eur. Polym. J.*, 36 (2000) 2655-2663.

- [50] M. Unverferth, O. Kreye, A. Prohammer, M.A.R. Meier, Renewable non-isocyanate based thermoplastic polyurethanes via polycondensation of dimethyl carbamate monomers with diols, *Macromol Rapid Commun*, 34 (2013) 1569-1574.
- [51] A. Rybak, M.A.R. Meier, Cross-metathesis of fatty acid derivatives with methyl acrylate: renewable raw materials for the chemical industry, *Green Chem.*, 9 (2007) 1356-1361.
- [52] G.B. Djigoue, M.A.R. Meier, Improving the selectivity for the synthesis of two renewable platform chemicals via olefin metathesis, *Appl. Catal., A*, 368 (2009) 158-162.
- [53] A. Rybak, M.A.R. Meier, Cross-metathesis of oleyl alcohol with methyl acrylate: optimization of reaction conditions and comparison of their environmental impact, *Green Chem.*, 10 (2008) 1099-1104.
- [54] T.T.T. Ho, T. Jacobs, M.A.R. Meier, A Design-of-Experiments Approach for the Optimization and Understanding of the Cross-Metathesis Reaction of Methyl Ricinoleate with Methyl Acrylate, *ChemSusChem*, 2 (2009) 749-754.
- [55] L. Montero de Espinosa, M.A.R. Meier, Plant oils: The perfect renewable resource for polymer science?, *Eur. Polym. J.*, 47 (2011) 837-852.
- [56] M.V. Sivaiah, S. Robles-Manuel, S. Valange, J. Barrault, Recent developments in acid and base-catalyzed etherification of glycerol to polyglycerols, *Catal. Today*, 198 (2012) 305-313.
- [57] A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski, F. Lindner, Improved utilization of renewable resources: New important derivatives of glycerol, *Green Chem.*, 10 (2008) 13-30.
- [58] Y. Zheng, X. Chen, Y. Shen, Commodity Chemicals Derived from Glycerol, an Important Biorefinery Feedstock, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)*, 108 (2008) 5253-5277.
- [59] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)*, 107 (2007) 2411-2502.
- [60] J.W. Yoo, Z. Mouloungui, The catalytic synthesis of glycidol from glycerol carbonate in presence of zeolite A, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 135 (2001) 3806-3813.
- [61] M.O. Sonnati, S. Amigoni, E.P. Taffin de Givenchy, T. Darmanin, O. Choulet, F. Guittard, Glycerol carbonate as a versatile building block for tomorrow: synthesis, reactivity, properties and applications, *Green Chem.*, 15 (2013) 283-306.
- [62] A.-A.G. Shaikh, S. Sivaram, Organic Carbonates, *Chem. Rev. (Washington, D. C.)*, 96 (1996) 951-976.
- [63] M.J. Climent, A. Corma, F.P. De, S. Iborra, M. Noy, A. Velty, P. Concepcion, Chemicals from biomass: Synthesis of glycerol carbonate by transesterification and carbonylation with urea with hydrotalcite catalysts. The role of acid-base pairs, *J. Catal.*, 269 (2010) 140-149.
- [64] Z. Mouloungui, J.-W. Yoo, C.-A. Gachen, A. Gaset, G. Vermeersch, Process for the preparation of glycerol carbonate from glycerol and ethylene or propylene carbonates, in, *Organisation Nationale Interprofessionnelle Des Oleagineux- Onidol, Fr. . 1996*, pp. 13 pp.
- [65] C. Vieville, J.W. Yoo, S. Pelet, Z. Mouloungui, Synthesis of glycerol carbonate by direct carbonatation of glycerol in supercritical CO₂ in the presence of zeolites and ion exchange resins, *Catal. Lett.*, 56 (1999) 245-247.
- [66] G. Rokicki, P. Rakoczy, P. Parzuchowski, M. Sobiecki, Hyperbranched aliphatic polyethers obtained from environmentally benign monomer: glycerol carbonate, *Green Chem.*, 7 (2005) 529-539.
- [67] P.U. Naik, L. Petitjean, K. Refes, M. Picquet, L. Plasseraud, Imidazolium-2-carboxylate as an efficient, expeditious and eco-friendly organocatalyst for glycerol carbonate synthesis, *Adv. Synth. Catal.*, 351 (2009) 1753-1756.
- [68] H. Jung, Y. Lee, D. Kim, S.O. Han, S.W. Kim, J. Lee, Y.H. Kim, C. Park, Enzymatic production of glycerol carbonate from by-product after biodiesel manufacturing process, *Enzyme Microb. Technol.*, 51 (2012) 143-147.
- [69] S. Claude, Z. Mouloungui, J.-W. Yoo, A. Gaset, Process for the preparation of glycerol carbonate, in, *Organisation Nationale Interprofessionnelle Des Oleagineux- ONIDOL, Fr. . 1999*, pp. 11 pp.
- [70] C. Hammond, J.A. Lopez-Sanchez, R.M.H. Ab, N. Dimitratos, R.L. Jenkins, A.F. Carley, Q. He, C.J. Kiely, D.W. Knight, G.J. Hutchings, Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and urea with gold-based catalysts, *Dalton Trans.*, 40 (2011) 3927-3937.
- [71] J. Hu, J. Li, Y. Gu, Z. Guan, W. Mo, Y. Ni, T. Li, G. Li, Oxidative carbonylation of glycerol to glycerol carbonate catalyzed by PdCl₂(phen)/KI, *Appl. Catal., A*, 386 (2010) 188-193.

- [72] M. Pagliaro, M. Rossi, Editors, *The Future of Glycerol: New Uses of a Versatile Raw Materials*, Royal Society of Chemistry, 2008.
- [73] J. Kollar, *Catalytically preparing glycidol*, in, Halcon International, Inc. . 1971, pp. 3 pp.
- [74] A. Wroblewska, A. Fajdek, *Epoxidation of allyl alcohol to glycidol over the microporous TS-1 catalyst*, *J. Hazard. Mater.*, 179 (2010) 258-265.
- [75] J.D. Malkemus, V.A. Currier, J.B. Bell, Jr., *Glycidol*, in, Jefferson Chemical Co., Inc. . 1958.
- [76] A. Gaset, Z. Mouloungui, J.W. Yoo, *Method for producing an epoxide, in particular of glycidol and installation for implementation*, in, 2001.
- [77] C.L. Bolivar-Diaz, V. Calvino-Casilda, F. Rubio-Marcos, J.F. Fernandez, M.A. Banares, *New concepts for process intensification in the conversion of glycerol carbonate to glycidol*, *Appl. Catal., B*, 129 (2013) 575-579.
- [78] R. Valentin, Z. Mouloungui, *Superhydrophilic surfaces from short and medium chain solvo-surfactants* *Oléagineux, corps gras, lipides*, 20 (2013) 33-34.
- [79] F. Jerome, Y. Pouilloux, J. Barrault, *Rational design of solid catalysts for the selective use of glycerol as a natural organic building block*, *ChemSusChem*, 1 (2008) 586-613.
- [80] T. Fukumura, T. Toda, Y. Seki, M. Kubo, N. Shibasaki-Kitakawa, T. Yonemoto, *Catalytic Synthesis of Glycerol Monoacetate Using a Continuous Expanded Bed Column Reactor Packed with Cation-Exchange Resin*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48 (2009) 1816-1823.
- [81] P. Ferreira, I.M. Fonseca, A.M. Ramos, J. Vital, J.E. Castanheiro, *Glycerol acetylation over dodecatungstophosphoric acid immobilized into a silica matrix as catalyst*, *Appl. Catal., B*, 91 (2009) 416-422.
- [82] J.A. Melero, G.R. Van, G. Morales, M. Paniagua, *Acidic mesoporous silica for the acetylation of glycerol: synthesis of bioadditives to petrol fuel*, *Energy Fuels*, 21 (2007) 1782-1791.
- [83] W.D. Bossaert, V.D.E. De, R.W.M. Van, J. Bullen, P.J. Grobet, P.A. Jacobs, *Mesoporous Sulfonic Acids as Selective Heterogeneous Catalysts for the Synthesis of Monoglycerides*, *J. Catal.*, 182 (1999) 156-164.
- [84] I. Diaz, C. Marquez-Alvarez, F. Mohino, J. Perez-Pariente, E. Sastre, *A novel synthesis route of well ordered, sulfur-bearing MCM-41 catalysts involving mixtures of neutral and cationic surfactants*, *Microporous Mesoporous Mater.*, 44-45 (2001) 295-302.
- [85] J. Barrault, Y. Pouilloux, P. Marecot, D. Duprez, M. Guisnet, *Heterogeneous catalysis and fine chemistry*, *Actual. Chim.*, (2002) II-VIII.
- [86] F. Jerome, G. Kharchafi, I. Adam, J. Barrault, *"One pot" and selective synthesis of monoglycerides over homogeneous and heterogeneous guanidine catalysts*, *Green Chem.*, 6 (2004) 72-74.
- [87] G. Kharchafi, F. Jerome, I. Adam, Y. Pouilloux, J. Barrault, *Design of well balanced hydrophilic-lipophilic catalytic surfaces for the direct and selective monoesterification of various polyols*, *New J. Chem.*, 29 (2005) 928-934.
- [88] A. Corma, S. Iborra, S. Miquel, J. Primo, *Catalysts for the production of fine chemicals. Production of food emulsifiers, monoglycerides, by glycerolysis of fats with solid base catalysts*, *J. Catal.*, 173 (1998) 315-321.
- [89] J.V. Crivello, U. Varlemann, *The synthesis and study of the photoinitiated cationic polymerization of novel cycloaliphatic epoxides*, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 33 (1995) 2463-2471.
- [90] C. Decker, *Photoinitiated crosslinking polymerization*, *Prog. Polym. Sci.*, 21 (1996) 593-650.
- [91] S.H. Dickens, J.W. Stansbury, K.M. Choi, C.J.E. Floyd, *Photopolymerization kinetics of methacrylate dental resins*, *Macromolecules*, 36 (2003) 6043-6053.
- [92] C. Decker, K. Zahouily, D. Decker, T. Nguyen, T. Viet, *Performance analysis of acylphosphine oxides in photoinitiated polymerization*, *Polymer*, 42 (2001) 7551-7560.
- [93] K. Studer, C. Decker, E. Beck, R. Schwalm, *Overcoming oxygen inhibition in UV-curing of acrylate coatings by carbon dioxide inerting: Part II*, *Prog. Org. Coat.*, 48 (2003) 101-111.
- [94] K. Studer, C. Decker, E. Beck, R. Schwalm, *Overcoming oxygen inhibition in UV-curing of acrylate coatings by carbon dioxide inerting, Part I*, *Prog. Org. Coat.*, 48 (2003) 92-100.
- [95] N.S. Allen, *Photoinitiators for UV and visible curing of coatings: mechanisms and properties*, *J. Photochem. Photobiol., A*, 100 (1996) 101-107.

- [96] J. Segurola, N.S. Allen, M. Edge, A. McMahon, S. Wilson, Photoyellowing and discoloration of UV cured acrylated clear coatings systems: influence of photoinitiator type, *Polym. Degrad. Stab.*, 64 (1999) 39-48.
- [97] C. Decker, T.V.T. Nguyen, D. Decker, E. Weber-Koehl, UV-radiation curing of acrylate/epoxide systems, *Polymer*, 42 (2001) 5531-5541.
- [98] N.S. Allen, N.G. Salleh, M. Edge, M. Shah, C. Ley, F. Morlet-Savary, J.P. Fouassier, F. Catalina, A. Green, S. Navaratnam, B.J. Parsons, Photophysical properties and photoinduced polymerization activity of novel 1-chloro-4-oxy/acyloxythioxanthone initiators, *Polymer*, 40 (1999) 4181-4193.
- [99] M.V. Encinas, A.M. Rufs, T. Corrales, F. Catalina, C. Peinado, K. Schmith, M.G. Neumann, N.S. Allen, The influence of the photophysics of 2-substituted thioxanthenes on their activity as photoinitiators, *Polymer*, 43 (2002) 3909-3913.
- [100] M.A. Tasdelen, N. Moszner, Y. Yagci, The use of poly(ethylene oxide) as hydrogen donor in type II photoinitiated free radical polymerization, *Polym. Bull. (Heidelberg, Ger.)*, 63 (2009) 173-183.
- [101] J.P. Mercier, E. Maréchal, *Chimie des polymères: synthèses, réactions, dégradations*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1993.
- [102] J.V. Crivello, R. Narayan, S.A. Bratslavsky, B. Yang, The synthesis and cationic polymerization of novel monomers from renewable sources, *Macromol. Symp.*, 107 (1996) 75-83.
- [103] J.V. Crivello, The discovery and development of onium salt cationic photoinitiators, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 37 (1999) 4241-4254.
- [104] J.V. Crivello, J.H.W. Lam, Diaryliodonium salts. A new class of photoinitiators for cationic polymerization, *Macromolecules*, 10 (1977) 1307-1315.
- [105] A. Lebel, J. Couve, M.J.M. Abadie, Study of the photolysis of sulfonium salts, cationic photoinitiators, *C. R. Acad. Sci., Ser. IIC: Chim.*, 1 (1998) 201-207.
- [106] T. Wang, L.J. Ma, P.Y. Wan, J.P. Liu, F. Wang, A study of the photoactivities and thermomechanical properties of epoxy resins using novel [cyclopentadien-Fe-arene]+PF₆-photoinitiators, *J. Photochem. Photobiol., A*, 163 (2004) 77-86.
- [107] R.A. Ortiz, D.P. Lopez, M.d.L.G. Cisneros, J.C.R. Valverde, J.V. Crivello, A kinetic study of the acceleration effect of substituted benzyl alcohols on the cationic photopolymerization rate of epoxidized natural oils, *Polymer*, 46 (2005) 1535-1541.
- [108] H. Pelletier, N. Belgacem, A. Gandini, Acrylated vegetable oils as photocrosslinkable materials, *J. Appl. Polym. Sci.*, 99 (2006) 3218-3221.
- [109] S.N. Khot, J.J. Lascala, E. Can, S.S. Morye, G.I. Williams, G.R. Palmese, S.H. Kusefoglu, R.P. Wool, Development and application of triglyceride-based polymers and composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 82 (2001) 703-723.
- [110] O. Zovi, L. Lecamp, C. Loutelier-Bourhis, C.M. Lange, C. Bunel, A solventless synthesis process of new UV-curable materials based on linseed oil, *Green Chem.*, 13 (2011) 1014-1022.
- [111] Z. Chen, B.J. Chisholm, R. Patani, J.F. Wu, S. Fernando, K. Jogodzinski, D.C. Webster, Soy-based UV-curable thiol-ene coatings, *J. Coat. Technol. Res.*, 7 (2010) 603-613.
- [112] M.A.R. Meier, J.O. Metzger, U.S. Schubert, Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science, *Chem. Soc. Rev.*, 36 (2007) 1788-1802.
- [113] J. Chen, M.D. Soucek, W.J. Simonsick, R.W. Celikay, Synthesis and photopolymerization of norbornyl epoxidized linseed oil, *Polymer*, 43 (2002) 5379-5389.
- [114] L. Fertier, H. Koleilat, M. Stemmelen, O. Giani, C. Joly-Duhamel, V. Lapinte, J.-J. Robin, The use of renewable feedstock in UV-curable materials - A new age for polymers and green chemistry, *Prog. Polym. Sci.*, 38 (2013) 932-962.
- [115] P.D. Pham, S. Monge, V. Lapinte, Y. Raoul, J.J. Robin, Various radical polymerizations of glycerol-based monomers, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 115 (2013) 28-40.
- [116] J. Park, J. Eslick, Q. Ye, A. Misra, P. Spencer, The influence of chemical structure on the properties in methacrylate-based dentin adhesives, *Dent. Mater.*, 27 (2011) 1086-1093.
- [117] M. Podgorski, Synthesis and characterization of acetyloxypropylene dimethacrylate as a new dental monomer, *Dent. Mater.*, 27 (2011) 748-754.
- [118] Q. Wang, J.S. Dordick, R.J. Linhardt, Synthesis and Application of Carbohydrate-Containing Polymers, *Chem. Mater.*, 14 (2002) 3232-3244.
- [119] P. Rios, H. Bertorello, Surface modification of polyvinyl chloride with biodegradable monomers, *J. Appl. Polym. Sci.*, 64 (1997) 1195-1201.

- [120] B. Kim, N.A. Peppas, Synthesis and characterization of pH-sensitive glycopolymers for oral drug delivery systems, *J. Biomater. Sci., Polym. Ed.*, 13 (2002) 1271-1281.
- [121] Q. Yang, M. Strathmann, A. Rumpf, G. Schaule, M. Ulbricht, Grafted glycopolymer-based receptor mimics on polymer support for selective adhesion of bacteria, *ACS Appl Mater Interfaces*, 2 (2010) 3555-3562.
- [122] R. Jellali, I. Campistron, A. Laguerre, L. Lecamp, P. Pasetto, C. Bunel, J.-L. Mouget, J.-F. Pilard, Synthesis and crosslinking kinetic study of epoxidized and acrylated/epoxidized oligoisoprenes: Comparison between cationic and radical photopolymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, 128 (2013) 2489-2497.
- [123] D.R. Burfield, K.L. Lim, K.S. Law, Epoxidation of natural rubber latexes: methods of preparation and properties of modified rubbers, *J. Appl. Polym. Sci.*, 29 (1984) 1661-1673.
- [124] S. Gnecco, A. Pooley, M. Krause, Epoxidation of low-molecular weight *Euphorbia lactiflora* natural rubber with in situ formed performic acid, *Polym. Bull. (Berlin)*, 37 (1996) 609-615.
- [125] C. Decker, H.L. Xuan, T.N.T. Viet, Photocrosslinking of functionalized rubber. II. Photoinitiated cationic polymerization of epoxidized liquid natural rubber, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 33 (1995) 2759-2772.
- [126] C. Decker, T. Nguyen Thi Viet, H. Le Xuan, Photocrosslinking of functionalized rubber. IV. Synthesis of rubbers with acrylate groups, *Eur. Polym. J.*, 32 (1996) 549-557.
- [127] C. Decker, T.V.T. Nguyen, X.H. Le, Photocrosslinking of functionalized rubbers. V. Radical polymerization of rubbers with acrylate groups, *Eur. Polym. J.*, 32 (1996) 559-567.
- [128] C.-C. Wang, C.-C. Chen, Physical properties of crosslinked cellulose catalyzed with nano titanium dioxide, *J. Appl. Polym. Sci.*, 97 (2005) 2450-2456.
- [129] W. Lang, Y.-C. Lai, Novel polymerizable surface active monomers with both fluorine-containing groups and hydrophilic groups, prepolymers and contact lenses, in, Bausch & Lomb Incorporated, USA . 2009, pp. 28pp.
- [130] G.C. Johnson, H.V. Landin, Ethylenically unsaturated polyesters, in, Minnesota Mining and Manufacturing Co., USA . 1986, pp. 11 pp.
- [131] J. Kajtna, M. Krajnc, "Design of experiments" analysis in study of solventless UV crosslinkable acrylic pressure sensitive adhesives, *Int. J. Adhes. Adhes.*, 41 (2013) 152-159.

***Chapitre II. Synthèse et caractérisation
des monomères photopolymérisables
dérivés d'huiles végétales***

Introduction

L'étude bibliographique réalisée précédemment nous a permis de sélectionner des voies de synthèse simples, économiques et respectueuses de l'environnement afin de préparer des synthons photopolymérisables à base de monoglycérides dérivés d'huiles végétales [1, 2]. Une méthode de synthèse de ces monomères en deux étapes a été choisie.

La première étape consiste en la réaction, catalysée par l'iodure de tétrabutylammonium (TBAI), de dérivés du glycérol (carbonate de glycérol ou glycidol) avec des acides gras. Cette réaction sera présentée dans la première partie de ce chapitre. Plusieurs paramètres seront étudiés - stœchiométrie des réactifs, température, quantité de catalyseur, influence de la longueur de la chaîne de l'acide gras - dans le but d'améliorer l'efficacité et la sélectivité des réactions pouvant conduire à l' α -monoglycéride.

Dans un deuxième temps, les α -monoglycérides précédemment obtenus seront modifiés en vue de les rendre photopolymérisables. La synthèse et la caractérisation de ces monomères photopolymérisables feront l'objet de la deuxième partie de ce chapitre. Trois catégories de monomères ont été envisagées selon la nature des groupements fonctionnels apportés aux monoglycérides. On distinguera les monomères photopolymérisables par voie radicalaire grâce à la présence de fonctions (méth)acrylate, les monomères photopolymérisables par voie cationique grâce à la présence de fonctions époxy et ceux possédant les deux types de fonctions et donc photopolymérisables par les deux voies radicalaire et cationique. Les structures des différents monomères obtenus seront mises en évidence par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) et spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF). La spectrométrie de masse et l'analyse élémentaire seront utilisées en complément pour confirmer la structure des différents monomères.

I. Synthèse des monoglycérides

Afin d'éviter d'être confronté à une élimination plus ou moins problématique d'un catalyseur à base métallique, nous avons choisi de réaliser la condensation des acides gras avec le glycidol ou le carbonate de glycérol en utilisant un catalyseur organique, le TBAI ($(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NI}$) [3]. Les différentes voies de synthèse et les structures des monoglycérides obtenus sont représentées dans les figures 1 et 2, respectivement. Les détails expérimentaux et la caractérisation des monoglycérides synthétisés sont donnés dans la partie expérimentale (partie III.1.2).

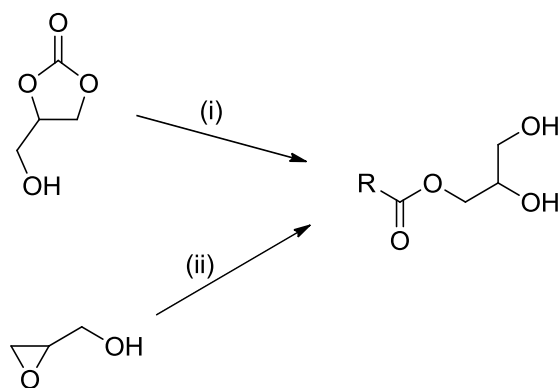


Figure 1 : Voies de synthèse des monoglycérides (i) RCO_2H ($\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_9\text{H}_{19}, \text{C}_{10}\text{H}_{19}, \text{C}_{17}\text{H}_{35}, \text{C}_{17}\text{H}_{31}$), $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NI}$, 140-142°C, 24 h; (ii) RCO_2H ($\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_9\text{H}_{19}, \text{C}_{10}\text{H}_{19}, \text{C}_{17}\text{H}_{35}, \text{C}_{17}\text{H}_{31}$), $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NI}$, 120 °C, 30-60 min

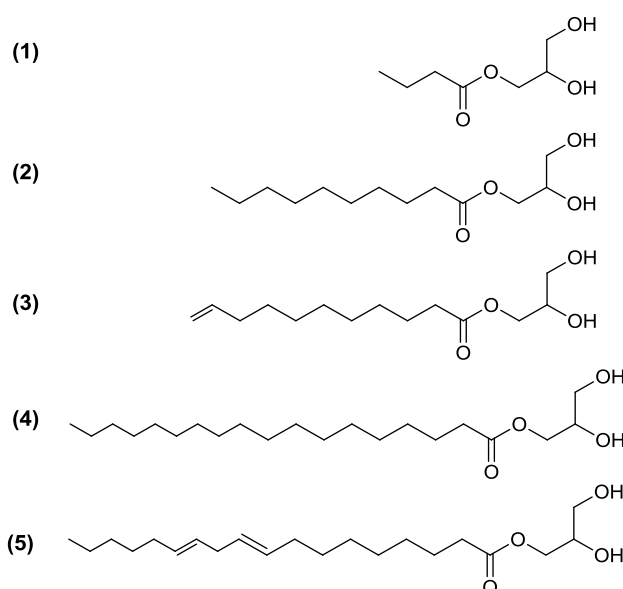


Figure 2 : Structures des monoglycérides synthétisés

Le monoglycéride (5) présente une analogie de structure avec un tensioactif non ionique, ce qui pose des problèmes de purification et empêche son isolement. Il n'a pu être isolé correctement. Les méthodes de lavage telles que celles décrites en partie expérimentale (partie III.1.1) conduisent à des émulsions. Une purification par chromatographie s'avère impossible en raison des temps de rétention trop proches entre l'acide linoléique et le monoglycéride (5). Le monoglycéride (5) est donc époxydé directement dans l'étape suivante.

I.1. Comparaison de la sélectivité de la réaction d'estérification des acides gras avec le glycidol et le carbonate de glycérol

Nous avons tout d'abord étudié la sélectivité de la réaction de condensation sur les dérivés du glycérol en prenant l'acide décanoïque comme composé modèle. Un rapport molaire acide décanoïque / dérivé du glycérol de 1:2 a été choisi. L'iodure de tétrabutylammonium a été utilisé comme catalyseur à une concentration de 0,5% en mole.

L'avancement de la réaction a été suivi par spectroscopie IR (Figure 3). La formation du produit a été confirmée par l'apparition de la bande d'absorbance du groupe carbonyle de l'ester à 1737 cm^{-1} et la disparition de la bande d'absorbance du groupe carbonyle de l'acide carboxylique à 1695 cm^{-1} . Les groupes hydroxyles des monoglycérides sont caractérisés par des absorptions fortes à 3220 et 3200 cm^{-1} .

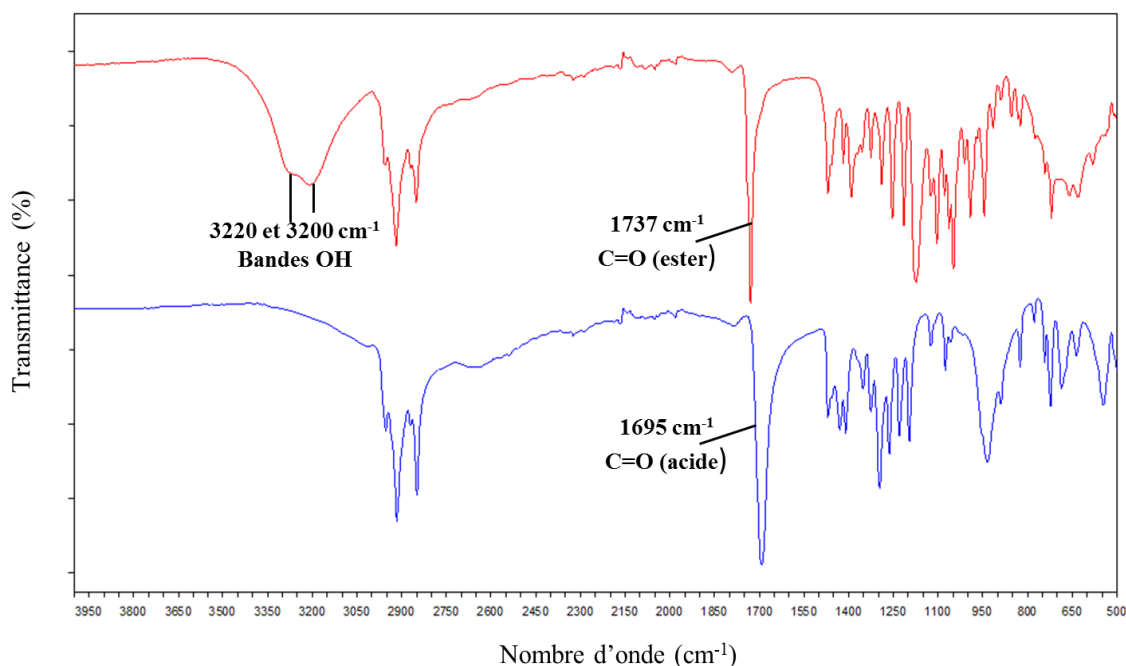


Figure 3 : Spectre FTIR de l'acide décanoïque (en bas) et du monoglycéride **2** (en haut)

La synthèse des monoglycérides à partir du carbonate de glycérol conduit, après 24h, à un très faible rendement en monoglycéride (14%). Le spectre RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du produit brut montre la présence de plusieurs pics dans la région des groupes carbonyles dans la gamme de 150-180 ppm. Ces signaux résultent de la présence d'acide décanoïque (174 ppm) non estérifié et révèlent la formation de sous-produits comme des esters (170-173 ppm) et des carbonates cycliques (150-155 ppm) (Figure 4a).

En utilisant le glycidol comme réactif, on obtient des rendements quantitatifs. De plus, la durée de la réaction est significativement réduite (50 minutes). Le spectre RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du produit brut obtenu présente un pic majeur à 172,9 ppm (figure 4b) correspondant au décanoate de 2,3-dihydroxypropyle. On remarque un pic mineur (172,5 ppm) pouvant correspondre à l'isomère résultant d'une attaque sur le carbone en position β .

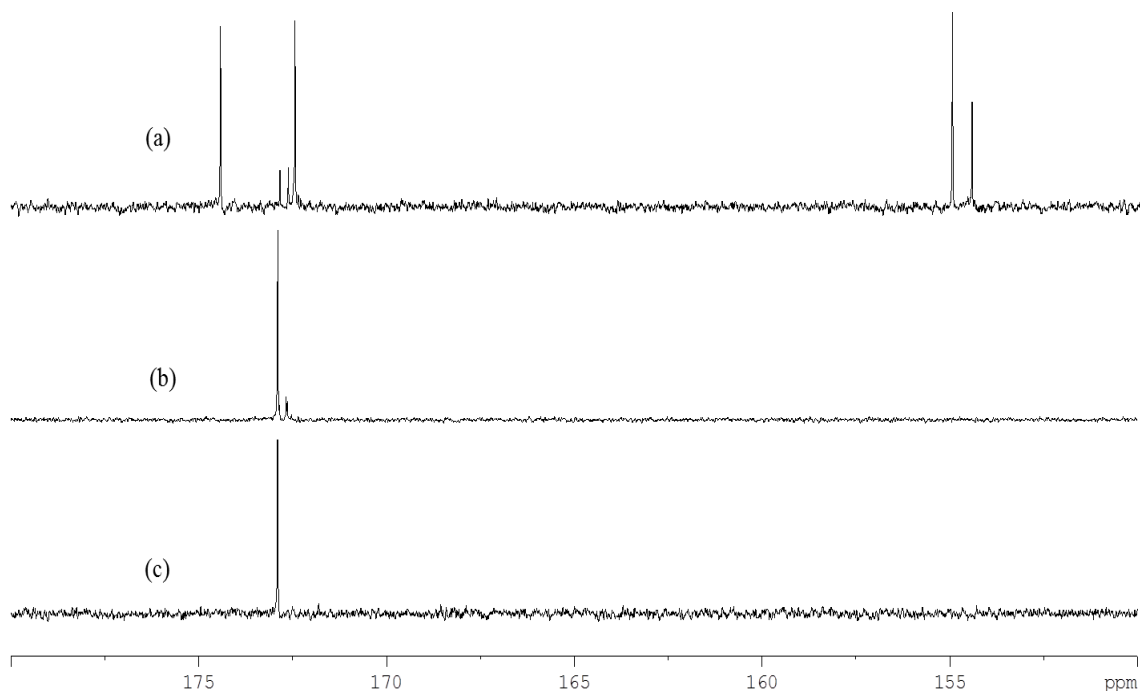


Figure 4 : Spectres RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ des produits obtenus par estérification de l'acide décanoïque (a) carbonate de glycérol / acide décanoïque 1:2, 142°C, 24 h, (b) acide décanoïque / glycidol 1:2, 120°C, 50 min, (c) monoglycéride obtenu après purification

La structure du décanoate de 2,3-dihydroxypropyle a été confirmée par analyse des spectres de RMN ^1H , qui a montré l'apparition d'un triplet à 4,62 ppm et d'un doublet à 4,86 ppm correspondant aux protons des groupes hydroxyles référencés en 8 et 9 sur la figure 5. De plus, on note l'apparition d'un nouveau signal vers 2,26 ppm (t, $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})-\text{O}$), correspondant à la nouvelle fonction ester et la disparition du signal à 2,19 ppm (t, CH_2COOH) correspondant à la fonction acide carboxylique (annexe I.1). Par conséquent, la réaction est sélective et conduit à la formation unique de l' α -monoglycéride.

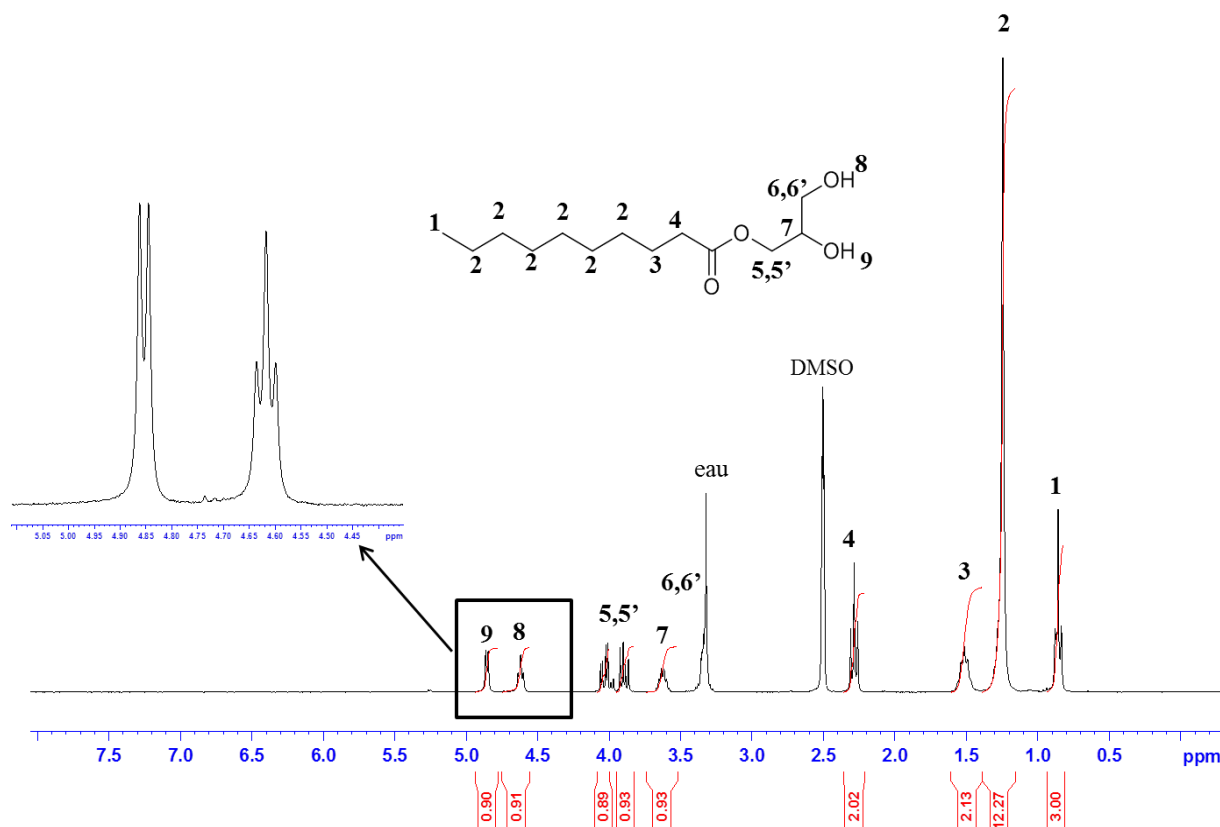


Figure 5 : Spectre RMN ^1H du monoglycéride (2)

I.2. Optimisation des conditions opératoires de condensation du glycidol avec des acides gras

Dans le but d'optimiser la conversion de l'acide carboxylique, différents paramètres ont été étudiés.

I.2.1. Méthodologie de suivi cinétique de la réaction de condensation

Des études de RMN ^1H ont été utilisées pour calculer le taux de conversion de l'acide carboxylique. La figure 6 montre les spectres de RMN ^1H du milieu réactionnel en fonction du temps. De nouveaux signaux à 2,28 ppm (identifiés par * sur la Figure 6) correspondant au $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-$ de la nouvelle fonction ester apparaissent de façon concomitante à la baisse du signal à 2,17 ppm (identifié par § sur la Figure 6) correspondant au $-\text{CH}_2\text{COOH}$ de la fonction acide. La conversion de l'acide carboxylique a été calculée comme suit :

$$\text{Conversion} = \left(1 - \frac{I_2}{I_1 + I_2} \right) \times 100$$

avec I_1 et I_2 correspondant respectivement aux intégrations des signaux à 2,28 ppm et 2,17 ppm.

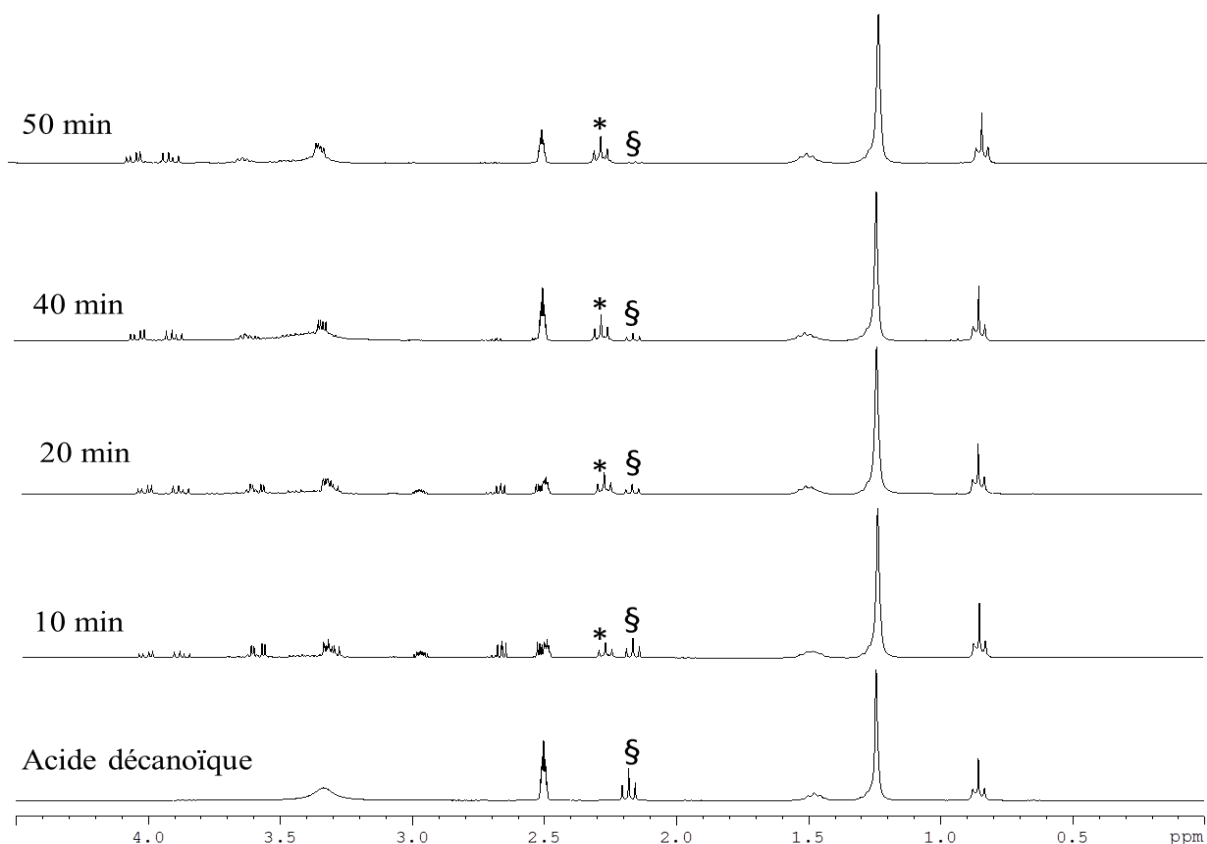


Figure 6 : Spectres RMN ^1H du mélange acide décanoïque/glycidol 1:2; 120 °C; 0,5% en mole de TBAI

I.2.2. Influence de la température

La figure 7 montre les courbes de conversion de l'acide décanoïque en fonction du temps pour des températures de réaction comprises entre 90 et 130°C. Comme attendu, l'augmentation de la température favorise la réaction entre le glycidol et l'acide décanoïque [4]. La température de 120°C a été choisie comme étant le meilleur compromis entre une plus faible température de réaction, un temps de réaction court et une conversion complète sans formation de sous-produits.

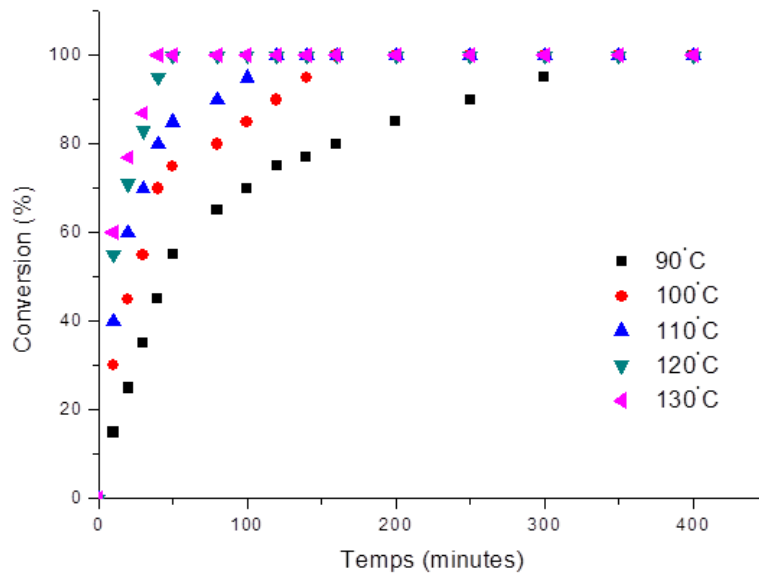


Figure 7 : Evolution de la conversion en fonction de la température de la réaction. Acide décanoïque/glycidol 1:2; 0,5% en mole de TBAI

Dans notre cas, l'évolution des paramètres réactionnels est en accord avec un modèle d'ordre 2. Si on pose que la concentration initiale de l'acide décanoïque est $[A]_0$, et que la concentration initiale en glycidol $[B]_0$ est différente de celle de l'acide, la vitesse de la réaction peut être exprimée comme suit :

$$\text{Vitesse} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k_{\text{exp}}[A][B] = k_{\text{exp}}(a-x)(b-x) \quad (\text{équation 1})$$

avec $a = [A]_0$ = concentration initiale de l'acide décanoïque exprimée en mol.L^{-1}

$b = [B]_0$ = concentration initiale de glycidol exprimée en mol.L^{-1}

$(a-x) = [A]$ = concentration de l'acide décanoïque au temps t exprimée en mol.L^{-1}

$(b-x) = [B]$ = concentration du glycidol au temps t exprimée en mol.L^{-1}

k_{exp} = constante de vitesse exprimée en $\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$

En intégrant l'équation 1, on obtient après avoir séparé les variables indépendantes :

$$k_{\text{exp}} = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (\text{équation 2})$$

La figure 8 présente la cinétique de la réaction à différentes températures :

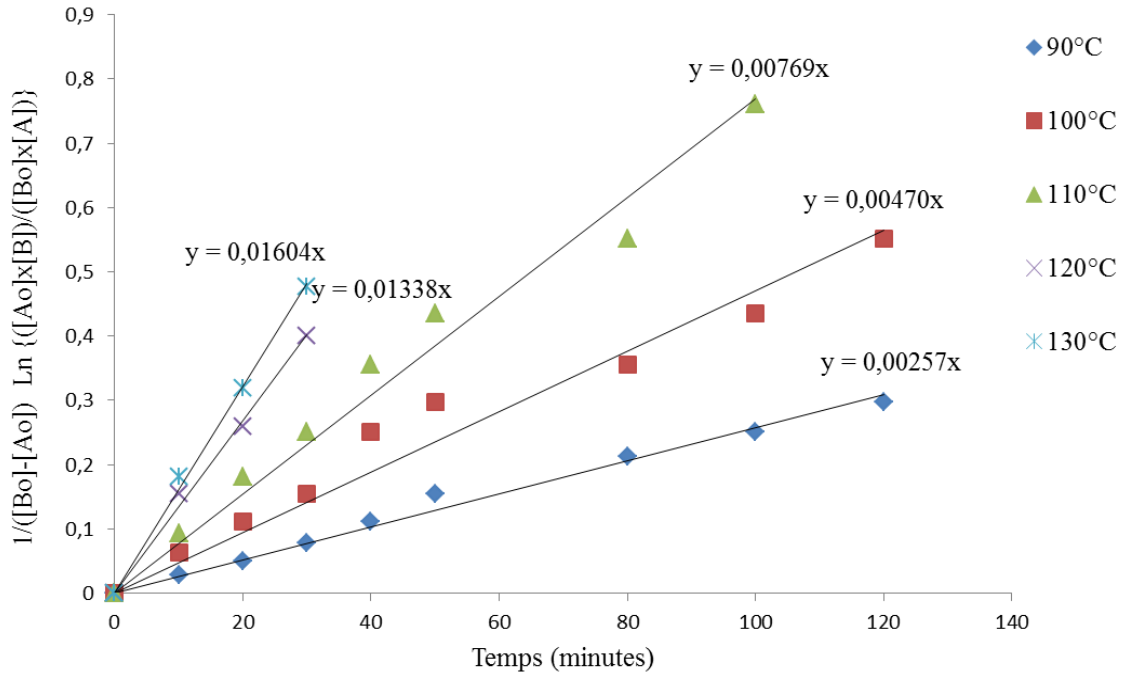


Figure 8 : Effet de la température, représentation linéaire $\frac{1}{(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = f(t)$

Pour chaque température, le tracé de $\frac{1}{(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$ en fonction du temps (t)

donne une droite qui passe par l'origine. La réaction est donc bien d'ordre 2. Et, comme attendu, la valeur de la constante de vitesse k_{exp} augmente avec la température.

L'énergie d'activation de la réaction (E_a) ainsi que le facteur de fréquence (A) ont été calculés en utilisant la loi d'Arrhenius : $k_{exp} = Ae^{-E_a/RT}$ (équation 3)

avec k_{exp} = constante de vitesse donnée (en $L.mol^{-1}.s^{-1}$) (comme c'est une réaction du deuxième ordre)

A = facteur de fréquence exprimée (en $L.mol^{-1}.s^{-1}$)

T = température de la réaction en Kelvin (en K)

E_a = énergie d'activation d'Arrhénius exprimée (en $J.mol^{-1}$)

R = constante de gaz parfait (valeur usuelle $8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$)

La représentation de $\ln k_{exp}$ en fonction de $1/T$ (figure 9) permet de calculer $-E_a/R$ (pente de la droite obtenue) et $\ln A$ (ordonnée à l'origine de la droite obtenue).

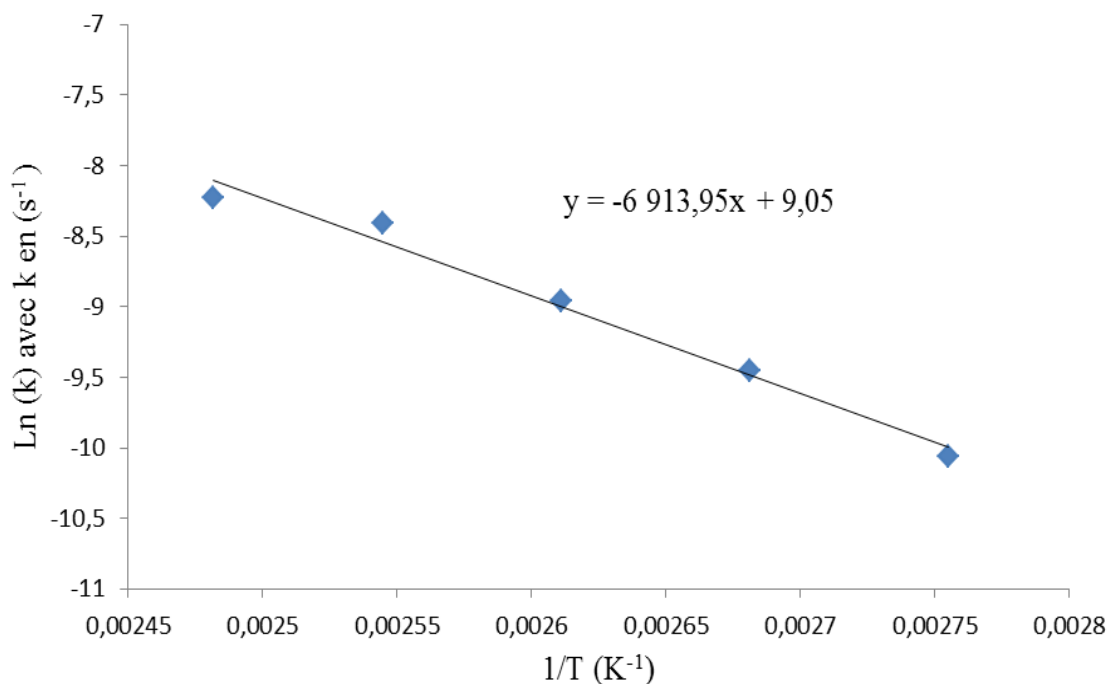


Figure 9 : Représentation linéaire $\ln k_{exp} = f(1/T)$

Dans notre cas : $A = 8500 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et $E_a = 57,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (les valeurs d'énergie d'activation couramment observées dans la réaction entre l'acide carboxylique et l'époxyde se situent dans le domaine de 20 à 200 kJ.mol^{-1} [5, 6]).

I.2.3. Effet de la quantité de catalyseur (TBAI)

Différents pourcentages de catalyseur TBAI ont été étudiés afin de déterminer la quantité optimale. La figure 10 montre que la réaction est catalysée efficacement avec seulement 0,5% molaire de catalyseur. La conversion de l'acide décanoïque atteint environ 100% après 50 minutes de réaction. Comme le catalyseur n'est pas recyclé en fin de réaction, la plus faible quantité de catalyseur (0,5% en moles de $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NI}$) a été sélectionnée.

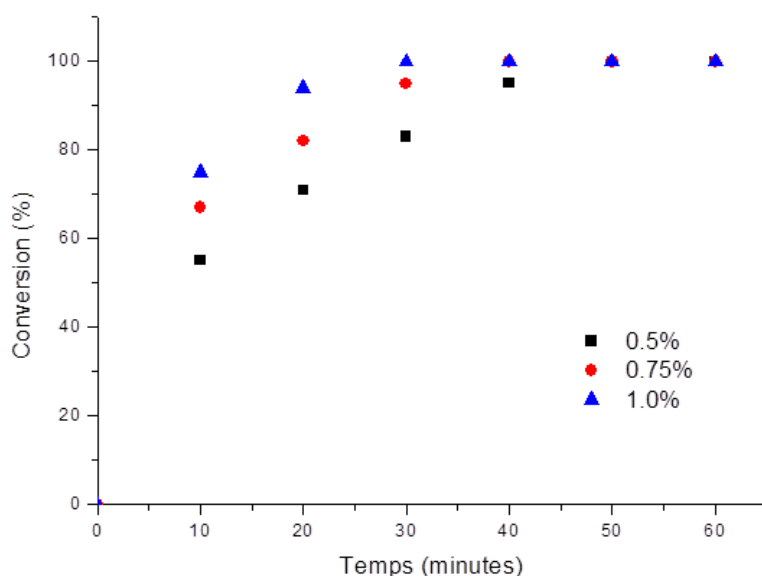


Figure 10 : Effet de la concentration du catalyseur (TBAI) sur la conversion de l'acide : acide décanoïque/glycidol 1:2; 120°C

Comme la réaction est d'ordre 2, la constante de vitesse est toujours calculée en utilisant l'équation 2. La figure 11 présente la cinétique de la réaction à différentes concentrations du catalyseur :

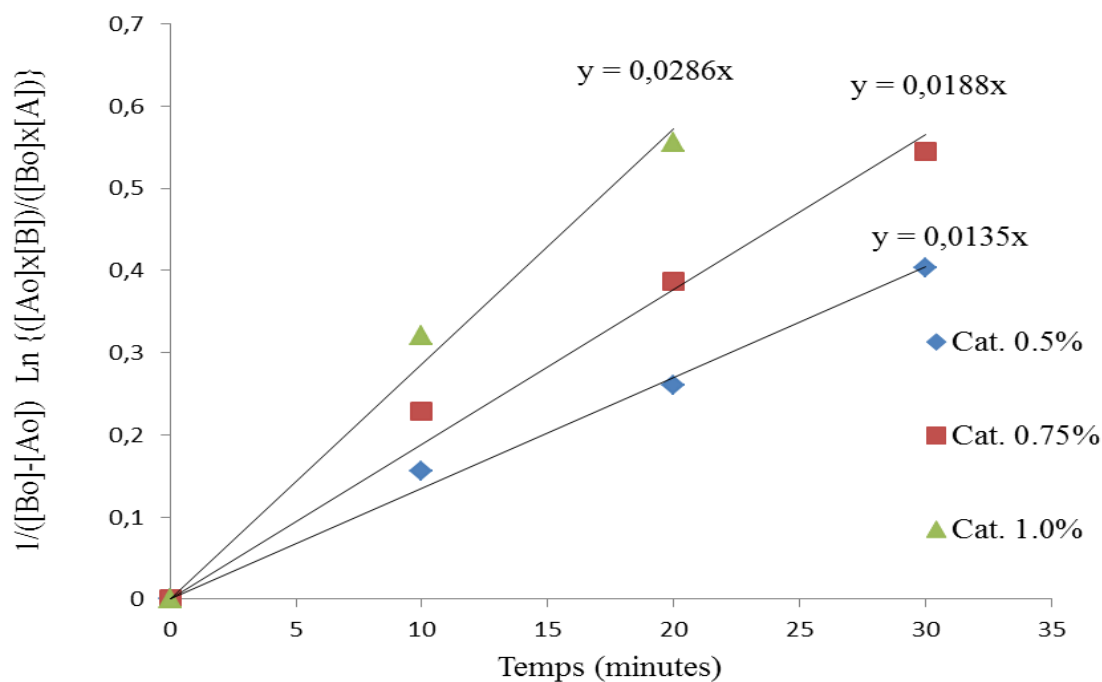


Figure 11 : Effet du catalyseur, représentation linéaire $\frac{1}{(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = f(t)$

La constante de vitesse k_{exp} dépend de la concentration initiale de catalyseur et peut être exprimée par la relation : $k_{exp} = k_{cat} [\text{catalyseur}] + k_0$

avec k_{cat} = constante de la réaction en présence de catalyseur (en $L^2 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}$)

$[\text{Catalyseur}]$ = concentration molaire en catalyseur (en $mol \cdot L^{-1}$)

k_0 = constante de la réaction en absence de catalyseur (en $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$)

La représentation de k_{exp} en fonction de $[\text{catalyseur}]$ (figure 12) permet de calculer k_{cat} (pente de la droite obtenue) : $k_{cat} = 15,4 L^2 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}$.

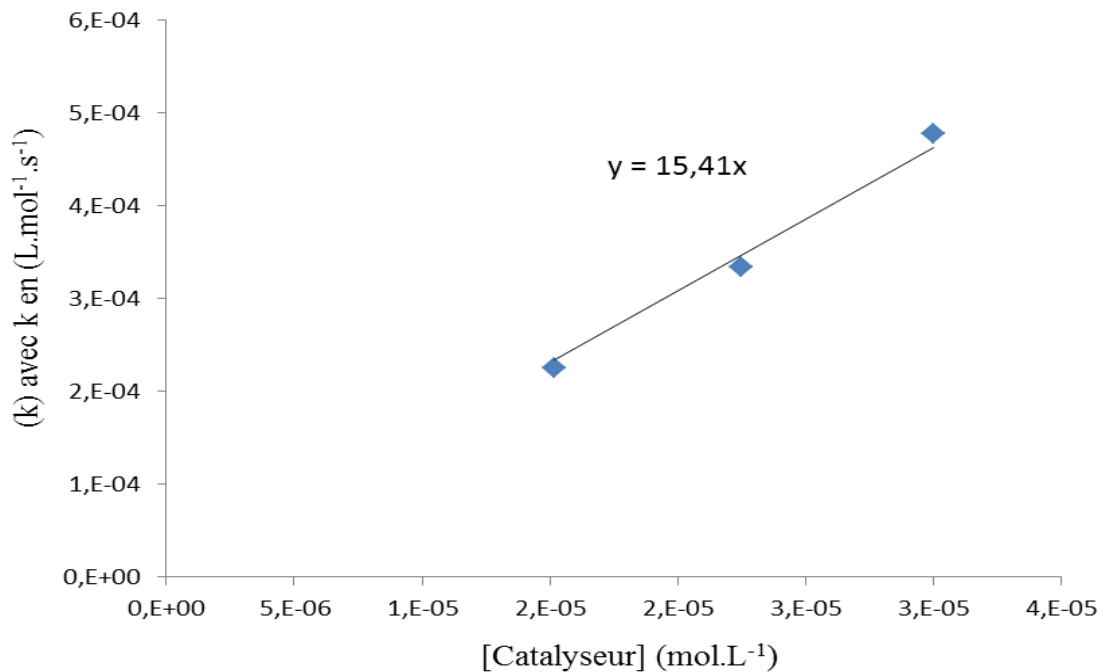


Figure 12 : Représentation linéaire $k = f([\text{catalyseur}])$

Compte tenu des résultats expérimentaux obtenus sur la figure 12, il semble que l'extrapolation à concentration nulle en catalyseur passe par 0. Il est donc probable que la valeur de k_0 soit très faible devant le produit $k_{cat} \cdot [\text{catalyseur}]$ dans la gamme de concentration en catalyseur explorée. Cette constatation justifie l'usage de TBAI comme catalyseur.

I.2.4. Effet de la quantité de glycidol

La figure 13 montre l'effet du rapport molaire de glycidol / acide décanoïque sur la conversion de la réaction. Un excès de glycidol est nécessaire pour atteindre une conversion

quantitative. Toutefois, un rapport de 2:1 est suffisant pour obtenir la meilleure conversion dans le temps de réaction le plus court.

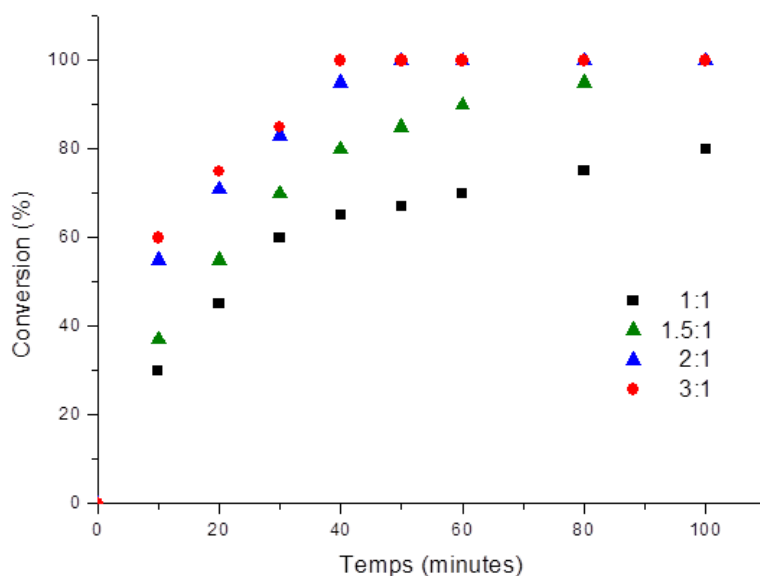


Figure 13 : Effet du rapport molaire glycidol/acide décanoïque sur la réaction d'estérification. 0,5% molaire de TBAI ; à 120°C

Dans tous les cas, le calcul de la constante de vitesse est effectué en utilisant l'équation 2. Par contre, lorsque la concentration de l'acide est égale à la concentration de

glycidol, l'équation 4 est utilisée :
$$k_{\text{exp}} = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)} \quad (\text{équation 4})$$

La figure 14 présente la cinétique de la réaction pour différents rapports molaires de glycidol / acide décanoïque. On remarque que, quel que soit le rapport molaire entre l'acide et le glycidol (de 1 à 3), un modèle d'ordre 2 est acceptable avec une valeur de la constante de vitesse qui ne varie pas (figure 14).

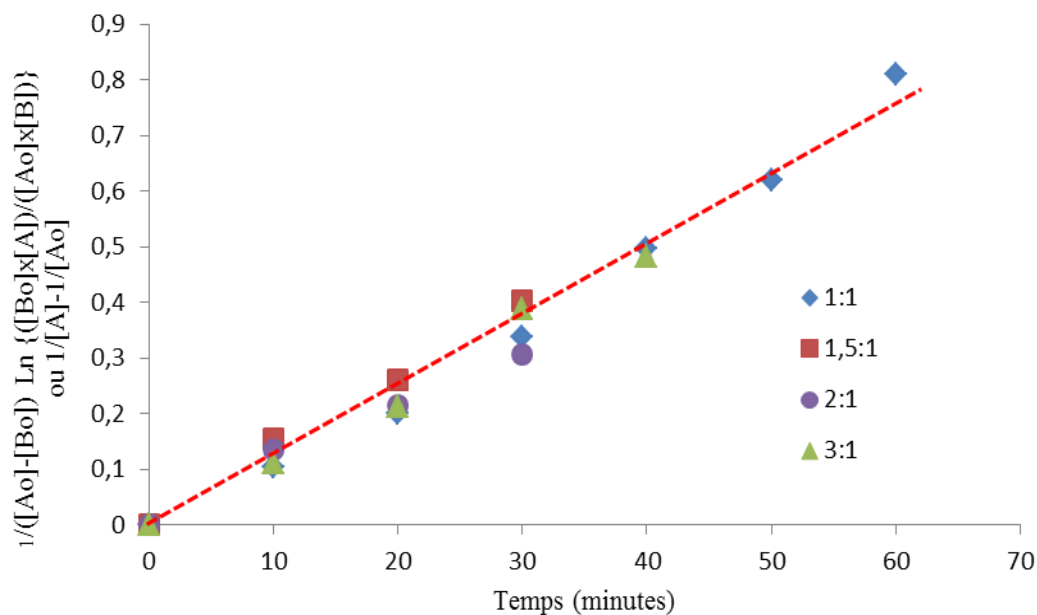


Figure 14 : Effet du rapport molaire de glycidol / acide décanoïque, représentation linéaire

$$\frac{1}{(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = f(t)$$

I.2.5. Conditions opératoires retenues

Des conditions opératoires optimisées sont obtenues pour la réaction d'estérification de l'acide décanoïque avec le glycidol avec une température égale à 120°C, en présence de TBAI comme catalyseur (0,5% molaire par rapport à l'acide) et en introduisant 2 équivalents de glycidol par rapport à l'acide.

I.2.6. Influence de la longueur de la chaîne carbonée de l'acide gras

L'influence de la longueur de la chaîne d'acide carboxylique sur la conversion a été également étudiée (figure 15). Quatre acides carboxyliques (acides butyrique (C4), décanoïque (C10), undécylénique (C11 :1) et stéarique (C18)) ont été mis à réagir avec le glycidol dans les conditions optimales de la réaction déterminées ci-dessus.

La figure 15 montre que la vitesse de la réaction diminue avec l'augmentation de la longueur de la chaîne d'acide gras. En effet, l'acide carboxylique à chaîne longue (C18) réagit plus lentement que son homologue à chaîne plus courte (C4).

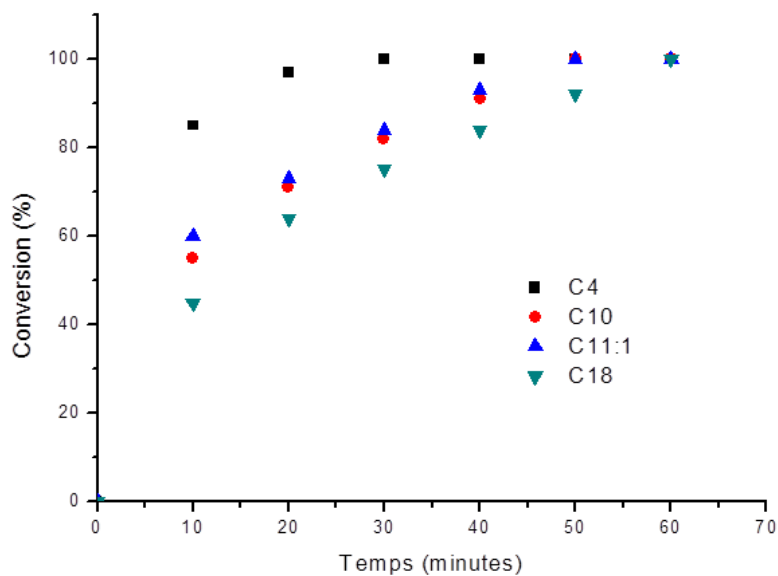


Figure 15 : Effet de la longueur de chaîne de l'acide carboxylique. Acide carboxylique / glycidol 1:2; 0,5% molaire de TBAI; 120°C

Comme toutes les réactions sont d'ordre 2, la constante de vitesse est toujours calculée en utilisant l'équation 2. La figure 16 présente la cinétique de la réaction avec les différents acides gras utilisés.

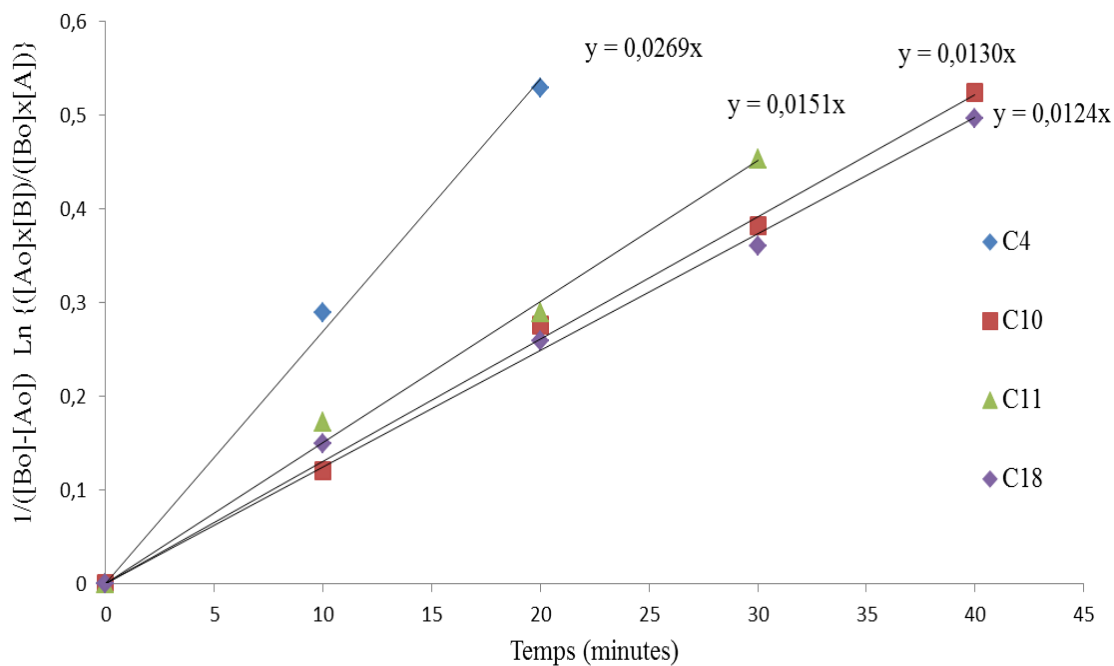


Figure 16 : Effet de la longueur de chaîne d'acide carboxylique, représentation

$$\text{linéaire } \frac{1}{(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = f(t)$$

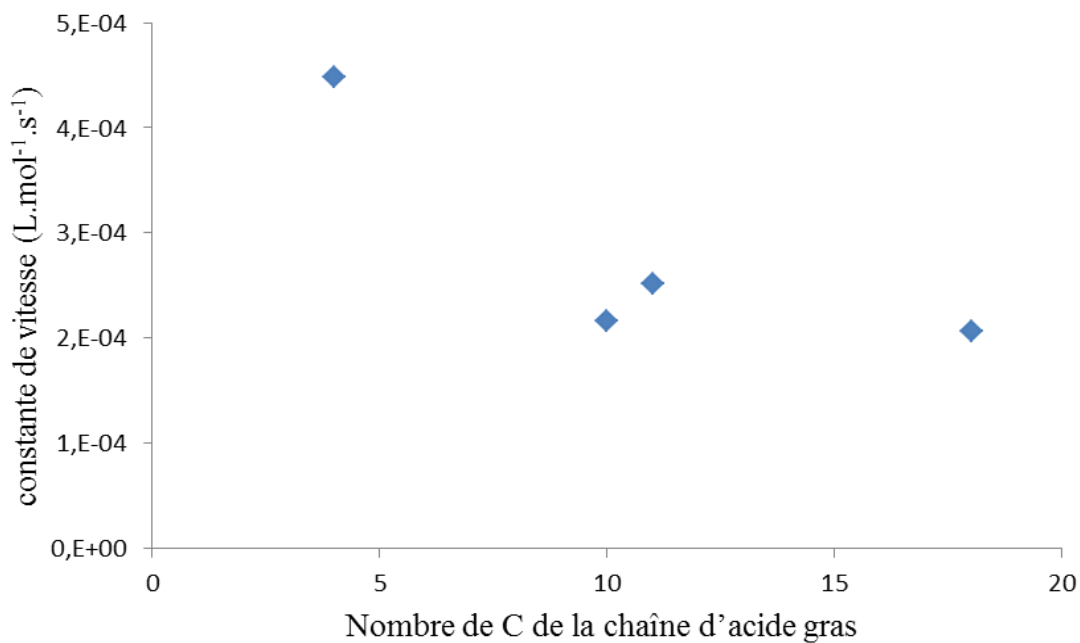


Figure 17 : Variation de la constante de vitesse en fonction de la longueur de la chaîne d'acide gras

Les résultats obtenus montrent que la constante de la vitesse diminue avec l'augmentation de la longueur de la chaîne d'acide gras (figure 17). A partir de 10 carbones pour les chaînes d'acide gras, la constante de vitesse varie peu. Deux hypothèses peuvent expliquer cette décroissance vers une valeur limite. Cela peut être dû à la gêne stérique apportée par la chaîne alkyle lors de la collision entre les fonctions réactives, comme c'est par exemple le cas en polycondensation lors de l'augmentation de la longueur moyenne des chaînes ou encore pour la réaction d'estérification entre le méthanol et les acides carboxyliques [7]. On peut également suggérer une augmentation importante de la viscosité puisque l'on travaille en masse. Dans le cas de l'acide en C18, on observe une précipitation de l'ester en fin de réaction.

II. Fonctionnalisation des monoglycérides

II.1. (Méth)acrylation des monoglycérides

Dans le but d'obtenir des monomères photopolymérisables par voie radicalaire, les fonctions alcool des monoglycérides ont été estérifiées en utilisant le chlorure de (méth)acryloyle [8]. Cette synthèse a lieu en deux étapes et le principe de cette modification est illustré dans la figure 18. La première étape consiste en l'estérification des monoglycérides par le chlorure de (méth)acryloyle et la deuxième en la neutralisation du chlorure (méth)acryloyle en excès.

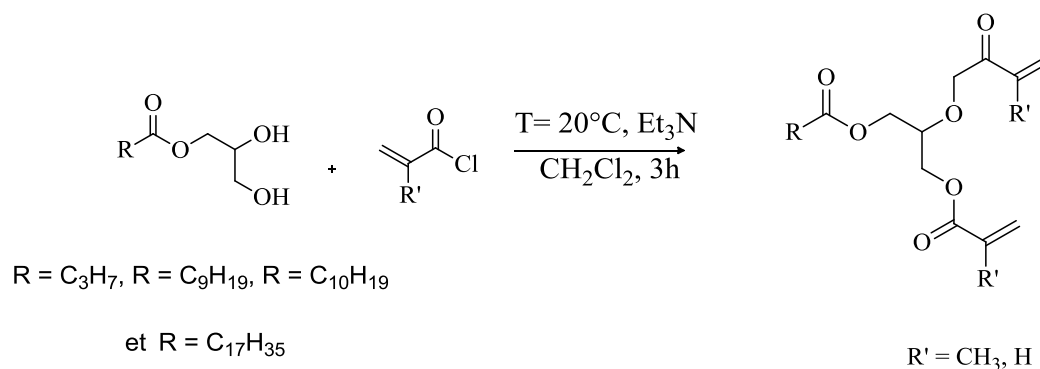


Figure 18 : Estérification des monoglycérides en présence de chlorure de (méth)acryloyle

II.1.1. Caractérisation des monomères obtenus

Huit monomères ont été obtenus et complètement caractérisés par plusieurs méthodes spectroscopiques (voir partie expérimentale III.3.2). Les rendements de la (méth)acrylation sont de l'ordre de 90%. Tous les produits sont des liquides jaunes à l'exception des monomères (9) et (13) qui sont des solides pâteux jaunâtres. Les structures chimiques des produits sont présentées dans la Figure 19.

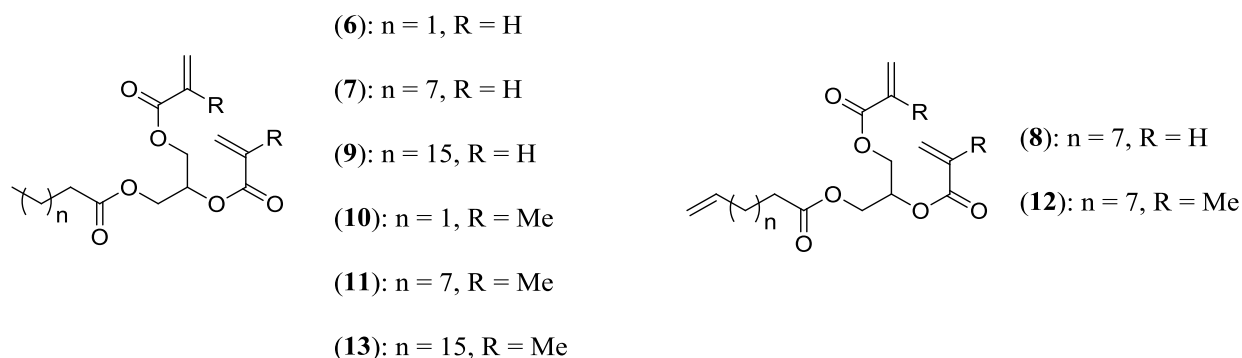


Figure 19 : Structures des monomères (méth)acryliques synthétisés

Dans la suite, nous avons choisi de présenter les caractéristiques du monomère (7).

II.1.2. Analyse IR-TF

L'estérification des fonctions hydroxyle a été confirmée par analyse IR-TF. La figure 20 présente le spectre IR-TF du monoglycéride (2) et du monomère (7) obtenu après réaction avec le chlorure d'acide.

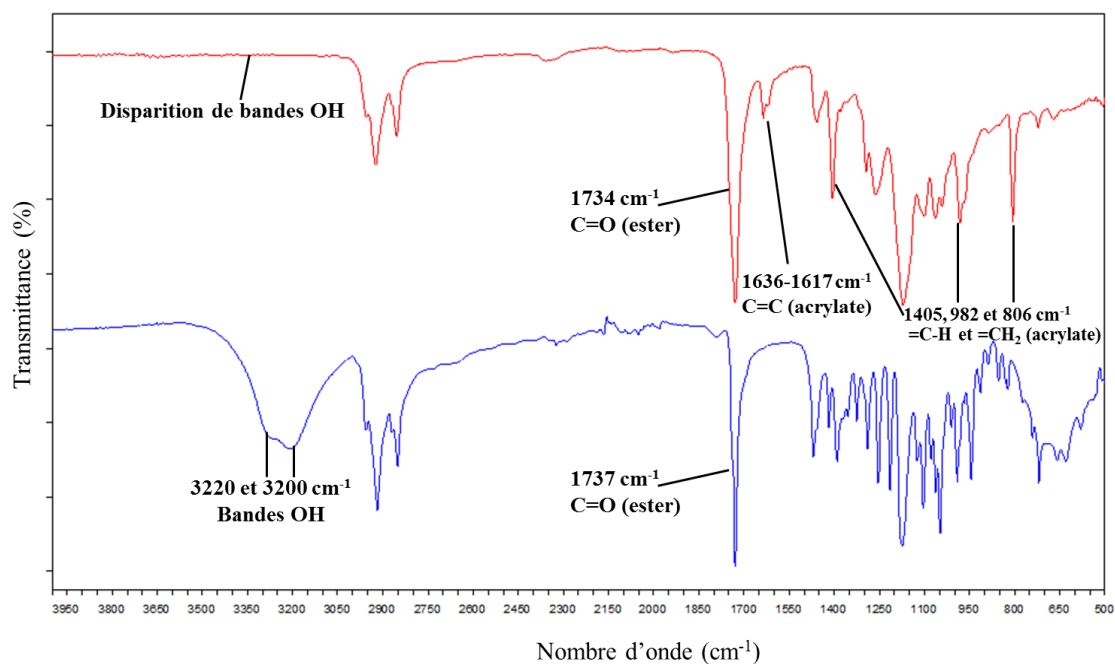


Figure 20 : Spectre FTIR du monoglycéride (2) (en bas) et du monomère (7) (en haut)

On observe la disparition totale des larges bandes propres aux fonctions hydroxyle à 3220 et 3200 cm^{-1} et l'apparition des bandes à :

- 1617 cm^{-1} et à 1636 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation des liaisons C=C
- 1405, 982 et 806 cm^{-1} correspondant aux déformations =C-H et =CH₂
- 1737 cm^{-1} correspondant à la vibration de la liaison C=O de l'ester.

II.1.3. Analyse RMN

L'analyse RMN ¹H (figure 21) du monomère (7) montre la disparition des signaux triplet et doublet caractéristiques des protons des fonctions hydroxyle à 4,61 ppm et 4,90 ppm. En contrepartie, on remarque l'apparition des trois signaux multiplets (5,9, 6,2 et 6,37 ppm) spécifiques de la double liaison vinylique. De plus, on observe l'apparition des multiplets à 4,26 et 5,32 ppm caractéristiques des protons CH₂ et CH des nouvelles fonctions ester.

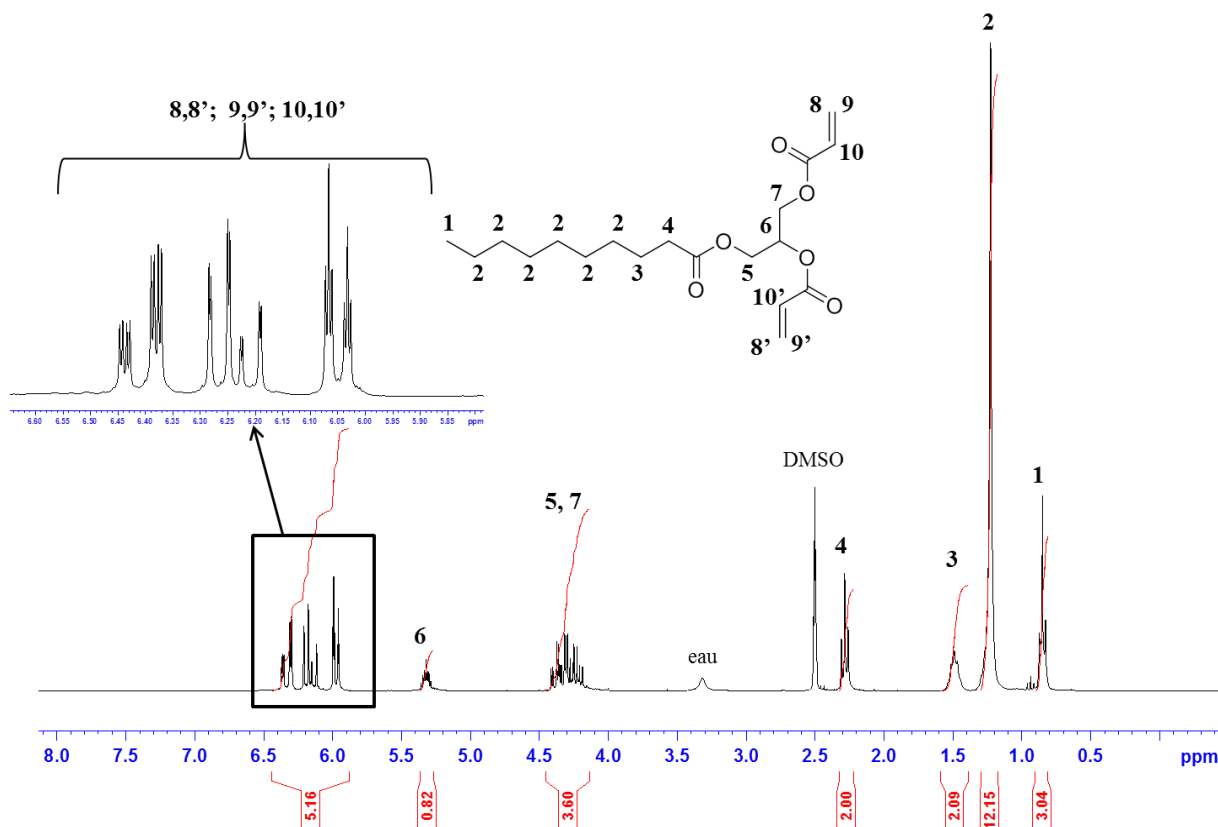


Figure 21 : Spectre RMN ^1H du monomère (7)

L'analyse élémentaire et les données de spectrométrie de masse (voir partie expérimentale III.3.2) sont en accord avec les résultats IR et RMN. En croisant toutes ces informations, nous pouvons confirmer la structure du composé synthétisé.

II.2. Epoxydation des monoglycérides

Nous avons époxydé les insaturations des monoglycérides (3) et (5) dans le but d'obtenir des monomères photopolymérisables par voie cationique. Nous avons choisi le *m*-CPBA (acide métachloroperbenzoïque) comme agent d'époxydation [9]. C'est un réactif organique qui permet, lors de l'étape de purification, une élimination simple des sous-produits par un lavage avec une solution saturée de NaHCO_3 . Nous avons obtenu deux monomères, (14) et (15), correspondant au mono- et au di-époxyde (figure 22).

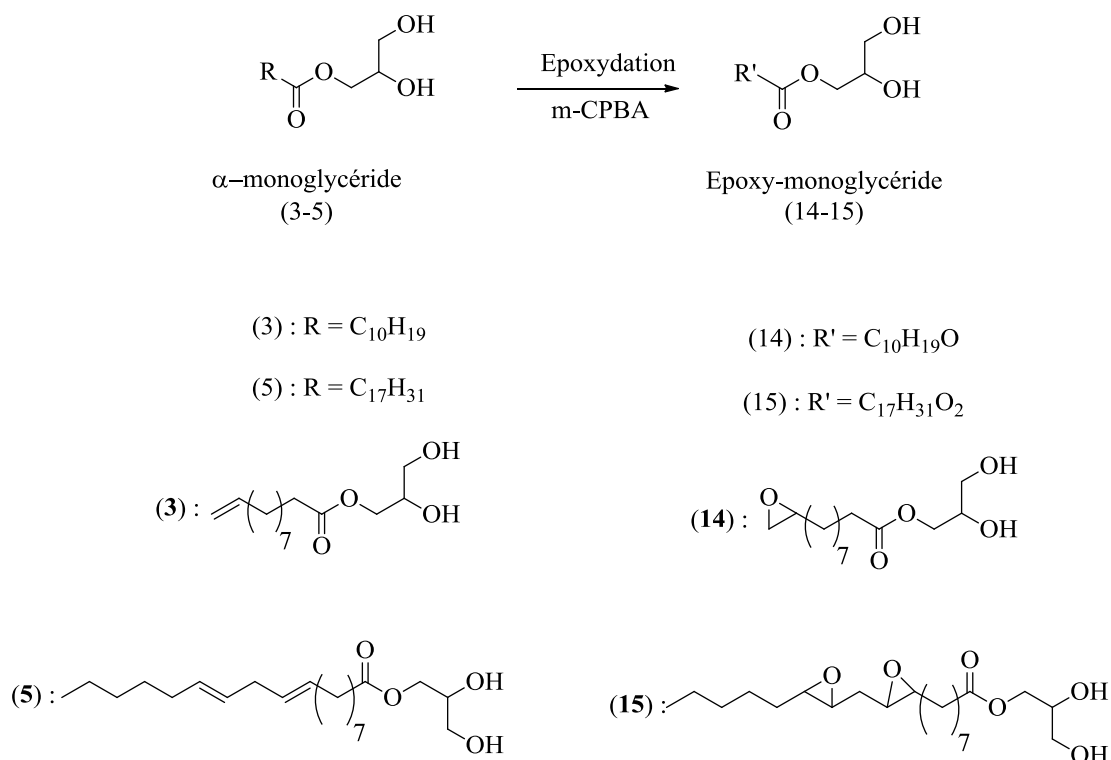


Figure 22 : Epoxydation des monoglycérides

II.2.1. Caractérisation des monomères obtenus

Les monomères époxydés (14) et (15) sont des solides blancs. Nous avons choisi le monomère (14) comme monomère modèle pour présenter ses caractéristiques après époxydation.

II.2.2. Analyse IR-TF

L'époxydation de la double liaison a été confirmée par analyse IR-TF. La figure 23 présente le spectre IR-TF du monoglycéride (3) et du monomère (14) obtenu après époxydation. Nous observons la disparition de la bande caractéristique de la double liaison à 1641 cm⁻¹ et l'apparition d'une bande à 845 cm⁻¹ qui est caractéristique de la fonction époxyde.

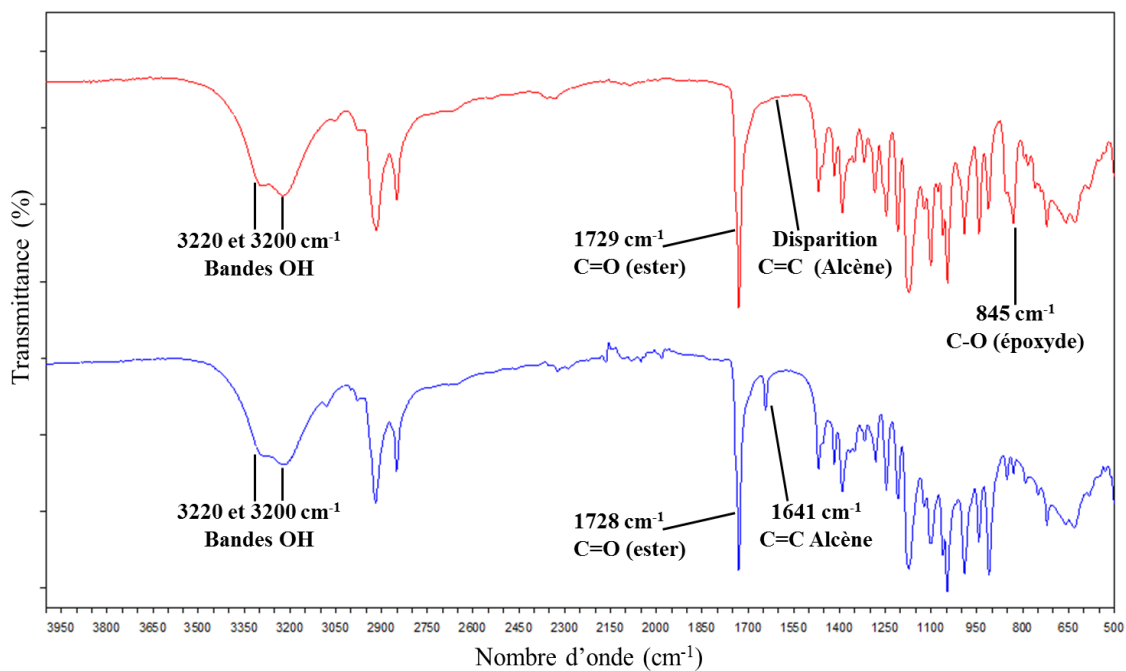


Figure 23 : Spectre IR-TF du monoglycéride (**3**) (en bas) et du monomère époxydé (**14**) (en haut)

II.2.3. Analyse RMN

L'analyse par RMN ^1H (Figure 24) du monomère (**14**) confirme l'époxydation totale de la double liaison. En effet, on remarque la disparition des pics attribués aux protons CH_2 et CH de la double liaison à 5 et 5,8 ppm (annexe I.2). En contrepartie, on observe l'apparition des trois signaux multiplets (2,41, 2,65 et 2,86 ppm) spécifiques du cycle époxyde (figure 24).

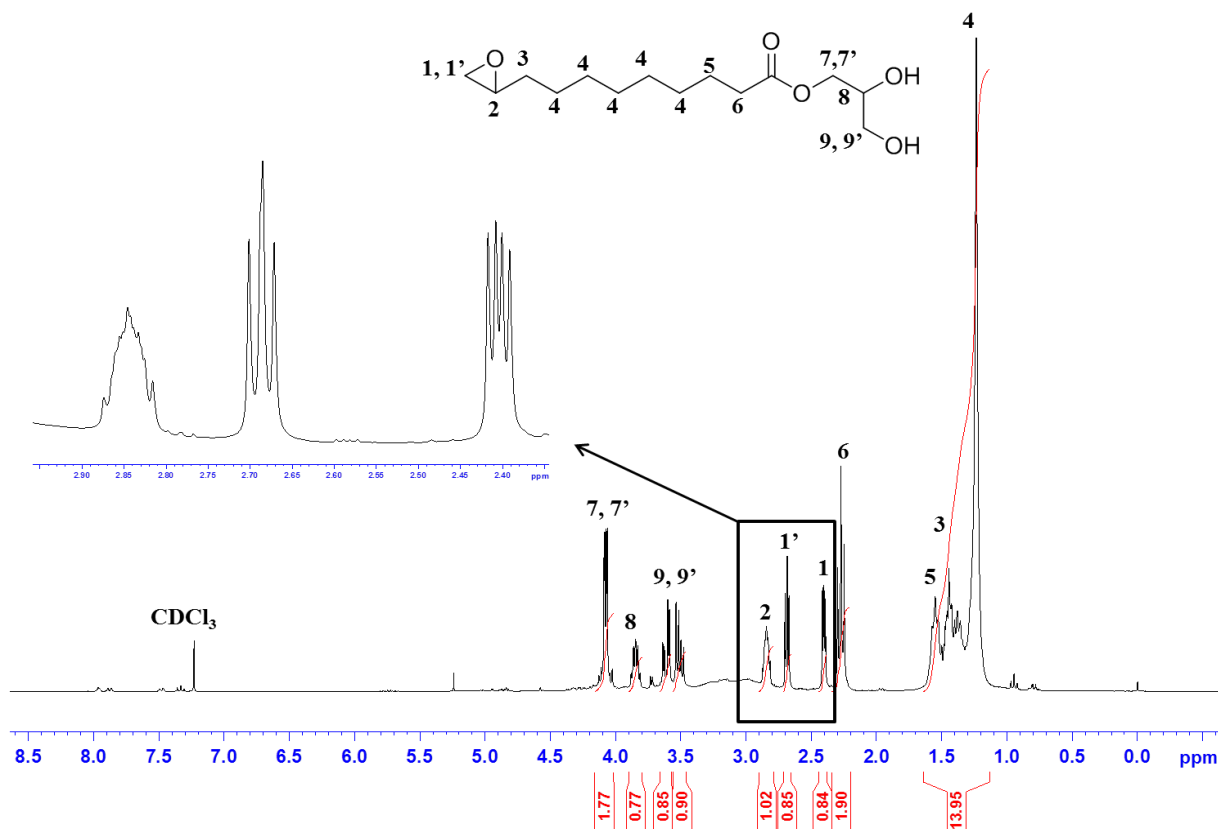


Figure 24 : Spectre de RMN ^1H du monomère époxydé (**14**)

En plus, l'analyse par RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ confirme la disparition des pics correspondant à la double liaison à 114,56 ppm et 138,77 ppm et l'apparition de deux pics propres à la fonction époxyde vers 46,08 ppm et 51,52 ppm (annexes I.3 et I.4). Enfin, l'analyse élémentaire et les données de spectrométrie de masse sont en accord avec les résultats IR et RMN (voir partie expérimentale III.2.2).

II.3. Acrylation des monoglycérides époxydés

Nous avons acrylé les monomères (**14**) et (**15**) dans le but d'obtenir des monomères photopolymérisables simultanément par voie cationique (à travers les fonctions époxy) et radicalaire (par les fonctions acrylate). Nous avons obtenu deux nouveaux monomères (**16**) et (**17**) (figure 25).

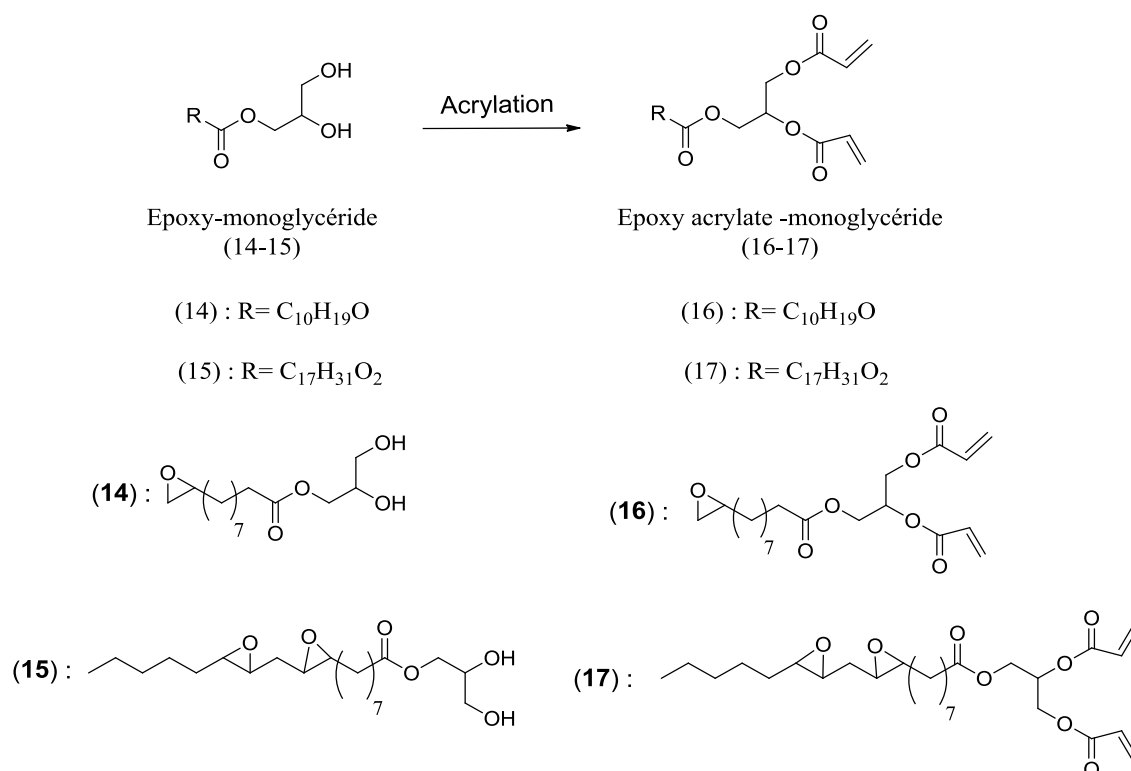


Figure 25 : Acrylation des monoacylgérides époxydés

II.3.1. Caractérisation des monomères

La modification des fonctions alcool a été réalisée par action du chlorure d'acryloyle. Les monomères (16) et (17) sont des liquides jaunes visqueux. Les rendements respectifs de la réaction d'acrylation sont de 86% et 70%. Nous avons choisi le monomère (16) comme monomère modèle pour présenter ses caractéristiques après acrylation.

II.3.2. Analyse IR-TF

L'analyse IR-TF (figure 26) met en évidence la disparition totale des larges bandes propres aux fonctions hydroxyle à 3200 et 3230 cm⁻¹ et l'apparition des groupements acrylates greffés - présence des bandes à 1617 cm⁻¹ et à 1636 cm⁻¹ correspondant à la vibration d'élongation C=C, à 1405, 982 et 806 cm⁻¹ correspondant aux déformations =C-H et =CH₂ et à 1729 cm⁻¹ correspondant à la vibration de la liaison C=O de l'ester. De plus, on observe toujours la bande à 845 cm⁻¹ caractéristique de la fonction époxyde.

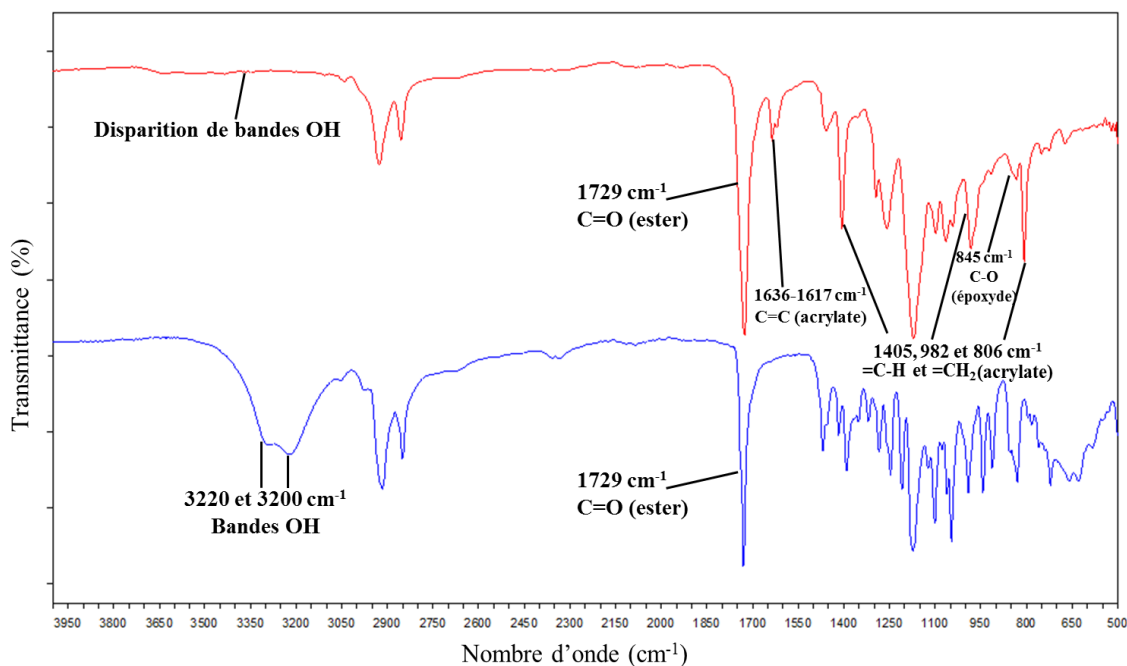


Figure 26 : Spectre IR-TF du monomère époxydé (**14**) (en bas) et du monomère époxy-acrylate (**16**) (en haut)

II.3.3. Analyse RMN

L'analyse RMN ^1H (figure 27) du monomère (**16**) révèle la disparition des signaux triplet et doublet caractéristiques des protons des fonctions hydroxyles à 4,61 ppm et 4,90 ppm. En contrepartie, on remarque l'apparition des trois signaux multiplets (5,9, 6,2 et 6,37 ppm) spécifiques de la double liaison vinylique. De plus, on observe toujours la présence des trois signaux multiplets (2,41, 2,65 et 2,86 ppm) spécifiques du cycle époxyde.

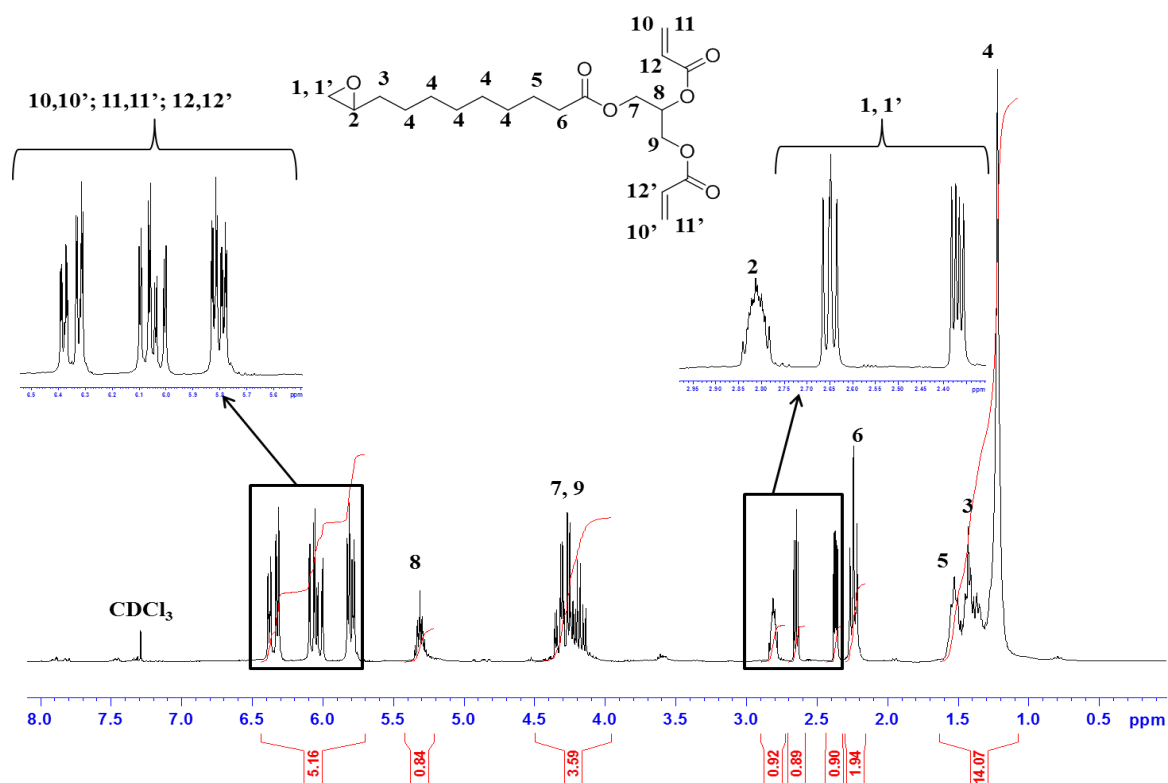


Figure 27 : Spectre RMN ^1H de monomère époxy-acrylate (16)

Conclusion

Ce chapitre avait pour but de présenter la synthèse des monomères photopolymérisables à base de monoglycérides.

La synthèse de différents monoglycérides par condensation d'un acide gras avec du glycidol ou du carbonate de glycérol a été étudiée. Cette synthèse a été réalisée en absence totale de solvant et les meilleurs résultats - durée de réaction plus courte et plus grande sélectivité - ont été obtenus avec le glycidol. Les conditions opératoires de cette réaction ont ensuite été optimisées: rapport molaire acide gras / glycidol de 1:2, température de 120°C et 0,5% en mole de TBAI comme catalyseur. L'étude cinétique de cette réaction a par ailleurs montré qu'elle était d'ordre 2.

Les monoglycérides présentant des longueurs de chaîne variant de 4 à 18 atomes de carbone ont ensuite été fonctionnalisés afin de leur conférer une réactivité sous UV.

L'élaboration de nouveaux matériaux à base de monoglycérides en utilisant la technique de photopolymérisation est maintenant envisageable et fera l'objet du chapitre suivant.

Références

- [1] O. Zovi, L. Lecamp, C. Loutelier-Bourhis, C.M. Lange, C. Bunel, A solventless synthesis process of new UV-curable materials based on linseed oil, *Green Chem.*, 13 (2011) 1014-1022.
- [2] O. Zovi, L. Lecamp, C. Loutelier-Bourhis, C.M. Lange, C. Bunel, Stand reaction of linseed oil, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 113 (2011) 616-626.
- [3] R. Janis, A. Klasek, J. Bobalova, Chromium(III) acetate hydroxide - an efficient catalyst for preparation of 1-monoacylglycerols by the glycidol-fatty acid reaction, *J. Food Lipids*, 13 (2006) 199-209.
- [4] S.N. Zlatanov, A.N. Sagredos, V.P. Papageorgiou, High yield monoglycerides preparation from glycidol and carboxylic acids, *JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc.*, 62 (1985) 1575-1577.
- [5] L. Matejka, K. Dusek, Specific features of the kinetics of addition esterification of epoxide with the carboxyl group, *Polym. Bull. (Berlin)*, 15 (1986) 215-221.
- [6] E.I. Muresan, S. Oprea, E. Horoba, A.I. Ecsner, Kinetic studies on the esterification reaction of fatty acids with epichlorohydrin, *Stud. Cercet. Stiint.: Chim. Ing. Chim., Biotehnol., Ind. Aliment. (Univ. Bacau)*, 10 (2009) 121-128.
- [7] Y. Liu, E. Lotero, J.G. Goodwin, Effect of carbon chain length on esterification of carboxylic acids with methanol using acid catalysis, *J. Catal.*, 243 (2006) 221-228.
- [8] A.J. Domb, N. Manor, O. Elmalak, Biodegradable bone cement compositions based on acrylate and epoxide terminated poly(propylene fumarate) oligomers and calcium salt compositions, *Biomaterials*, 17 (1996) 411-417.
- [9] R. Jellali, I. Campistron, A. Laguerre, L. Lecamp, P. Pasetto, C. Bunel, J.-L. Mouget, J.-F. Pilard, Synthesis and crosslinking kinetic study of epoxidized and acrylated/epoxidized oligoisoprenes: Comparison between cationic and radical photopolymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, 128 (2013) 2489-2497.

*Chapitre III. Etude de la
photopolymérisation et des propriétés des
matériaux élaborés*

Introduction

Les différents monomères photopolymérisables synthétisés à partir de monoglycérides et présentés dans le chapitre précédent peuvent être classés en trois catégories distinctes en fonction de la nature de leurs groupements réactifs :

- les monomères (méth)acryliques photopolymérisables par voie radicalaire ;
- les monomères époxydés photopolymérisables par voie cationique ;
- les monomères possédant les deux fonctions (acrylate et époxy) et qui peuvent être photopolymérisés par les deux processus radicalaire et cationique simultanément.

Dans ce chapitre, nous allons étudier la photopolymérisation de ces monomères. Dans une première partie, nous nous intéresserons à leur cinétique de polymérisation sous rayonnement UV en effectuant un suivi par spectroscopie infrarouge en mode ATR. L'objectif principal de cette étude sera de déterminer les paramètres influents de la réaction et les conditions optimales de photopolymérisation. La seconde partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude des propriétés de surface et des propriétés physico-chimiques des matériaux obtenus par photopolymérisation de ces différents monomères biosourcés.

I. Etude de la photopolymérisation des monomères à base de monoglycérides

I.1. Méthode de suivi cinétique

Le suivi cinétique des réactions de photopolymérisation a été réalisé par spectrométrie IRTF couplée à une source d'émission de rayonnement UV. L'acquisition des spectres IR-TF est réalisée à l'aide d'un spectromètre Vertex 70 de Brüker en mode ATR (voir partie expérimentale section II.4). L'accessoire ATR est équipé d'un thermocouple au niveau du cristal diamant sur lequel est déposé l'échantillon, ce qui permet le contrôle de la température du mélange réactionnel.

L'échantillon à photopolymériser est placé directement sur le diamant de l'ATR puis recouvert d'un film de polyéthylène lui-même recouvert d'un disque en quartz (figure 1). L'échantillon présente ainsi une épaisseur uniforme de l'ordre de quelques dizaines de μm , et est protégé de l'oxygène et de l'humidité de l'air. Un rayonnement UV monochromatique provenant d'une LED (Hamamatsu LC-L1) à 365 nm irradie l'échantillon perpendiculairement au cristal. L'intensité du rayonnement provenant de la LED UV est réglée et mesurée à la longueur d'onde de 365 nm, au niveau de l'échantillon, à l'aide d'un radiomètre. L'évolution du spectre IR de l'échantillon est enregistrée en temps réel avec une acquisition toutes les 6 secondes.

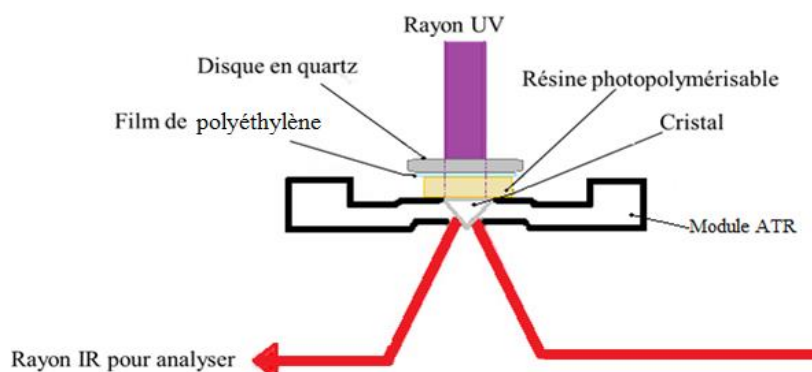


Figure 1 : Schéma du dispositif de suivi par spectrométrie IRTF-ATR d'une cinétique de photopolymérisation.

Le calcul du pourcentage de conversion en fonctions réactives est réalisé en mesurant la hauteur de la bande caractéristique de ces fonctions à un nombre d'onde donné. Cette

hauteur est rapportée à celle d'une bande d'absorption invariante au cours du temps qui est utilisée comme référence. De façon générale, la formule utilisée est la suivante :

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{\left(\frac{A_{\text{fonction}}}{A_{\text{référence}}}\right)_{t_0} - \left(\frac{A_{\text{fonction}}}{A_{\text{référence}}}\right)_t}{\left(\frac{A_{\text{fonction}}}{A_{\text{référence}}}\right)_{t_0}} \times 100 \quad \text{équation (1)}$$

où $\left(\frac{A_{\text{fonction}}}{A_{\text{référence}}}\right)_{t_0}$ et $\left(\frac{A_{\text{fonction}}}{A_{\text{référence}}}\right)_t$ sont les rapports des absorbances de la bande caractéristique de la fonction réactive et de la bande de référence avant photopolymérisation (t_0) et à un temps donné de réaction (t).

I.2. Cas des monomères photopolymérisables par voie radicalaire

I.2.1. Formulations

Dans le cadre de notre étude, nous avons synthétisé huit monomères avec deux fonctions (méth)acryliques (figure 2), précurseurs photopolymérisables par voie radicalaire. Tous les produits sont des liquides jaunes, à l'exception des monomères (9) et (13) qui sont des solides pâteux jaunâtres et possèdent une température de fusion égale à 32,5°C.

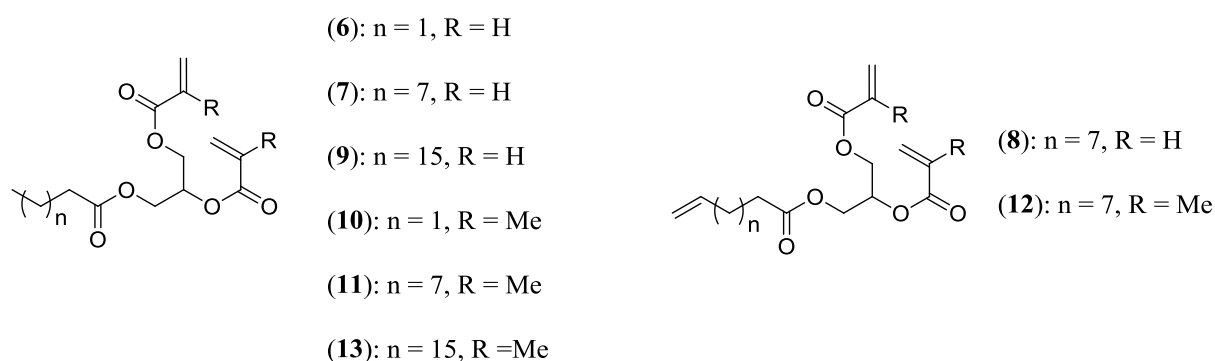


Figure 2 : Monomères photopolymérisables par voie radicalaire

Le choix du photoamorceur a été réalisé en respectant deux critères :

- Il doit présenter une absorbance en-deçà du mur d'absorption des monomères afin de pouvoir absorber le rayonnement UV qui permettra sa photolyse.
- Il doit être capable d'absorber le rayonnement UV émis par la LED à 365nm.

La figure 3 présente la courbe d'absorption UV du monomère (7) et d'un photoamorceur radicalaire de type I communément utilisé, le 2-hydroxy-2-méthyl-1-phénylpropan-1-one plus connu sous la référence commerciale Darocur 1173[®] (BASF Resins). On observe que ce photoamorceur absorbe à partir de 370 nm et bien au-delà de la zone d'absorption du monomère (300 nm). La lampe LED émettant à 365 nm, le rayonnement UV peut être absorbé par le Darocur 1173[®] qui peut donc se décomposer en radicaux.

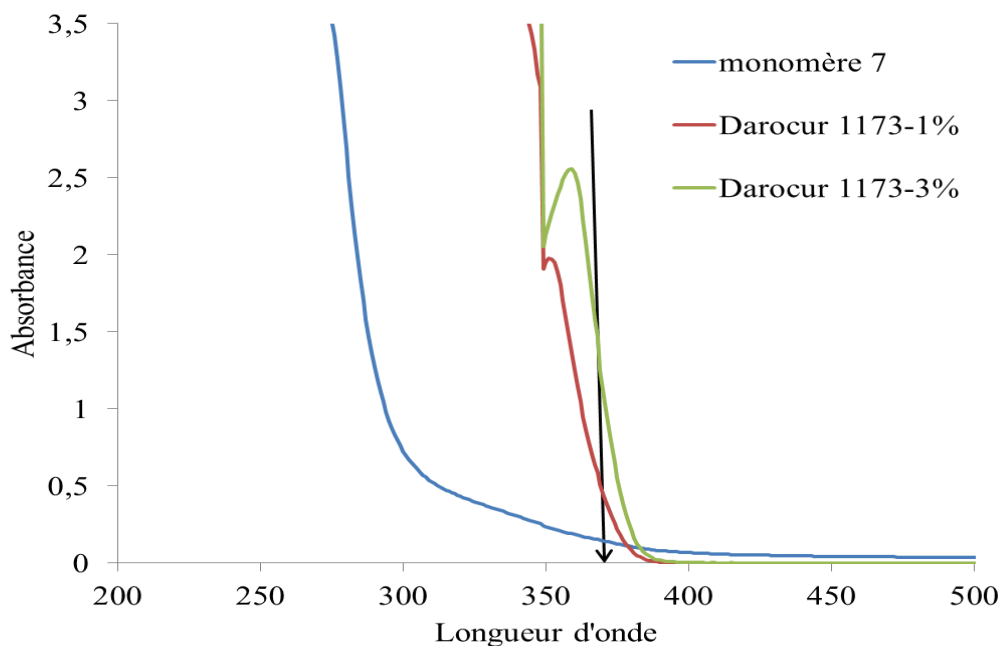


Figure 3 : Spectres d'absorption UV du Darocur 1173[®] (1% et 3% en masse dans l'acétonitrile) et du monomère (7) ($4 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ dans l'acétonitrile)

Le Darocur 1173[®] (figure 4) répondant aux deux critères précédemment énoncés, celui-ci a été retenu pour l'étude.

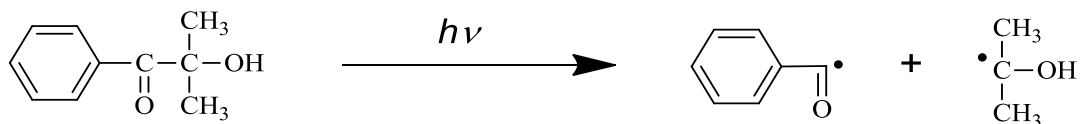


Figure 4 : Photolyse homolytique du Darocur 1173[®] [1]

I.2.2. Choix des bandes IR pour le suivi cinétique par spectrométrie IR-TF

Le pourcentage de conversion en fonctions acrylate est calculé selon l'équation (1). La hauteur de la bande caractéristique de la fonction (méth)acrylate à 810 cm^{-1} a été mesurée sur chaque spectre enregistré. La bande de vibration C-O à 1090 cm^{-1} a été utilisée comme référence (figure 5).

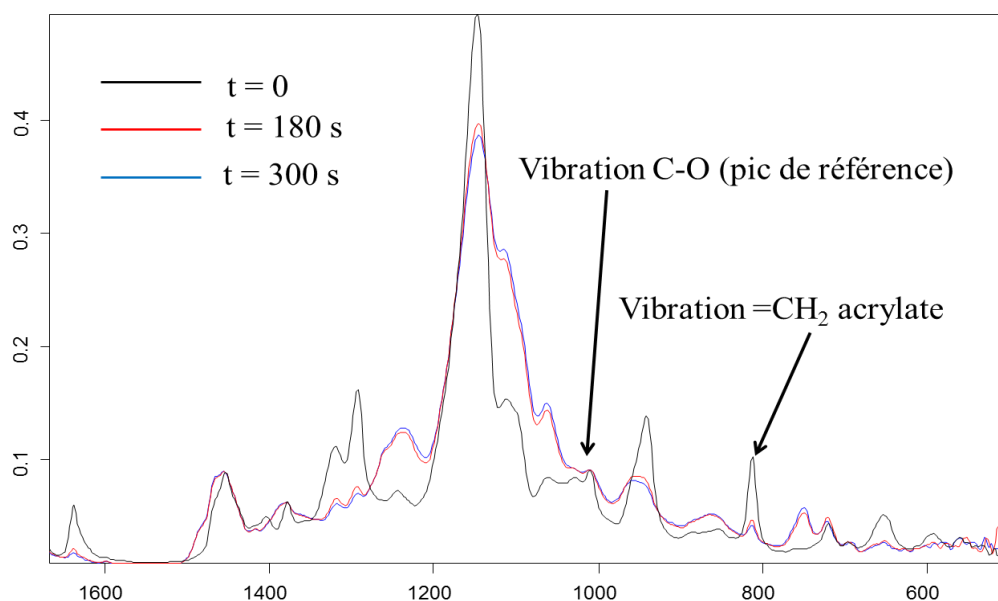


Figure 5 : Variation du spectre IR-TF du monomère (7) durant la réaction de photopolymérisation

I.2.3. Optimisation des conditions de la photopolymérisation radicalaire

Dans le but d'optimiser la conversion de la fonction acrylate, différents facteurs sont étudiés : la concentration en photoamorceur, l'intensité du rayonnement UV et la longueur de la chaîne alkyle portée par le monomère. Le monomère (7) a été choisi comme monomère modèle. Les résultats présentés résultent toujours de la moyenne de trois expériences.

I.2.3.1. Influence de la concentration en photoamorceur

La figure 6 présente l'évolution de la conversion de la fonction acrylate en fonction du temps pour des concentrations croissantes en Darocur 1173[®] de 1% à 3% en masse par rapport au monomère (7). L'intensité du rayonnement incident et la température de la réaction ont été fixées respectivement à $I_0 = 130 \text{ mW/cm}^2$ à 365 nm et $T = 30^\circ\text{C}$.

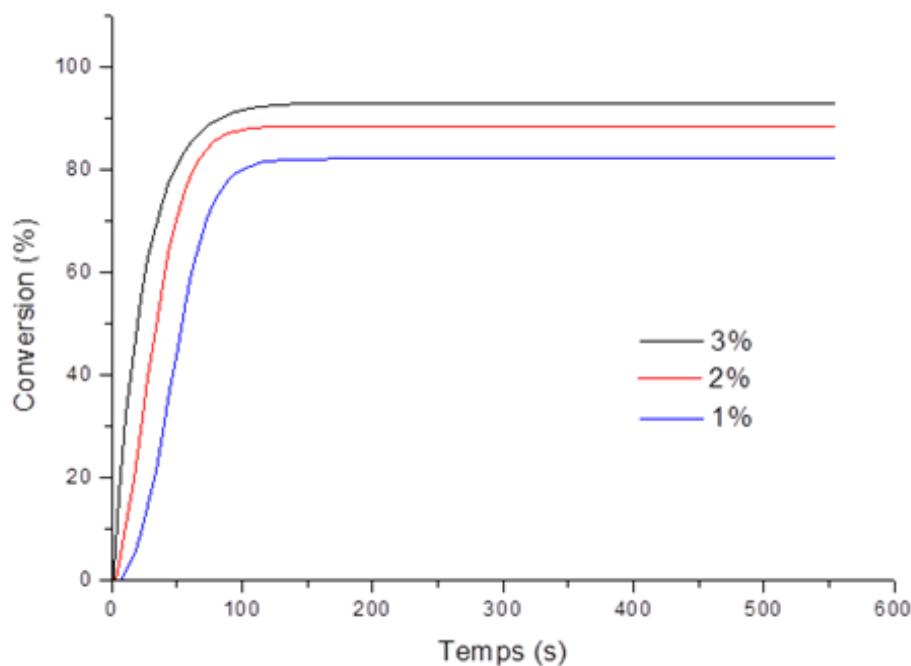


Figure 6 : Évolution de la conversion de la fonction acrylate en fonction de la concentration en photoamorceur ($T = 30^\circ\text{C}$, $I_0 = 130 \text{ mW/cm}^2$ à 365 nm)

L'augmentation de la concentration en photoamorceur entraîne une augmentation de la vitesse de polymérisation et de la conversion finale en fonction acrylate [2]. Ces augmentations peuvent être expliquées par la présence d'une plus forte concentration en espèces actives dans le milieu réactionnel à un instant t , espèces capables d'activer, par unité de volume, un plus grand nombre de groupements fonctionnels [3]. On note également, pour les expériences à 1% en Darocur 1173[®], un léger effet inhibiteur en début de réaction sans doute dû à la consommation des radicaux libres par l'oxygène dissous dans l'échantillon.

On peut également noter une conversion finale en fonction acrylate comprise entre 80 et 96%, montrant que la proximité des deux doubles liaisons acryliques qui génère un réseau fortement réticulé, perturbe peu la réaction de polymérisation.

Afin d'obtenir le meilleur taux de conversion et la cinétique de photopolymérisation la plus rapide, le meilleur choix est de travailler avec 3% en masse de Darocur 1173[®].

I.2.3.2. Influence de l'intensité d'irradiation

Une formulation composée du monomère (7) et de 3% en masse de photoamorceur Darocur 1173[®] a ensuite été irradiée à différentes intensités de rayonnement UV. La figure 7 présente l'influence de l'intensité du rayonnement UV sur l'évolution de la conversion des doubles liaisons du monomère (7) en fonction du temps. L'intensité du rayonnement UV varie de 13 à 190 mW/cm² à 365 nm et la température de réaction a été fixée à 30°C.

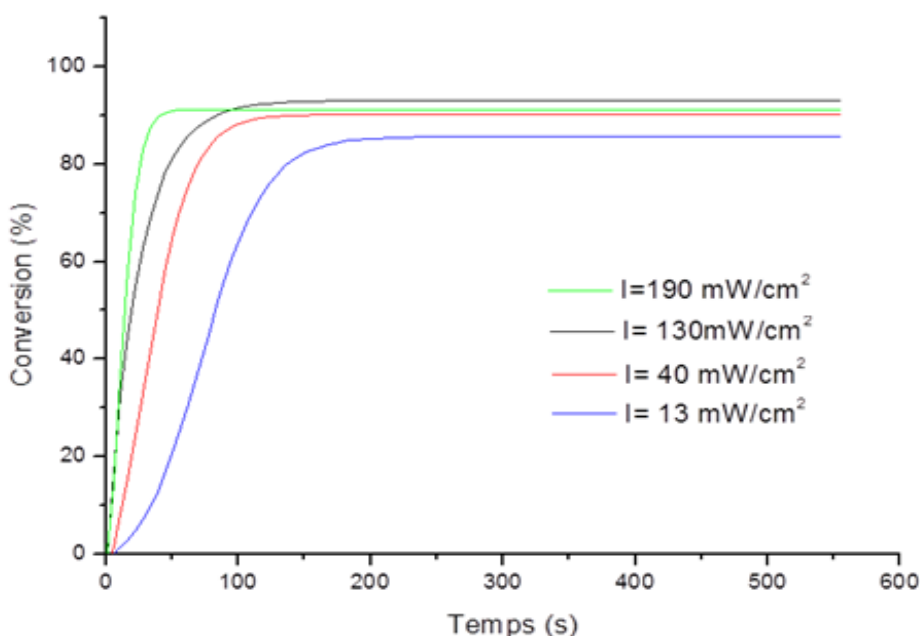


Figure 7 : Évolution de la conversion de la fonction acrylate en fonction de l'intensité de d'irradiation (T = 30°C, 3% en masse de Darocur 1173[®])

L'augmentation de l'intensité du rayonnement accélère significativement la cinétique de photolyse conduisant à une augmentation de la vitesse globale de photopolymérisation. Ce comportement a déjà été expliqué par une augmentation de la quantité de radicaux primaires produits aux temps courts [4]. En revanche, la conversion finale varie peu avec l'intensité (de 80 à 96%). Un phénomène de saturation est même observé pour une intensité lumineuse de 190 mW/cm² avec une vitesse de polymérisation maximale.

Afin d'obtenir le meilleur taux de conversion, nous avons décidé de travailler dans la suite de cette étude avec une intensité de 130 mW/cm² à 365 nm.

I.2.3.3. Influence de la longueur de la chaîne alkyle

Trois formulations résultant du mélange de chaque monomère avec une concentration molaire identique de 3% en Darocur 1173[®] ont été préparées. Ces formulations ont été irradiées à 35°C (température supérieure à la température de fusion du monomère (9) qui possède une température de fusion égale à 32,5°C) avec un rayonnement incident d'intensité $I_0 = 130 \text{ mW/cm}^2$ à 365 nm. La figure 8 présente la cinétique de photopolymérisation de trois monomères acryliques 6 ($n = 1$), 7 ($n = 7$) et 9 ($n = 15$).

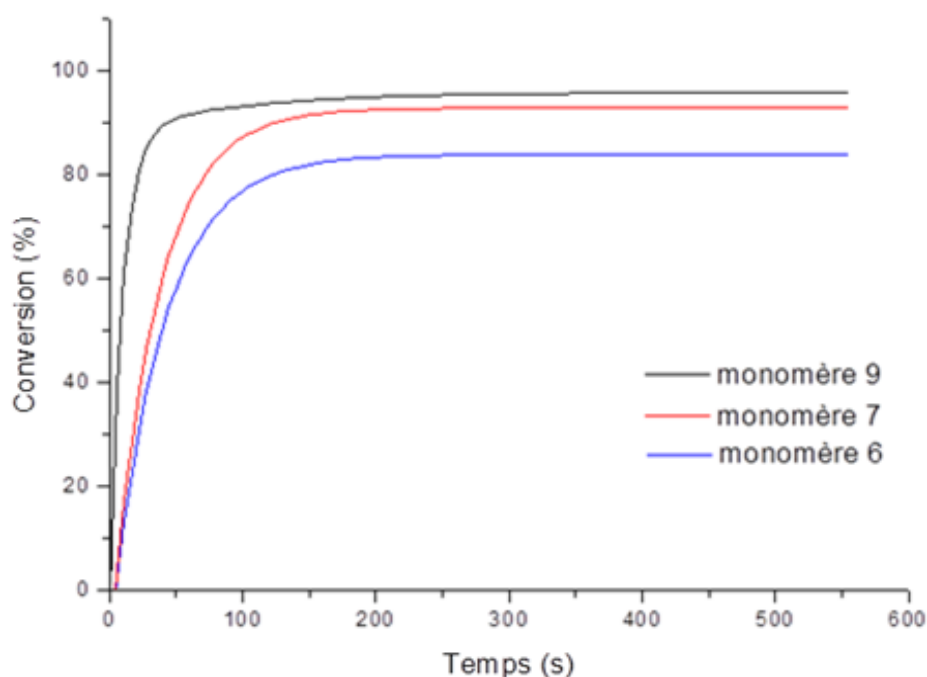


Figure 8 : Évolution de la conversion de la fonction acrylate en fonction de la longueur de la chaîne d'acide carboxylique ($T = 35^\circ\text{C}$, 3% en mole de Darocur 1173[®], $I_0 = 130 \text{ mW/cm}^2$ à 365 nm)

Alors que la structure qui relie les deux groupements acryliques photopolymérisables est similaire pour les trois monomères, la longueur de la chaîne pendante semble affecter la cinétique de la réaction. En effet, plus la chaîne pendante est longue, plus la cinétique de photopolymérisation est rapide. Cet effet est particulièrement observé dans le cas du monomère (9) qui possède la chaîne pendante la plus longue (18 atomes de carbones), montrant un phénomène marqué de plastification interne joué par cette chaîne alkyle qui favorise ainsi la mobilité des espèces de faible masse molaire au sein du réseau et l'accessibilité des fonctions réactives. De nombreux auteurs observent la même évolution

pour des réseaux de plus en plus souples obtenus, par exemple, en éloignant les fonctions réactives par des groupements flexibles. [5-7]

I.2.4. Différence de réactivité entre monomères acrylate et méthacrylate

Dans le but d'évaluer les différences de comportement cinétique entre les monomères acrylate et méthacrylate, un mélange de chaque monomère en présence de 3% en mole de Darocur 1173[®] a été préparé et irradié à 35°C sous un rayonnement incident d'intensité $I_0 = 130 \text{ mW/cm}^2$ à 365 nm. Le tableau 1 présente la concentration initiale en fonctions réactives $[M]_0$ ainsi que la vitesse initiale (maximale) de polymérisation $R'_p = (R_{p \text{ max}}/[M]_0)*100$ de chaque monomère en tenant compte de la fonctionnalité de chaque monomère et de la masse volumique.

Fonction	Monomère	Concentration initiale en fonctions $[M]_0$ (mol.L ⁻¹)	R' _p (s ⁻¹)
Acrylate	6	8,2	50
	7	6,1	86
	8	5,9	89
	9	3,6	190
Méthacrylate	10	7,5	42
	11	5,7	76
	12	5,5	75
	13	3,4	161

Tableau 1 : Cinétique de polymérisation de différents monomères acrylates et méthacrylates (T = 35°C, 3% en mole de Darocur 1173[®], $I_0 = 130 \text{ mW/cm}^2$ à 365 nm)

L'analyse des résultats montrent que les monomères diacrylates possèdent une vitesse maximale de polymérisation R'_p plus élevée que leurs analogues diméthacrylates. On retrouve un résultat classique de la littérature à savoir que les monomères à base d'acrylate sont plus réactifs que les monomères à base de méthacrylate [8]. Enfin, comme observé en I.1.3.3., dans les séries homologues acrylate et méthacrylate, la vitesse de polymérisation augmente avec la longueur de la chaîne d'acide gras.

I.2.5. Cas particulier des monomères 8 et 12

Cette étude concerne les deux monomères trifonctionnels (**8**) et (**12**) qui possèdent respectivement chacun deux doubles liaisons acryliques ou méthacryliques et une double liaison terminale. L'exploitation des spectres IR-TF a permis de calculer la conversion en doubles liaisons terminales (hauteur de la bande à 3075 cm^{-1} correspondant à la vibration C-H de la double liaison terminale - figure 9) séparément de celle des doubles liaisons acrylique et méthacrylique (hauteur de la bande à 810 cm^{-1}).

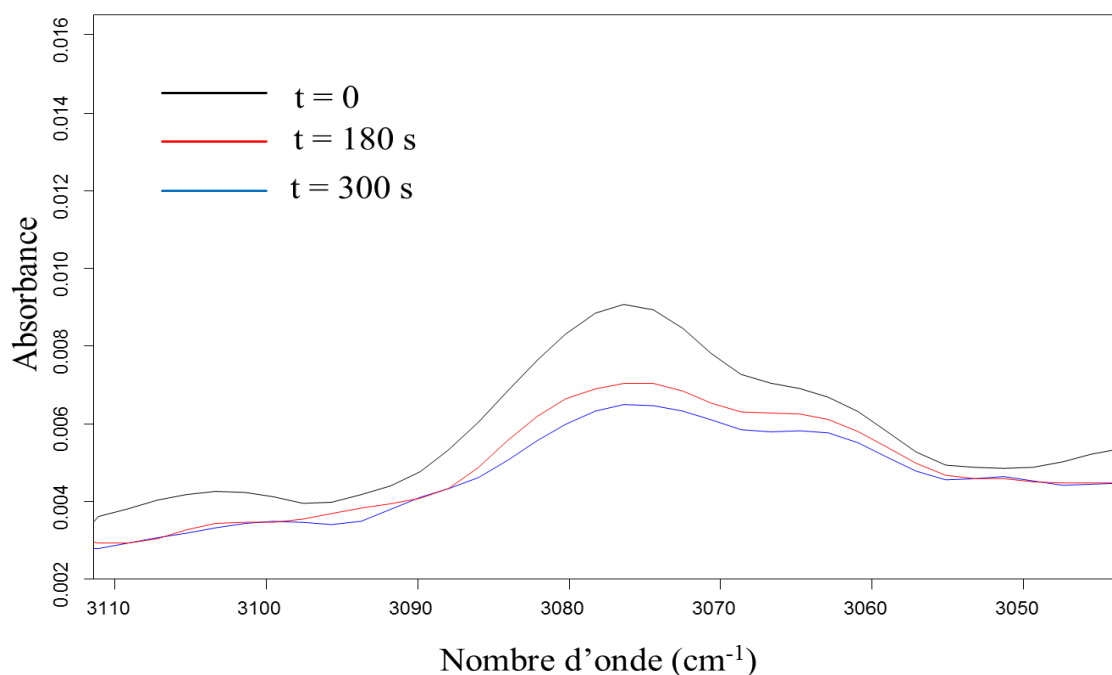


Figure 9 : Variation du spectre IR-TF (vibration de C-H de la double liaison terminale) du monomère (**8**) durant la réaction de photopolymérisation

Dans les conditions optimales de photopolymérisation déterminées précédemment ($T = 30^\circ\text{C}$, 3% en mole de Darocur 1173[®], $I_0 = 130\text{ mW/cm}^2$ à 365 nm), la figure 10 montre une conversion en doubles liaisons acryliques de l'ordre de 94% tandis que la conversion de la double liaison terminale est de l'ordre de 60%.

La comparaison de la cinétique de photopolymérisation entre les monomères (**7**) et (**8**) (figure 10) montre que la participation de la double liaison terminale au processus de photopolymérisation dans le cas du monomère (**8**) ne perturbe pas la cinétique de conversion de la double liaison acrylique.

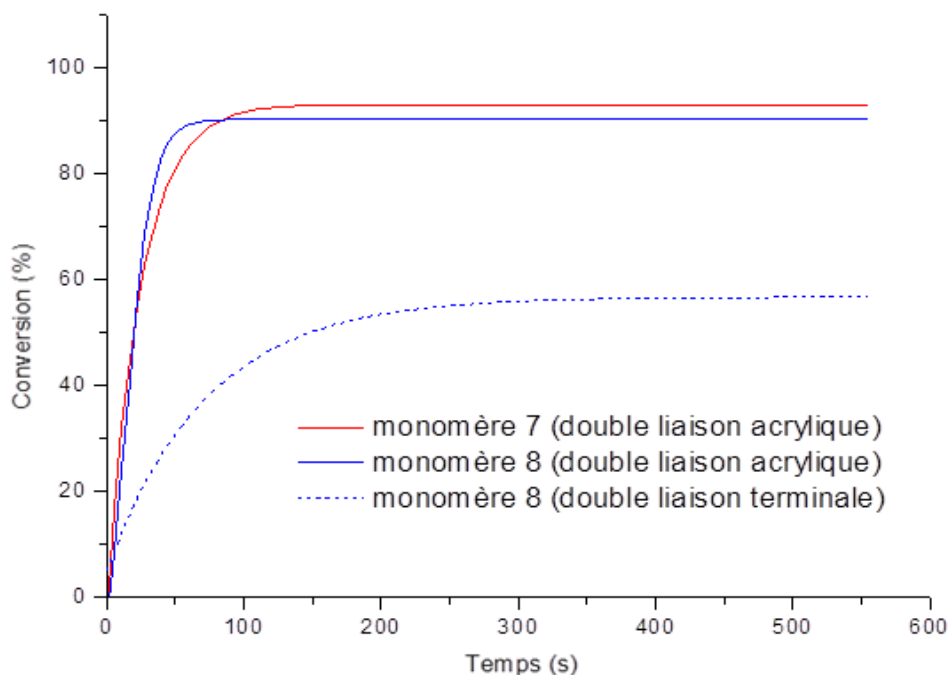


Figure 10 : Évolution de la conversion de la double liaison acrylique (monomères **7** et **8**) et de la double liaison terminale du monomère (**8**) ($T = 30^{\circ}\text{C}$, 3% en mole de Darocur 1173[®], $I_0 = 130 \text{ mW/cm}^2$ à 365 nm)

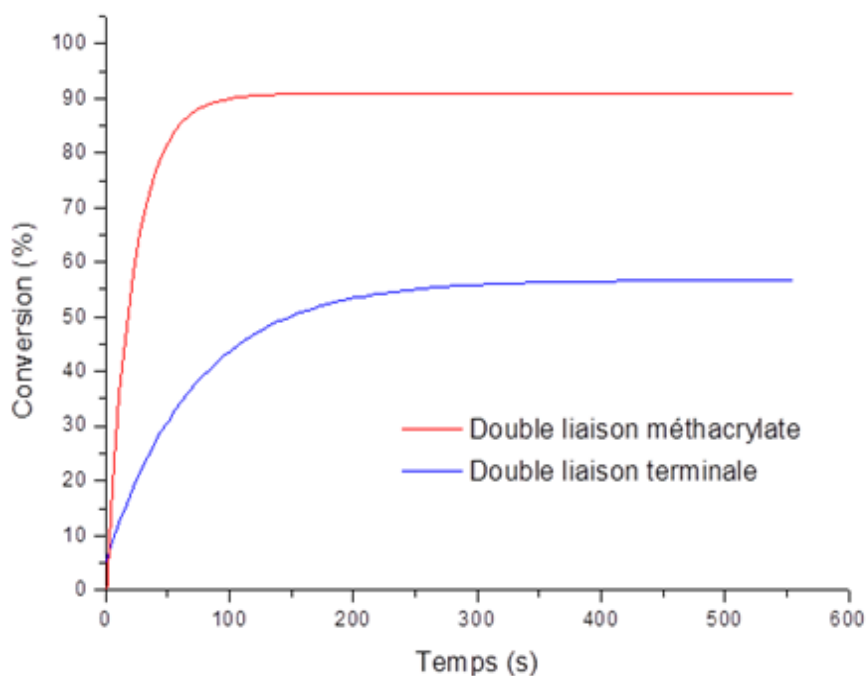


Figure 11 : Évolution de la conversion de la double liaison acrylique et de la double liaison terminale du monomère (**12**) ($T = 30^{\circ}\text{C}$, 3% en mole de Darocur 1173[®], $I_0 = 130 \text{ mW/cm}^2$ à 365 nm)

Des résultats similaires sont obtenus dans les cas du monomère (12) avec une conversion des doubles liaisons méthacryliques de l'ordre de 92% et de la double liaison terminale de l'ordre de 58% (figure 11).

I.2.6 Influence de la nature du photoamorceur

Le Darocur 1173[®] est généralement utilisé pour photopolymériser des couches minces (de quelques μm d'épaisseur). Compte tenu de l'application visée (points Braille de l'ordre de 300 μm d'épaisseur), l'utilisation de photoamorceurs plus efficaces en couches épaisses peut s'avérer utile. Nous avons donc étudié la cinétique du monomère (7) en jouant sur la nature du système photoamorceur.

Grâce à sa propriété de photoéclaircissement, l'oxyde de phényl bis(2,4,6-triméthylbenzoyl) phosphine (BAPO) plus connu sous la référence commerciale Irgacure 819[®] (BASF Resins) est généralement recommandé pour la photopolymérisation d'échantillons en profondeur. Il est capable de donner quatre radicaux lors de sa photolyse (figure 12). Il peut être utilisé seul ou combiné avec le Darocur 1173[®].

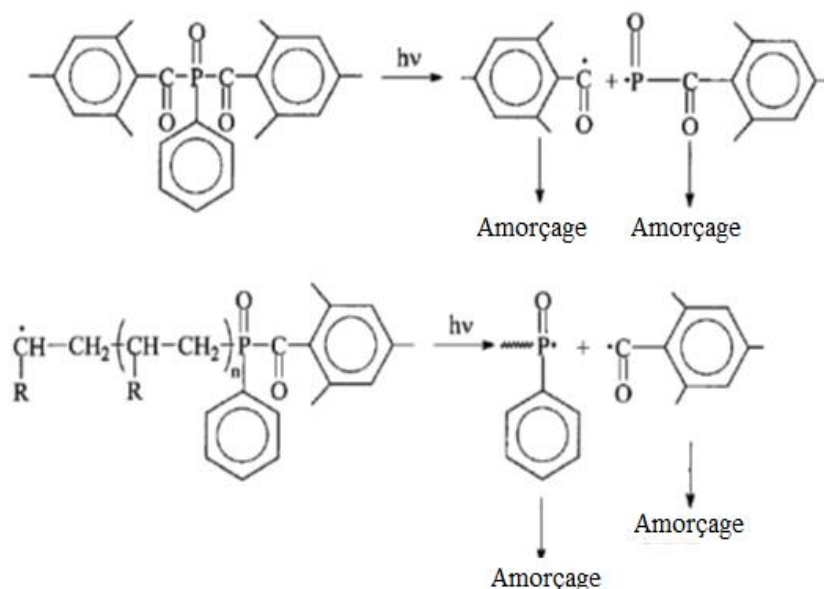


Figure 12 : Photolyse homolytique de l'Irgacure 819[®] [9]

L'étude cinétique a tout d'abord été réalisée sur couche mince en absence d'oxygène. Les formulations ont été irradiées à 30°C avec un rayonnement incident d'intensité $I_0 = 130$

mW/cm² à 365 nm. Le tableau 2 présente les variations de la vitesse de la réaction (R'p) et la conversion du monomère (7) en fonction des différentes formulations préparées.

% massique de Darocur 1173 [®]	% massique d'Irgacure 819 [®]	Conversion (%)	R'p (s ⁻¹)
0	3	93	162
0,75	2,25	93	151
1,5	1,5	97	146
2,25	0,75	97	140
3	0	96	86

Tableau 2 : Résultats de photopolymérisation du monomère (7) en couche mince en fonction de la nature du système photoamorceur (T = 30°C, I₀ = 130 mW/cm² à 365 nm)

Le tableau 2 montre que l'Irgacure 819[®] accélère la vitesse de la réaction. Par contre, sur couche mince, les meilleures conversions sont obtenues en présence du Darocur 1173.

L'étude a ensuite été réalisée sur des échantillons plus épais (300 µm). La figure 13 présente les cinétiques de photopolymérisation des différentes formulations préparées. Rappelons que le suivi cinétique est réalisé en mode ATR, donc que les mesures sont faites au niveau de la face inférieure de l'échantillon, c'est-à-dire de celle qui est la plus éloignée du rayonnement incident.

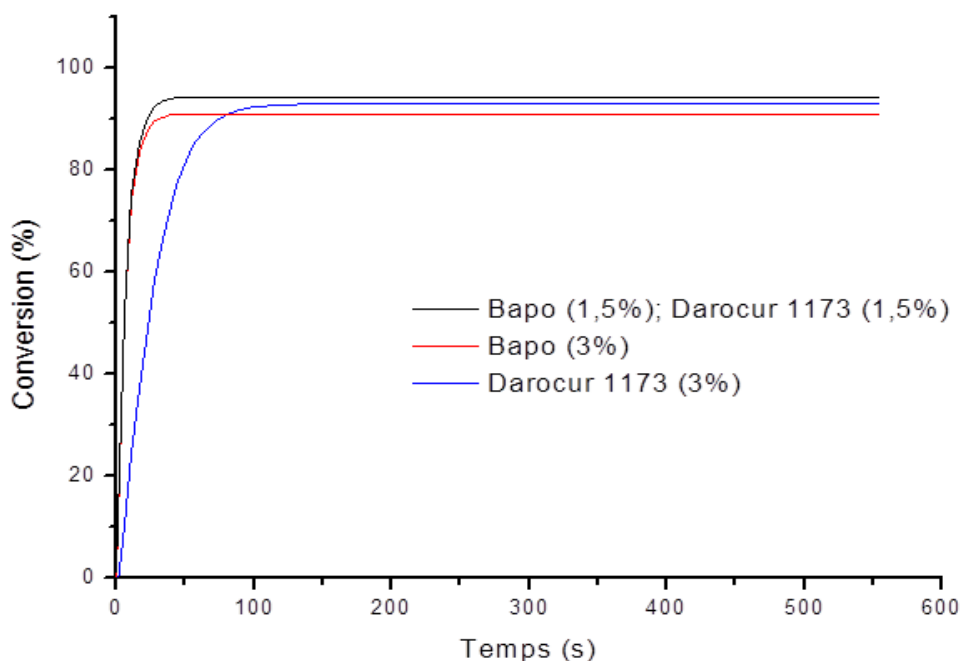


Figure 13 : Évolution de la conversion de la double liaison acrylique en fonction de la nature du système photoamorceur (épaisseur de 300 μm , $T = 30^\circ\text{C}$, $I_0 = 130 \text{ mW/cm}^2$ à 365 nm)

Sur 300 μm d'épaisseur, on peut observer des taux de conversion finaux des doubles liaisons sensiblement identiques quel que soit le système photoamorceur. En revanche, la cinétique obtenue en présence du Darocur 1173[®] est la plus lente. Comme dans le cas de la couche mince, le système à base de 1,5% Darocur 1173[®] et 1,5% Irgacure 819[®] semble donc le plus intéressant.

I.2.7. Conclusion

Ces études ont permis de vérifier l'aptitude des monomères à photopolymériser puis de définir les meilleures conditions de photopolymérisation, à savoir un système photoamorceur constitué de 1,5% en masse de Darocur 1173[®] et 1,5% en masse d'Irgacure 819[®], une température de 30°C et une intensité du rayonnement UV de 130 mW/cm^2 à 365 nm. Dans ces conditions, en fin de réaction, les doubles liaisons acrylate ou méthacrylate atteignent un taux de conversion supérieur à 90% alors que les doubles liaisons des chaînes pendantes sont converties à des taux de 60%.

I.3. Cas des monomères photopolymérisables par voie cationique

I.3.1. Formulations

Dans le cadre de notre étude, nous avons synthétisé des monomères portant une ou deux fonctions époxy (figure 14), précurseurs photopolymérisables par voie cationique. Les monomères époxydés (14) et (15) sont des solides blancs présentant une température de fusion de 40°C et 39,7°C respectivement.

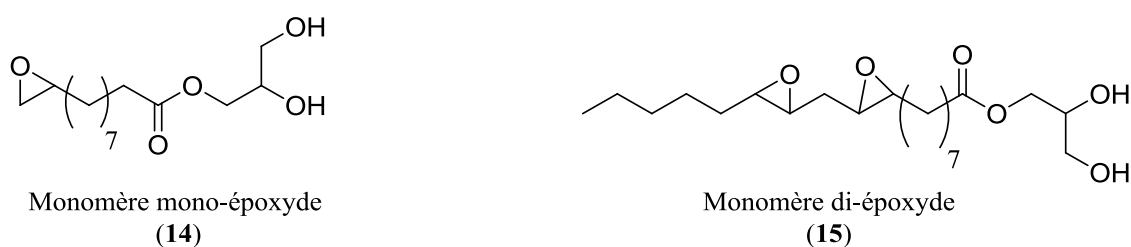


Figure 14 : Monomères photopolymérisables par voie cationique

Notre choix de photoamorceur s'est orienté vers le (4-méthylphényl) [4-(2-méthylpropyl)phényl] hexafluorophosphate d'iodonium connu sous le nom commercial d'Irgacure[®] 250 (BASF Resins) (figure 15).

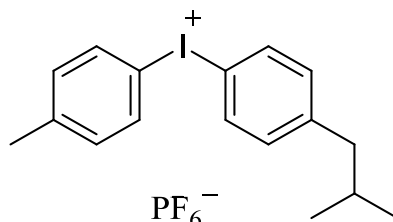


Figure 15 : Irgacure[®] 250

I.3.2. Choix des bandes IR pour le suivi cinétique par spectrométrie IR-TF

Le calcul du pourcentage de conversion en fonctions époxyde est réalisé cette fois en mesurant la hauteur de la bande à 845 cm⁻¹ (élongation C-O de la fonction époxyde) à chaque instant. La bande de vibration C-H de CH₂ à 740 cm⁻¹ est utilisée comme référence interne (figure 16).

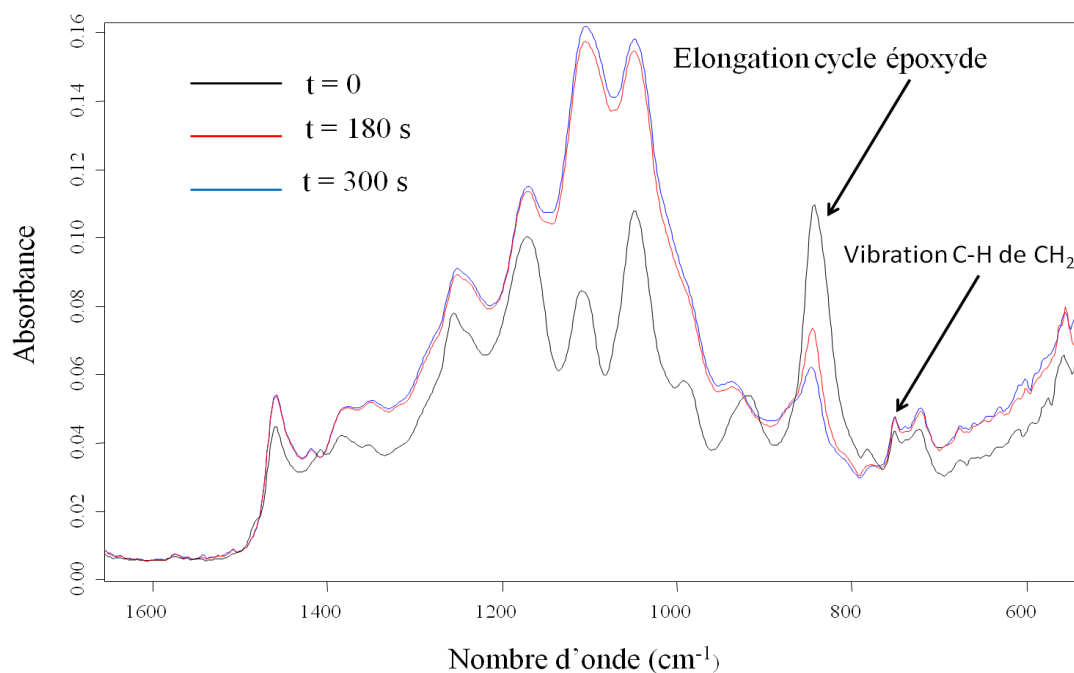


Figure 16 : Variation du spectre IR-TF de monomère mono-époxyde (**14**) durant la réaction de photopolymérisation

I.3.3. Optimisation des conditions de la photopolymérisation cationique

Dans le but d'optimiser la conversion de la fonction époxy, différents facteurs sont étudiés : la température, la concentration en photoamorceur et la présence ou non de l'air. Le monomère mono-époxyde (**14**) est choisi comme modèle. Toutes les expériences ont été réalisées avec une intensité de rayonnement de 200 mW/cm^2 à 365 nm . Les résultats présentés résultent de la moyenne de trois expériences.

I.3.3.1. Influence de la température

Un mélange du monomère (**14**) et du photoamorceur Irgacure[®] 250 (5% en masse par rapport au monomère) a tout d'abord été irradié à 40°C . Il est connu que le processus de photopolymérisation radicalaire est beaucoup plus rapide que le processus cationique [10]. Dans le cas de la photopolymérisation radicalaire des conversions très élevées des fonctions (méth)acrylate ont été obtenues pour des durées de l'ordre de 100 s en travaillant à 30°C (figures 6, 7 et 8). Dans le cas de la photopolymérisation cationique, la conversion en fonctions époxy obtenue sur la même durée et à température égale à 40°C est quasi-nulle.

Afin de favoriser la conversion de ces monomères époxy, nous avons décidé d'étudier l'effet de la température sur la cinétique de photopolymérisation cationique.

La figure 17 présente les courbes cinétiques de conversion de la fonction époxy en fonction du temps pour une plage de température qui varie entre 50 et 120°C.

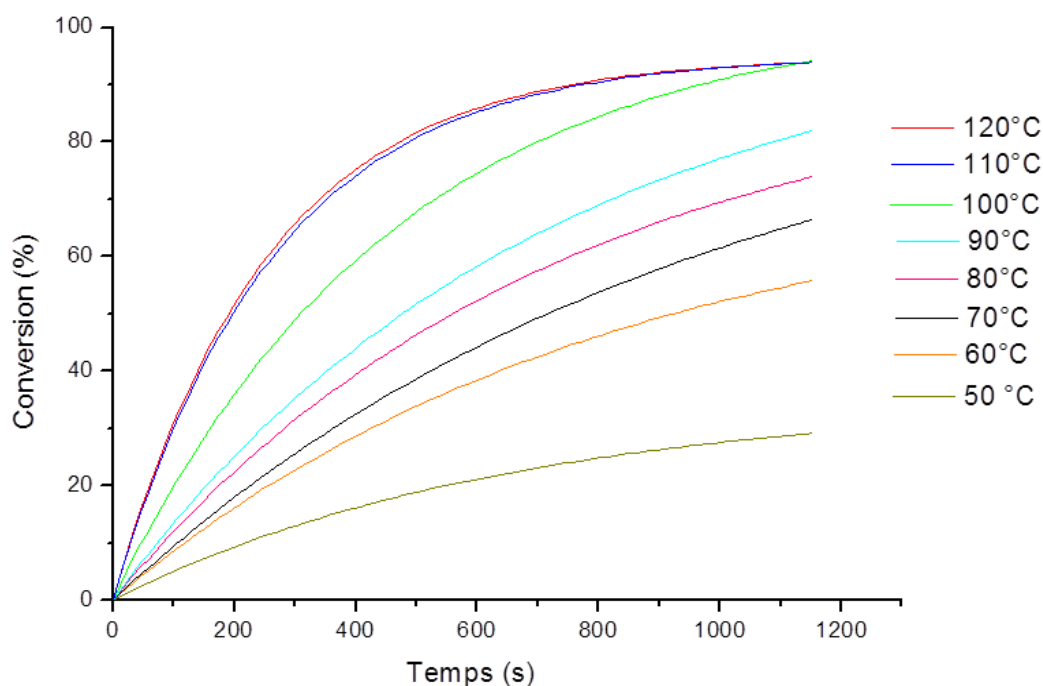


Figure 17 : Influence de la température sur la cinétique de conversion en fonctions époxy (5% d'Irgacure[®] 250, $I_0 = 200 \text{ mW/cm}^2$ à 365 nm)

Globalement, on constate une augmentation de la vitesse de la réaction avec la température jusqu'à 110°C. Ceci peut s'expliquer par une diminution de la viscosité du mélange qui améliore la mobilité des espèces réactives [11]. En revanche, à 120°C, la courbe cinétique se superpose parfaitement à celle obtenue à 110°C.

Puisque, au-delà de 110°C, il n'y a plus de gain notable en terme d'augmentation de la vitesse de disparition des fonctions époxy, cette température a été retenue pour le reste de l'étude.

I.3.3.2. Influence de la concentration en photoamorceur

Des mélanges renfermant des concentrations croissantes en Irgacure[®] 250 de 3% à 6% en masse par rapport au monomère mono-époxyde (**14**) ont été préparés. La figure 18 présente l'évolution de la conversion des fonctions époxy en fonction du temps à 110°C en utilisant une intensité du rayonnement incident $I_0 = 200 \text{ mW/cm}^2$ à 365 nm.

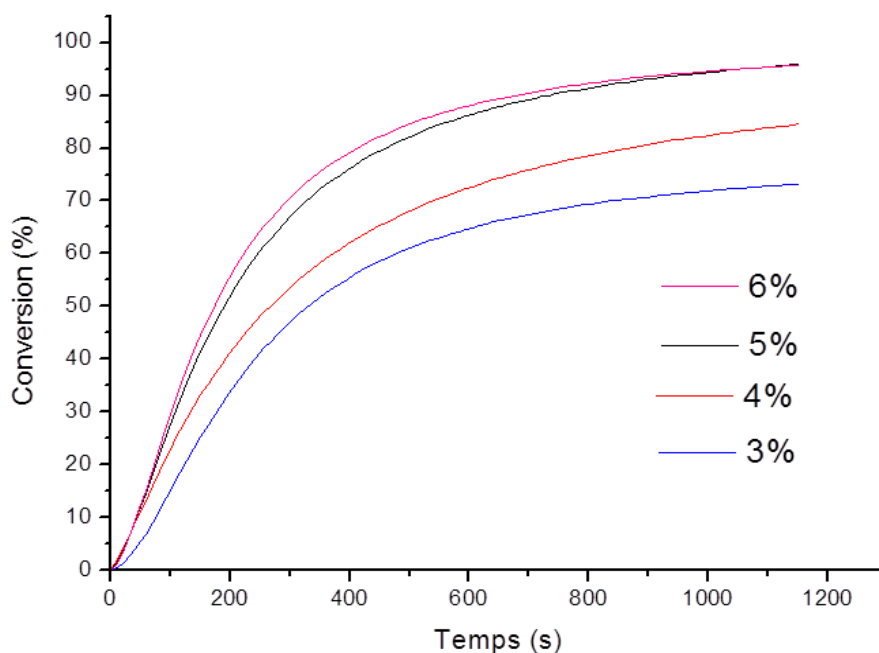


Figure 18 : Influence de la concentration en photoamorceur sur la cinétique de conversion en fonction époxy ($T = 110^\circ\text{C}$, $I_0 = 200 \text{ mW/cm}^2$ à 365 nm)

Pour la concentration en photoamorceur la plus basse (3%), la conversion au plateau reste relativement faible, de l'ordre de 60%. L'augmentation de la concentration en photoamorceur à 4 et 5% entraîne tout à la fois une augmentation de la vitesse de disparition des fonctions époxy et une augmentation de la conversion finale au plateau, les raisons pouvant être les mêmes que celles exposées en I.1.3.1.

Cependant, au-delà de 5 % en masse de photoamorceur introduit dans le milieu réactionnel, l'augmentation de la concentration en photoamorceur ne semble plus impacter la vitesse réactionnelle. Devant cette constatation, les travaux suivants seront réalisés en présence de 5% en masse d'Irgacure[®] 250.

I.3.3.3. Influence de la présence de l'air

Une expérience complémentaire de photopolymérisation des monomères époxydés au contact de l'air ambiant (absence de film de PE et de disque de quartz) a été réalisée. La figure 19 présente l'évolution de la conversion en fonctions époxy selon l'environnement réactionnel.

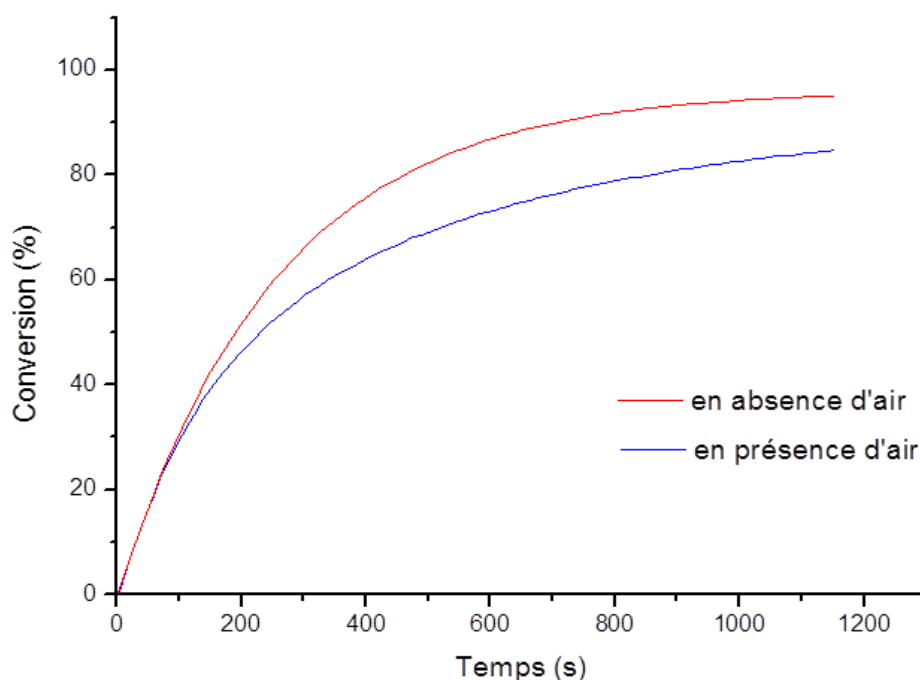


Figure 19 : Influence de l'environnement réactionnel sur la cinétique de conversion en fonctions époxy (5% d'Irgacure[®] 250, T = 110°C, I₀ = 200 mW/cm² à 365 nm)

Au contact de l'air ambiant, une diminution de la conversion est observée pour les temps longs. Cela est dû probablement à la présence de l'humidité de l'air. Dans la suite de ce travail, les manipulations sont faites en absence d'air pour avoir un meilleur taux de conversion. En ce qui concerne le monomère diépoxydé (**15**) la cinétique de photopolymérisation réalisée dans les mêmes conditions optimales (110°C, 5% d'Irgacure[®] 250, absence d'air) montre un résultat similaire à celui du monomère mono-époxydé (**14**) avec un taux de conversion de 96% (Figure 20).

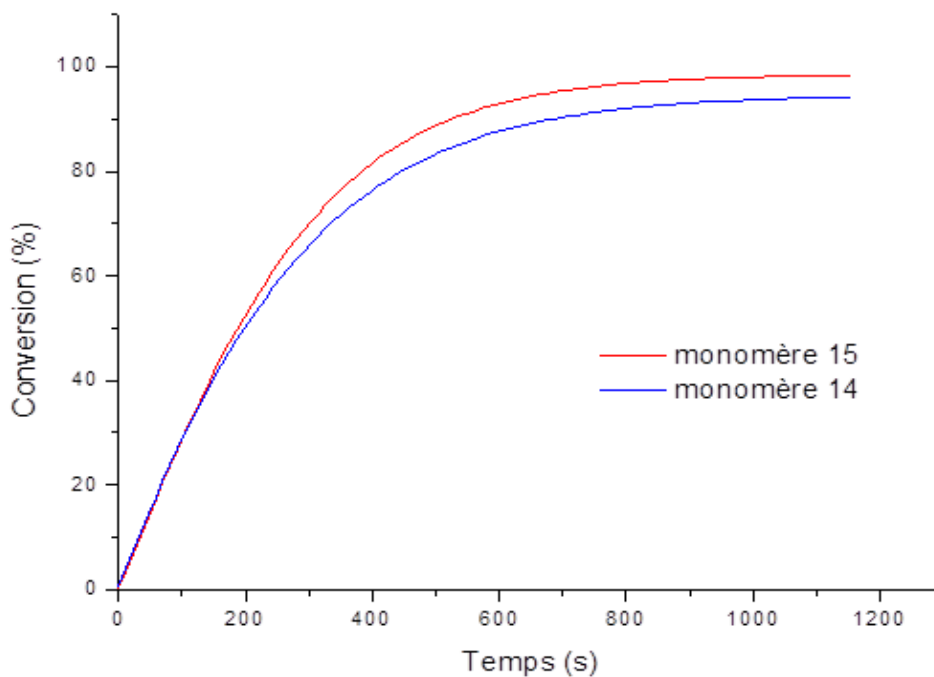


Figure 20 : Cinétique de conversion en fonction époxy des monomères (14) et (15) (5% d'Irgacure[®] 250, T = 110°C, I₀ = 200 mW/cm² à 365 nm)

I.3.4. Conclusion

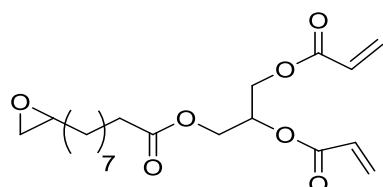
L'étude de la photopolymérisation cationique nous a permis de vérifier l'aptitude des monomères époxydés à photopolymériser et de déterminer les conditions optimales de photopolymérisation. La température et la concentration en photoamorceur sont deux paramètres importants. Une température de 110°C et un minimum de 5% en masse de photoamorceur (Irgacure[®] 250) sont nécessaires pour avoir la meilleure cinétique de photoréticulation. Enfin, l'absence d'humidité permet d'avoir un meilleur taux de conversion en fonctions époxy.

En revanche, l'absence de réaction à basse température ne permet pas d'envisager l'utilisation de ces monomères pour l'application visée.

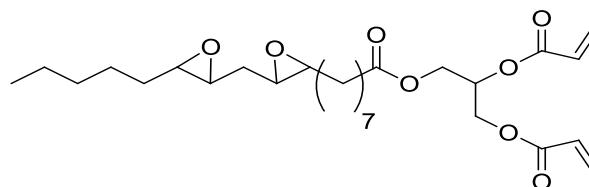
I.4. Cas des monomères époxy-acrylate photopolymérisables par voie cationique et radicalaire

I.4.1. Formulations

Les monomères synthétisés pour cette étude possèdent les deux types de groupements époxy et acrylate (figure 21). Les monomères (16) et (17) sont des liquides jaunes visqueux.



monomère mono-époxydé di-acrylaté
(16)



monomère di-époxydé di-acrylaté
(17)

Figure 21 : Monomères pour la photopolymérisation hybride cationique et radicalaire

Comme nous l'avons vu dans le chapitre bibliographique, les amorceurs cationiques à base de sel d'iodonium sont capables de libérer des radicaux et des cations au cours de la photolyse. Ces radicaux peuvent amorcer la photopolymérisation radicalaire tandis que les cations amorcent la photopolymérisation cationique. L'Irgacure[®] 250 a donc été choisi dans le cadre de cette étude pour réaliser la photopolymérisation hybride radicalaire et cationique.

I.4.2. Choix des bandes IR pour le suivi cinétique par spectrométrie IR-TF

Le calcul de la conversion des fonctions acrylate et époxy a été réalisé en mesurant l'intensité des bandes à 845 cm^{-1} et 807 cm^{-1} à chaque instant. La bande à 740 cm^{-1} est utilisée comme référence interne (figure 22).

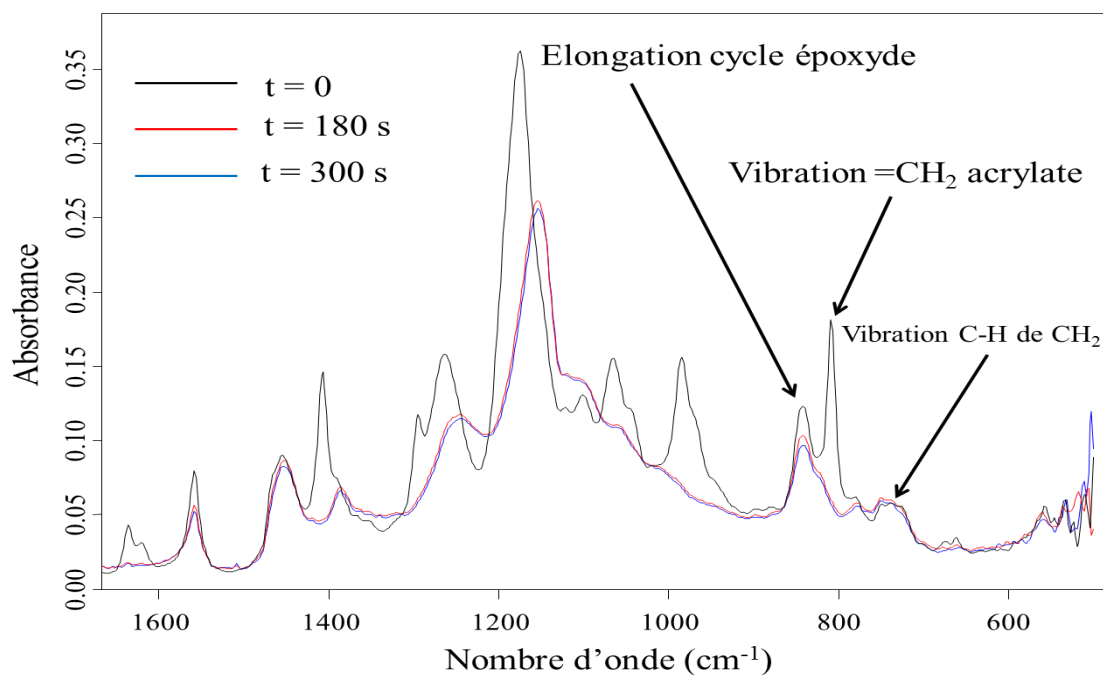


Figure 22 : Variation du spectre IR-TF du monomère (16) durant la réaction de photopolymérisation

I.4.3. Photopolymérisation hybride des fonctions époxy et acrylate

A 30°C et pour des temps courts (~100 s), on obtient une conversion en fonctions acrylate de l'ordre de 90%, tandis que l'intensité des bandes époxy n'évolue pas. En effet, comme observé précédemment, le processus de photopolymérisation radicalaire est beaucoup plus rapide que le processus cationique.

Pour que les deux processus se produisent simultanément, le choix de travailler à plus haute température s'est imposé. La figure 23 présente l'évolution des conversions des fonctions acrylate et époxy à 110°C.

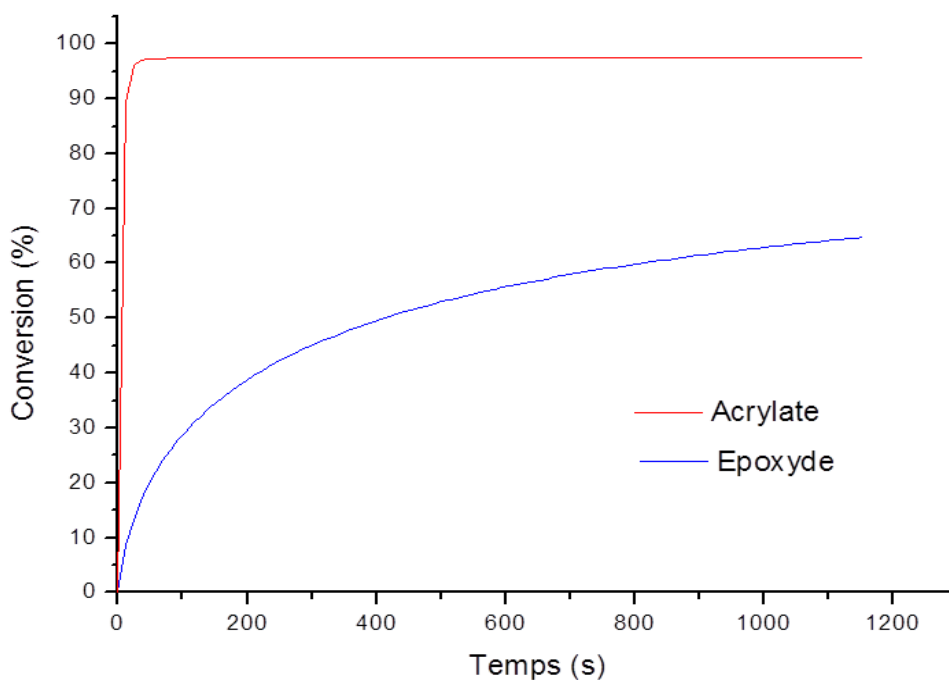


Figure 23 : Cinétique de la conversion des fonctions époxy et acrylate du monomère (**16**) (5% d'Irgacure[®] 250, T = 110°C, I₀ = 200 mW/cm²)

Le processus radicalaire est toujours très rapide. Une conversion de 100% est atteinte en moins de 100 secondes. Concernant la photopolymérisation cationique, bien que le réseau obtenu par voie radicalaire soit déjà formé, le taux de conversion est de l'ordre de 60% après 20 minutes.

En ce qui concerne le monomère diépoxydé et diacrylaté (**17**), la cinétique de photopolymérisation réalisée dans les mêmes conditions optimales (110°C, 5% d'Irgacure[®] 250, absence d'air) montre toujours une grande rapidité du processus radicalaire (figure 24). En revanche, la conversion en fonctions époxy n'est que de 47%. Cela est peut-être dû à la proximité des deux fonctions époxy au milieu de la chaîne et à la moins grande accessibilité de la seconde lorsque la première a réagi.

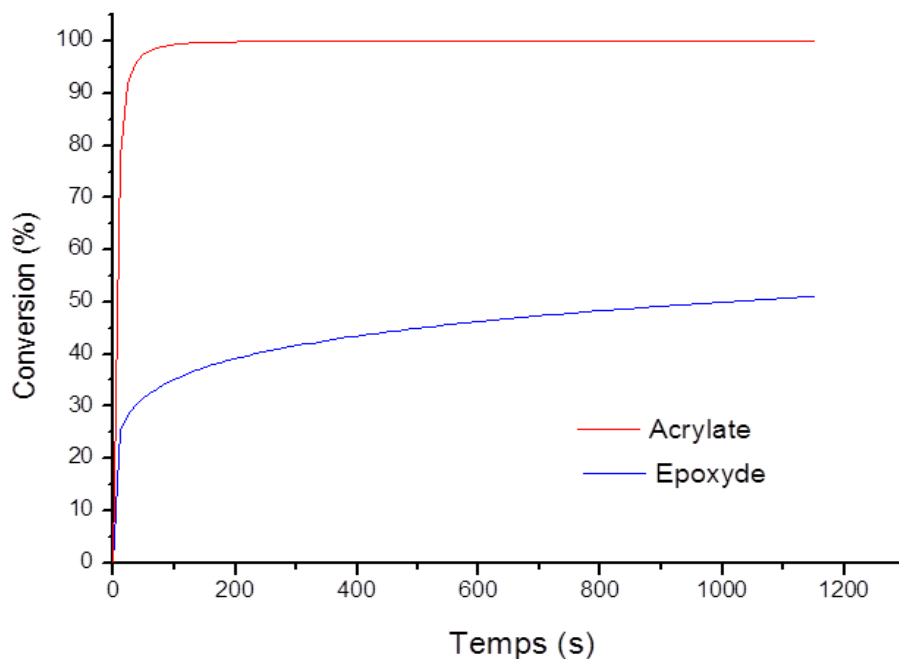


Figure 24 : Cinétique de la conversion en fonctions époxy et acrylate du monomère (17) (5% d'Irgacure[®] 250, T = 110°C, I₀ = 200 mW/cm²)

II. Etude des propriétés des matériaux

Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux propriétés thermiques et physico-chimiques des matériaux obtenus après photopolymérisation. Des échantillons de 1 mm d'épaisseur ont été irradiés dans les conditions optimales déterminées précédemment et sur les deux faces pour avoir une polymérisation la plus homogène dans toute l'épaisseur. Tous les matériaux obtenus sont des solides à l'exception du polymère (14) qui est un gel visqueux.

II.1. Stabilité thermique

La stabilité thermique des différents matériaux a été étudiée par analyse thermogravimétrique (ATG) sous atmosphère d'azote. Les figures 25, 26 et 27 présentent les courbes de dégradation thermique des matériaux obtenus par voie radicalaire.

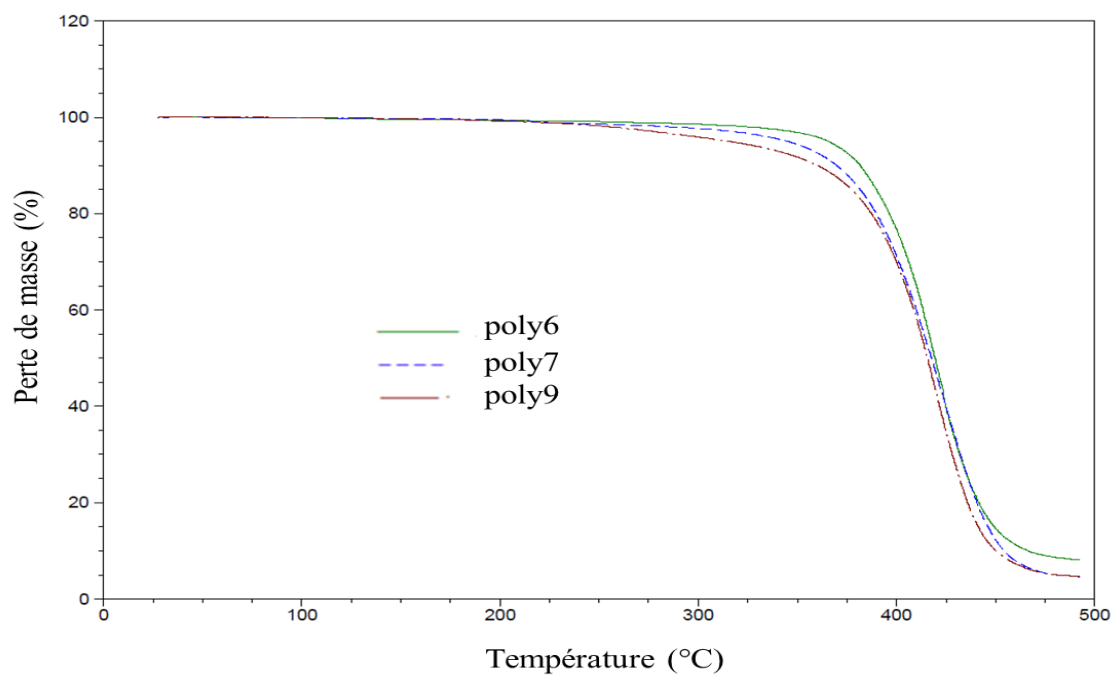


Figure 25 : Analyse thermogravimétrique des matériaux obtenus par photopolymérisation radicalaire de monomères de type acrylate de longueurs de chaîne alkyle variables ($n = 1$ (poly6) ; $n = 7$ (poly7) ; $n = 15$ (poly9))

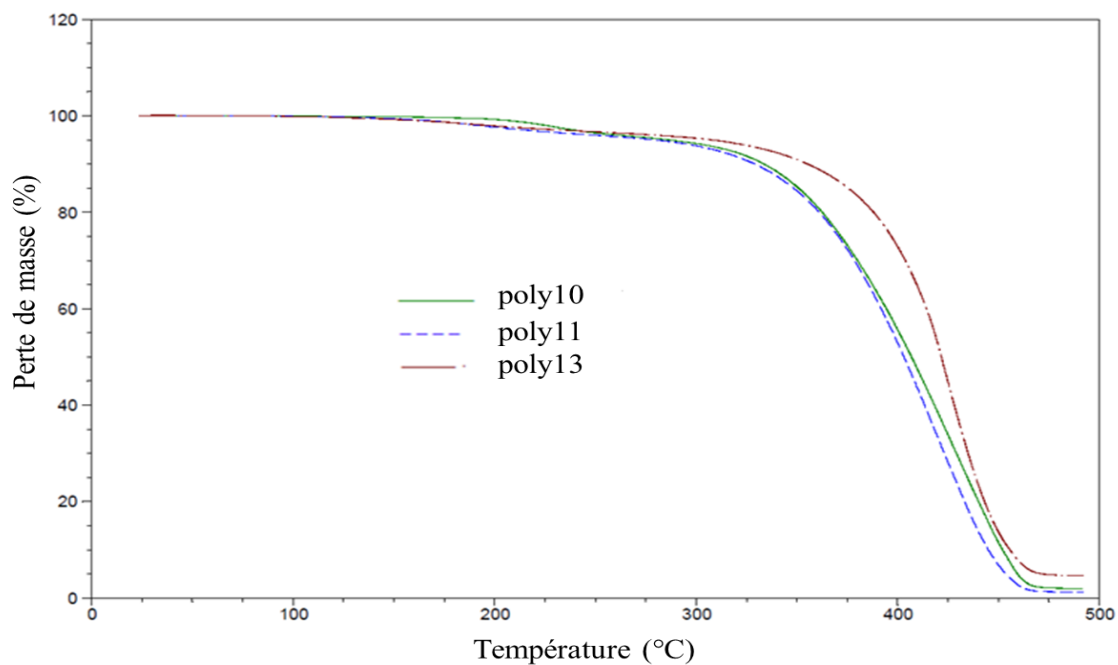


Figure 26 : Analyse thermogravimétrique des matériaux obtenus par photopolymérisation radicalaire de monomères de type méthacrylate de longueurs de chaîne alkyle variables ($n = 1$ (poly10) ; $n = 7$ (poly11) ; $n = 15$ (poly13))

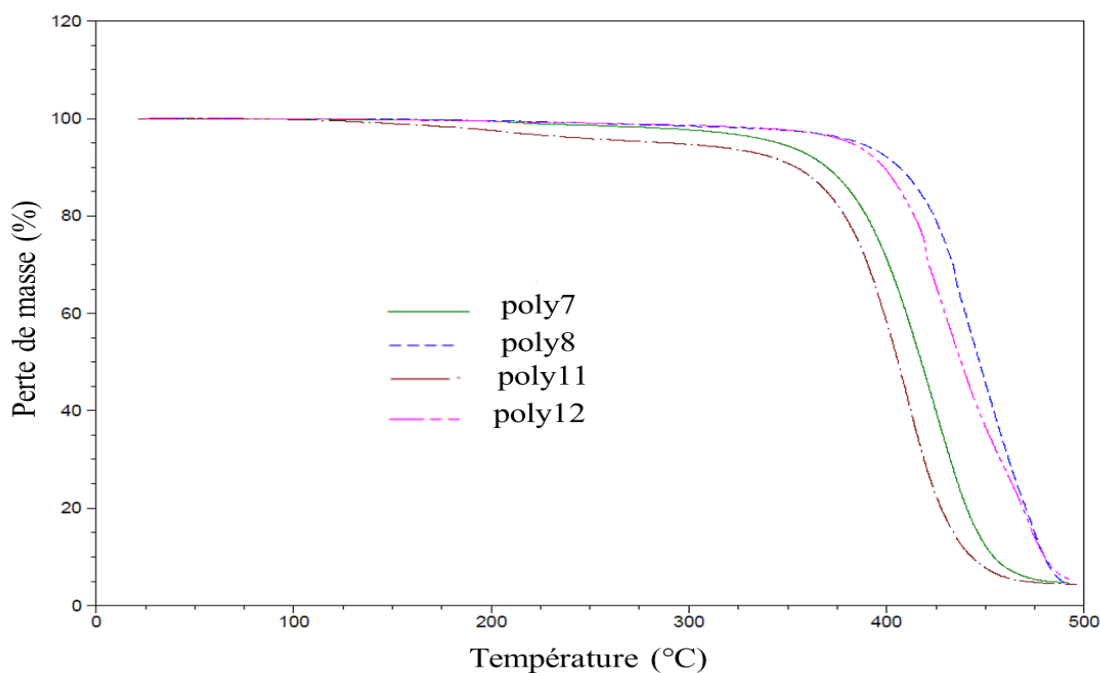


Figure 27 : Analyse thermogravimétrique des matériaux obtenus par photopolymérisation radicalaire de monomères (méth)acrylates renfermant (poly8 et poly12) ou non une double liaison terminale (poly7 et poly11)

Les matériaux synthétisés par voie radicalaire (acrylate ou méthacrylate) présentent une stabilité thermique jusqu'à environ 300°C. Ensuite, ils se dégradent en une seule étape. Les polymères **poly8** et **poly12** présentent les meilleures stabilités thermiques dans les familles des acrylates et méthacrylates, respectivement. Cela peut être relié à leur caractère trifonctionnel qui permet la formation de réseaux plus rigides et sans doute plus difficiles à dégrader. Dans tous les cas, les acrylates semblent légèrement plus stables que leurs homologues méthacrylates.

La figure 28 présente les courbes de dégradation thermique des matériaux obtenus par voie cationique et par voie hybride (radicalaire et cationique). Pour les matériaux **poly14** et **poly15** obtenus par voie cationique, on peut remarquer une légère perte de masse de 100 à 300°C suivie d'une perte de masse brutale à partir de 350°C. **Poly14** présente la plus faible stabilité thermique en raison de sa structure linéaire, **poly 14** et **poly15** étant les moins stables peut-être en raison de la présence des fonctions alcools qui sont « fragiles ».

Enfin les matériaux obtenus par photoréticulation hybride (**poly16** et **poly17**) présentent une meilleure stabilité thermique en comparaison des matériaux synthétisés

uniquement par photoréticulation radicalaire. Ceci peut être relié à leur densité de réticulation plus élevée.

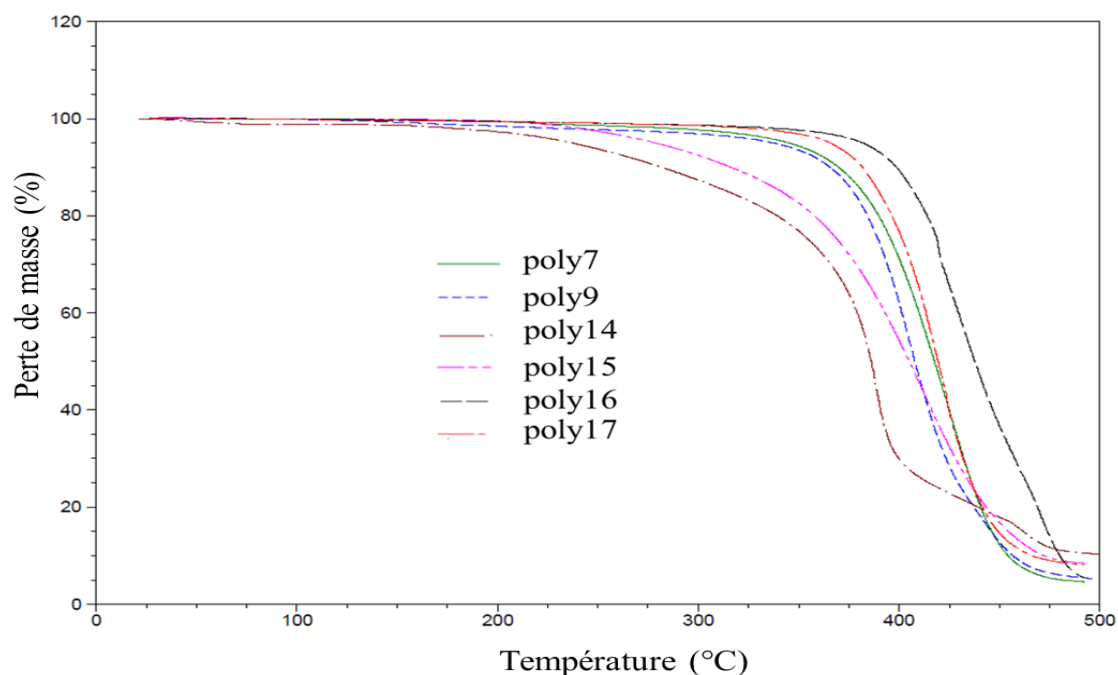


Figure 28 : Analyse thermogravimétrique des matériaux obtenus par voie radicalaire (**poly7** et **poly9**), cationique (**poly14** et **poly15**) et hybride (**poly16** et **poly17**)

II.2. Tension de surface

Les mesures d'angles de contact ont été réalisées sur les différents polymères avec trois solvants (eau, diiodométhane, éthylène glycol) en utilisant un goniomètre (voir partie expérimentale section II.12). Chaque mesure a été effectuée dix fois (après stabilisation de la goutte à $t = 3$ s), la moyenne étant retenue (tableau 3).

Polymère		Angle de contact (°)				
Mode de synthèse	Référence	Eau	Diiodométhane	Ethylène glycol		
Polymérisation radicalaire	acrylate	Poly6	81	46	48	
		Poly7	81	36	43	
		Poly8	83	35	41	
		Poly9	90	34	37	
	méthacrylate	Poly10	83	52	57	
		Poly11	85	49	57	
		Poly12	88	51	61	
		Poly13	92	38	43	
		Polymérisation cationique	Poly15	27	31	30
			Polymérisation radicalaire et cationique	Poly16	64	33
Poly17	47	26		26		

Tableau 3 : Angles de contact mesurés pour les différents polymères

Les énergies de surface des différents matériaux ont été calculées en utilisant la relation d'Owens-Wendt :

$$\frac{\gamma_i(1 + \cos \theta_i)}{2\sqrt{\gamma_i^d}} = \sqrt{\gamma_s^p} \sqrt{\frac{\gamma_i^p}{\gamma_i^d}} + \sqrt{\lambda_s^d} \quad \text{et} \quad \gamma_s = \gamma_s^p + \gamma_s^d$$

avec γ_s l'énergie de surface du matériau

γ_s^p et γ_s^d les composantes polaire et dispersive (apolaire) du matériau

θ_i l'angle de contact du liquide utilisé

γ_i , γ_i^p , et γ_i^d les paramètres de tension superficielle des liquides utilisés.

La polarité du matériau a été calculée en utilisant la relation : $P = \frac{\gamma_s^p}{\gamma_s} \times 100$ (tableau 4).

Polymère		Composante polaire γ_s^p (mN.m ⁻¹)	Composante dispersive γ_s^d (mN.m ⁻¹)	Tension de surface γ_s (mN.m ⁻¹)	Polarité (%)	
Mode de synthèse	Référence					
Polymérisation radicalaire	acrylate	Poly6	3,8	35,6	39,4	9,7
		Poly7	3	41	44	6,8
		Poly8	2,3	42	44,3	5,2
		Poly9	0,6	46,6	47,2	1,3
	méthacrylate	Poly10	3,6	30,2	33,8	10,6
		Poly11	2,8	33,4	36,2	7,7
		Poly12	2,1	32	34,1	6,2
	Poly13	0,5	43,8	44,3	1,2	
Polymérisation cationique	Poly15	27,4	33,5	61	45	
Polymérisation radicalaire et cationique	Poly16	9,5	39,6	49,1	19,3	
	Poly17	17,1	38,8	55,9	30,6	

Tableau 4 : Polarité, tension de surface et composantes des différents matériaux

Les matériaux synthétisés par voie radicalaire de type acrylate (**poly6-9**) ou méthacrylate (**poly10-13**) présentent des polarités très faibles, ce qui signifie que ces matériaux sont apolaires. On constate que la tension de surface varie avec la longueur de la chaîne d'acide gras. En effet, lorsque la longueur de la chaîne d'acide gras augmente, celle-ci étant apolaire, la polarité globale du matériau diminue.

Cependant, concernant les matériaux synthétisés par voie cationique et hybride (**poly15-17**), on observe une augmentation de la polarité des matériaux. Cet effet est dû à la formation des ponts éther à caractère polaire après la photoréticulation cationique, la présence des fonctions alcool (**poly15**) accentuant encore le phénomène.

II.3. Tests de gonflement et d'extraction

Les tests d'extraction ont été effectués dans le xylène selon le mode opératoire décrit dans la partie expérimentale (section II.14). Les taux d'extraction sont très faibles (tableau 5) quelle que soit la voie de photoréticulation, ce qui montre l'absence de relargage de monomères ou d'oligomères non liés au réseau et est cohérent avec les conversions mesurées précédemment qui sont largement supérieures à 50%.

Polymère		Gonflement dans l'éthanol (%)	Gonflement dans le dichlorométhane (%)	Extraction dans le xylène (%)	
Mode de synthèse	Référence				
Polymérisation radicalaire	acrylate	Poly6	1	7	2
		Poly7	5,4	19,3	1
		Poly9	7	23	0,1
		Poly8	1,5	8	1,5
	méthacrylate	Poly10	1,2	8	3
		Poly11	5,4	18	2,5
		Poly13	8	22	0,4
		Poly12	1,7	9	1,4
Polymérisation cationique	Poly15	11	3,7	3	
Polymérisation radicalaire et cationique	Poly16	9	4,3	1	
	Poly17	10,5	3,5	2	

Tableau 5 : Test de gonflement et d'extraction effectués sur les différents matériaux

Les tests de gonflement ont été effectués dans l'éthanol et le dichlorométhane. Le mode opératoire est décrit dans la partie expérimentale (section II.13). Les différents matériaux étant des réseaux bien réticulés, ils présentent tous de faibles taux de gonflement.

De façon plus précise, les matériaux de type acrylate (**poly6-9**) ou méthacrylate (**poly10-13**) photoréticulés par voie radicalaire gonflent moins dans l'éthanol par rapport aux matériaux synthétisés par voie cationique ou hybride. Ces résultats concordent avec ceux obtenus lors des mesures de tension de surface puisque nous en avons conclu que les matériaux préparés par voie radicalaire sont apolaires et n'ont donc pas d'affinité avec le solvant polaire (éthanol).

Par ailleurs, la comparaison des résultats obtenus sur les matériaux de type acrylate (**poly6-9**) ou méthacrylate (**poly10-13**) montre une augmentation du gonflement dans le dichlorométhane avec la longueur de la chaîne d'acide gras. En effet, l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle favorise la création de volume libre au sein du réseau tridimensionnel, et donc diffusion de solvant entre les nœuds. C'est particulièrement vrai dans le cas des **poly9** et **poly13** qui possèdent une chaîne d'acide gras de 18 carbones. D'autre part, plus les matériaux sont réticulés (cas des **poly8** et **poly 12** qui possèdent trois fonctions réactives), plus leur gonflement dans le solvant apolaire (dichlorométhane) est faible.

II.4. Tests de dureté (pendule de König)

Les duretés des différents matériaux ont été déterminées à l'aide d'un pendule de König (voir partie expérimentale section II.10). Les mesures ont été effectuées à trois endroits différents du matériau, la moyenne étant retenue. Les résultats sont présentés dans le tableau 6.

Les matériaux acrylates (**poly6**, **poly7** et **poly9**) ou méthacrylates (**poly10**, **poly11** et **poly13**) photoréticulés par voie radicalaire présentent des valeurs comparables et une évolution similaire en fonction de la longueur de la chaîne d'acide gras. En effet, pour chaque série, l'augmentation de la longueur des chaînes alkyles conduit à une diminution de la dureté qui peut s'expliquer par la plus grande flexibilité des chaînes et donc des phénomènes visqueux plus marqués au sein du matériau. Les **poly8** et **poly12** montrent, par ailleurs, un comportement distinct avec une valeur de dureté plus élevée en raison de la participation des insaturations terminales dans le processus de réticulation, ce qui augmente le degré de cohésion et la rigidité. Dans le cas des matériaux photoréticulés par voie cationique ou hybride, les duretés sont plus importantes en comparaison avec celles des matériaux de même structure issus du processus radicalaire, puisque les réseaux formés sont là encore plus fortement réticulés.

Polymère		Dureté König (sec)	
Mode de synthèse	Référence		
Polymérisation radicalaire	acrylate	Poly6	88 ± 3
		Poly7	62 ± 1
		Poly9	30 ± 3
		Poly8	102 ± 3
	méthacrylate	Poly10	75 ± 3
		Poly11	58 ± 1
		Poly13	28 ± 3
		Poly12	91 ± 3
Polymérisation cationique	Poly15	50 ± 3	
Polymérisation radicalaire et cationique	Poly16	177 ± 3	
	Poly17	70 ± 3	

Tableau 6 : Dureté König des différents matériaux

Enfin, le cas de **poly17** est surprenant puisque le monomère correspondant présente 4 fonctions réactives et donc devrait présenter un haut degré de réticulation. Or sa dureté est relativement faible. Une hypothèse raisonnable serait d'attribuer une certaine flexibilité au groupement pentyle pendant comme pour les composés **7, 9, 11** et **13**.

II.5. Mesure de température de transition vitreuse (T_g)

La mesure de T_g par DSC n'a pu être réalisée pour aucun matériau, sans doute en raison des très faibles flux thermiques liés au phénomène dans le cas de matériaux très fortement réticulés. La mesure de T_g a donc été réalisée par DMA en mode compression (voir partie expérimentale section II.9).

L'analyse DMA des matériaux obtenus par voie cationique et hybride (radicalaire et cationique) n'a pas donné de signaux exploitables. En revanche, des valeurs de Tg ont pu être déterminées au maximum des courbes de variation de tan δ pour les matériaux obtenus par voie radicalaire (acrylate et méthacrylate), bien que les signaux soient faibles et larges. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 7.

On peut s'interroger sur l'interprétation du maximum de Tg δ et son évolution avec une poste cuisson à température élevée. Dans tous les cas on n'observe pas d'exotherme marqué en DSC et en DMA, ni de variation de la valeur et l'amplitude de Tg δ pour un matériau probablement porté à 150°C pendant quelques minutes. Ce qui montre que la structure des matériaux reste stable durant l'analyse DMA.

Polymère		Tg (°C)	Amplitude de tan δ	
Mode de synthèse	Référence			
Polymérisation radicalaire	acrylate	Poly6	25 et 115	0,13
		Poly7	25 (très faible) et 65	0,13
		Poly9	Large entre 25 – 60	0,13
		Poly8	Large entre 25 – 60	0,07
	méthacrylate	Poly10	40 et 115	0,13
		Poly11	25 (très faible) et 67	0,13
		Poly13	25– 50(très faible)	0,13
		Poly12	Large entre 25 – 60	0,06

Tableau 7 : Tg des matériaux obtenus par voie radicalaire

Les matériaux présentent tous une transition vitreuse qui s'étend sur une large gamme de température. Les figures 29 et 30 montrent, par ailleurs, que les courbes de tan δ des matériaux **poly6** et **poly11** présentent un épaulement aux environs de 0°C. On peut également remarquer une diminution de la valeur de la température de transition vitreuse avec l'augmentation de la longueur de la chaîne d'acide gras. En effet, l'augmentation de la chaîne d'acide gras augmente la flexibilité et la souplesse relative du matériau. L'amplitude du

phénomène reste constante, ce qui peut sans doute s'expliquer par la fonctionnalité identique de tous les monomères ($\bar{f} = 2$).

Concernant les matériaux les plus réticulés **8** et **12** (possèdent 3 fonctions réactives et des chaînes pendantes à 11 carbones), leurs températures de transition vitreuse sont du même ordre de grandeur que pour les matériaux **7** et **11** (qui possèdent 2 fonctions réactives et des chaînes pendantes à 10 carbones). Par contre, on constate que l'intensité de $\tan \delta$ diminue fortement pour les matériaux **8** et **12**, ce qui est à mettre en relation avec leur plus forte densité de réticulation théorique.

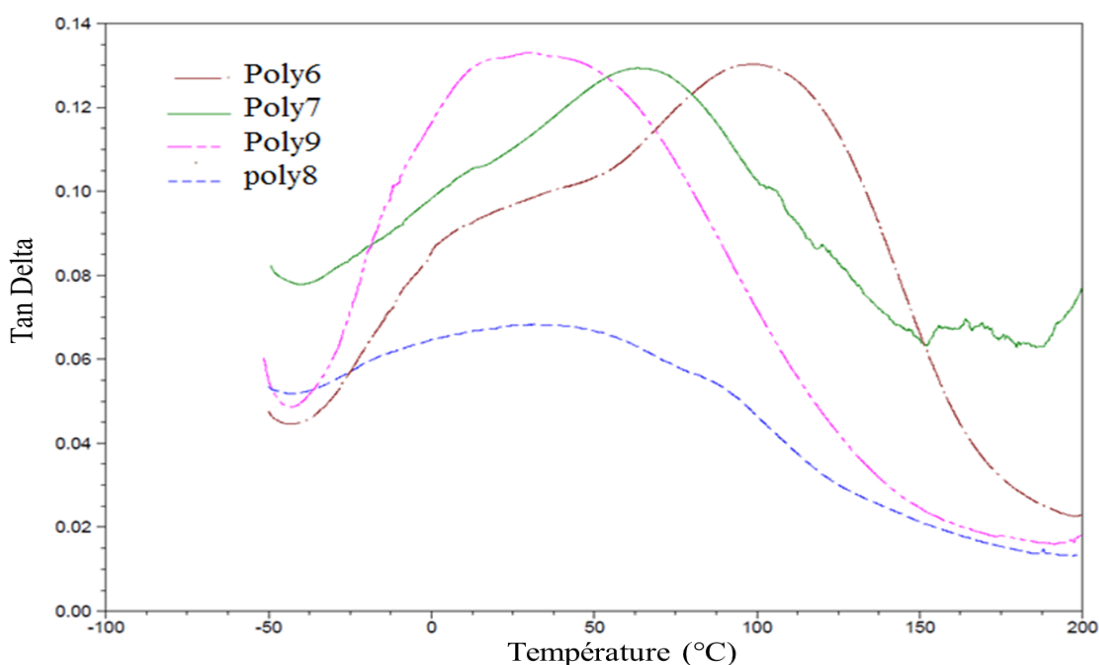


Figure 29: Evolution de $\tan \delta$ des différents matériaux de type acrylate de longueurs de chaîne alkyle variables ($n = 1$ (poly6) ; $n = 7$ (poly7) ; $n = 15$ (poly9) ; $n=7$ et une double liaison terminale (poly8))

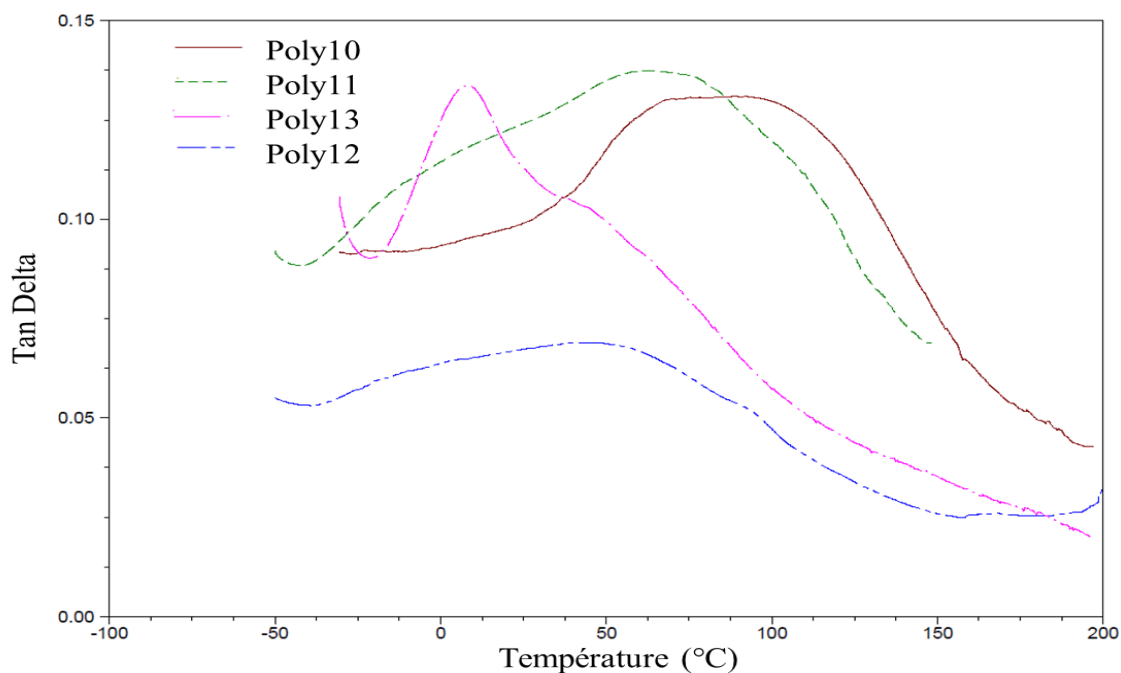


Figure 30 : Evolution de $\tan \delta$ des différents matériaux de type méthacrylate de longueurs de chaîne alkyle variables ($n = 1$ (poly10) ; $n = 7$ (poly11) ; $n = 15$ (poly13), $n = 7$ et une double liaison terminale (poly12))

Conclusion

Les cinétiques des réactions de photopolymérisation ont été mesurées par spectrométrie IR-TF en mode ATR et les différents paramètres tels que la quantité et la nature du photoamorceur, l'intensité d'irradiation et la température ont été optimisés.

Les monomères de type acrylate ou méthacrylate, photoréticulés par voie radicalaire présentent tous une conversion supérieure à 90% à 30°C quelles que soient les conditions d'intensité du rayonnement et de concentration en photoamorceur utilisées. Ceci est particulièrement intéressant par rapport à l'application visée pour ces monomères.

En revanche, les monomères époxydés, photoréticulés par voie cationique, nécessitent de travailler à température élevée (110°C) afin d'apporter une mobilité suffisante aux espèces réactives. Une intensité d'irradiation élevée (200 mW/cm² à 365 nm) et une concentration en photoamorceur de 5% sont également nécessaires pour atteindre des conversions quasi-totales.

Dans le cas des monomères pouvant réagir sous UV selon le processus de photoréticulation hybride (radicalaire et cationique), les fonctions (méth)acrylate étant plus réactives que les fonctions époxy, la formation à température ambiante d'un réseau par réaction des fonctions acrylate empêche par la suite toute réaction impliquant les fonctions époxy. La solution pour que les deux processus radicalaire et cationique se produisent simultanément et conduisent à la formation d'un réseau impliquant les deux types de fonctions est de travailler à haute température (110°C). Mais même dans ces conditions, si la conversion en fonctions acrylate atteint 100%, la conversion en fonctions époxy reste limitée à 60%.

Les conditions optimisées pour chaque type de monomère ont ensuite été appliquées pour élaborer des matériaux dont les propriétés thermiques, mécaniques et de gonflement aux solvants ont été déterminées. Les matériaux obtenus montrent globalement une bonne stabilité thermique (> 300°C), présentent une forte densité de réticulation qui se traduit par un faible taux d'extractibles et un faible gonflement dans les différents solvants testés. Enfin, les mesures de dureté König montrent une influence de la longueur de la chaîne alkyle portée par les monomères. En effet, plus cette chaîne est longue, plus elle apporte de la flexibilité et de la souplesse aux matériaux. Cette propriété mécanique peut donc être modulée en fonction de la longueur de la chaîne d'acide gras utilisé.

La mise en œuvre de nos formulations pour pouvoir être utilisées dans le processus d'impression des points Braille est maintenant envisageable et va faire l'objet du chapitre suivant.

Références

- [1] A. Salmassi, J. Eichler, C.P. Herz, W. Schnabel, On the photolysis of 1-phenyl-2-hydroxy-2-methyl-propanone-1 in the presence of methylmethacrylate, styrene, and acrylonitrile: laser flash photolysis studies, *Polym. Photochem.*, 2 (1982) 209-218.
- [2] C. Decker, Kinetic study and new applications of UV radiation curing, *Macromol. Rapid Commun.*, 23 (2002) 1067-1093.
- [3] R. Jellali, I. Campistron, A. Laguerre, P. Pasetto, L. Lecamp, C. Bunel, J.-L. Mouget, J.-F. Pilard, Synthesis of new photocurable oligoisoprenes and kinetic studies of their radical photopolymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, 127 (2013) 1359-1368.
- [4] L. Lecamp, B. Youssef, C. Bunel, Photoinitiated polymerization of a dimethacrylate oligomer: 1. influence of photoinitiator concentration, temperature and light intensity, *Polymer*, 38 (1997) 6089-6096.
- [5] W.F. Jager, A. Lungu, D.Y. Chen, D.C. Neckers, Photopolymerization of Polyfunctional Acrylates and Methacrylate Mixtures: Characterization of Polymeric Networks by a Combination of Fluorescence Spectroscopy and Solid State Nuclear Magnetic Resonance, *Macromolecules*, 30 (1997) 780-791.
- [6] J.S. Young, C.N. Bowman, Effect of polymerization temperature and cross-linker concentration on reaction diffusion controlled termination, *Macromolecules*, 32 (1999) 6073-6081.
- [7] E. Andrzejewska, Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers, *Prog. Polym. Sci.*, 26 (2001) 605-665.
- [8] D. Avci, J. Nobles, L.J. Mathias, Synthesis and photopolymerization kinetics of new flexible diacrylate and dimethacrylate crosslinkers based on C18 diacid, *Polymer*, 44 (2003) 963-968.
- [9] C. Decker, Recent developments in photoinitiated radical polymerization, *Macromol. Symp.*, 143 (1999) 45-63.
- [10] C. Decker, T. Nguyen Thi Viet, D. Decker, E. Weber-Koehl, UV-radiation curing of acrylate/epoxide systems, *Polymer*, 42 (2001) 5531-5541.
- [11] L. Lecamp, C. Pavillon, P. Lebaudy, C. Bunel, Influence of temperature and nature of photoinitiator on the formation kinetics of an interpenetrating network photo cured from an epoxide/methacrylate system, *Eur. Polym. J.*, 41 (2005) 169-176.

*Chapitre IV. Elaboration d'une
formulation pour l'impression des points
Braille*

Introduction

Ce dernier chapitre porte sur la mise au point de formulations renfermant un des monomères précédemment synthétisés en vue d'une utilisation dans le procédé d'impression de points Braille pratiqué dans l'entreprise T.O.M's 3D.

L'entreprise T.O.M's 3D dispose de deux types de résine pour réaliser ses impressions. La résine T.O.M's 3D (Fujifilm) la plus utilisée, est la plus économique (≈ 58 €/L) mais n'adhère que sur quelques supports. La résine WELLOMER UV2119 (Wellomer GmbH), plus chère (≈ 1200 €/L) est, en revanche, excellente sur de nombreuses surfaces, notamment en termes d'adhésion.

Ces résines sont appliquées de manière très simple : le procédé consiste dans un premier temps à réaliser un masque perforé. Celui-ci est constitué d'une feuille en polyéthylène téréphtalate « Mylar[®] » de 500 μm d'épaisseur. Des trous de 1,5 mm de diamètre sont réalisés à l'aide d'une perceuse montée sur un banc robotisé. Ces trous correspondent au texte Braille à imprimer avec au plus 6 trous formant une matrice de 3x2 (hxl). Le masque est posé sur le support à imprimer et l'on dépose un large excès de résine sur le masque. A l'aide d'une raclette, la résine passe à travers les trous du masque et se dépose sur le support. La vitesse linéaire d'application est d'environ 0,07 m/s. Lors du retrait du masque, des plots de résine restent sur le support. Le support est ensuite immédiatement passé sous un banc de photopolymérisation (Fusion UV). Ce banc est équipé d'une lampe UV à vapeur de mercure moyenne pression dopée au fer avec une gamme spectrale d'émission comprise entre 340 et 380 nm. La durée d'exposition est de l'ordre de 2 secondes avec une vitesse de convoyeur égale à 8 cm/s.

Nous nous sommes fixé comme objectif d'élaborer une formulation présente des caractéristiques proches de la résine la plus utilisée par T.O.M's 3D, que nous appellerons par la suite résine T.O.M's 3D. Le cahier des charges qui nous est imposé est donc le suivant :

- une viscosité comprise entre 30 et 50 Pa.s, permettant la réalisation de dépôts de l'ordre de 300-400 μm de hauteur, de forme arrondie et ne s'étalant pas après retrait du masque
- un taux de COV maximum de 30 g/L fixé par la directive Européenne [1] 2004/42/CE depuis le 1/1/2010 dans les vernis pour impression

- un temps de réticulation de l'ordre de quelques secondes.

Afin d'atteindre cet objectif, nous nous sommes intéressés de plus près à la résine T.O.M's 3D. La première partie de ce chapitre sera donc consacrée à la caractérisation de ce produit commercial afin d'en déterminer sa composition.

Dans un deuxième temps, nous présenterons les formulations réalisées à partir du monomère (7) choisi comme monomère modèle et étudierons leurs propriétés rhéologiques.

Enfin, la dernière partie de ce chapitre sera consacrée à une étude comparative des propriétés de nos formulations comparées à celles de la résine T.O.M's 3D en termes de cinétique de photopolymérisation, stabilité thermique, taux de COV, dureté ...

I. Caractérisation physicochimique de la résine T.O.M's 3D

La résine T.O.M's 3D se présente sous la forme d'un liquide visqueux de couleur légèrement jaunâtre et translucide (figure 1).



Figure 1 : Résine T.O.M's 3D

La forte odeur dégagée par la résine n'a malheureusement pas permis d'effectuer des mesures rhéologiques compte tenu de l'absence de système d'extraction des vapeurs dans la salle où se trouvait l'appareil de rhéologie. La caractérisation physicochimique s'est donc limitée à des analyses par spectroscopie infrarouge, chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse et spectrométrie de fluorescence X.

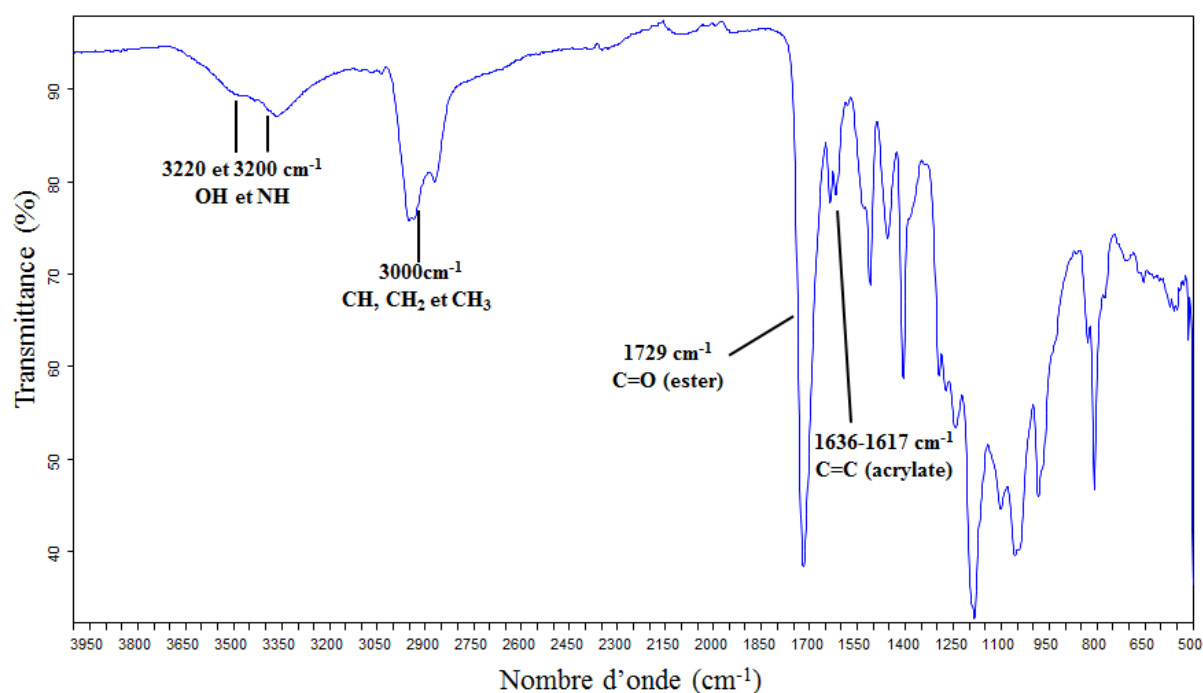


Figure 2 : Spectre IRTF de la résine T.O.M's 3D

Le spectre IR de la résine (figure 2) présente plusieurs bandes caractéristiques :

- une bande à 3320 cm⁻¹ correspondant aux fonctions hydroxyle et amine
- une bande à 3000 cm⁻¹ correspondant aux groupements CH, CH₂ et CH₃
- une bande à 1720 cm⁻¹ correspondant au groupement carbonyle C=O de type ester
- des bandes à 1617 et 1636 cm⁻¹ correspondant aux liaisons C=C de type acrylate.

Cette analyse nous permet donc de conclure que cette résine renferme des monomères de type acrylate.

L'analyse GC/MS de la résine T.O.M's 3D (voir partie expérimentale section II.15) montre la présence de plusieurs produits dans la formulation de T.O.M's 3D. Les principaux produits identifiés sont présentés tableau 1 et figure 3.

Produits	Temps de rétention (minutes)	m/z
Méthacrylate de méthyle (MMA)	3,33	98,8
Acrylate de 2-hydroxyéthyle	8,20	55,0
5-chloro-4,6-diphénylpyrimidin-2(1H)-one	8,91	281,0
1,7,7-triméthylbicyclo[2.2.1]hept-2-yl acrylate	12,21	97,8
Hexane-1,6-diyl diacrylate ou hexanediol acrylate (HDDA)	13,39	67,0
1-hydroxycyclohexyl-1-phényl méthanone (Irgacure 184 ®)	14,19	104,8
Tri(propylèneglycol) diacrylate (TPGDA)	14,28	112,8

Tableau 1 : Principaux produits identifiés par analyse GC/MS de la résine T.O.M's 3D

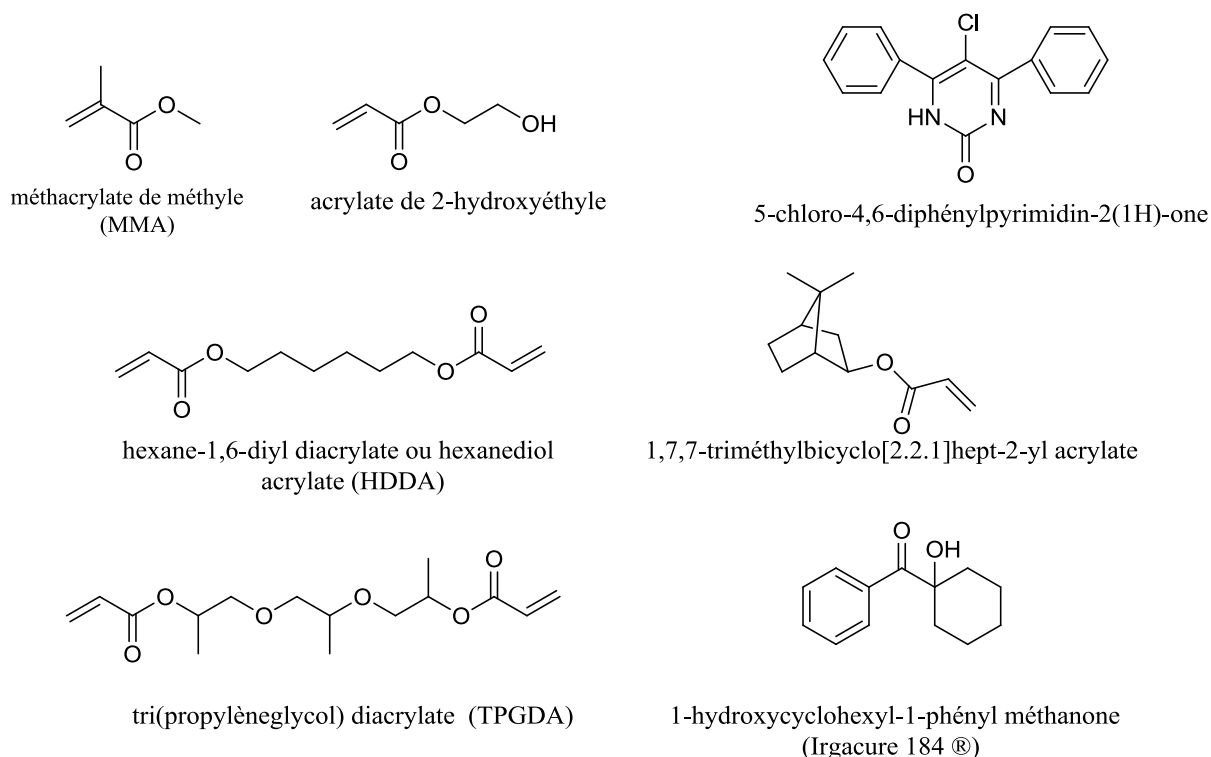


Figure 3 : Formules des principaux produits identifiés dans la résine T.O.M's 3D

Cette analyse montre que cette formulation renferme de nombreuses résines acryliques mono ou difonctionnelles et un photoamorceur radicalaire clairement identifié (Irgacure 184).

Enfin une analyse par spectrométrie de fluorescence X (voir partie expérimentale section II.17) de la résine T.O.M's 3D a été effectuée. Cette analyse révèle la présence de silice dans la formulation de T.O.M's 3D avec un pourcentage massique égal à 1,36 %.

II. Mise au point d'une formulation à base de dérivés de monoglycérides d'acides gras en vue d'une application en points Braille

La viscosité de la résine joue un rôle très important sur la qualité du dépôt des points Braille et donc sur sa lisibilité finale, mais également sur le caractère agréable ou non du contact tactile lors de la lecture. Ainsi à faible viscosité au repos, la goutte s'étalera sur le support, ce qui entraînera un manque de relief et donc une lecture difficile. A contrario, un manque de contrôle de la viscosité pourra aboutir à une forme pyramidale du point Braille, ce qui sera un supplice pour le lecteur expérimenté qui fera glisser ses doigts sur ces aspérités.

Comme cela a été mentionné au début de ce chapitre, la qualité du point Braille est le résultat, via un masque micro perforé, de l'application avec une spatule (donc sous cisaillement) d'une masse de résine visqueuse qui flue au travers des trous vers le support. Le masque étant retiré, ce sont également les propriétés rhéologiques de la résine au repos qui conditionneront la forme du point Braille entre l'instant où le masque est pelé et celui où la résine sera photopolymérisée.

Des travaux réalisés dans le cadre d'une étude préliminaire ont révélé qu'une viscosité de l'ordre de 30 à 50 Pa.s est idéale pour assurer le dépôt à travers le masque perforé. Nous avons donc dans un premier temps cherché à caractériser et optimiser ce paramètre viscosité afin de rendre compatible l'utilisation de nos monomères avec l'application visée.

II.1. Notions fondamentales de rhéologie

La rhéologie est la science qui étudie les déformations et l'écoulement de la matière sous l'effet des contraintes appliquées [2, 3]. Elle est très largement utilisée dans le domaine des polymères, des tensioactifs et des suspensions colloïdales. Elle se base sur différentes notions à savoir le mouvement et la viscosité de cisaillement, la viscoélasticité, le cisaillement oscillatoire...

II.1.1. Mouvement de cisaillement

Ce terme définit le mouvement d'un fluide entre deux surfaces planes distantes de e , l'une immobile, l'autre animée d'un déplacement en translation par rapport à l'autre (figure 4).

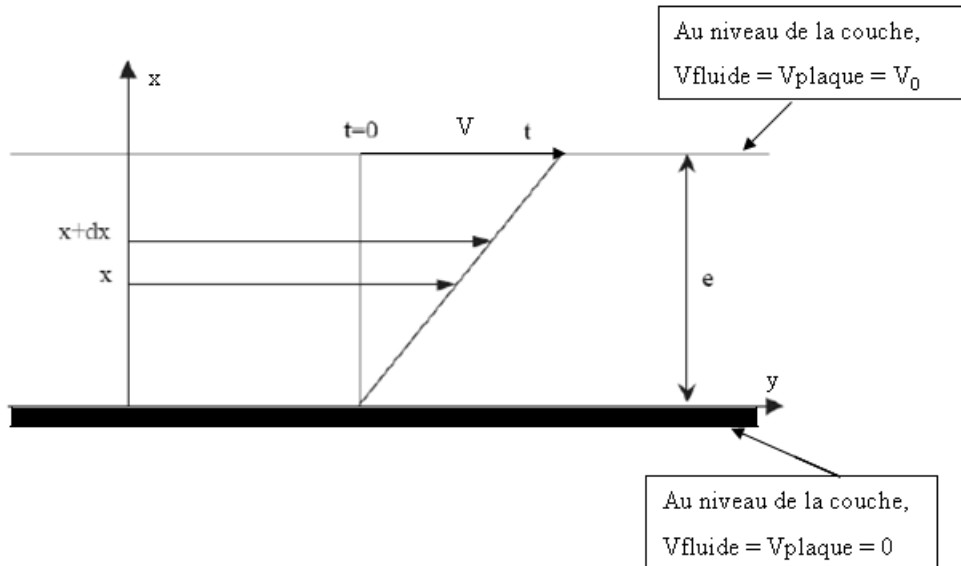


Figure 4 : Schéma de l'écoulement de cisaillement simple

Pendant toute la durée de l'écoulement (du cisaillement), on pose les hypothèses suivantes :

- le mouvement est laminaire (non turbulent), c'est-à-dire que les couches glissent les unes sur les autres
- le matériau est assimilé à une superposition de couches adjacentes de très faible épaisseur.

Considérons un élément de volume infinitésimal situé à l'instant $t = 0$ à une distance x du plan fixe. A un instant t , cet élément de volume aura parcouru la distance $u(x,t)$. On définit

v la vitesse (m/s) :

$$v = \frac{du}{dt} \quad \text{(équation 1)}$$

La vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ (s^{-1}), aussi appelée gradient de vitesse, est définie par la relation suivante :

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dx} \quad \text{(équation 2)}$$

La valeur de la vitesse de cisaillement dépend, non seulement de la vitesse de déplacement de la plaque mobile mais aussi, de l'épaisseur e cisailée. Si e est faible, il est possible d'atteindre des vitesses de cisaillement élevées même avec des vitesses relativement faibles.

II.1.2. Viscosité de cisaillement

La viscosité est la grandeur la plus couramment utilisée pour décrire le comportement d'un fluide. C'est une propriété intrinsèque du matériau [4]. Le fluide est placé entre deux plans parallèles d'aire S . Une force F est exercée sur le plan supérieur.

La contrainte tangentielle de cisaillement $\tau = \frac{F}{S}$ est reliée au gradient de vitesse $\dot{\gamma}$ par

la loi de Newton : $\tau = \eta \dot{\gamma}$ où η (Pa.s) est la viscosité de cisaillement.

Un fluide est dit **Newtonien** si sa viscosité est indépendante de la contrainte appliquée et de la durée de cisaillement [5]. Un fluide est dit **non-Newtonien** lorsque sa viscosité n'est plus indépendante du taux de cisaillement. On distingue alors deux types de fluides **non-Newtonien** :

- les fluides **rhéofluidifiants** caractérisés par une viscosité qui diminue quand le cisaillement auquel ils sont soumis croît
- les fluides **rhéoépaississants** dont la viscosité augmente quand le cisaillement auquel ils sont soumis croît.

II.1.3. Viscoélasticité

En rhéologie, le caractère viscoélastique d'un matériau s'exprime par une composante solide élastique idéal symbolisée par un ressort de module E (ou G) et une composante liquide visqueux symbolisée par un amortisseur de viscosité. L'élasticité d'un matériau traduit sa capacité à stocker puis restituer de l'énergie mécanique. La viscosité d'un matériau traduit sa capacité à dissiper, de manière irréversible, de l'énergie sous forme de chaleur. L'étude rhéologique en cisaillement oscillatoire est un outil extrêmement utile pour étudier et évaluer le comportement viscoélastique des fluides.

II.1.4. Cisaillement oscillatoire

Dans un écoulement de cisaillement oscillatoire, on applique une déformation (ou une contrainte) sinusoïdale de pulsation ω . On mesure une contrainte (ou une déformation) elle-même sinusoïdale de pulsation ω dans la mesure où l'amplitude de la sollicitation est faible. Si la déformation est de la forme :

$$\gamma = \gamma_0 e^{i\omega t} \quad \text{(équation 3)}$$

La réponse en contrainte s'écrit, dans le domaine linéaire :

$$\tau = \tau_0 e^{i(\omega t + \delta)} \quad \text{(équation 4)}$$

- où ω est la fréquence de déformation
- t est le temps
- γ_0 est l'amplitude maximale de déformation
- δ est l'angle de perte
- τ_0 est la contrainte maximale.

Le module de cisaillement complexe G^* est défini par :

$$G^* = \frac{\tau}{\gamma} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} e^{i\delta} = G' + iG'' \quad \text{(équation 5)}$$

G' , appelé module de conservation, représente la partie réelle de G^* et caractérise la réponse en phase avec la déformation. Il est associé à la réponse élastique. G'' , appelé module de perte, est la partie imaginaire de G^* et est en quadrature de phase avec la déformation. Il caractérise la réponse visqueuse.

On a alors $\tan \delta = \frac{G''}{G'}$ et la viscosité complexe η^* est alors définie par : $\tau(t) = \eta^* \dot{\gamma}$

d'où
$$\eta^* = \frac{\tau_0 e^{i(\omega t + \delta)}}{\gamma_0 i \omega e^{i\omega t}} = \frac{\tau_0 e^{i\delta}}{i \omega \gamma_0} = \frac{1}{i \omega} G^* \quad \text{(équation 6)}$$

En combinant les équations (5) et (6), η^* s'écrit alors : $\eta^* = \frac{G''}{\omega} - i \frac{G'}{\omega} = \eta' - i\eta''$

donc
$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \quad \text{et} \quad \eta'' = \frac{G'}{\omega} \quad \text{(équation 7)}$$

II.2. Etude rhéologique des nouvelles formulations

Les différentes résines (méth)acrylates synthétisées possèdent une faible viscosité (à l'exception des monomères (9) et (13) qui sont à l'état solide). Leur état fluide limite leur utilisation dans le procédé d'impression des points Braille. Afin d'utiliser ces résines dans cette application, il s'avère nécessaire d'augmenter leur viscosité. Le procédé le plus utilisé pour résoudre ce problème est l'ajout de silice inorganique comme dans le cas des résines dentaires [6].

Le monomère (7) a été choisi comme modèle pour cette étude. Nous avons tout d'abord ajouté de la silice de taille millimétrique. Mais le mélange obtenu s'est révélé instable. En effet après agitation, le mélange se décante et la silice se dépose au fond du récipient. Des résultats similaires ont été obtenus avec de la silice micrométrique. Nous avons donc finalement testé l'ajout de silice de taille nanométrique. Les résultats ont cette fois été concluants puisque l'ajout d'une faible quantité de silice nanométrique (7% en masse) a entraîné une augmentation rapide de la viscosité du mélange. De plus, la silice se disperse bien dans le monomère et le mélange reste stable dans le temps (> 9 mois) (figure 5). Nous avons donc poursuivi l'étude avec cette silice.



Figure 5 : Monomère 7 avec 7% en masse de silice nanométrique

II.2.1. Etude du comportement rhéologique du monomère 7 pur

Les mesures de viscosité ont été réalisées à l'aide d'un rhéomètre (voir partie expérimentale section II.11). La géométrie d'écoulement du rhéomètre (cône-plan, plan-plan, cylindres coaxiaux) a été adaptée en fonction de la nature des échantillons.

Le monomère (7) étant un liquide de faible viscosité, nous avons choisi la géométrie des cylindres coaxiaux (voir partie expérimentale section II.11). La figure 6 présente la variation de la viscosité du monomère (7) en fonction de la vitesse de cisaillement qui varie entre 0,1 et 1000 s^{-1} .

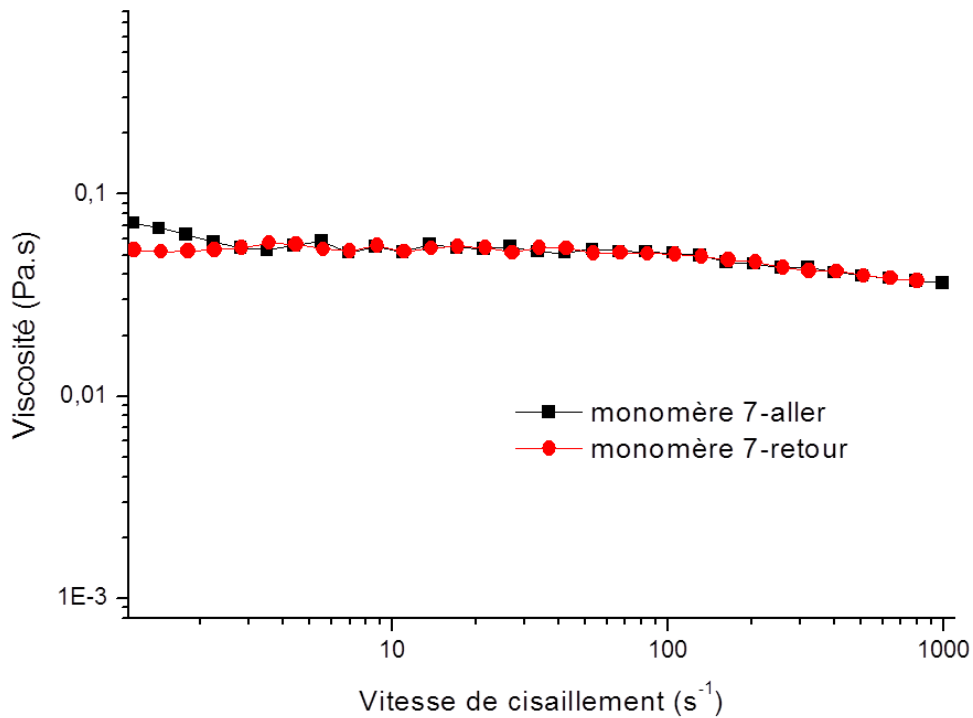


Figure 6 : Viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement du monomère (7)

Le rhéogramme montre que la viscosité du monomère (7) ne dépend pas de la vitesse de cisaillement appliquée sur la plage de mesure. Il se comporte donc comme un fluide Newtonien. On remarque aussi que la courbe de retour est parfaitement superposable à la courbe aller, ce qui signifie qu'il n'y a pas de modification de la structure du monomère sous cisaillement.

La viscosité obtenue est égale à 0,05 Pa.s, valeur qui est très inférieure à celle de la résine T.O.M's 3D, ce qui confirme que le monomère (7) pur ne peut pas servir tel quel pour le dépôt des points Braille.

II.2.2. Etude rhéologique du mélange monomère 7 + silice

II.2.2.1. Optimisation de la quantité de silice

La silice sphérique utilisée (Sigma Aldrich) possède un diamètre moyen de 12 nm. La quantité de silice à ajouter au monomère (7) a été optimisée par observation visuelle des points Braille obtenus par dépôt des formulations chargées à travers le masque d'application et photopolymérisation (Figures 7a et 7b). Des points Braille réalisés avec la résine T.O.M's 3D ont été réalisés dans les mêmes conditions pour comparaison (Figure 7c).

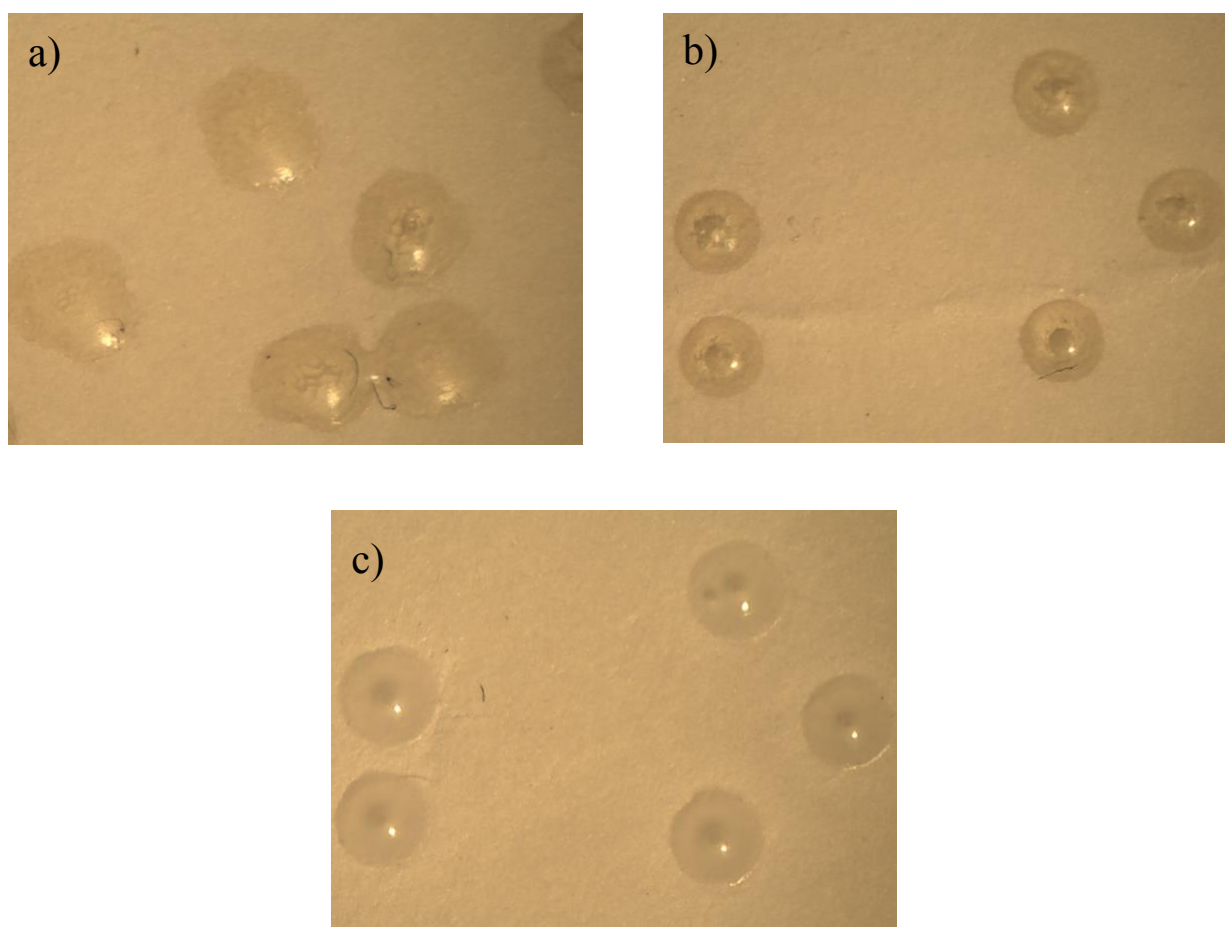


Figure 7 : Points Braille obtenus après photopolymérisation (a) de la formulation (monomère 7 + 7% SiO₂), (b) de la formulation (monomère 7 + 9% SiO₂) et (c) de la résine T.O.M's 3D.

En présence de 7% en masse de silice, les plots obtenus sont de faibles épaisseurs en comparaison avec ceux obtenus en utilisant la résine T.O.M's 3D. En revanche, l'ajout de 9% en masse de silice a conduit au dépôt de points Braille possédant un aspect très proche (même épaisseur et même diamètre) de ceux obtenus en utilisant la résine T.O.M's 3D. Nous avons

donc réalisé une étude rhéologique sur les formulations chargées afin de comprendre les modifications apportées par la présence de la silice.

II.2.2.2. Etude rhéologique des formulations chargées en mode cisaillement

Nous avons choisi cette fois-ci la géométrie cône-plan (voir partie expérimentale section II.11). Les figures 8 et 9 représentent, respectivement, la variation de la viscosité du mélange monomère 7 + 7% SiO₂ et du mélange monomère 7 + 9% SiO₂ en fonction de la vitesse de cisaillement qui varie entre 1 à 400 s⁻¹.

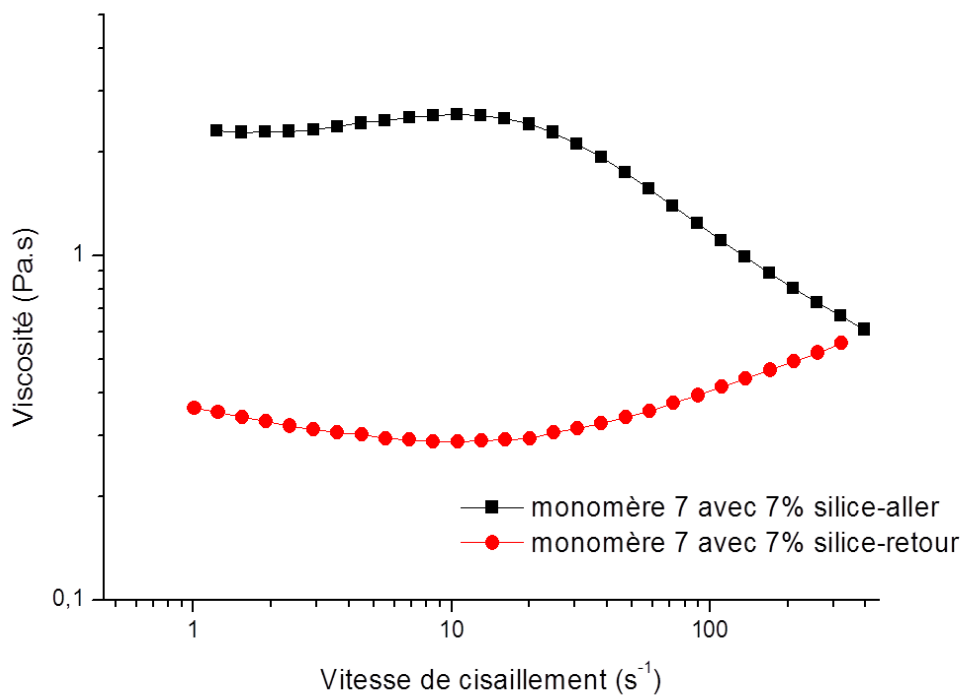


Figure 8 : Evolution de la viscosité du mélange monomère 7 + 7% SiO₂ en fonction de la vitesse de cisaillement

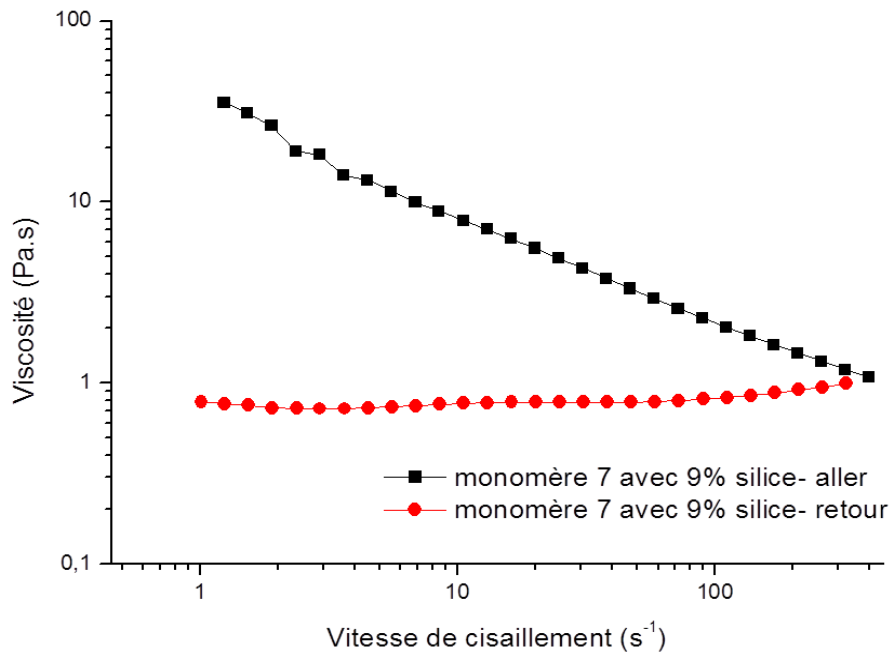


Figure 9 : Evolution de la viscosité du mélange monomère 7 + 9% SiO₂ fonction de la vitesse de cisaillement

Contrairement au monomère (7) pur dont la viscosité est indépendante de la vitesse de cisaillement appliquée, la figure 8 montre que la viscosité de la formulation chargée diminue quand la vitesse de cisaillement auquel est soumis le mélange croît. Cette formulation a donc un comportement de fluide **non-Newtonien** et rhéofluidifiant. La viscosité du mélange est de l'ordre de 2,5 Pa.s. L'ajout de 7% en masse de silice a donc entraîné une augmentation de la viscosité d'un facteur de 50 comparé au monomère (7) seul. En présence de 9% en masse de silice (figure 9), la formulation montre un comportement similaire de fluide rhéofluidifiant. La viscosité du mélange est, dans ce cas, de l'ordre de 40 Pa.s. On remarque donc une forte augmentation de la viscosité lorsqu'on passe d'une formulation à 7% de silice (2,5 Pa.s) à une formulation à 9% de silice (40 Pa.s). Cette différence de viscosité peut expliquer l'étalement des plots obtenus à partir de la formulation renfermant 7% de silice avant photopolymérisation. Par ailleurs, on peut noter qu'une faible variation de la quantité de silice pourra avoir un impact considérable sur la viscosité de la formulation, ce qui signifie qu'il faudra bien contrôler la quantité de la silice ajoutée.

Dans le cas des polymères qui possèdent un comportement rhéofluidifiant, on observe généralement que la viscosité mesurée sur la courbe retour est légèrement plus faible que celle

mesurée sur la courbe aller [7]. Dans le cas de nos formulations chargées, la courbe retour présente une pente nettement plus faible en comparaison avec celle de l'aller, donc une viscosité beaucoup plus faible (0,4 Pa.s au lieu de 2,5 Pa.s). Au début, nous avons supposé que cette anomalie pouvait être due à un problème lié au temps (le mélange n'a pas eu le temps nécessaire pour retourner à son état initial), qui est un facteur très important en rhéologie. Nous avons donc attendu 15 puis 30 min avant de commencer une nouvelle analyse (aller-retour) du même échantillon, mais la viscosité initiale du mélange reste toujours faible (figure 10), quel que soit le taux de charge. La diminution de la viscosité du mélange n'est donc pas liée au temps, mais est peut-être liée à un changement de la distribution des nanoparticules de silice dans le mélange au cours du cisaillement.

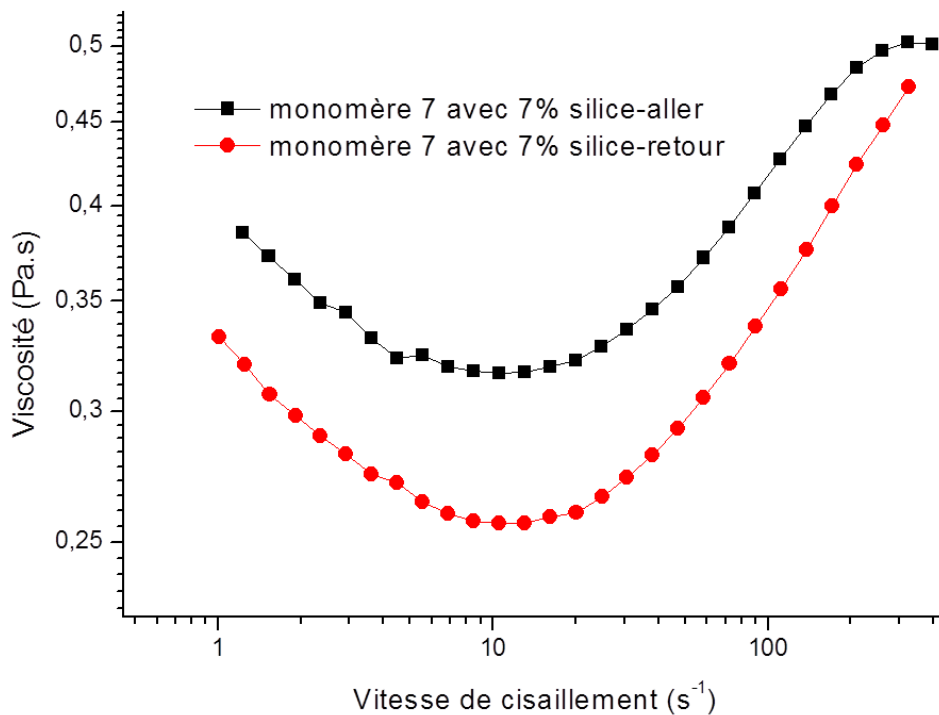


Figure 10 : Viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement du mélange (monomère 7 + 7% SiO₂) après 15 minutes d'attente

II.2.2.3. Etude rhéologique des formulations chargées en mode oscillation

Afin de connaître la viscoélasticité de notre mélange, nous avons effectué une étude rhéologique en régime dynamique. Cette étude nous permet de caractériser les propriétés du

mélange en gardant les conditions proches de l'état de repos et sans détruire la structure interne du mélange. Pour cette analyse, le rhéomètre est utilisé en mode oscillation.

II.2.2.3.1. Balayage en contrainte

Dans l'étude dynamique en fonction de la contrainte de cisaillement, la détermination de la région linéaire s'effectue à une fréquence fixe. Le protocole d'analyse utilisé est le suivant : un balayage en contrainte de cisaillement à une fréquence de 0,1 Hz dans un intervalle de 0,01 à 1 Pa pour la formulation renfermant 7% de silice (figure 11) et dans un intervalle de 0,1 à 1 Pa pour la formulation renfermant 9% de silice (figure 12).

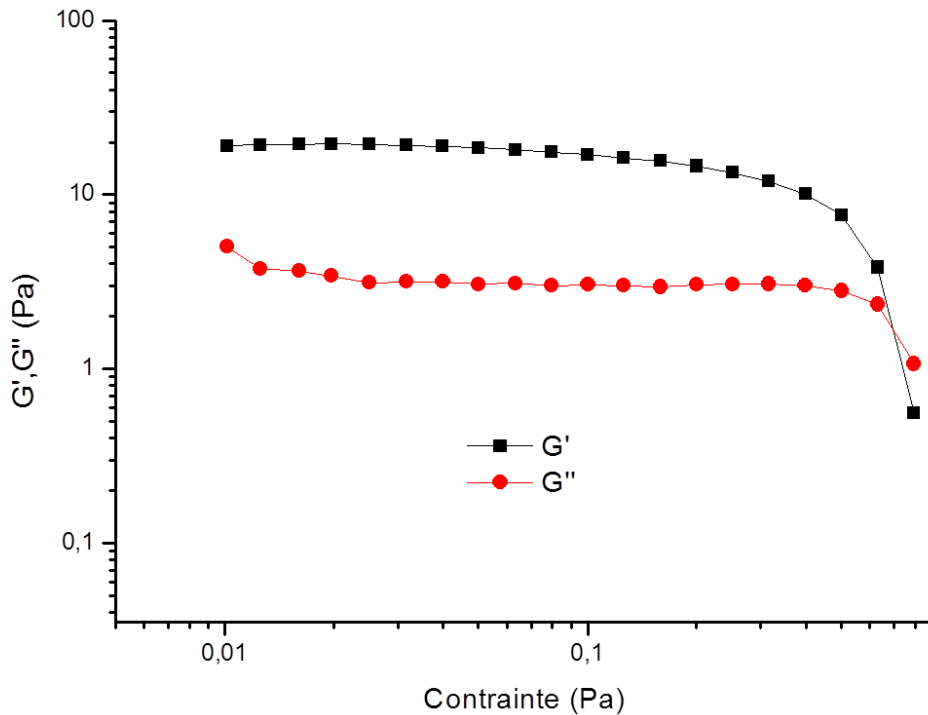


Figure 11 : Domaine linéaire du mélange monomère 7 + 7% SiO₂

Nous constatons que, pour la formulation renfermant 7% de silice, G' et G'' ne dépendent pas de la contrainte jusqu'à une contrainte critique de 0,7 Pa, valeur au-delà de laquelle ils décroissent. Un comportement similaire est observé avec la formulation à 9%, sans que la contrainte critique n'ait été atteinte.

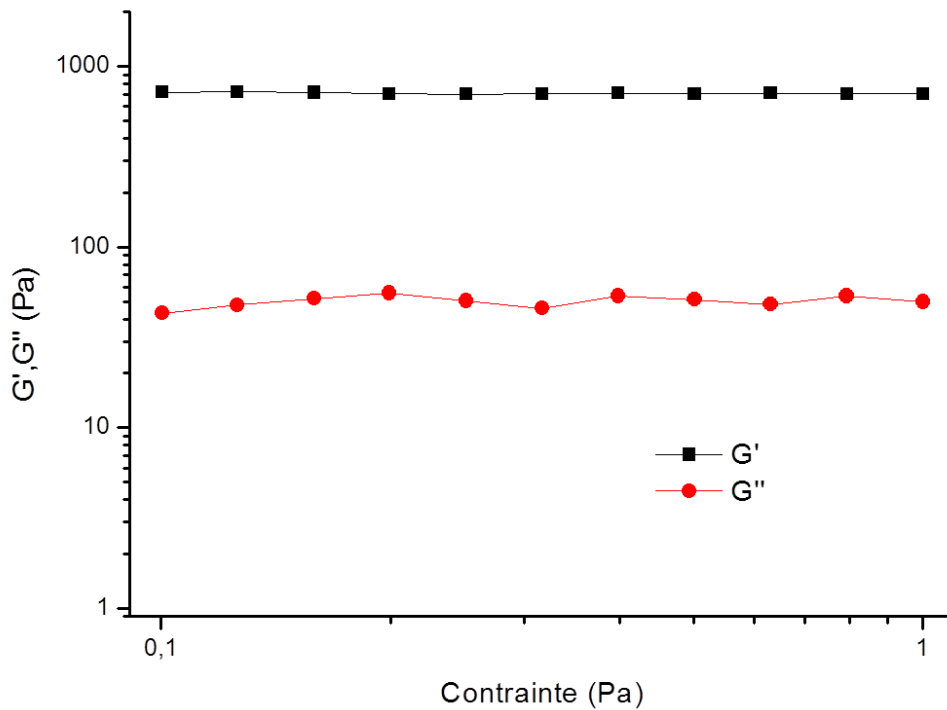


Figure 12 : Domaine linéaire du mélange monomère **7** + 7% SiO₂

II.2.2.3.2. Balayage en fréquence

Le protocole d'analyse utilisé est le suivant : un balayage en fréquence de 0,1 à 10 Hz, à une contrainte constante de 0,1 Pa située dans le domaine linéaire. Les figures 13 et 14 présentent les évolutions des composantes élastique (G') et visqueuse (G'') et de la viscosité complexe η^* en fonction de la pulsation pour les formulations à 7 et 9% de silice, respectivement.

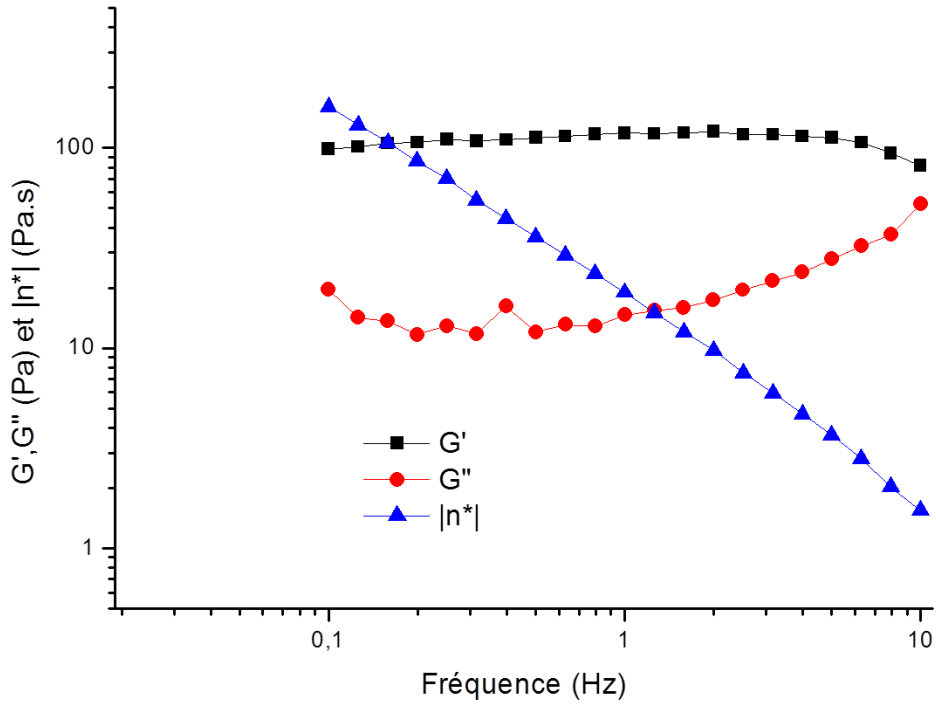


Figure 13 : Modules élastique et visqueux et viscosité complexe du mélange monomère 7 + 7% SiO₂ en fonction de la fréquence de balayage

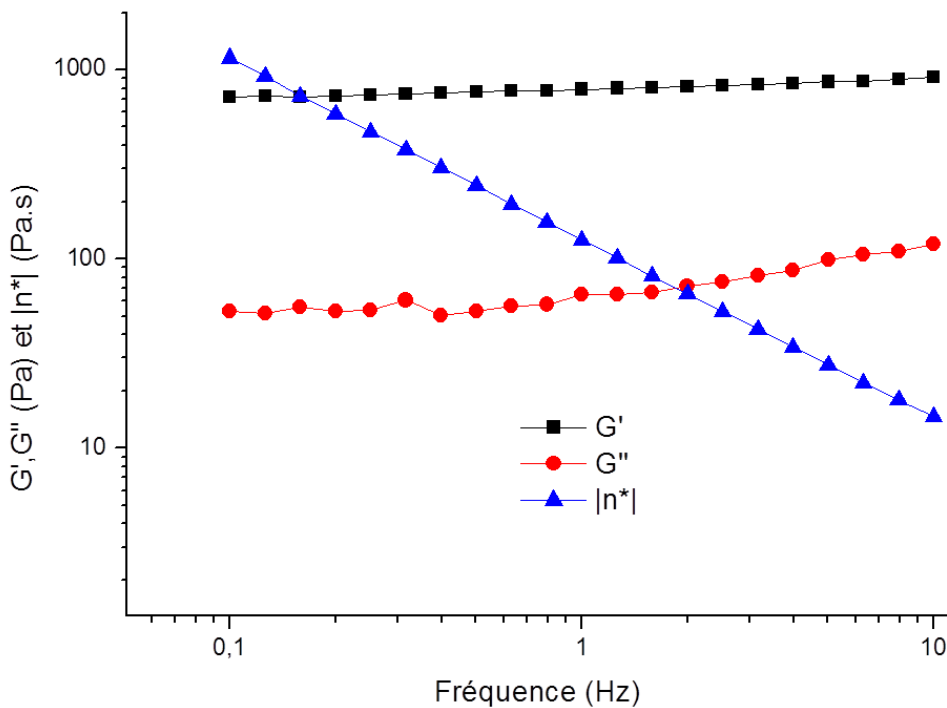


Figure 14 : Modules élastique et visqueux et viscosité complexe du mélange monomère 7 + 9% SiO₂ en fonction de la fréquence de balayage

On remarque que, pour les deux formulations, G'' est inférieur à G' . Les mélanges ont donc un comportement viscoélastique avec une prédominance du caractère élastique. Comme $G' \gg G''$, la viscosité critique peut être exprimée sous la forme suivante :

$$\eta^* = \frac{G'}{\omega}$$

Or la valeur de G' étant constante au cours du balayage et la valeur de fréquence croissante, il en résulte une diminution de la valeur de viscosité critique η^* .

Cette étude montre l'importance du comportement rhéologique des formulations pour le procédé de dépôts des points Braille. C'est particulièrement vrai pour l'étape qui consiste, d'une part, à introduire la résine dans les trous du masque via une raclette manipulée à vitesse linéaire contrôlée et, d'autre part, lors du retrait du masque dans un mouvement de pelage. Si la formulation n'a pas le comportement rhéologique adéquat, on constate deux défauts rédhibitoires : la formation de plots Braille pointus (viscosité importante), ou l'étalement des plots avec une perte de relief (viscosité faible) comme dans le cas de notre formulation monomère **7** + 7% de silice.

III. Etude comparée de la résine T.O.M's 3D et des formulations monomère **7** + SiO₂

III.1. Cinétique de photopolymérisation

III.1.1. Effet de la présence de silice sur la photopolymérisation du monomère **7**

Afin d'étudier l'influence de l'ajout de la silice sur la cinétique de la photopolymérisation du monomère (**7**), trois formulations renfermant 1,5% en masse de Darocur 1173[®] et 1,5% en masse d'Irgacure 819[®] (pourcentage massique par rapport au monomère (**7**)) ont été préparées : une formulation non chargée et deux formulations chargées à 7 et 9% en masse de silice nanométrique. Des échantillons de 300 μm d'épaisseur (épaisseur des points Braille) ont été irradiés, à température ambiante, par un rayonnement incident d'intensité $I_0 = 130 \text{ mW/cm}^2$ à 365 nm. La figure 15 présente l'évolution de la conversion de la fonction acrylate en fonction du temps de ces formulations.

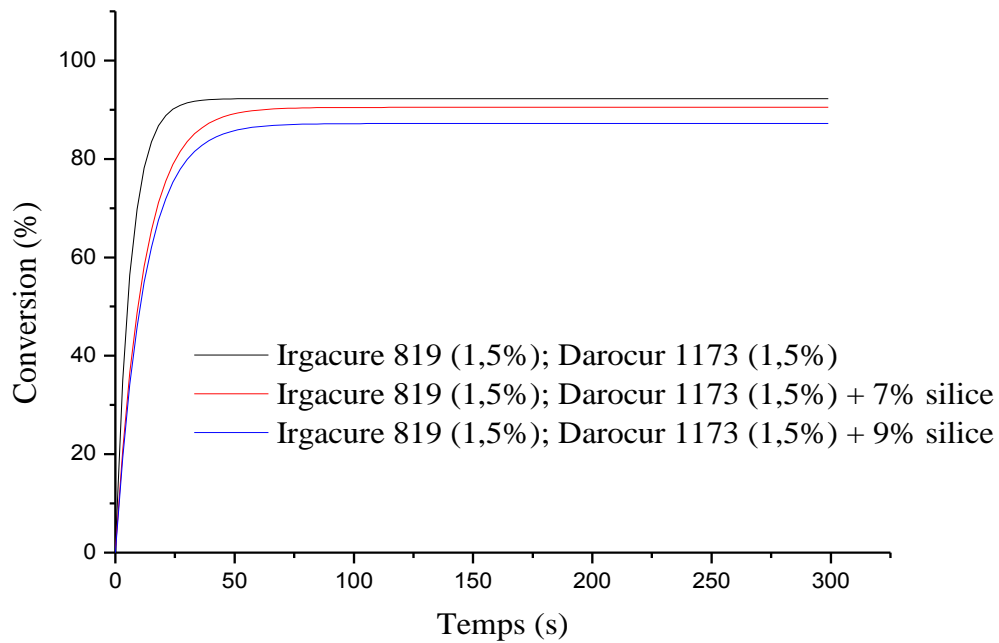


Figure 15: Influence de l'ajout de la silice sur la cinétique de photopolymérisation ($T = 30^{\circ}\text{C}$, $I_0 = 130\text{mW}/\text{cm}^2$ à 365 nm)

La figure 15 montre que l'ajout de la silice entraîne une faible diminution de la vitesse de la réaction et de la conversion en fonction acrylate. Cela est dû probablement à l'effet de la charge des nanoparticules de la silice qui entraîne la diminution de l'intensité du rayonnement incident suite à un phénomène de diffusion de la lumière [8].

III.1.2. Comparaison de la résine T.O.M's 3D et des formulations monomère 7 + SiO_2

La figure 16 présente les cinétiques de photopolymérisation de nos formulations comparées à celle de la résine T.O.M's 3D pour un même rayonnement incident d'intensité $I_0 = 130 \text{ mW}/\text{cm}^2$ à 365 nm et pour une épaisseur de 300 μm .

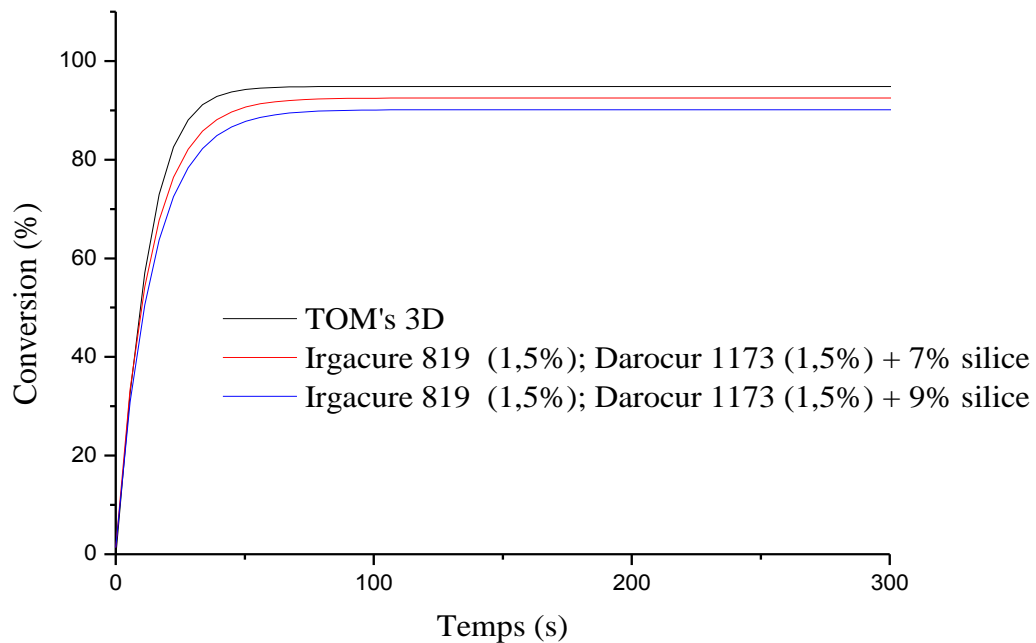


Figure 16 : Courbes cinétiques de photopolymérisation de nos formulations et de la résine T.O.M's 3D

La comparaison des courbes cinétiques montre que nos résines et la résine T.O.M's 3D possèdent une réactivité du même ordre de grandeur (vitesse de polymérisation et conversion très proches). De plus, les valeurs maximales des taux de conversion sont proches.

III.2. Taux de COV

La nature et la quantité de COV ont été évaluées par chromatographie en phase gazeuse avec détection par ionisation de flamme (GC/FID) selon la méthode décrite en partie expérimentale (section II.16). Les résultats sont exprimés en équivalent tétradécane (tableaux 2 et 3).

Temps (min)	Nature des COV détectés	Aire ($\mu\text{V}\cdot\text{min}$)
5,57	Non-identifié	25,5
5,92	Méthacrylate de méthyle (MMA)	41,7
9,45	Acrylate de 2-hydroxyéthyle (EHA)	137,1
11,51	5-chloro-4,6-diphénylpyrimidin-2(1H)-one	55
11,78	2,5-bis((triméthylsilyl)oxy)benzaldéhyde	7,9
11,85	Non-identifié	4,6
12,52	Chlorure d'undéc-10-èneyle	78
12,81	Non-identifié	18,4
12,87	Non-identifié	28,3
12,91	Non-identifié	22,4
13,17	1,7,7-triméthylbicyclo[2.2.1]hept-2-yl acrylate	1077

Tableau 2 : Résultats de l'analyse des COV de la résine T.O.M's 3D.

L'analyse de la résine T.O.M's 3D révèle que 11 produits s'évaporent avant le marqueur COV (tétradécane $T_{\text{éb}} = 252^{\circ}\text{C}$). La quantité de COV émis par cette résine et calculée selon la formule donnée partie expérimentale section II.16 est estimée à 98 g/L. Cette valeur est largement supérieure à celle autorisée par la directive européenne et est majoritairement due aux composés de type acrylate.

Temps (min)	Nature des COV détectés	Aire ($\mu\text{V}\cdot\text{min}$)
12,52	Benzaldéhyde	144,9
12,7	Décanoate de méthyle	48,7

Tableau 3 : Résultats de l'analyse des COV de la formulation monomère **7** + 9% SiO_2 + 1,5% Darocur 1173[®] + 1,5% Irgacure 819[®].

L'analyse de notre formulation montre que seulement deux produits s'évaporent avant le tétradécane. La quantité de COV de notre formulation est alors estimée à 12 g/L en

équivalent tétradécane. Le composé majoritairement dégagé est le benzaldéhyde. Il est le résultat de la coupure hétérolytique du Darocur 1173 à haute température et se produisant lors de l'analyse GC vers 190°C.

III.3. Propriétés physico-chimiques des points Braille

La résine T.O.M's 3D a été photopolymérisée dans les mêmes conditions de laboratoire que la formulation monomère **7** + 9% SiO₂ (T = 30°C, I₀ = 130 mW/cm² à 365 nm). Le polymère obtenu est nommé arbitrairement **poly-T3D**. Dans la suite de cette partie, nous allons nous intéresser aux propriétés thermiques et physico-chimiques de poly-T3D et les comparer à celles des matériaux obtenus à partir du monomère (**7**).

III.3.1. Propriétés thermiques

La stabilité thermique de poly-T3D a été étudiée par analyse thermogravimétrique (ATG) sous atmosphère d'azote. Les conditions expérimentales sont présentées dans la partie expérimentale (section II.2). La figure 17 représente les courbes de dégradation thermique de poly-T3D et poly7.

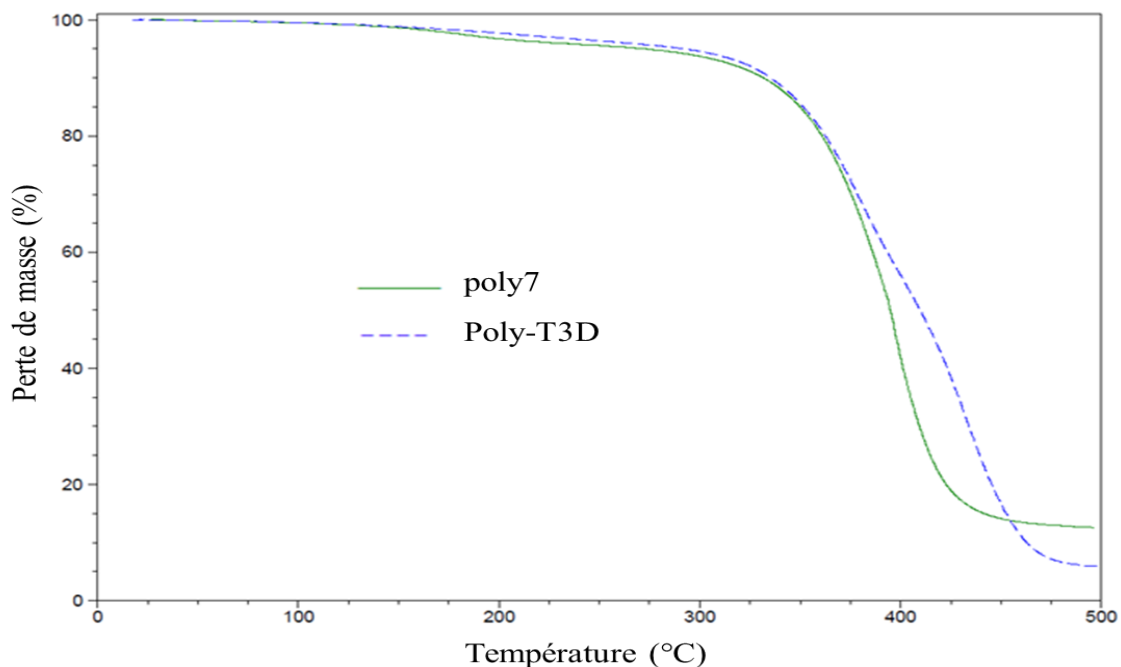


Figure 17 : Courbes d'analyse thermogravimétrique de poly-T3D et poly7

La courbe de dégradation de poly-T3D est similaire à celle obtenue à partir du matériau poly7. Elle montre que le poly-T3D est stable thermiquement jusqu'à environ 300°C.

III.3.2. Propriétés de surface

Les mesures d'angles de contact sur le poly-T3D ont été réalisées avec les mêmes solvants (eau, diiodométhane, éthylène glycol) que ceux utilisés pour les matériaux du chapitre 3 en utilisant un goniomètre (partie expérimentale - section II.12). Le tableau 4 résume les valeurs d'angle de contact trouvées avec les différents solvants et les valeurs des énergies de surfaces calculées en utilisant la relation d'Owens-Wendt pour le poly-T3D et le poly7.

Polymère	Poly-T3D	Poly7	
Angle de contact (°)	Eau	52	81
	Diiodométhane	44	36
	Ethylène glycol	40	43
Composante polaire γ_s^p (mN.m ⁻¹)	18	3	
Composante dispersive γ_s^d (mN.m ⁻¹)	31	41	
Tension de surface γ_s (mN.m ⁻¹)	49	44	
Polarité (%)	36,5	6,8	

Tableau 4 : Angles de contacts et valeurs des énergies de surfaces de poly-T3D et poly7

Le poly-T3D montre une polarité (36,5%) supérieure à celle du poly7. Cette forte polarité de poly-T3D peut être mise en relation avec la présence du pic à 3320 cm⁻¹ caractéristique de la présence de fonctions hydroxyle et amine dans la résine T.O.M's 3D.

III.3.3. Tests de gonflement et d'extraction et mesure de dureté König

Les tests d'extraction ont été effectués dans le xylène selon le même mode opératoire que celui utilisé pour les matériaux du chapitre 3 (partie expérimentale - section II.14). Les tests de gonflement ont été effectués dans l'éthanol et le dichlorométhane. Le mode opératoire est décrit dans la partie expérimentale (section II.13). La dureté König a été mesurée sur le mode opératoire présenté dans partie expérimentale (section II.10). Le tableau 5 résume les résultats obtenus sur le poly-T3D et les compare à ceux du poly7.

Polymère	Poly-T3D	Poly7
Extraction dans le xylène (%)	1,2	1
Gonflement dans l'éthanol (%)	6	5
Gonflement dans le dichlorométhane (%)	8	19
Dureté König (s)	124 ± 1	62 ± 1

Tableau 5 : Propriétés physico-chimiques du poly-T3D et poly7

Les résultats d'extraction montrent la quasi-absence (1,2 %) de relargage de monomères et d'oligomères non liés au réseau, ce qui est cohérent avec les conversions mesurées précédemment qui sont largement supérieures à 50%. Les faibles valeurs de gonflement obtenues dans l'éthanol (6 %) et le dichlorométhane (8 %) montrent que le poly-T3D possède une densité de réticulation très élevée. Enfin, la valeur de dureté obtenue (124 s) indique que le poly-T3D est un polymère rigide et dur.

De façon générale, les propriétés d'extraction et de gonflement de poly-T3D sont du même ordre de grandeur que celles des matériaux poly6-13 obtenus par photoréticulation radicalaire. En revanche, la dureté de poly-T3D est deux fois plus élevée que celle de poly7.

Le tableau 6 récapitule les différences relevées lors de la mise en œuvre en production de nos formulations et de la résine T.O.M's 3D dans les mêmes conditions. Les deux résines ont été appliquées sur un support papier A4 classique de photocopieur. Un exemple similaire de réalisation est proposé en figure 18.

T.O.M's 3 D

T.O.M's 3 D

Résine T.O.M's 3D

Notre formulation

Figure 18 : Exemple comparatif de points Braille obtenus à partir de la résine T.O.M's 3D et de notre formulation monomère **7** + 9% SiO₂.

Propriétés	T.O.M's 3D	Notre formulation
Mise en œuvre de la résine	Facile	Facile
Photopolymérisation ^a	Complète en 2 s	Complète en 2 s
Couleur	Translucide	Légère coloration jaune
Douceur des points à la lecture	Très bonne	Très bonne, voire plus agréable
Relief des points ^b	Bon, permet une lecture aisée, épaisseur du plot égale à 320 μm	Léger manque de relief, épaisseur du plot égale à 260 μm
Adhérence ^c	Bonne, permet une durabilité des points Braille à la lecture	Correcte
Effet « de gras » dans le support papier ^d	Le dépôt du point Braille ne provoque pas de migration de la résine dans le papier. Visuellement, on ne constate pas au verso une tache « de gras ».	Tache de gras visuellement présente

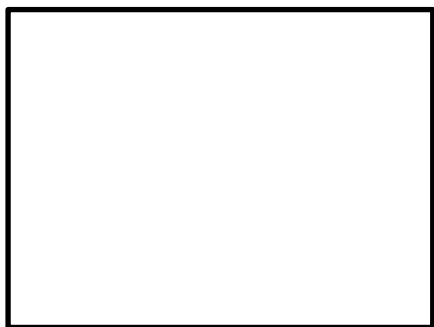
^a : au sens de la perception du contact du point Braille, il n'y a pas de sensation de matière collante au toucher après photopolymérisation.

^b : l'épaisseur du plot est mesurée par microscopie électronique à balayage.

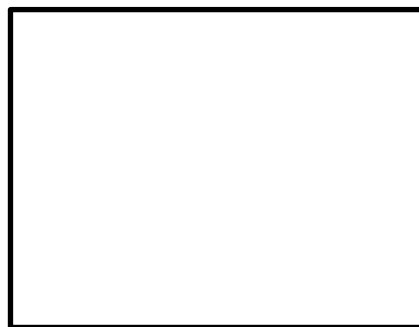
^c : le test consiste à essayer d'arracher le point Braille avec son ongle.

^d : page suivante (160) on constate dans les cadres la présence ou l'absence de gras.

Tableau 6 : Comparaisons des propriétés des points Braille obtenus en production à partir de la résine T.O.M's 3D et de notre formulation



Notre formulation



Résine T.O.M's 3D

La formulation proposée n'est sans doute pas optimale (coloration, migration dans le papier et léger manque de relief) mais elle permet bien la réalisation de points Braille par photopolymérisation dans des conditions analogues au procédé développé par l'entreprise T.O.M's 3D.

Conclusion

Ce chapitre avait pour objectif d'élaborer une formulation photopolymérisable à partir d'un monomère modèle de la gamme des dérivés (méth)acryliques synthétisés dans le cadre de cette thèse, en vue de remplacer la résine habituellement utilisée par l'entreprise T.O.M's 3D spécialisée dans l'impression de points Braille.

Afin de déterminer les propriétés physicochimiques vers lesquelles la nouvelle formulation devait tendre, cette résine a tout d'abord été caractérisée pour servir de référence. Nos monomères possèdent une viscosité trop faible pour être utilisés tels quels dans le procédé d'impression de points Braille. Le monomère (7), choisi comme modèle, a donc été formulé de façon à rendre sa viscosité compatible avec le procédé d'application de la résine en impression Braille. L'ajout de 9% en masse de silice de taille nanométrique a été la solution retenue pour augmenter la viscosité de la formulation et a permis d'obtenir, après photopolymérisation, des points possédant l'aspect et la forme souhaités.

Comparée à la formulation de référence de T.O.M.'s 3D, notre formulation modèle constituée du monomère **7** + 9% en masse de SiO₂ + 1,5% en masse de Darocur 1173[®] + 1,5% en masse d'Irgacure 819[®] présente les caractéristiques suivantes :

- une viscosité de 40 Pa.s permettant une application dépôt et un retrait du masque d'impression sans affaissement ni déformation des dépôts
- un taux de COV nettement inférieur (12 g/L contre 98 g/L) et répondant à la directive européenne (< 30 g/L)
- des cinétiques de réaction sous UV et des conversions finales comparables
- des propriétés thermiques et physicochimiques voisines
- une dureté König deux fois plus faible
- une épaisseur et un diamètre des points Braille proches.

En conclusion nous avons réussi à élaborer une formulation photopolymérisable issue de la biomasse qui répond aux principales caractéristiques recherchées par T.O.M.'s 3D. Seuls, l'effet de « gras » et le manque de relief restent à améliorer. Une solution consistant à d'ajouter plus de silice pour augmenter la viscosité de notre formulation peut être envisagée.

Références

- [1] Les COV dans les peintures et les vernis Directive Decopaint, [<http://www.intertek-france.com/chimie/analyses/cov-peintures/>].
- [2] H.N. Nae, Introduction to rheology, Cosmet. Sci. Technol. Ser., 13 (1993) 9-33.
- [3] R.Z. Tudose, F. Vitan, Rheology within sciences studying flow and deformation, Mater. Plast. (Bucharest), 17 (1980) 19-23.
- [4] T.W. Schenz, C.V. Morr, Viscosity, in, Blackie, 1996, pp. 61-75.
- [5] J. Perrin, Brownian Movement and Molecular Reality, Ann. Chim. Phys., 18 (1910) 5-114.
- [6] J.L. Ferracane, Resin composite-State of the art, Dent. Mater., 27 (2011) 29-38.
- [7] I. Dubois, L. Picton, G. Muller, A. Audibert-Hayet, J.L. Doublier, Structure/rheological properties relations of crosslinked potato starch suspensions, J. Appl. Polym. Sci., 81 (2001) 2480-2489.
- [8] T. Chartier, A. Badev, Y. Abouliatim, P. Lebaudy, L. Lecamp, Stereolithography process: Influence of the rheology of silica suspensions and of the medium on polymerization kinetics - Cured depth and width, J. Eur. Ceram. Soc., 32 (2012) 1625-1634.

Conclusion générale

Le but de ce projet était de développer des monomères photopolymérisables dans des conditions compatibles avec un procédé d'impression de caractères Braille via des voies de synthèses innovantes, respectueuses de l'environnement avec peu ou pas de solvants organiques, une température de réaction modérée, une absence de catalyseurs métalliques toxiques et une réduction du nombre d'étapes de purification.

En tant que précurseurs de monomères, les acides gras issus d'huiles végétales sont de bons candidats car ils permettent d'accéder à des molécules porteuses de fonctions photo-réactives par la modification de leurs propres fonctions acide voire d'une ou plusieurs de ses insaturations. Dans cette étude, le choix des acides gras d'origine végétale a été dicté par deux critères: (i) ce sont des composés peu coûteux et d'un usage courant notamment dans le secteur agroalimentaire ; (ii) ils permettent d'accéder à des monomères photopolymérisables riches en carbone biosourcé. Nous avons aussi choisi comme principaux co-réactifs biosourcés le carbonate de glycérol et le glycidol qui sont des dérivés du glycérol lui-même co-produit lors de la production du « biodiesel » à partir des huiles végétales.

La synthèse de ces monomères s'est effectuée en deux étapes. La première étape a consisté à synthétiser des α -monoglycérides par réaction des dérivés du glycérol (carbonate de glycérol ou glycidol) avec des acides gras de longueur de chaîne variable (4 à 18 atomes de carbone). Cette synthèse a été réalisée en absence totale de solvant et les meilleurs résultats (durée de réaction plus courte et plus grande sélectivité) ont été obtenus avec le glycidol. Les conditions opératoires de cette réaction ont ensuite été optimisées : stœchiométrie des réactifs acide gras / glycidol 1:2, température de 120°C et 0,5% en mole de TBAI comme catalyseur. Dans un deuxième temps, les α -monoglycérides précédemment obtenus ont ensuite été fonctionnalisés en vue de les rendre photopolymérisables. Cette seconde étape, bien que répondant aux exigences de résultats en termes de quantité, rendement et pureté, mériterait d'être améliorée, par exemple, dans le choix du solvant.

Au total, 12 monomères originaux ont été synthétisés. Ces différents monomères peuvent être classés en trois catégories en fonction de la nature de leurs groupements réactifs :

- les monomères (méth)acryliques photopolymérisables par voie radicalaire ;
- les monomères époxydés photopolymérisables par voie cationique ;
- les monomères possédant les deux fonctions (acrylate et époxy) et qui peuvent être photopolymérisés par les deux processus radicalaire et cationique simultanément.

Ces monomères ont été caractérisés par RMN, IR-TF et MS. Les analyses révèlent des structures bien définies et l'absence de tout produit secondaire.

Ces différents monomères ont ensuite été photopolymérisés. Les cinétiques de photopolymérisation ont été mesurées par spectrométrie IR-TF en mode ATR et différents paramètres, tels que la quantité et la nature du photoamorceur, l'intensité d'irradiation et la température ont été optimisés. Le taux de conversion final des monomères photoréticulés par voie radicalaire est maximal quelles que soient les conditions opératoires utilisées. Dans le cas des monomères photopolymérisés par voie cationique, une intensité d'irradiation élevée (200 mW/cm² à 365 nm) et une concentration en photoamorceur de 5% ont été nécessaires pour atteindre des conversions quasi-totales. Une dernière étude a été réalisée sur l'utilisation simultanée des deux processus de polymérisation. Il s'avère que la formation à température ambiante d'un réseau par réaction des fonctions acrylate empêche par la suite toute réaction impliquant les fonctions époxy. Pour que les deux processus se produisent simultanément, il faut travailler à haute température (110°C).

Une fois les conditions de photoréticulation optimisées, 12 matériaux ont été élaborés. Ces différents matériaux présentent une bonne stabilité thermique (> 300°C sous N₂), une forte densité de réticulation qui se traduit par un faible taux d'extractibles et un faible gonflement dans les différents solvants testés. Les mesures de dureté König et de DMA montrent que leurs propriétés peuvent être modulées en fonction de la longueur de la chaîne d'acide gras utilisé.

Enfin le transfert des connaissances acquises dans le laboratoire à l'application industrielle nous a permis d'élaborer une formulation qui répond au cahier des charges du point de vue cinétique de la réaction de photopolymérisation (réaction de l'ordre de quelques secondes), conversion finale et aspects des points Braille (diamètre et épaisseur). Cette formulation, réalisée à partir d'un seul des monomères synthétisés, a des caractéristiques proches de celles des résines utilisées par l'entreprise T.O.M's 3D.

Dans la suite de ce travail, il pourrait être intéressant de formuler les autres monomères synthétisés. A titre d'exemple, il serait intéressant d'évaluer le rôle de plastifiant

interne apporté par la longue chaîne pendante (C18) de certains monomères, et l'impact de cet effet sur la lecture Braille et les modifications qui peuvent être ressenties au toucher compte tenu que la Tg de ces matériaux est proche de l'ambiante.

Une autre piste d'étude concerne la fonctionnalisation des monomères en vue d'améliorer leurs compatibilités avec la diversité des supports (acier inox, PET, PVC, PMMA, papiers plastifié ou couché ...). Une telle stratégie pourrait être mise en place par exemple via une modification partielle des doubles liaisons, des alcools ou des fonctions époxy. On pourrait aussi envisager, toujours dans le domaine de l'impression Braille, la possibilité d'associer des senteurs à la lecture Braille.

Partie expérimentale

I. Produits chimiques et matériel utilisés

I.1. Solvants

L'éther de pétrole (99%), le dichlorométhane (99,9%), le diéther (99,5%), le xylène (99%), l'éthanol (99%) ont été achetés chez Sigma-Aldrich et utilisés sans purification supplémentaire. L'eau a été distillée avant d'être utilisée.

Le diméthylsulfoxyde deutéré (99,8% D) et le chloroforme deutéré (99,9% D) ont été utilisés sans aucun traitement pour les analyses RMN.

I.2. Réactifs

- Acide butyrique ($C_4H_8O_2$, Aldrich 99%)
- Acide décanoïque ($C_{10}H_{20}O_2$, Aldrich 96%)
- Acide undécylénique ($C_{11}H_{20}O_2$, Aldrich 98%)
- Acide stéarique ($C_{18}H_{36}O_2$, Aldrich 95%)
- Acide linoléique ($C_{18}H_{32}O_2$, Aldrich 99%)
- Carbonate de glycérol ($C_4H_6O_4$), a été synthétisé selon une procédure publiée [1]
- Glycidol ($C_3H_6O_2$, Aldrich 96%)
- Iodure de tétrabutylammonium ($CH_3(CH_2)_3_4NI$, Aldrich 97%)
- Acide métachloroperbenzoïque mCPBA ($C_7H_5ClO_3$, Aldrich 77%)
- Triéthylamine ($C_6H_{15}N$), (Aldrich 99%)
- Chlorure d'acryloyle (C_3H_3ClO), Aldrich 96%)
- Chlorure de méthacryloyle (C_4H_5ClO , Aldrich 96%)
- Hydrogénocarbonate de sodium ($NaHCO_3$, Prolabo 99%)
- Sulfate de magnésium ($MgSO_4$, Prolabo 95%, conservé à l'étuve)
- Hydroxyde de sodium ($NaOH$, Carlo Erba 97%)
- 2-hydroxy-2-méthyl-1-phényl-propan-1-one (BASF[®] Darocur 1173[®])
- Iodonium de (4-méthylphényl)-[4-(-2-méthylpropyl)phényl] hexafluorophosphate (BASF[®] Irgacure 250[®])
- Oxyde de phényl bis(2,4,6-triméthyl benzoyl)phosphine (BASF[®] Irgacure 819[®])

II. Techniques d'analyse et tests de caractérisation

II.1. Analyse enthalpique différentielle (DSC)

La Calorimétrie Différentielle à Balayage (Differential Scanning Calorimetry, DSC) permet de mesurer les différences de température entre une capsule contenant l'échantillon à tester et une capsule vide. Les phénomènes exothermiques (cristallisation), endothermiques (fusion) et de changement de capacité calorifique (T_g) sont mis en évidence.

Les thermogrammes ont été enregistrés à l'aide d'une DSC Q1000 de TA Instruments, préalablement étalonnée. La DSC fonctionne sous un flux d'azote de $40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. L'appareil est couplé à un groupe froid qui permet d'atteindre des températures minimales de -90°C . La température maximale permise est de $+500^\circ\text{C}$. Les échantillons possèdent une masse d'environ exactement 10 mg. Les programmations en températures sont les suivantes :

- Isotherme à -70°C pendant une minute;
- Chauffage de -70°C à 100°C à une vitesse de $10^\circ\text{C} / \text{min}$;
- Refroidissement de 100°C à -70°C à une vitesse de $10^\circ\text{C} / \text{min}$;
- Isotherme à -70°C pendant une minute;
- Chauffage -70°C à 100°C à une vitesse de $10^\circ\text{C} / \text{min}$.

II.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées à l'aide d'un appareil TGA Q500 TA Instruments. L'appareil est composé de deux éléments principaux : une ultramicrobalance à fléau et un four. La microbalance peut détecter des variations de masse de l'ordre de $0,1 \mu\text{g}$ pour une capacité maximale de 1 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 ramener le fléau à sa position initiale. La quantité de courant fournie est liée à la masse de l'échantillon via un étalonnage. Le four permet de travailler sur une plage de température allant de l'ambiante jusqu'à 1000°C .

La température de l'échantillon est mesurée par un thermocouple étalonné situé à proximité de la nacelle de l'échantillon.

Toutes les analyses ont été réalisées entre 40 et 600°C avec une vitesse de montée en température fixée à 20°C/min, sous atmosphère d'azote, avec un débit du gaz de 40 mL/min.

II.3. Spectroscopie IRFT en mode ATR

L'appareil utilisé est un spectromètre Brüker Vector 22 en mode ATR. Le dispositif ATR utilisé est un Specac « Golden Gate » mono-réflexion (Diamant d'indice $n_1 = 2,4$ à 1000 cm^{-1} , angle d'incidence $\theta = 45^\circ$). Les analyses ont été effectuées à l'aide du logiciel OPUS.

II.4. Spectroscopie IRFT-ATR couplée UV

Le suivi cinétique des réactions de photopolymérisation a été réalisé avec un spectromètre Brüker Vertex 70 piloté par le logiciel Opus 6.5 et 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 300°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.

Une goutte du mélange réactionnel est prélevée et déposée sur le cristal. Un film de polyéthylène et un filtre en quartz sont disposés au-dessus afin de former une fine couche homogène du mélange. L'irradiation est effectuée au moyen d'une LED (Hamamatsu LightningcureTM LC-L1) à 365 nm (rayonnement monochromatique). L'intensité du rayonnement est mesurée au niveau de l'échantillon à l'aide d'un radiomètre (Vilber VLX-3W) équipé d'une sonde à 365 nm. La conversion des groupes réactifs est déterminée par les formules suivantes :

$$C_{>=<} = \frac{\left(\frac{h_{810}}{h_{1090}}\right)_{t_0} - \left(\frac{h_{810}}{h_{1090}}\right)_t}{\left(\frac{h_{810}}{h_{1090}}\right)_{t_0}} \times 100 \quad \text{et} \quad C_{\text{époxy}} = \frac{\left(\frac{h_{845}}{h_{1090}}\right)_{t_0} - \left(\frac{h_{845}}{h_{1090}}\right)_t}{\left(\frac{h_{845}}{h_{1090}}\right)_{t_0}} \times 100$$

où h_{810} est la hauteur du pic correspondant aux doubles liaisons ($\nu_{C=C} = 810 \text{ cm}^{-1}$)

h_{845} est la hauteur du pic correspondant aux groupes époxy ($\nu_{\text{époxy}} = 845 \text{ cm}^{-1}$)

h_{1090} est la hauteur du pic pris comme référence ($\nu_{\text{ref}} = 1090 \text{ cm}^{-1}$).

II.5. Spectroscopie RMN

Les spectres RMN ^1H ont été enregistrés sur un spectromètre BRUKER 300 Avance. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane (TMS) comme référence interne. Les abréviations utilisées pour décrire la multiplicité des signaux sont les suivantes : s = singulet, d = doublet, t = triplet, q = quadruplet, m = multiplet, J = constante de couplage en Hertz (Hz).

Les spectres RMN ^{13}C ont été enregistrés sur un spectromètre BRUKER 300 Avance avec découplage des protons. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane (TMS) comme référence interne. Les solvants utilisés pour réaliser les analyses RMN sont le diméthylsulfoxyde deutéré (99,8% D) et le chloroforme deutéré (99,9% D).

II.6. Spectrométrie de masse

Les spectres de masse obtenus par ESI (ElectroSpray Ionization) ont été enregistrés sur un appareil THERMO LTQ Orbitrap XL. Les échantillons ont été analysés dans du méthanol comme phase mobile (volume d'injection égale à $25\mu\text{l}$) avec un débit de $10\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ et à 275°C (température de la source).

II.7. Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires ont été effectuées au sein de l'ICMUB en utilisant un appareil EA 1108 CHNS-O FISIONS instrument.

II.8. Spectrométrie UV-visible

Le principe de la spectrométrie UV-visible consiste à faire passer au travers d'une solution un faisceau de lumière monochromatique balayant une gamme de longueurs d'onde. L'appareil utilisé est un *Varian Cary 1*. A une molécule colorée correspond un maximum

d'absorption à la longueur d'onde λ_{\max} . Cette absorption, plus précisément appelée absorbance A, est définie par :

$$A = \frac{I_{\text{incidente}}}{I_{\text{transmise}}}$$

Elle est proportionnelle à la concentration, selon la loi de Beer-Lambert, à une longueur d'onde donnée :

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \ell C$$

avec ε_{λ} = coefficient d'extinction molaire de la molécule à la longueur d'onde λ_{\max} ,

ℓ = longueur du trajet optique,

C = concentration de la solution.

Les spectres d'absorption ont été réalisés entre 200 et 800 nm dans l'acétonitrile (*n'absorbe pas au-dessus de 220 nm*) pour des trajets optiques de 1 cm.

II.9. Analyse mécanique dynamique (DMA)

Les analyses DMA ont été effectuées sur un viscoanalyseur Q800 de TA Instruments en mode compression. Le principe est d'appliquer une force statique et dynamique (compression pure) à un échantillon et d'observer sa réponse en déformation tout en contrôlant la température.

Le module de conservation E' représente la composante élastique du matériau, le module de perte E'' représente la composante visqueuse du matériau, et l'angle de perte $\tan \delta$ correspond à E''/E' . De nombreux paramètres peuvent influencer les valeurs obtenues, notamment la fréquence des vibrations auxquelles est soumis le matériau. Par conséquent le même protocole de test a été utilisé pour tous les polymères testés :

- fréquence : 1 Hz
- amplitude constante : 1% de déformation
- vitesse de montée en température : 2°C/min.

II.10. Dureté pendulaire König

La dureté pendulaire König a été mesurée à l'aide d'un pendule SP0500 de Labomat Essor. Ce test consiste à mesurer le temps que met le pendule König à s'amortir d'un angle de 6° à 3° pour les différents revêtements (cf. norme ISO 1522). Ce temps est directement corrélé à la dureté du film de polymère. Les mesures ont été effectuées sur trois endroits de la plaque, la moyenne étant retenue.

II.11. Rhéomètre

L'appareil est un rhéomètre à contrainte imposée AR 2000 fabriqué par TA instruments. Le fonctionnement du rhéomètre est le suivant : un moteur impose un couple (donc une contrainte) exercé sur l'échantillon et un encodeur optique mesure la déviation angulaire résultant de l'application de ce couple. 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 1)
- la géométrie plan-cône (figure 2)

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 $0,1^\circ\text{C}$. 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.

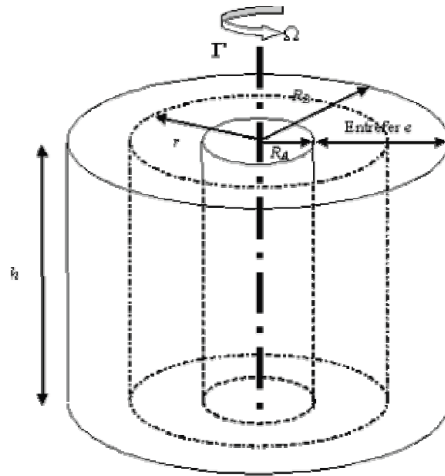


Figure 1 : Schéma d'un système double entrefer

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 , 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.

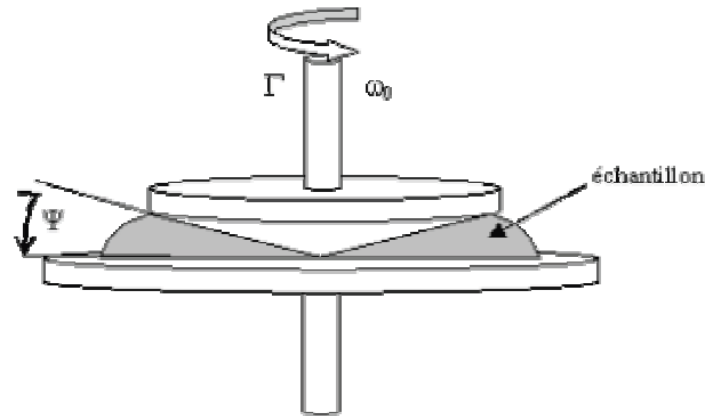


Figure 2 : Géométrie plan-cône

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.

II.12. Mesure d'angle de contact

Les mesures d'angle de contact ont été effectuées à l'aide d'un appareil Digidrop GBX Instruments. Une goutte du liquide est déposée sur le matériau et l'angle de contact est mesuré grâce à une caméra reliée à un logiciel d'analyse d'image (logiciel Windrop++, goniomètre GBX Digidrop ASE). Trois liquides (eau, formamide, diiodométhane) de paramètres surfaciques connus (tableau 2) ont été utilisés.

Liquide	Tension superficielle γ_i (mN.m ⁻¹)	Composante polaire γ_i^p (mN.m ⁻¹)	Composante dispersive γ_i^d (mN.m ⁻¹)
Eau	72,8	51,0	21,8
Formamide	58,2	18,7	39,5
Diiodométhane	49,8	1,3	48,5

Tableau 2 : Paramètres surfaciques des liquides utilisés [2]

Les énergies de surface du matériau ont été calculées en utilisant la méthode d'Owens-Wendt à 2 composantes [3]. Dans ce modèle, on considère que l'énergie de surface du solide

s'exprime sous la forme $\gamma_s = \gamma_s^p + \gamma_s^d$, avec γ_s^d la composante dispersive et γ_s^p la composante polaire du matériau.

L'équation reliant les composantes polaires et dispersives à l'angle de contact (équation 1) nous donne accès aux composantes du matériau en traçant $\frac{\gamma_i(1 + \cos \theta_i)}{2\sqrt{\gamma_i^d}}$ en

fonction de $\sqrt{\frac{\gamma_i^p}{\gamma_i^d}}$ (figure 3).

$$\frac{\gamma_i(1 + \cos \theta_i)}{2\sqrt{\gamma_i^d}} = \sqrt{\gamma_s^p} \sqrt{\frac{\gamma_i^p}{\gamma_i^d}} + \sqrt{\gamma_s^d}$$

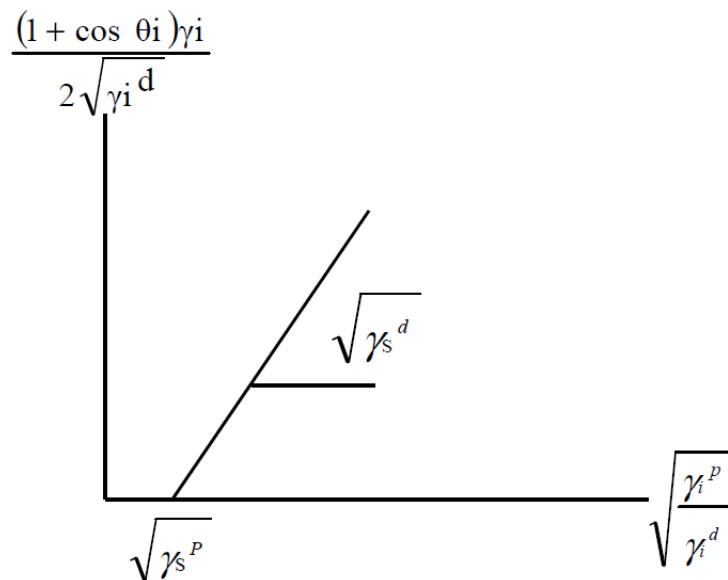


Figure 3 : Régression linéaire $\frac{\gamma_i(1 + \cos \theta_i)}{2\sqrt{\gamma_i^d}} = f\left(\sqrt{\frac{\gamma_i^p}{\gamma_i^d}}\right)$

II.13. Tests de gonflement

Des échantillons d'environ 40 mg ont été plongés dans des solvants différents (eau, dichlorométhane et éthanol) afin d'effectuer des mesures de gonflement des différents matériaux à 25°C pendant 24 heures.

Le principe est le suivant :

- l'échantillon sec et stabilisé en poids 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 final après gonflement est séché à 80°C jusqu'à obtenir une masse constante : masse m_s

Le pourcentage de gonflement τ_g (%) est alors calculé selon la relation [4]

$$\tau_g (\%) = \frac{m_g - m_i}{m_i} \times 100$$

II.14. Tests d'extraction

Les échantillons de polymère ont été rigoureusement pesés et chauffés au reflux dans 20 mL de xylène pendant 16 h. Le polymère a été éliminé de la solution de xylène et séché sous vide (10 mbars) à 150°C jusqu'à un poids constant. Le taux d'extraction τ_{ext} est calculé en utilisant la formule :

$$\tau_{\text{ext}} (\%) = \frac{m_i - m_s}{m_i} \times 100$$

avec τ_{ext} (%): pourcentage d'extraction

m_i : masse avant extraction

m_s : masse de composé sec après extraction

II.15. Analyse chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC/MS)

L'identification des composés volatils et semi-volatils de l'échantillon est réalisé par injection directe d'une solution dans du méthanol. On prélève environ 1 g de l'échantillon que l'on dilue dans 100 mL de méthanol. On injecte ensuite 0,5 μL de la phase organique dans un chromatographe Varian 3900 équipé d'un injecteur split (taux de split 1/30), d'une colonne capillaire ZB5MS (30 m, diamètre 0,25mm, df 0,25 μm) couplée à un spectromètre de masse à trappe d'ion Saturn 2100T ($T=150^\circ\text{C}$, ligne de transfert : 270°C , manifold = 50°C). Le four de la colonne est programmé de la manière suivante : 40°C pendant 5 minutes puis $20^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 240°C pendant 10 min ; injecteur à 250°C . Les produits sont identifiés par comparaison automatique de leur spectre avec une bibliothèque de spectre du NIST (logiciel NIST03).

II.16. Test COV

L'échantillon (1 g dans 100 mL de méthanol) est injecté dans un chromatographe Bruker SCION 456 équipé d'un injecteur en mode split 1/30 $T_{inj} = 250^{\circ}\text{C}$, d'une colonne capillaire ZB-5 (Phenomenex) (30 m, diamètre 0,32 mm, d_f 0,25 μm) couplée à un détecteur FID ($T^{\circ}\text{C} = 250^{\circ}\text{C}$). Le four de la colonne est programmé de la manière suivante : 40°C pendant 5 min puis $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 240°C pendant 10 min. Le débit du gaz vecteur (hélium) est de 1 mL/min. le volume d'injection est de 0,5 μL .

La méthode de quantification est une semi-quantification en équivalent tétradécane ($T_{\text{éb}} = 252^{\circ}\text{C}$), molécule utilisée comme marqueur COV. Une solution de 100 mg de tétradécane dans 50 mL de méthanol est injectée et analysée selon les conditions décrites précédemment.

- Le tétradécane s'évapore à 13,2 minutes
- L'aire du pic du tétradécane est égale à 3055,3 $\mu\text{V}\cdot\text{min}$
- La concentration du tétradécane est égale à 2 g/L

Le facteur de réponse K du tétradécane est alors calculé selon la formule :

$$K = \frac{\text{aire du pic du tétradécane}}{\text{concentration du tétradécane}} = 1527,5 \mu\text{V}\cdot\text{min}\cdot\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$$

Ce facteur de réponse est ensuite appliqué pour quantifier tous les produits présents avant le marqueur COV. La teneur en COV estimée en g/L est alors déterminée par la formule :

$$\text{taux de COV} = \frac{\sum \text{aires des pics}}{K} \times 100$$

II.17. Spectrométrie de fluorescence X

Les mesures des pourcentages atomiques des différents éléments dans la formulation TOM's 3D ont été effectuées à l'aide d'un FLUORESCENCE X BRUKER S8 TIGER. Pour introduire un échantillon dans le S8, il faut le placer dans un porte échantillon que le bras du S8 viendra prendre pour le placer dans la chambre d'analyse.

La spectrométrie de fluorescence X est une méthode d'analyse chimique utilisant une propriété physique de la matière, la fluorescence de rayons X. Lorsque l'on bombarde de la matière avec des rayons X, la matière réémet de l'énergie sous la forme, entre autres, de rayons X ; c'est la fluorescence X, ou émission secondaire de rayons X. Le spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition de l'échantillon, en analysant ce spectre, on peut en déduire la composition élémentaire, c'est-à-dire les concentrations massiques en éléments.

Les différents éléments identifiés dans la formulation TOM's 3D :

C	O	Si	P	Cl	S
71,27%	22,15%	1,36%	143 PPM	93 PPM	66PPM

Pb	Zn	Fe	Ca	Al	Cu
49 PPM	28 PPM	24 PPM	23 PPM	15 PPM	12 PPM

Tableau 1 : Eléments identifiés dans la formulation TOM's 3D

III. Synthèse et caractérisation des différents produits

III.1. Synthèse des monoglycérides

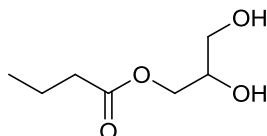
III.1.1. Mode opératoire

Dans un ballon bicol muni d'un système d'agitation magnétique et surmonté d'un réfrigérant, on introduit 80 mmol de carbonate de glycérol, 40 mmol d'acide carboxylique et de l'iodure de tétrabutylammonium TBAI (0,5% en mole par rapport à l'acide carboxylique). L'ensemble est porté à 142°C. Après 24 h, 50 mL d'éther diéthylique sont ajoutés au mélange réactionnel et la solution résultante est lavée avec de l'eau distillée (3 x 10 mL) pour éliminer le sel d'ammonium quaternaire. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium (MgSO₄), filtrée et concentrée. 20 mL d'éther de pétrole (35-60°C) sont ajoutés sur le résidu. Le mélange est refroidi à 2°C ce qui entraîne la formation d'un précipité qui est récupéré par filtration sous vide.

La synthèse des monoglycérides à partir de glycidol est réalisée en utilisant la même procédure mais à plus basse température (120°C) et avec des temps de réaction plus courts (30 à 60 min, en fonction de la longueur de chaîne d'acide gras).

III.1.2. Caractérisation

Butyrate de 2,3-dihydroxypropyle (1) :



Liquide transparent. IR (ATR, neat): ν_{max}/cm^{-1} 3374 (OH), 2963 et 2876 (CH), 1728 (C=O), 1173 et 1048 (C-O).

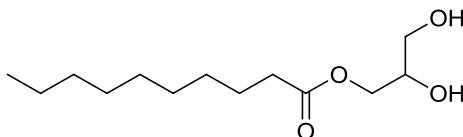
RMN 1H (300 MHz, DMSO- D_6 , Me $_4$ Si) δ ppm 0.89 (3 H, t, $J=7.6$ Hz, CH_3), 1.56 (2 H, m, CH_2CH_2CO), 2.28 (2 H, t, $J=7.2$ Hz, CH_2CO), 3.35 (2 H, m, CH_2OH), 3.64 (1 H, m, $CHOH$) 3.91 (1 H, dd, $J=6.4$ Hz, $J=11.2$ Hz, $COOCHH$), 4.03 (1 H, dd, $J=4.5$ Hz, $J=11.1$ Hz, $COOCHH$), 4.61 (1 H, t, $J=6$ Hz, CH_2OH), 4.85 (1 H, d, $J=5$ Hz, $CHOH$).

RMN $^{13}C\{^1H\}$ (75MHz, DMSO- D_6 , Me $_4$ Si) δ ppm 13.39 (CH_3), 17.89, 35.33 ($CH_3(CH_2)_2$), 62.61 (CH_2OH), 65.44 ($COOCH_2$), 69.27 ($CHOH$), 172.77 (CO).

HRMS (ESI) m/z valeur théorique $C_7H_{14}NaO_4$ $[M+Na]^+$ = 185.07843; valeur expérimentale : 185.07772.

Analyse élémentaire $C_7H_{14}O_4$ valeur théorique (C, 51.84; H, 8.70%); valeur expérimentale (C, 52.13; H, 9.14).

Décaconate de 2,3-dihydroxypropyle (2) :



Solide blanc, point de fusion = 51°C. IR (ATR, neat): ν_{max}/cm^{-1} 3230 et 3200 (OH), 2920 et 2850 (CH), 1728 (C=O), 1173 et 1048 (C-O).

RMN 1H (300 MHz, DMSO- D_6 , Me $_4$ Si) δ ppm 0.86 (3 H, t, $J=6.5$ Hz, CH_3), 1.24 (12 H, m, $CH_3(CH_2)_6$), 1.51 (2 H, q, $J=5$ Hz, CH_2CH_2CO), 2.28 (2 H, t, $J=7.5$ Hz, CH_2CO), 3.35

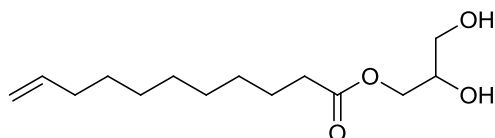
(2 H, m, CH_2OH), 3.62 (1 H, m, CHOH), 3.91 (1 H, dd, $J=6.4\text{Hz}$, $J=11.2\text{Hz}$, COOCHH), 4.02 (1 H, dd, $J=4.5\text{Hz}$, $J=11.1\text{Hz}$, COOCHH), 4.62 (1 H, t, $J=6\text{Hz}$, CH_2OH), 4.86 (1 H, d, $J=5\text{Hz}$, CHOH).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75MHz, DMSO-D_6 , Me_4Si) δ ppm 13.89 (CH_3), 22.04, 24.41, 28.41, 28.59, 28.66, 28.80, 31.22, 33.45 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8$), 62.61 (CH_2OH), 65.44 (COOCH_2), 69.26 (CHOH), 172.9 (CO).

HRMS (ESI) m/z valeur théorique $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{NaO}_4$ $[\text{M}+\text{Na}]^+ = 269.17233$; valeur expérimentale : 269.17139.

Analyse élémentaire $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_4$ valeur théorique (C, 63.38; H, 10.64%); valeur expérimentale (C, 63.03; H, 10.99).

Undéc-10-énoate de 2,3-dihydroxypropyle (**3**) :



Solide blanc, point de fusion = 44 °C. IR (ATR, neat): $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3230 et 3200 (OH), 2919 et 2850 (CH), 1728 (C=O), 1641 (C=C), 1173 et 1048 (C-O).

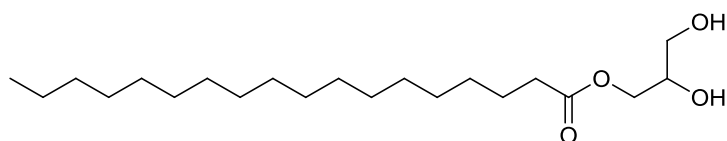
RMN ^1H (300 MHz, DMSO-D_6 , Me_4Si) δ ppm 1.26 (10 H, m, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{CH}_2)_5$), 1.52 (2 H, q, $J=6\text{Hz}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 2.02 (2 H, m, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$), 2.26 (2 H, t, $J=7.4\text{Hz}$, CH_2CO), 3.41 (2 H, m, CH_2OH), 3.62 (1 H, m, CHOH), 3.90 (1 H, dd, $J=6.4\text{Hz}$, $J=11.2\text{Hz}$, COOCHH), 4.05 (1 H, dd, $J=4.5\text{Hz}$, $J=11.1\text{Hz}$, COOCHH), 4.61 (1 H, t, $J=6\text{Hz}$, CH_2OH), 4.90 (1 H, d, $J=5\text{Hz}$, CHOH), 4.92-5.03 (2 H, m, $\text{CH}_2=\text{CH}$), 5.8 (1 H, m, $\text{CH}_2=\text{CH}$).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75MHz, DMSO-D_6 , Me_4Si) δ ppm 24.39, 28.21-28.65, 33.12, 33.45 ($\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_8$), 62.61 (CH_2OH), 65.44 (COOCH_2), 69.27 (CHOH), 114.56 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 138.77 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 172.89 (CO).

HRMS (ESI) m/z valeur théorique $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{NaO}_4$ $[\text{M}+\text{Na}]^+ = 281.17233$; valeur expérimentale : 281.17134.

Analyse élémentaire $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_4$ valeur théorique (C, 65.09; H, 10.14%); valeur expérimentale (C, 64.96; H, 10.76).

Stéarate de 2,3-dihydroxypropyle (4) :



Solide blanc, point de fusion = 72°C. IR (ATR, neat): ν_{max} /cm⁻¹ 3230 et 3200 (OH), 2915 et 2849 (CH), 1729 (C=O), 1176 et 1048 (C-O).

RMN ¹H (300 MHz, DMSO-D₆, Me₄Si) δ ppm 0.86 (3 H, t, $J=6.6$ Hz, CH₃), 1.24 (28 H, m, CH₃(CH₂)₁₄), 1.51 (2 H, q, $J=7$ Hz, CH₂CH₂CO), 2.28 (2 H, t, $J=7.3$ Hz, CH₂CO), 3.35 (2 H, m, CH₂OH), 3.62 (1 H, m, CHOH), 3.91 (1 H, dd, $J=6.4$ Hz, $J=11.2$ Hz, COOCHH), 4.02 (1 H, dd, $J=4.5$, $J=11.1$ Hz, COOCHH), 4.61 (1 H, t, $J=6$ Hz, CH₂OH), 4.82 (1 H, d, $J=5$ Hz, CHOH).

RMN ¹³C{¹H} (75MHz, DMSO-D₆, Me₄Si) δ ppm 13.90 (CH₃), 22.04, 24.41, 28.42-28.97, 31.24, 33.45 (CH₃(CH₂)₁₆), 62.61 (CH₂OH), 65.45 (COOCH₂), 69.26 (CHOH), 172.9 (CO).

HRMS (ESI) m/z valeur théorique C₂₁H₄₂NaO₄ [M+Na]⁺ = 381.29753; valeur expérimentale : 381.29625.

Analyse élémentaire C₂₁H₄₂O₄ valeur théorique (C, 70.34; H, 11.81%); valeur expérimentale (C, 70.14; H 12.69).

III.2. Epoxydation des monoglycérides

III.2.1. Mode opératoire

Le même mode opératoire a été utilisé pour tous les monoglycérides. La quantité de mCPBA nécessaire est calculée en utilisant la formule suivante :

$$m_{\text{mCPBA}} = \frac{m_{\text{monoglycéride}}}{M} \times \frac{\tau e}{100} \times n \times M_{\text{mCPBA}} \times \frac{100}{70}$$

avec - τe = taux d'époxydation (dans notre cas, le taux d'époxydation est égal à 100) ;

- 70% = pureté du mCPBA ;

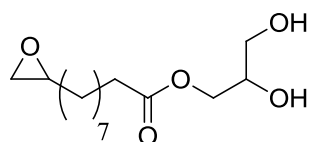
- M = masse molaire de l'oligomère ;

- n = nombre de doubles liaisons dans le monoglycéride.

Dans un ballon bicol muni d'une agitation magnétique et placé dans un bain de glace, on introduit le monoglycéride dissous dans le dichlorométhane (0,364 mol / L). Après 30 min d'agitation pour atteindre une température de 0°C, une solution de mCPBA dans le dichlorométhane (0,707 mol / L) est additionnée goutte à goutte. Le mélange réactionnel est agité pendant 6 h à température ambiante, puis lavé avec une solution saturée d'hydrogencarbonate de sodium. La phase organique est séchée sur MgSO₄, filtrée et évaporée à l'évaporateur rotatif. Le produit est séché sous vide pendant 24 h.

III.2.2. Caractérisation

10,11-époxyundécanoate de 2,3-dihydroxypropyle (**14**) :



Solide blanc, point de fusion = 40°C. IR (ATR, neat): ν_{max} /cm⁻¹ 3222 et 3200 (OH), 2916 et 2850 (CH), 1729 (C=O), 1173 et 1048 (C-O), 845 (fonction époxyde).

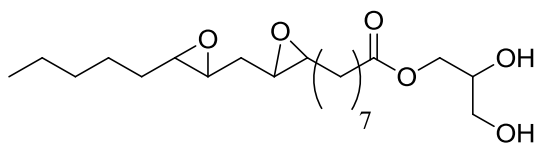
RMN ¹H (300 MHz; DMSO-D₆; Me₄Si) δ ppm 1.26 (14 H, m, CH₂-O-CH-(CH₂)₇), 2.29 (2 H, t, *J*=6 Hz, CH₂CO), 2.41 (1 H, dd, *J*=3Hz, *J*=5.1Hz, *H*-CH-O-CH-(CH₂)₇), 2.65 (1 H, dd, *J*=3Hz, *J*=4.5Hz, *H*-CH-O-CH-(CH₂)₇), 2.86 (1 H, m, CH₂-O-CH-(CH₂)₇), 3.62 (1 H, m, CHOH), 3.90 (1 H, dd, *J*=6.4Hz, *J*=11.2Hz, COOCHH), 4.05 (1 H, dd, *J*=4.5, *J*=11.1Hz, COOCHH), 4.63 (1 H, t, *J*=6Hz, CH₂OH), 4.86 (1 H, d, *J*=5Hz, CHOH).

RMN ¹³C{¹H} (75MHz; DMSO-D₆Me₄Si) δ ppm 24.45, 25.50, 28.45-28.63-28.79-28.82-31.91-35.50 (CH₂=CH(CH₂)₈), 46.08 (CH₂OCH), 51.52 (CH₂OCH), 62.68 (CH₂OH), 65.49 (COOCH₂), 69.33 (CHOH), 172.94 (CO).

HRMS (ESI) *m/z* valeur théorique C₁₄H₂₆NaO₅ [M+Na]⁺ = 297.16725; valeur expérimentale : 279.16619.

Analyse élémentaire C₁₄H₂₆O₄ valeur théorique (C, 61.29%; H, 9.55%); valeur expérimentale: (C, 61.67%; H, 9.74%).

(9,10)-(12,13)di-époxyoctadécadiénoate de 2, 3-dihydroxypropyle (**15**) :



Solide blanc, point de fusion = 39.7°C. IR (ATR, neat): ν_{max}/cm^{-1} 3445 (OH), 2927 et 2857 (CH), 1734 (C=O), 1173 et 1118 (C-O), 844 (fonction époxyde).

RMN ^1H (300 MHz; CDCl_3 ; Me_4Si) δ ppm 0.87(3H, t, $J=6\text{Hz}$, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_4$), 1.30(22H,m, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_4$, O-CH- CH_2 -OCH et OCH-(CH_2) $_6$ - CH_2 CO), 2.32(2H, t, $J=6\text{Hz}$, (CH_2) $_6$ - CH_2 CO) 2.95 et 3.08(4H, m, CH-O-CH), 3.57(1H, dd, $J=6\text{H}$, $J=12\text{Hz}$, COO-CH-H), 3.65(1H, dd, $J=6\text{H}$, $J=12\text{Hz}$, COO-CH-H), 3.90(1H, m, CH_2 -CH-OH), 4.15(2H, m,CH- CH_2 OH).

RMN ^{13}C { ^1H } (75MHz; CDCl_3 , Me_4Si) δ ppm 14.05 ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_4$), 22.46-24.90-26.20-26.31-26.48-26.58-26.99 -27.26-27.87-27.94-29.02-29.17-29.30-31.74-34.19, 54.36-54.48-54.52-56.85-56.90-57.15-57.18 (CH-O-CH), 63.48 (COO CH_2), 65.22 (CH_2OH), 70.31 (CHOH),174.25 (CO).

HRMS (ESI) m/z valeur théorique $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{NaO}_6$ $[\text{M}+\text{Na}]^+ = 409.255606$; valeur expérimentale : 409.25560.

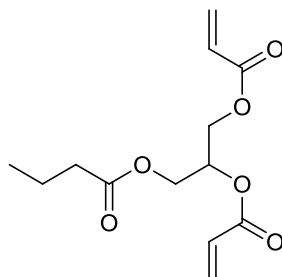
III.3. Méth(acrylation) des monoglycérides

III.3.1. Mode opératoire

Dans un ballon bicol placé dans un bain à 0°C et sous circulation d'azote, on introduit (6,5 mmol) de monoglycéride en solution dans le dichlorométhane (12 mL). On additionne la triéthylamine (2,3 équivalents pour **1**, **2**, **3** et **4**), (3,5 équivalents pour **14** et **15**) puis le chlorure de (méth)acryloyle (2,3 équivalents) au goutte à goutte. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 3 h. Un lavage avec une solution de soude (1 mol.L $^{-1}$) est effectuée, puis la phase organique est séchée sur MgSO_4 , filtrée et évaporée à l'évaporateur rotatif. Le produit est séché sous vide pendant 24 h.

III.3.2. Caractérisation

Diacrylate de 3-(butyryloxy) propan-1,2-diyle (**6**) :



Liquide jaune. IR (ATR, neat): ν_{max} /cm⁻¹ 2920 et 2850 (CH), 1728 (C=O), 1617 et 1636 (C=C), 1167 et 1048 (C-O).

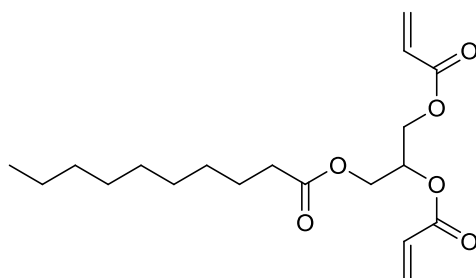
RMN ¹H (300 MHz, DMSO-D₆, Me₄Si) δ ppm 0.89 (3 H, t, $J=7$ Hz, CH₃), 1.56 (2 H, m, CH₂CH₂CO), 2.33 (2 H, t, $J=7.2$ Hz, CH₂CO), 4.36 (4 H, m, COOCH₂ et COOCH₂), 5.38 (1 H, m, COOCH), 6.03-6.37 (6 H, m, CH=CH₂ et CH=CH₂).

RMN ¹³C{¹H} (75MHz, DMSO-D₆, Me₄Si) δ ppm 13.24 (CH₃), 17.79 (CH₂CH₂CO), 35.12 (CH₂CO), 61.66, 62.14 (COOCH₂ et COOCH₂), 69.20 (COOCH), 127.71, 127.75 (CH=CH₂ et CH=CH₂), 132.09, 132.28 (CH=CH₂ et CH=CH₂), 164.68, 164.97 (CO-CH=CH₂ et CO-CH=CH₂), 172.34 (CO).

HRMS (ESI) m/z valeur théorique C₁₃H₁₈NaO₆ [M+Na]⁺ = 293.09956; valeur expérimentale : 293.09871.

Analyse élémentaire C₁₃H₁₈O₆ valeur théorique (C, 57.77; H, 6.71%); valeur expérimentale (57.63; H, 6.46).

Diacrylate de 3-(décanoyloxy) propan-1,2-diyle (**7**) :



Liquide jaune. IR (ATR, neat): ν_{max} /cm⁻¹ 2924 et 2854 (CH), 1729 (C=O), 1617 et 1636 (C=C), 1171 et 1048 (C-O).

RMN ¹H (300 MHz, DMSO-D₆, Me₄Si) δ ppm 0.86 (3 H, t, $J=7$ Hz, CH₃), 1.23 (12 H, m, CH₃(CH₂)₆), 1.49 (2 H, q, $J=6.8$ Hz, CH₂CH₂CO), 2.29 (2 H, t, $J=7.2$ Hz, CH₂CO), 4.26 (4

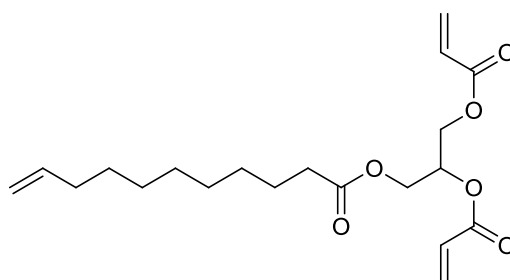
H, m, COOCH_2 et COOCH_2), 5.32 (1 H, m, COOCH), 5.96-6.37 (6 H, m, $\text{CH}=\text{CH}_2$ et $\text{CH}=\text{CH}_2$).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75MHz, DMSO-D_6 , Me_4Si) δ ppm 13.86 (CH_3), 22.02, 24.32, 28.29, 28.58, 28.61, 28.75, 31.21, 33.45 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8$), 61.67, 62.14 (COOCH_2 et COOCH_2), 69.20 (COOCH), 127.71, 127.75 ($\text{CH}=\text{CH}_2$ et $\text{CH}=\text{CH}_2$), 132.10, 132.26 ($\text{CH}=\text{CH}_2$ et $\text{CH}=\text{CH}_2$), 164.65, 164.96 ($\text{CO-CH}=\text{CH}_2$ et $\text{CO-CH}=\text{CH}_2$), 172.47 (CO).

HRMS (ESI) m/z valeur théorique $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{NaO}_6$ $[\text{M}+\text{Na}]^+ = 377.19346$; valeur expérimentale : 377.19223.

Analyse élémentaire $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_6$ valeur théorique (C, 64.38; H, 8.53%); valeur expérimentale (C, 64.54; H, 8.13).

Diacrylate de 3-(undéc-10-énoxy) propan-1,2-diyle (8) :



Liquide jaune. IR (ATR, neat): ν_{max} / cm^{-1} 2925 et 2854 (CH), 1728 (C=O), 1617 et 1636 (C=C), 1041 et 1170 (C-O).

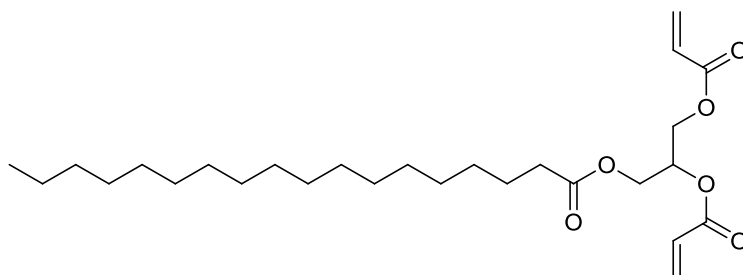
RMN ^1H (300 MHz, DMSO-D_6 , Me_4Si) δ ppm 1.29 (10 H, m, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{CH}_2)_5$), 1.55 (2 H, q, $J=5\text{Hz}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 2.07 (2 H, m, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$), 2.34 (2 H, t, $J=7.2\text{Hz}$, CH_2CO), 4.37 (4 H, m, COOCH_2 et COOCH_2), 5.01 (2 H, m, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$), 5.38 (1 H, m, COOCH), 5.83 (1 H, m, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$), 6.01-6.41 (6 H, m, $\text{CO-CH}=\text{CH}_2$ et $\text{CO-CH}=\text{CH}_2$).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75MHz, DMSO-D_6 , Me_4Si) δ ppm 24.80, 28.71-29.12, 33.61, 33.75 ($\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_8$), 62.16, 62.63 (COOCH_2 et COOCH_2), 69.69 (COOCH), 114.97 ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$), 128.19, 128.24 ($\text{CO-CH}=\text{CH}_2$ et $\text{CO-CH}=\text{CH}_2$), 132.53, 132.69 ($\text{CO-CH}=\text{CH}_2$ et $\text{CO-CH}=\text{CH}_2$), 139.22 ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$), 165.13, 165.43 ($\text{CO-CH}=\text{CH}_2$ et $\text{CO-CH}=\text{CH}_2$), 172.93 (CO).

HRMS (ESI) m/z valeur théorique $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{NaO}_6$ $[\text{M}+\text{Na}]^+ = 389.19346$; valeur expérimentale : 389.19216.

Analyse élémentaire $C_{20}H_{30}O_6$ valeur théorique (C, 65.55; H, 8.25%); valeur expérimentale (C, 65.27; H, 8.14).

Diacrylate 3-(stéaroyloxy) propan-1,2-diyle (**9**) :



Solide jaune, point de fusion = 32.5°C. IR (ATR, neat): ν_{max}/cm^{-1} 2955, 2916 et 2849 (CH), 1728 (C=O), 1617 et 1634 (C=C), 1166, 1042 (C-O).

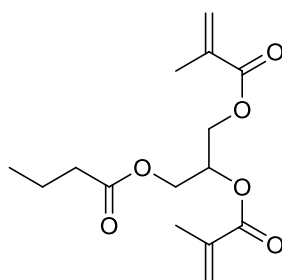
RMN 1H (300 MHz, DMSO- D_6 , Me $_4$ Si) δ ppm 0.85 (3 H, t, $J=7.2$ Hz, CH_3), 1.24 (28 H, m, $CH_3(CH_2)_{14}$), 1.49 (2 H, q, $J=6.9$ Hz, CH_2CH_2CO), 2.29 (2 H, t, $J=7.2$ Hz, CH_2CO), 4.30 (4 H, m, $COOCH_2$ et $COOCH_2$), 5.32 (1 H, m, $COOCH$), 5.99-6.31 (6 H, m, $CH=CH_2$ et $CH=CH_2$).

RMN ^{13}C { 1H } (75MHz, DMSO- D_6 ; Me $_4$ Si) δ ppm 13.88 (CH_3), 22.03, 24.31, 28.28-28.95, 31.24, 33.27 ($CH_3(CH_2)_{16}$), 61.67, 62.14 ($COOCH_2$ et $COOCH_2$), 69.20 ($COOCH$), 127.72, 127.76 ($CH=CH_2$ et $CH=CH_2$), 132.11, 132.26 ($CH=CH_2$ et $CH=CH_2$), 164.66, 164.96 ($CO-CH=CH_2$ et $CO-CH=CH_2$), 172.48 (CO).

HRMS (ESI) m/z valeur théorique $C_{27}H_{46}NaO_6$ $[M+Na]^+$ = 489.31866; valeur expérimentale : 489.31720.

Analyse élémentaire $C_{27}H_{46}O_6$ valeur théorique (C, 69.49; H, 9.94%): valeur expérimentale (C, 69.97; H, 10.60).

Bis(2-méthylacrylate) de 3-(butyryloxy) propan-1,2-diyle (**10**) :



Liquide jaune. IR (ATR, neat): ν_{max} /cm⁻¹ 2963 (CH), 1719 (C=O), 1637 (C=C), 1145 et 1048 (C-O).

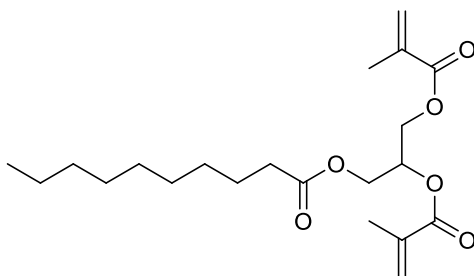
RMN ¹H (300 MHz, DMSO-D₆, Me₄Si) δ ppm 0.87 (3 H, t, $J=7$ Hz, CH₃), 1.54 (2 H, m, CH₂CH₂CO), 1.86 (6 H, s, CH₃C=CH₂ et CH₃C=CH₂), 2.28 (2 H, t, $J=7.2$ Hz, CH₂CO), 4.33 (4 H, m, COOCH₂ et COOCH₂), 5.31 (1 H, m, COOCH), 5.71-6.02 (4 H, m, CH₃C=CH₂ et CH₃C=CH₂).

RMN ¹³C{¹H} (75MHz, DMSO-D₆, Me₄Si) δ ppm 13.70 (CH₃), 18.21, 18.23, 18.31 (CH₃CH₂, CH₃C=CH₂ et CH₃C=CH₂), 35.62 (CH₂CO), 62.09, 62.73 (COOCH₂ et COOCH₂), 69.85 (COOCH), 126.62, 126.69 (CH₃C=CH₂ et CH₃C=CH₂), 135.90, 135.92 (CH₃C=CH₂ et CH₃C=CH₂), 166.2, 166.49 (CO-C=CH₂), 172.81 (1 C, CO).

HRMS (ESI) m/z valeur théorique C₁₅H₂₂NaO₆ [M+Na]⁺ = 321.13086; valeur expérimentale : 321.13016.

Analyse élémentaire C₁₅H₂₂O₆ valeur théorique (C, 60.39; H, 7.43%); valeur expérimentale (C, 59.78; H, 7.72).

Bis(2-méthylacrylate) de 3-(décanyloxy) propan-1,2-diyle (11) :



Liquide jaune. IR (ATR, neat): ν_{max} /cm⁻¹ 2924 et 2854 (CH), 1721 (C=O), 1636 (C=C), 1173 et 1048 (C-O).

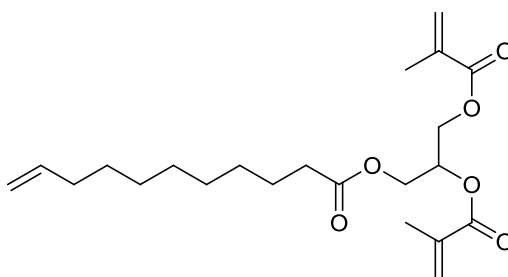
RMN ¹H (300 MHz, DMSO-D₆, Me₄Si) δ ppm 0.89 (3 H, t, $J=7.1$ Hz, CH₃), 1.28 (12 H, m, CH₃(CH₂)₆), 1.55 (2 H, q, $J=7.2$ Hz, CH₂CH₂CO), 1.91 (6 H, s, CH₃C=CH₂ et CH₃C=CH₂), 2.34 (2 H, t, $J=6$ Hz, CH₂CO), 4.42 (4 H, m, COOCH₂ et COOCH₂), 5.36 (1 H, m, COOCH), 5.75-6.07 (4 H, m, CH₃C=CH₂ et CH₃C=CH₂).

RMN ¹³C{¹H} (75MHz, DMSO-D₆, Me₄Si) δ ppm 14.27 (CH₃), 18.19, 18.32 (CH₃C=CH₂ et CH₃C=CH₂), 22.53, 24.84, 28.84-29.28, 31.74, 33.78 (CH₃(CH₂)₈), 62.09, 62.72 (COOCH₂ et COOCH₂), 69.83 (COOCH), 126.36, 126.54 (CH₃C=CH₂ et CH₃C=CH₂), 135.90, 135.92 (CH₃C=CH₂ et CH₃C=CH₂), 166.12, 166.42 (CO-C=CH₂), 172.85 (CO).

HRMS (ESI) m/z valeur théorique $C_{21}H_{34}NaO_6$ $[M+Na]^+ = 405.22476$; valeur expérimentale : 405.22376.

Analyse élémentaire $C_{21}H_{34}O_6$ valeur théorique (C, 65.94; H, 8.96%); valeur expérimentale (C, 65.88; H, 9.35).

Bis(2-méthylacrylate) 3-(undéc-10-énoxy) propan-1,2-diyle (12) :



Liquide jaune. IR (ATR, neat): ν_{max} / cm^{-1} 2924 et 2854 (CH), 1721 (C=O), 1637 (C=C) 1173 et 1048 (C-O).

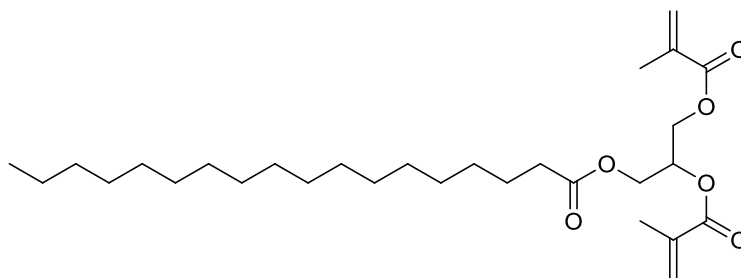
RMN 1H (300 MHz, DMSO- D_6 , Me $_4$ Si) δ ppm 1.29 (10 H, m, $CH_2=CHCH_2(CH_2)_5$), 1.55 (2 H, q, $J=7$ Hz, CH_2CH_2CO), 1.91 (6 H, s, $CH_3C=CH_2$ et $CH_3C=CH_2$), 2.07 (2 H, m, $CH_2=CHCH_2$), 2.37 (2 H, t, $J=7$ Hz, CH_2CO), 4.41 (4 H, m, $COOCH_2$ et $COOCH_2$), 5.04 (2 H, m, $CH_2=CHCH_2$), 5.42 (1 H, m, $COOCH$), 5.76-6.07 (5 H, m, $CH_3C=CH_2$, $CH_3C=CH_2$ et $CH_2=CHCH_2$).

RMN $^{13}C\{^1H\}$ (75MHz, DMSO- D_6 , Me $_4$ Si) δ ppm 18.21, 18.22 ($CH_3C=CH_2$ et $CH_3C=CH_2$), 24.83, 28.72-29.12, 33.62, 33.78 ($CH_2=CH(CH_2)_8$), 62.10, 65.84 ($COOCH_2$ et $COOCH_2$), 69.84 ($COOCH$), 114.92 ($CH_2=CHCH_2$), 126.58, 126.62 ($CH_3C=CH_2$ et $CH_3C=CH_2$), 135.89, 135.91 ($CH_3C=CH_2$ et $CH_3C=CH_2$), 139.19 ($CH_2=CHCH_2$), 166.15, 166.45 ($CO-C=CH_2$), 172.89 (CO).

HRMS (ESI) m/z valeur théorique $C_{22}H_{34}NaO_6$ $[M+Na]^+ = 417.22476$; valeur expérimentale : 417.22344.

Analyse élémentaire $C_{22}H_{34}O_6$ valeur théorique (C, 66.98; H, 8.68%); valeur expérimentale (C, 66.93; H, 8.95).

Bis(2-méthylacrylate) 3-(stéaroyloxy) propan-1,2-diyle (**13**) :



Solide jaune , point de fusion = 25°C. IR (ATR, neat): ν_{max} /cm⁻¹ 2922 et 2852 (CH), 1724 (C=O), 1637 (C=C), 1173 et 1048 (C-O).

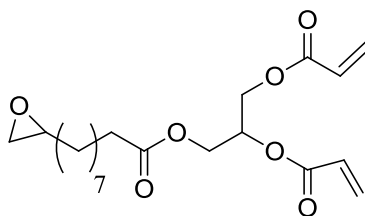
RMN ¹H (300 MHz, DMSO-D₆, Me₄Si) δ ppm 0.85 (3 H, t, $J=7.1$ Hz, CH₃), 1.24 (28 H, m, CH₃(CH₂)₁₄), 1.49 (2 H, q, $J=7.2$ Hz, CH₂CH₂CO), 1.86 (6 H, s, CH₃C=CH₂ et CH₃C=CH₂), 2.28 (2 H, t, $J=7.2$ Hz, CH₂CO), 4.35 (4 H, m, COOCH₂ et COOCH₂), 5.31 (1 H, m, COOCH), 5.75-6.07 (4 H, m, CH₃C=CH₂ et CH₃C=CH₂).

RMN ¹³C {¹H} (75MHz, DMSO-D₆, Me₄Si) δ ppm 13.86 (CH₃), 17.78, 18.07 (CH₃C=CH₂ et CH₃C=CH₂), 22.04, 24.35, 28.29-28.95, 31.24, 33.31 (CH₃(CH₂)₁₆), 61.61, 62.24 (COOCH₂ et COOCH₂), 69.37 (COOCH), 126.18, 127.23 (CH₃C=CH₂ et CH₃C=CH₂), 135.90, 135.92 (CH₃C=CH₂ et CH₃C=CH₂), 165.69, 166.01 (CO-C=CH₂), 172.45 (CO).

HRMS (ESI) m/z valeur théorique C₂₉H₅₀NaO₆ [M+Na]⁺ = 517.34996; valeur expérimentale : 517.34822.

Analyse élémentaire C₂₉H₅₀O₆ valeur théorique (C, 70.41; H, 10.19%); valeur expérimentale (C, 70.25; H, 10.55).

Diacrylate de 10, 11-époxyundécanoate propane-1,2-diyle (**16**) :



Liquide jaune visqueux, (ATR, neat): ν_{max} /cm⁻¹ : 2926, 2854 et 2850 (CH), 1726 (CO), 1635 et 1620(C=C), 1171(C-O), 833 (fonction époxyde).

RMN ¹H (300 MHz; DMSO-D₆; Me₄Si) δ ppm 1.24 (14H, m,CH₂-O-CH-(CH₂)₇), 2.29 (2 H, t, $J=6$ Hz, CH₂CO), 2.41 (1 H, dd, $J= 3$ Hz, $J=5.1$ Hz, H-CH-O-CH-(CH₂)₇), 2.65

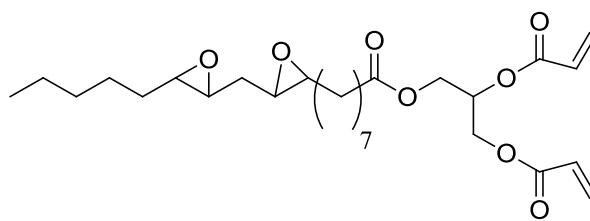
(1H, dd, $J=3\text{Hz}$, $J=4.5\text{Hz}$, H-CH-O-CH-(CH₂)₇), 2.86 (1H, m, CH₂-O-CH-(CH₂)₇), 4.30 (4H, m, O-CH₂-CH et O-CH₂-CH), 5.33 (1H, m, CH₂-CH-CH₂) 5.95-6.38 (6H, m, CH=CH₂).

RMN ¹³C{¹H} (75MHz; DMSO-D₆Me₄Si) δ ppm 24.35, 25.48, 28.31-28.57-28.76, 31.89, 33.29, 46.06 (CH₂OCH), 51.49 (CH₂OCH), 61.71 (CH₂OH), 62.18 (COOCH₂), 69.23 (CHOH), 127.74-127.78 (CH=CH₂), 132.15-132.32 (CH=CH₂), 164.70-165.00 (O-CO-CH=CH₂), 172.51 (CO).

HRMS (ESI) m/z valeur théorique C₂₀H₃₀NaO₇ [M+Na]⁺ = 405.18638; valeur expérimentale : 405.18837.

Analyse élémentaire C₁₄H₂₆O₄ valeur théorique (C, 62.81%; H, 7.91%); valeur expérimentale: (C, 63.29%; H, 8.14).

Diacrylate 10, 11-époxyundécanoate propane-1,2-diyle (17) :



Liquide jaune visqueux, (ATR): 2926 et 2856 (CH), 1726 (CO), 1635 et 1619 (C=C), 1174(C-O), 840 (fonction époxyde).

RMN ¹H (300 MHz; CDCl₃; Me₄Si) δ ppm 0.87(3H, t, $J=6\text{Hz}$, CH₃-(CH₂)₄), 1.30(22H, m, CH₃-(CH₂)₄, O-CH-CH₂-OCH et OCH-(CH₂)₆-CH₂CO), 2.29(2H, t, $J=6\text{Hz}$, (CH₂)₆-CH₂CO) 2.94 et 3.07(4H, m, CH-O-CH), 4.30(4H, m, O-CH₂-CH et O-CH₂-CH), 5.36(1H, m, CH₂-CH-OH), 5.85-6.38(6H, m, CH=CH₂).

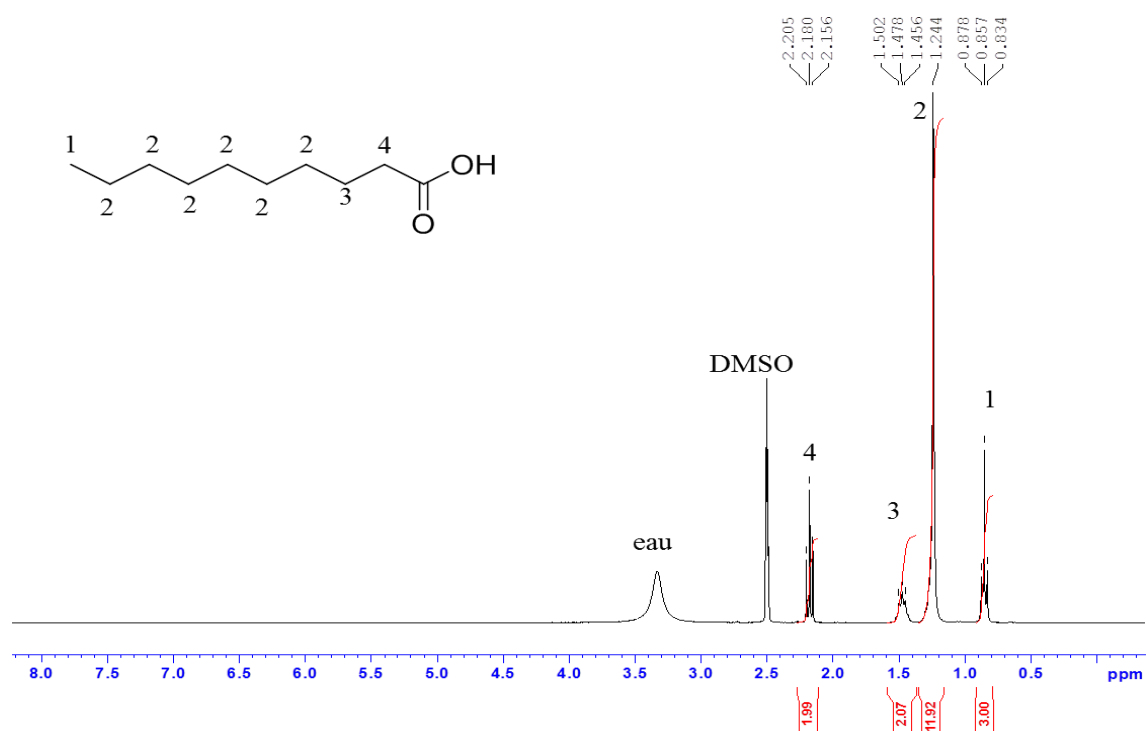
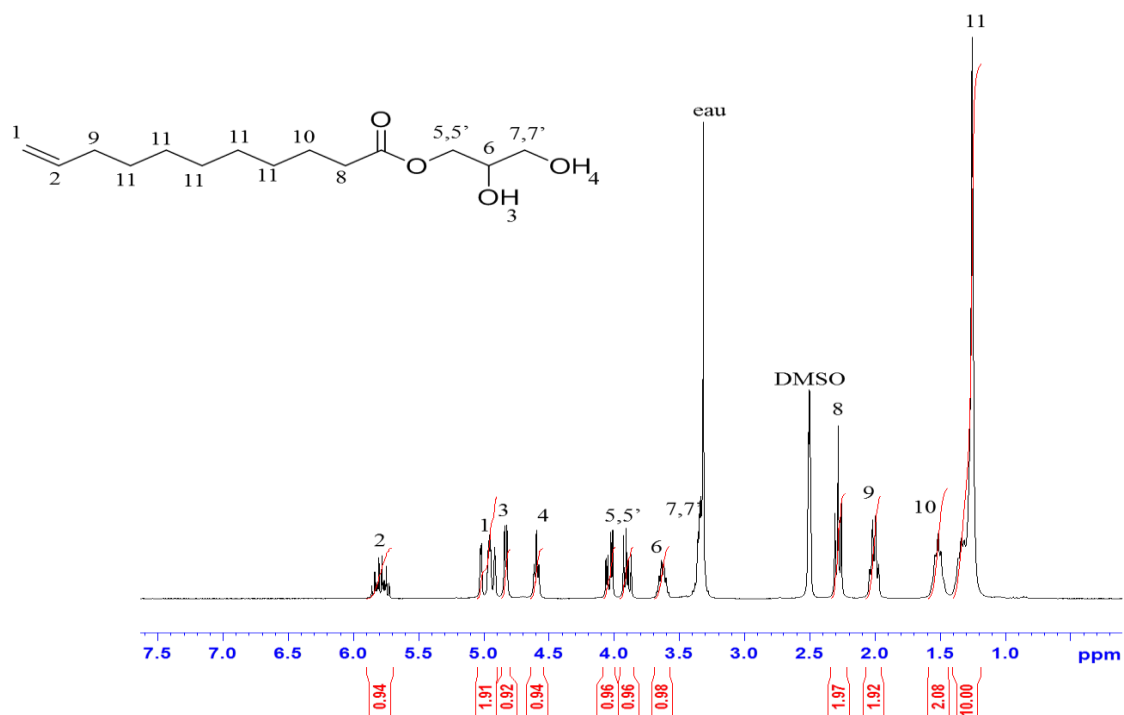
RMN ¹³C{¹H} (75MHz; CDCl₃, Me₄Si) δ ppm 14.08 (CH₃-(CH₂)₄), 22.67-24.89-26.25-26.35-26.56-27.07-27.35-27.93-28.00-29.07-29.26-29.40 31.78.34.09, 54.29-54.45-56.77-56.84-57.06-57.12 (CH-O-CH), 62.16 (COOCH₂), 62.46 (CH₂OH), 69.37 (CHOH), 127.83-127.92 (CH=CH₂), 131.77-131.94 (CH=CH₂), 165.23-165.65 (O-CO-CH=CH₂), 173.30 (CO).

HRMS (ESI) m/z valeur théorique C₂₇H₄₂NaO₈ [M+Na]⁺ = 517,27719; valeur expérimentale : 517.27629.

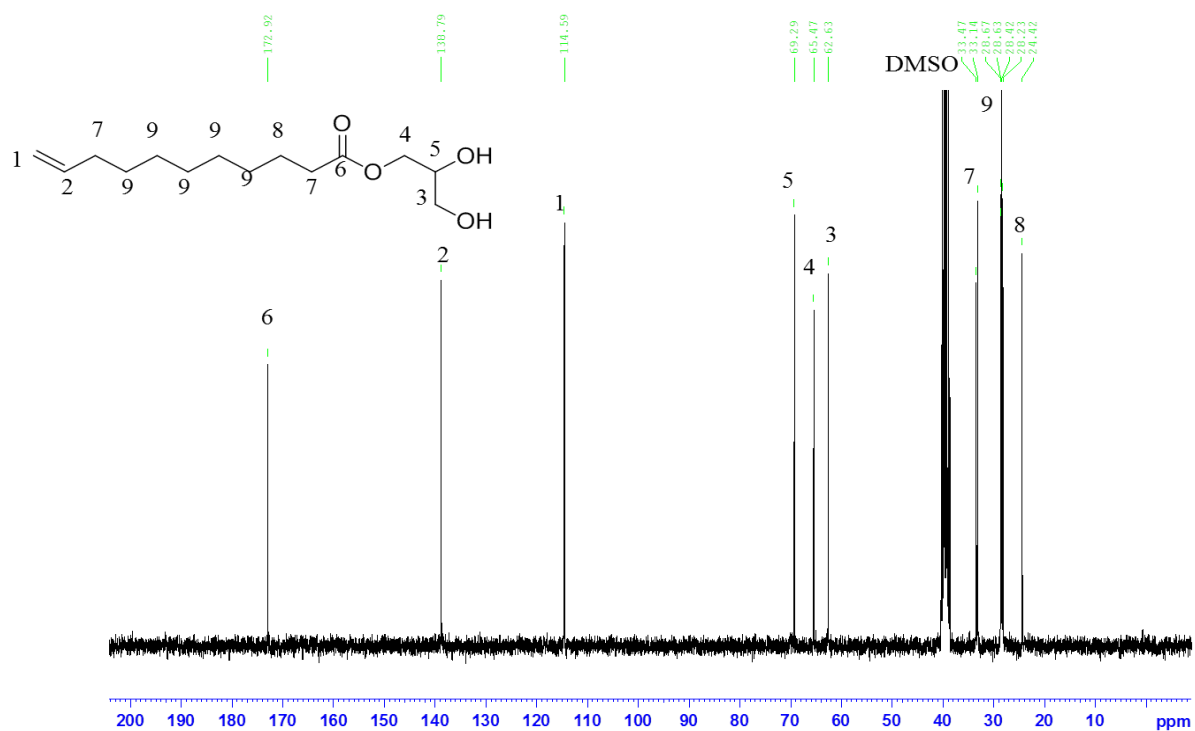
Références

- [1] P.U. Naik, L. Petitjean, K. Refes, M. Picquet, L. Plasseraud, Imidazolium-2-carboxylate as an efficient, expeditious and eco-friendly organocatalyst for glycerol carbonate synthesis, *Adv. Synth. Catal.*, 351 (2009) 1753-1756.
- [2] R.A. Pullin, T.G. Nevell, J. Tsibouklis, Surface energy characteristics and marine antifouling performance of poly(1H,1H,2H,2H-perfluorodecanoyl diitaconate) film structures, *Mater. Lett.*, 39 (1999) 142-148.
- [3] V.P. Cyras, L.B. Manfredi, M.-T. Ton-That, A. Vazquez, *Carbohydr. Polym.*, 73 (2008) 55-63.
- [4] H. Pelletier, N. Belgacem, A. Gandini, Acrylated vegetable oils as photocrosslinkable materials, *J. Appl. Polym. Sci.*, 99 (2006) 3218-3221.

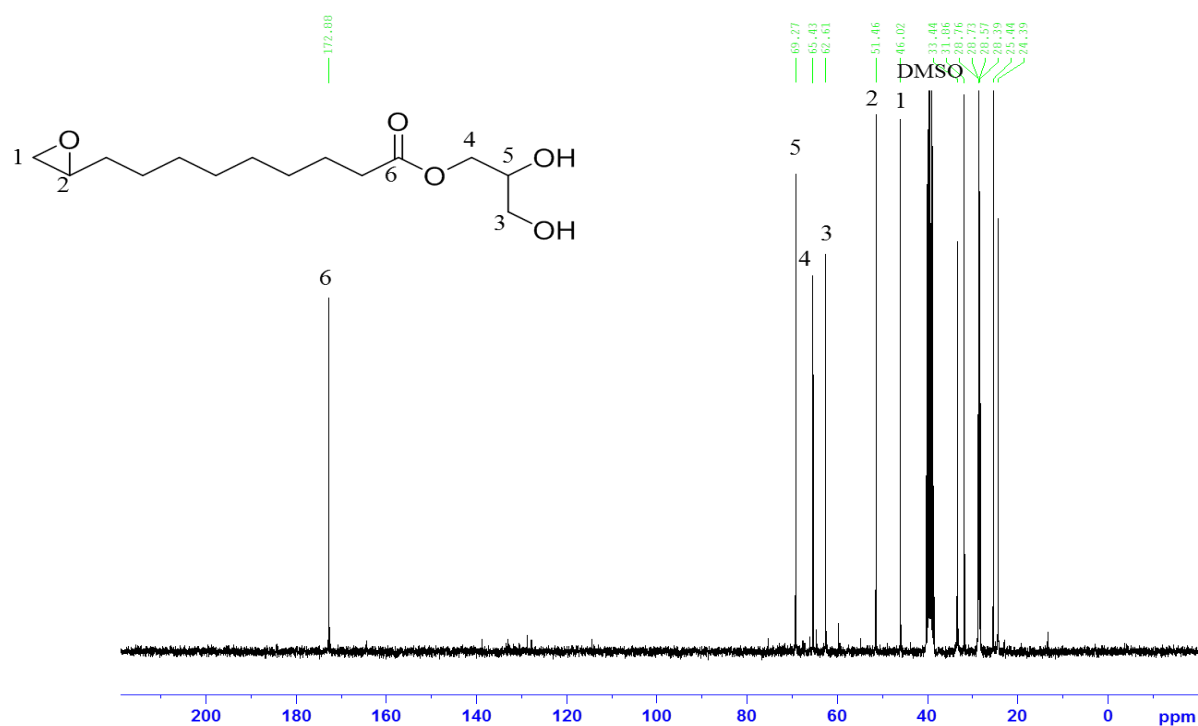
Annexes

Annexe I.1. Spectre RMN ^1H (DMSO D6) de l'acide décanoïqueAnnexe I.2. Spectre RMN ^1H (DMSO D6) de l'undéc-10-énoate de 2,3-dihydroxypropyle (3)

Annexe I.3. Spectre RMN¹³C{¹H} (DMSO D6) de l'undéc-10-énoate de 2,3-dihydroxypropyle (**3**)

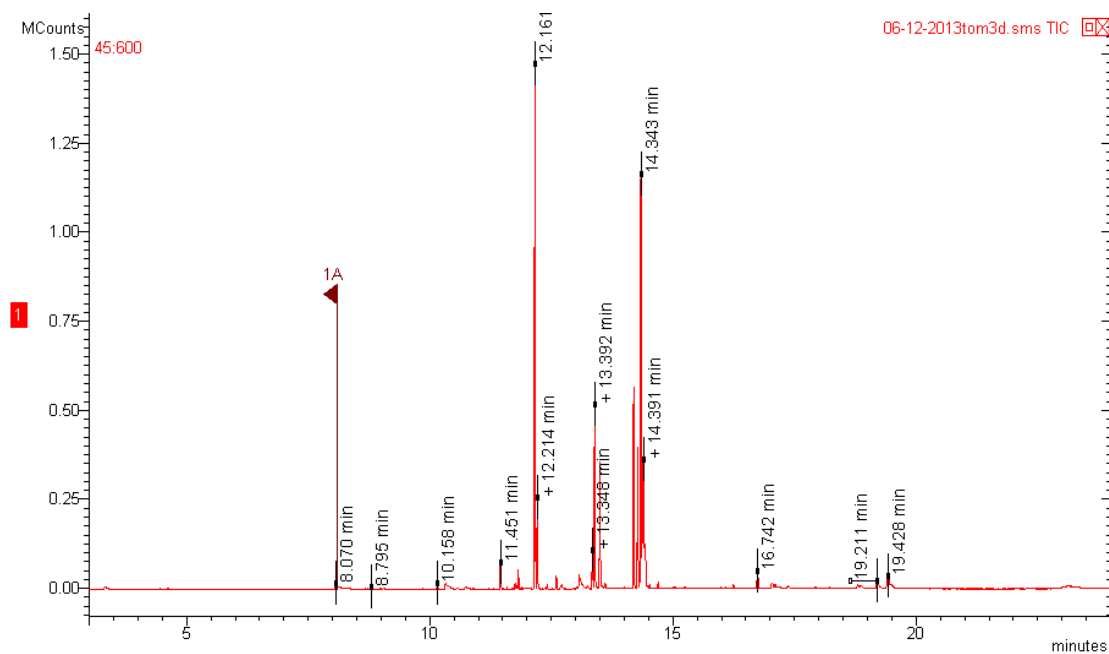


Annexe I.4. Spectre RMN¹³C{¹H} (DMSO D6) du 10,11-époxyundécanoate de 2,3-dihydroxypropyle (**14**)

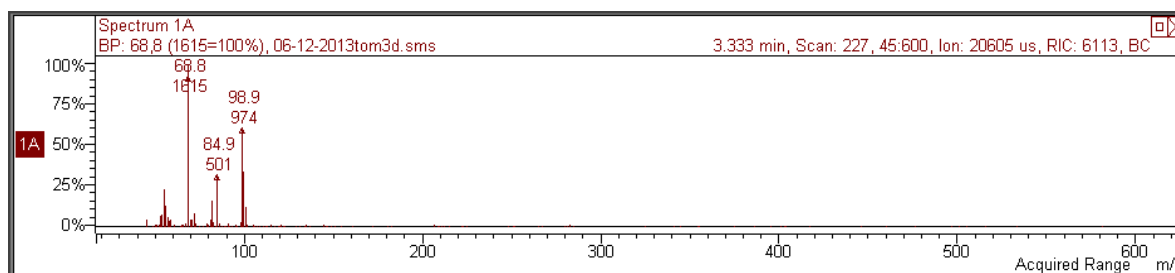
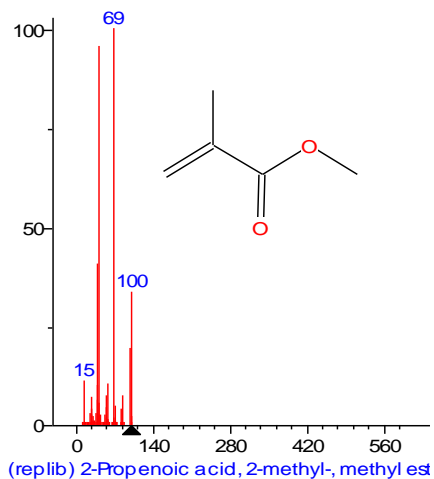


Annexe I.5. Spectre GC/MS de la résine T.O.M's 3D

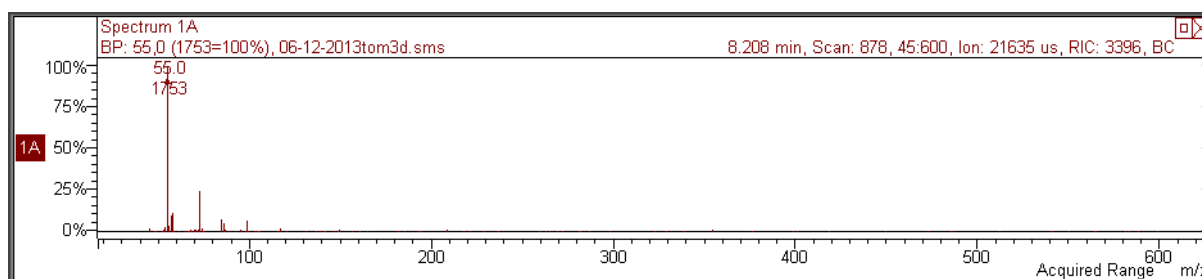
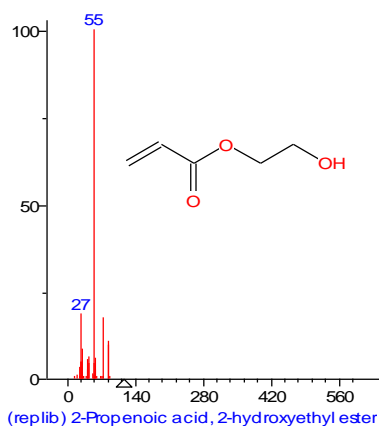
Les produits sont identifiés par comparaison automatique de leur spectre avec une bibliothèque de spectre du NIST (logiciel NIST03).



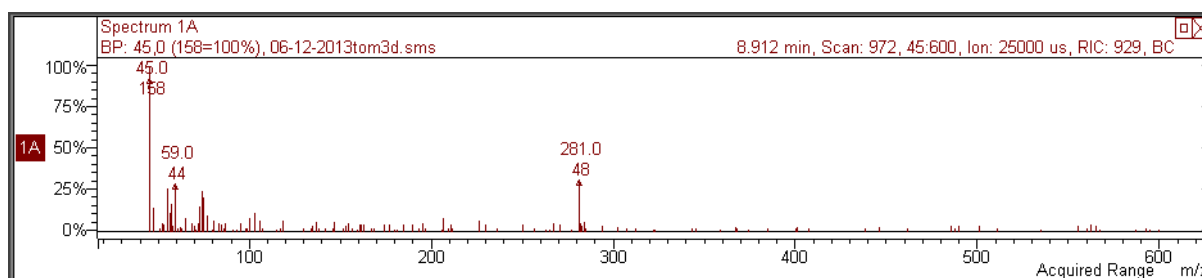
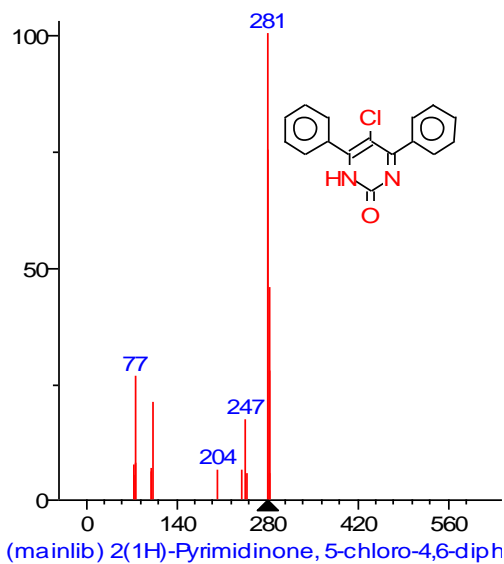
Spectre GC/MS du méthacrylate de méthyle (MMA)



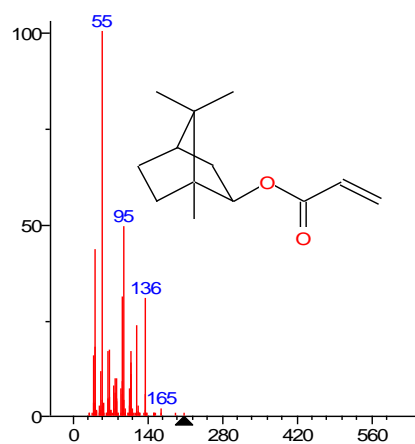
Spectre GC/MS de l'acrylate de 2-hydroxyéthyle



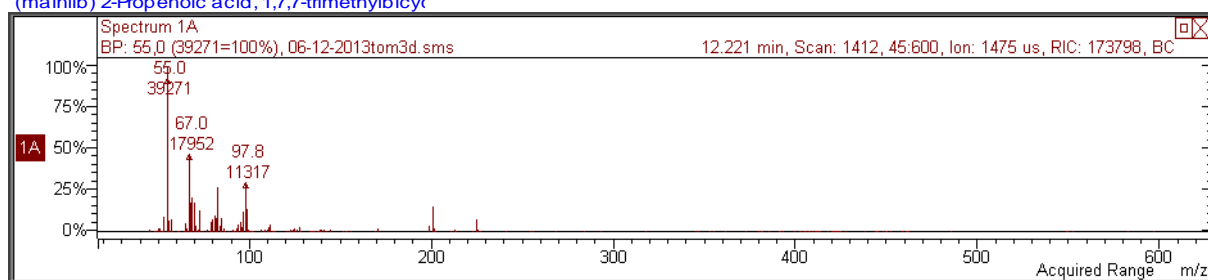
Spectre GC/MS du 5-chloro-4,6-diphénylpyrimidin-2(1H)-one



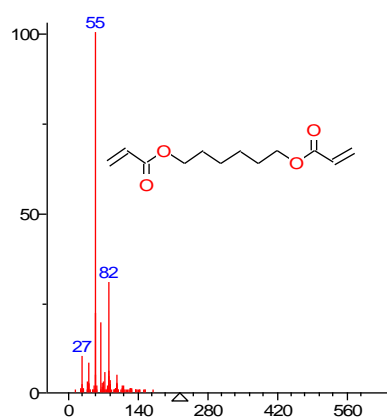
Spectre GC/MS du 1,7,7-triméthylbicyclo[2.2.1]hept-2-yl acrylate



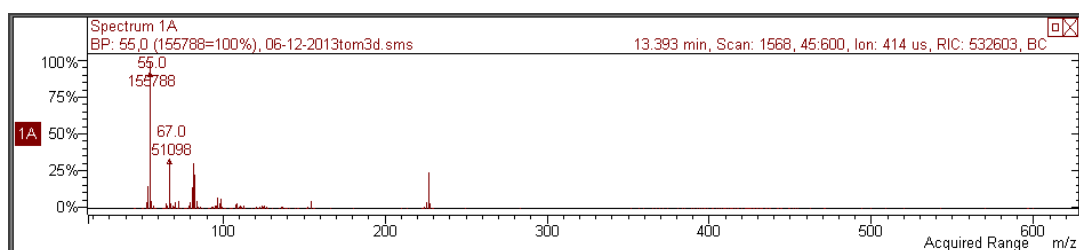
(mainlib) 2-Propenoic acid, 1,7,7-trimethylbicyc



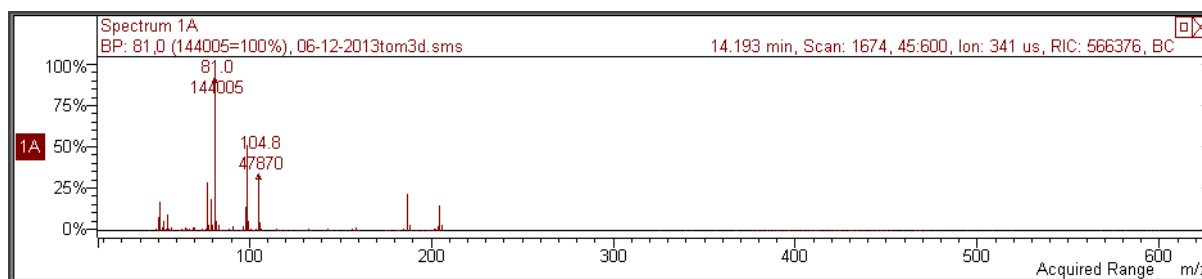
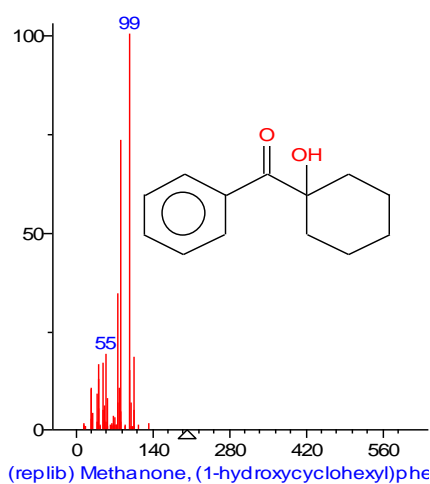
Spectre GC/MS de l'hexane-1,6-diyl diacrylate



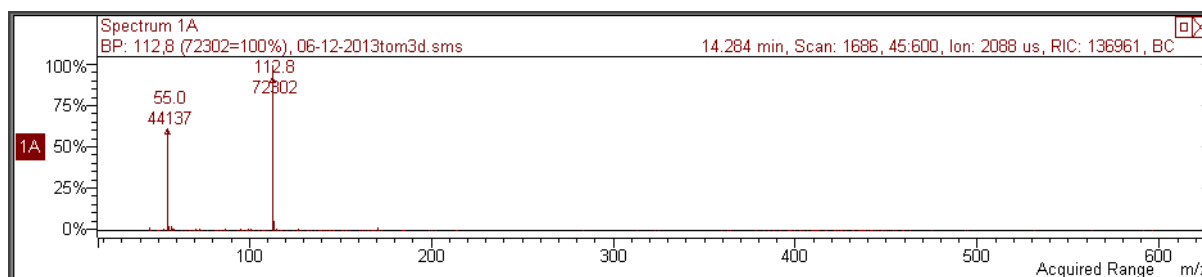
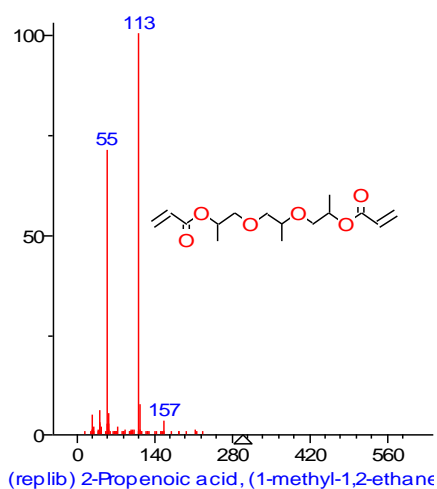
(mainlib) 2-Propenoic acid, 1,6-hexanediyl est



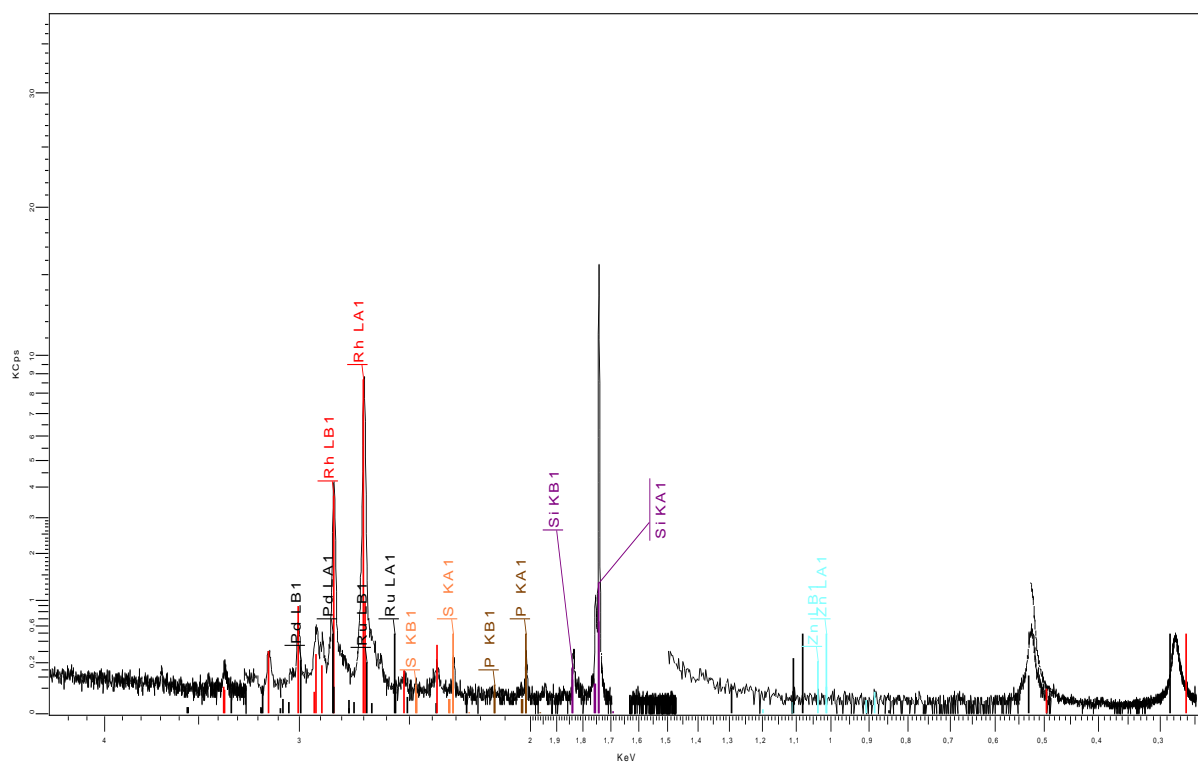
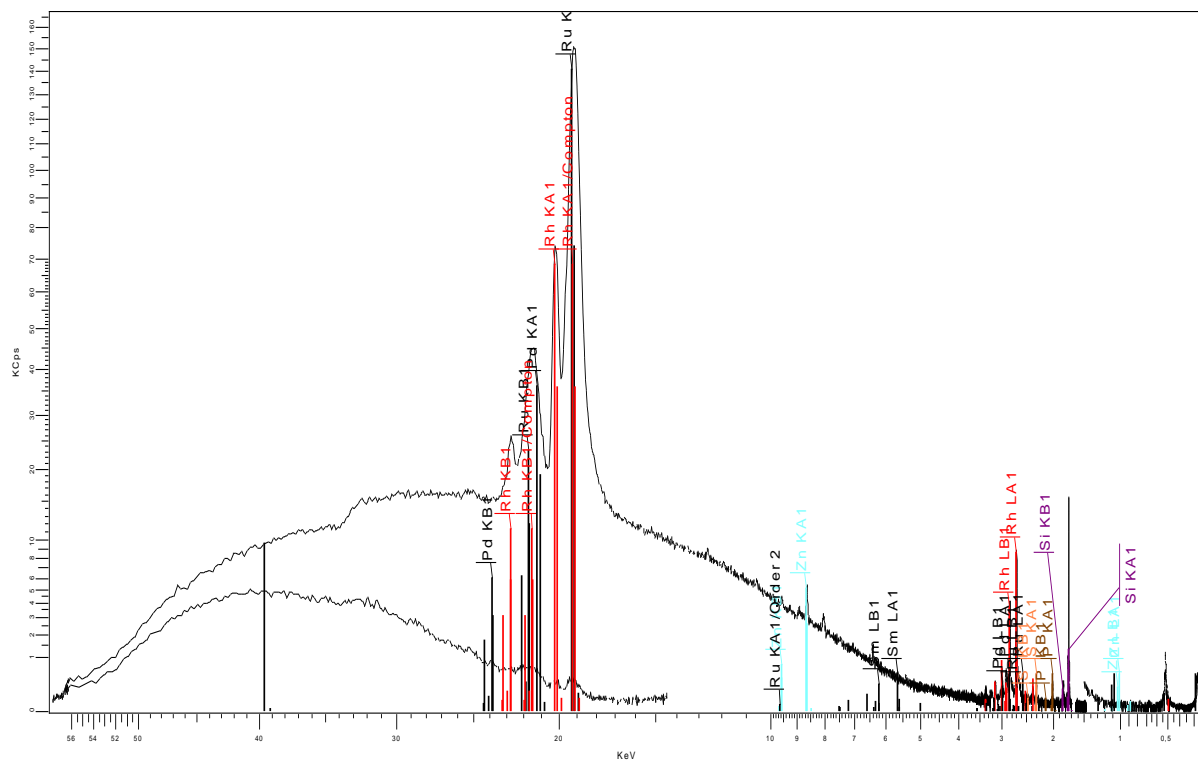
Spectre GC/MS du 1-hydroxycyclohexyl-1-phényl méthanone



Spectre GC/MS du tri(propylèneglycol) diacrylate



Annexe I.6. Spectre de fluorescence X de la résine T.O.M's 3D



Résumé

Le travail de thèse porte sur la synthèse de nouveaux monomères photopolymérisables issus de la biomasse, l'étude de leur photopolymérisation et la caractérisation des matériaux qui en résultent. Les monomères formulés ont été testés dans un procédé d'impression de caractères Braille.

Les monomères ont été élaborés en deux étapes en utilisant un chemin réactionnel simple, économique et respectueux de l'environnement. La première étape a consisté à faire réagir des dérivés du glycérol (carbonate de glycérol ou glycidol) avec des acides gras. Dans un deuxième temps, les α -monoglycérides obtenus ont été fonctionnalisés en vue de les rendre photopolymérisables. Les différents monomères obtenus porteurs de fonctions (méth)acrylate et/ou époxy ont été photopolymérisés en quelques secondes en présence d'un photoamorceur. Les cinétiques de photopolymérisation ont été suivies par spectrométrie IR-TF en mode ATR et différents paramètres tels que la quantité et la nature du photoamorceur, l'intensité d'irradiation et la température ont été optimisés. Les différents matériaux obtenus après photoréticulation ont été caractérisés afin de mettre en évidence leurs principales physico-chimiques. Des relations structure – propriétés ont ainsi été établies.

Enfin, une formulation photopolymérisable présentant une viscosité compatible avec le procédé d'impression Braille a été élaborée par ajout de silice nanométrique. Les points Braille obtenus présentent des caractéristiques proches de ceux réalisés par le partenaire industriel.

Mots Clés : biomasse, α -monoglycérides, glycérol, carbonate de glycérol, glycidol, acides gras, (méth)acrylate, époxy, photopolymérisation, Braille

Abstract

The work of the PhD deals with the synthesis of polymerizable monomers derived from biomass, the study of their photopolymerization and the characterization of the resulting materials. The formulated monomers were tested in a printing method of Braille characters.

The monomers were prepared in a two-steps reaction that is simple, economic and environmentally friendly. The first step comprised a reaction between glycerol derivatives (glycerol carbonate or glycidol) and fatty acids. In the second step, the obtained α -monoglycerides were functionalized to obtain photopolymerizable monomers. The different obtained monomers that bear (meth)acrylate and/or epoxy groups were photopolymerized in a few seconds in the presence of photoinitiator. The photopolymerization kinetics were followed by FT-IR spectroscopy in ATR mode, and various parameters such as the amount and the nature of the photoinitiator, the irradiation intensity and the temperature were optimized. The different photocured materials were characterized to highlight their main physicochemical properties. Structure-properties relations were then established.

Finally, a photopolymerizable formulation having a viscosity compatible with the printing process of Braille characters was developed by adding nanometric silice. The obtained Braille characters exhibited features close those carried out by the industrial partner.

Keywords : biomass, α -monoglycerides, glycerol, glycerol carbonate, glycidol, fatty acids, (meth)acrylate, epoxy, photopolymerization, Braille

