



HAL
open science

Dispersions aqueuses de polyuréthanes bio-sourcés sans isocyanates

Estelle Rix

► **To cite this version:**

Estelle Rix. Dispersions aqueuses de polyuréthanes bio-sourcés sans isocyanates. Polymères. Université de Bordeaux, 2015. Français. NNT : 2015BORD0378 . tel-01660117

HAL Id: tel-01660117

<https://theses.hal.science/tel-01660117v1>

Submitted on 10 Dec 2017

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.

THÈSE PRÉSENTÉE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

SPECIALITE : POLYMERES

Par Estelle RIX

**DISPERSIONS AQUEUSES DE POLYURETHANES
BIO-SOURCES SANS ISOCYANATES**

Sous la direction de : Pr. Henri CRAMAIL

Co-encadrant : Dr. Etienne GRAU

Soutenue le 9 décembre 2015

Membres du jury:

Mme BOURGEAT-LAMI, Elodie	Directrice de recherche, CNRS	Rapporteur
M. BUREL, Fabrice	Professeur, INSA de Rouen	Rapporteur
M. CAILLOL, Sylvain	Ingénieur de recherche, ENSCM-CNRS	Examineur
M. CHOLLET, Guillaume	Responsable Lipochimie, ITERG	Examineur
M. CRAMAIL, Henri	Professeur, Université de Bordeaux	Directeur de thèse
M. GRAU, Etienne	Maître de conférences, Université de Bordeaux	Co-encadrant
Mme HEROGUEZ, Valérie	Directrice de recherche, CNRS	Examinatrice
Mme ZITOUNI, Karima	Responsable R&D, OLEON	Examinatrice

Remerciements

Je souhaite remercier Pr Henri Cramail de m'avoir accueilli dans l'équipe « gras » et de m'avoir fait confiance sur ce sujet, ainsi qu'Etienne Grau pour son encadrement et son soutien au quotidien.

Je suis très reconnaissante au Dr. Elodie Bourgeat-Lami et au Pr. Burel d'avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse ainsi qu'au Dr. Valérie Héroguez et Dr. Sylvain Caillol d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Ce projet a été réalisé dans le cadre d'un financement de l'ADEME en partenariat avec Itegr et Oléon. Dans le cadre de cette collaboration je souhaite remercier M. Mathieu Chatillon, M. Yann Raoul, Mme Karima Zitouni, Mme Virginie Le Ravalec, Mme Carine Alfos, Mme Ludivine Decoene et en particulier M. Guillaume Chollet pour son implication dans le projet.

Je tiens à remercier les étudiants Mathilde Maillot et Yannick Pereira qui ont permis de faire avancer ce projet dans la bonne humeur.

Je souhaite également exprimer toute ma sympathie aux permanents du LCPO ; en particulier Michèle, Catherine, Loïc, Dominique, Bernadette, Corinne, Claude, Cédric, Gégé, Manu, Anne-Laure et Nico.

J'ai une pensée toute particulière pour les membres du poulailler avec qui j'ai cohabité ces 3 années : Blandine (Dr. Testud), Prakash, Mathilde et Coraline (les membres fondateurs !), mais aussi Paul, Arnaud, Lionel, Audrey, Thibaud, Léa, Pierre-Luc, Zhen et Hélène.

Merci à tous les membres de l'équipe gras, en particulier Lise et Thomas de m'avoir aidé à démarrer. Merci aussi à Medhi, Valentine, Kelly, Coraline, Dounia, Matthieu, Maud, Geoffrey, Océane, Quentin, Etienne et Enrique.

Merci à toutes les personnes que j'ai rencontré au laboratoire : Elise, Julie, Amélie, Yannick, Edgar, Marie, An, Camille, Charlotte, Nadège, Antoine, Jérémie, Benjamin, Olivia, Kévin, Vincent, Déborah... et tous les autres !

Enfin, je tiens à remercier ma famille, mes amis et P-F pour leur soutien tout au long de ces 3 ans.

Table des matières

Abréviations.....	7
Introduction générale.....	11
Chapitre I : Analyse bibliographique	
<i>Partie I: Les polyuréthanes sans isocyanate (NIPUs)</i>	21
Introduction.....	21
1 Polyuréthanes sans isocyanates (NIPUs) par réaction de transuréthanisation.....	21
1.1 Synthèse de carbamate sans phosgène ni isocyanates.....	22
1.1.1 Synthèse de bis-alkylcarbammates.....	22
1.1.2 Synthèse de bis-hydroxyalkylcarbammates.....	24
1.1.3 Synthèse de monomères de type AB.....	25
1.2 Des carbammates aux polyuréthanes.....	25
1.2.1 Polycondensation des bis-alkylcarbammates et polyols.....	25
1.2.2 Polycondensation de bis-hydroxyalkylcarbammates.....	26
1.2.3 Auto-polymérisation de monomères de type AB.....	28
1.3 PUs bio-sourcés obtenus par polytransuréthanisation.....	29
1.3.1 Bis-carbammates à partir de DMC ou carbonate d'éthylène.....	30
1.3.2 Autres voies d'accès aux carbammates dérivés d'acides gras.....	32
2 Les bis-carbonates cycliques: des synthons prometteurs pour la synthèse de poly(hydroxy)uréthanes.....	33
2.1 Synthèse de bis-carbonates cycliques à 5 chaînons.....	35
2.2 Synthèse de poly(hydroxy)uréthanes PHUs.....	36
2.2.1 Influence du substituant du carbonate cyclique.....	37
2.2.2 Réactions secondaires.....	38
2.2.3 Masses molaires et propriétés thermo-mécaniques des PHUs.....	39
2.3 Poly(hydroxy)uréthanes bio-sourcés.....	39
2.3.1 Le glycérol: une source de carbonate cyclique à cinq chaînons bio-sourcés.....	40
2.3.2 Les huiles végétales comme précurseurs de bis-carbonates cycliques.....	42

2.3.3	Autres PHUs bio-sourcés.....	44
	Conclusion	45
	Partie II: Dispersions aqueuses de polyuréthanes.....	47
1	Procédés d'obtention de dispersions aqueuses de polyuréthanes	47
1.1	Procédé d'émulsification du prépolymère.....	48
1.2	Procédé acétone.....	48
1.3	Procédé de dispersion en masse par voie fondue	50
1.4	Procédé bis-cétimine/bis-cétazine	50
2	Elaboration de PU en mini-émulsion.....	51
2.1	Principe de la polymérisation en mini-émulsion.....	51
2.1.1	Procédés d'obtention d'une mini-émulsion.....	52
2.1.2	Stabilité des mini-émulsions et latex	55
2.1.3	Polymérisation en mini-émulsion.....	57
2.2	Latex de PU obtenus par polymérisation en mini-émulsion.....	58
2.2.1	Les débuts de la polymérisation en mini-émulsion de PU.....	58
2.2.2	Les latex de PU bio-sourcés par polymérisation en mini-émulsion.....	60
2.3	Dispersions aqueuses de NIPUs.....	61
2.3.1	Transuréthanisation et uréthanisation.....	61
2.3.2	Dispersions aqueuses de PHUs.....	62
	Conclusion	65
	Projet DAPUBS : Stratégie.....	67
	Références.....	69

Chapitre II : Synthèse de NIPUs par réaction de transuréthanisation en masse

	Introduction.....	75
1	Synthèse de bis-carbamates bio-sourcés sans isocyanates ni phosgène.....	75
1.1	Synthèse de bis-méthylcarbamates à partir de diamines et diméthylcarbonate....	77
1.2	Synthèse de bis-hydroxyéthylcarbamate à partir de diamines et carbonate d'éthylène.....	80

2	<i>Polymérisation en masse par transuréthanisation de bis-carbamates et diols</i>	83
2.1	<i>Etude de la catalyse de transuréthanisation avec BMC-C₃₆ et Pripol® 2033</i>	85
2.2	<i>Polymérisation en masse par transuréthanisation du BMC-C₁₂ et BMC-C₃₆ avec différents diols</i>	94
2.3	<i>Polymérisation par transuréthanisation du BHC-C₃₆</i>	96
2.3.1	<i>Transuréthanisation du BHC-C₃₆ avec du Pripol® 2033</i>	96
2.3.2	<i>Auto-polymérisation du BHC-C₃₆</i>	102
	<i>Conclusion</i>	106
	<i>Références</i>	108

Chapitre III : Poly(hydroxy)uréthanes : vers des PHUs 100% bio-sourcés

	<i>Introduction</i>	111
1	<i>Synthèse de bis-carbonates cycliques à 5 chaînons</i>	112
1.1	<i>Synthèse du bis-carbonate cyclique BCC par chimie thiol-ène</i>	113
1.2	<i>Synthèse de bis-carbonate cyclique BGC à partir de carbonate de glycérol et de diacide gras</i>	114
1.2.1	<i>Synthèse du bis-carbonate cyclique lipidique BGC-C₃₆</i>	115
1.2.2	<i>Synthèse du bis-carbonate cyclique lipidique BGC-E₁₄₅₀</i>	118
2	<i>Polymérisation en masse du BCC</i>	120
2.1	<i>Suivi de la polymérisation du BCC avec la Priamine® 1075</i>	120
2.2	<i>Caractérisation des PHUs par RMN, SEC et DSC</i>	121
3	<i>Polymérisation en masse des bis-carbonates lipidiques BGC-C₃₆ et BGC-E₁₄₅₀</i>	123
3.1	<i>Influence de la stœchiométrie sur la polymérisation</i>	123
3.1.1	<i>Stœchiométrie et masse molaire : loi de Carothers</i>	123
3.1.2	<i>Stœchiométrie et réactions secondaires</i>	125
3.2	<i>Influence de la température sur la cinétique de polymérisation</i>	126
3.2.1	<i>Influence de la température sur la polymérisation du couple BGC-C₃₆ / Priamine® 1075</i>	126
3.2.2	<i>Influence de la température sur la polymérisation du couple BGC-E₁₄₅₀ / Priamine® 1075</i>	128

3.3	<i>Caractérisation et propriétés des PHUs</i>	129
3.3.1	<i>Analyses RMN ¹H</i>	129
3.3.2	<i>Analyses infra-rouge</i>	130
3.3.3	<i>Caractéristiques moléculaires et thermiques des PHUs</i>	132
3.4	<i>Synthèse de réseaux</i>	135
3.4.1	<i>Polymérisation du BGC-C36 avec la Priamine®1075 en présence de DGEBA</i>	135
3.4.2	<i>Polymérisation du BGC-C36 avec la Priamine®1075 en présence d'huile de lin époxydée</i> 136	
	<i>Conclusion</i>	137
	<i>Références</i>	140

Chapitre IV : Synthèse de NIPUs en mini-émulsion

	<i>Introduction</i>	145
	<i>Polymérisation en mini-émulsion: principe et méthodologie</i>	146
1	<i>Transuréthanisation en mini-émulsion</i>	147
2	<i>De la mini-émulsion aux latex de PHU: le cas du BCC</i>	149
2.1	<i>Choix de la diamine</i>	149
2.2	<i>Choix du tensioactif</i>	151
2.3	<i>Augmentation du taux de solide</i>	156
2.4	<i>Autre procédé de mise en émulsion: le procédé Ultra-Turrax</i>	157
2.5	<i>Caractéristiques moléculaires des latex de PHU</i>	159
3	<i>Latex de PHUs issus de bis-carbonates cycliques bio-sourcés</i>	162
3.1	<i>Résultats préliminaires</i>	162
3.2	<i>Etude des mini-émulsions et latex obtenus avec BGC-C₃₆ et Priamine® 1075</i>	165
3.2.1	<i>Optimisation de la formulation</i>	165
3.2.2	<i>Caractéristiques moléculaires des PHUs</i>	167
3.3	<i>Etude des mini-émulsions et latex obtenus avec BGC-E₁₄₅₀ et Priamine® 1075</i> ..	170
	<i>Conclusion</i>	173
	<i>Références</i>	174

<i>Conclusions et perspectives</i>	197
------------------------------------------	-----

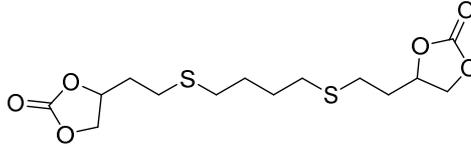
Matériels et méthodes

1 <i>Produits chimiques</i>	203
2 <i>Techniques d'analyse</i>	204
2.1 <i>Résonance magnétique nucléaire (RMN)</i>	204
2.2 <i>Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (IR)</i>	204
2.3 <i>Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)</i>	204
2.4 <i>Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)</i>	204
2.5 <i>Diffusion dynamique de la lumière (DLS)</i>	204
2.5.1 <i>Zetasizer Nano ZS-90 (Malvern)</i>	205
2.5.2 <i>VACSO (Cordouan)</i>	205
3 <i>Synthèse de monomères</i>	206
3.1 <i>Synthèse de BMC-C₃₆ et BMC-C₁₂</i>	206
3.2 <i>Synthèse de BHC-C₃₆</i>	206
3.3 <i>Synthèse de BCC</i>	207
3.4 <i>Synthèse de BGC-C₃₆ et BGC-E₁₄₅₀</i>	207
4 <i>Synthèse de polymères en masse</i>	208
5 <i>Synthèse de PHU par polymérisation en mini-émulsion</i>	208
5.1 <i>Emulsification des monomères</i>	208
5.1.1 <i>Sonde à ultra-sons</i>	208
5.1.2 <i>Rotor-stator</i>	209
5.2 <i>Polymérisation en mini-émulsion</i>	210
<i>Annexes</i>	211

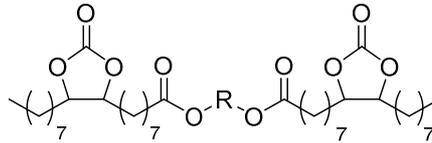
Abréviations

Monomères

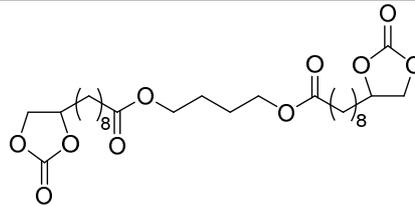
BCC



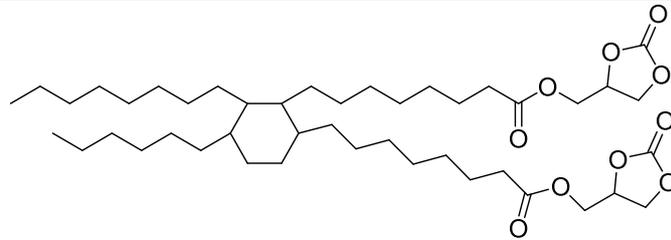
BCI-R



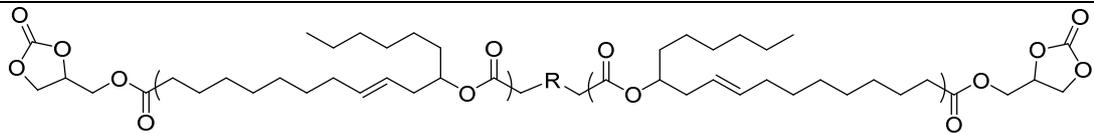
BCT



BGC-C₃₆

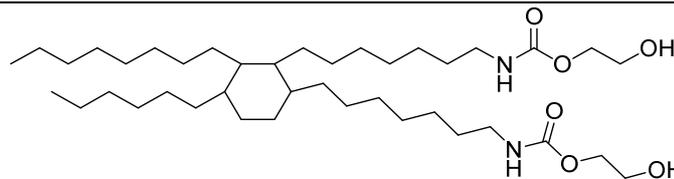


BGC-E₁₄₅₀

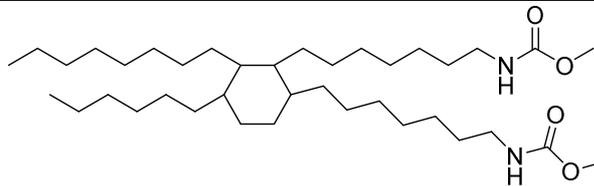


où R=C₃₆

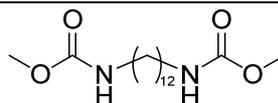
BHC-C₃₆



BMC-C₃₆



BMC-C₁₂



Polymères

NIPU	Polyuréthane sans isocyanate "non-isocyanate polyurethane"
PHU	Poly(hydroxy)uréthane
PU	Polyuréthane
PEO	Poly(oxyde d'éthylène)
PS	Polystyrène
PMMA	Poly(méthacrylate de méthyle)
PPO	Poly(oxyde de propylène)

Réactifs et solvants

BHC	Bis-hydroxyéthylcarbamate
BMC	Bis-méthylcarbamate
CDCl ₃	Chloroforme deutérié
DCC	N,N'-dicyclohexylcarbodiimide
DGEBA	Ether de diglycidyle de bisphénol-A
DMC	Diméthylcarbonate
DMF	Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DMSO-d ₆	Diméthylsulfoxyde deutérié
IPDA	Isophorone diamine
IPDI	Isophorone diisocyanate
THF	Tétrahydrofurane

Tensioactifs

CTAB	Bromure de cetyltriméthylammonium
SDS	Dodécylsulfate de sodium
Tween	Monooléate de sorbitane polyoxyéthylène
Brij	Ether de polyoxyéthylène et d'oléyle

Catalyseurs

DABCO	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ène
DBTDL	Dibutyle dilaurate d'étain
DBTO	Oxyde de dibutylétain
DBU	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane
DMAP	4-Diméthylaminopyridine
DMPA	2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone
FeCl ₃	Chlorure de fer(III)
LiCl	Chlorure de lithium
MeONa	Méthanolate de sodium
NaH	Hydrure de sodium
SnCl ₂	Chlorure d'étain(II)
TBD	1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ène
Ti(OBu) ₄	Butoxyde de titane(IV)

Techniques de mesure

COSY	"homonuclear correlation spectroscopy"
DLS	Diffusion dynamique de la lumière "dynamic light scattering"
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage "differential scanning calorimetry"
HMBC	"heteronuclear Multiple Bond Correlation"
HSQC	"heteronuclear single quantum coherence"
IR	Spectroscopie infra-rouge par transformée de Fourier
RMN	Résonance magnétique nucléaire
SEC	Chromatographie d'exclusion stérique "size exclusion chromatography"

Notations

CMC	Concentration micellaire critique
Đ	Dispersité
DP	Degré de polymérisation
HLB	Balance hydrophile-lipophile
M _n	Masse molaire moyenne en nombre
M _w	Masse molaire moyenne en masse
P _{amb}	Pression ambiante
PDI	Indice de polydispersité
rpm	Tour par minute
T _{eb}	Température d'ébullition
T _f	Température de fusion
T _g	Température de transition vitreuse
wt%	Pourcentage massique

Introduction générale

Les polymères sont aujourd'hui omniprésents dans notre vie quotidienne ; les secteurs de l'automobile, du bâtiment, des textiles, de l'emballage (1er en volume), de la santé, des sports et loisirs, de l'électronique, etc. sont parmi les exemples les plus significatifs. En 60 ans, la production mondiale de polymères est passée de 2 millions de tonnes par an dans les années 50 à presque 300 millions de tonnes en 2013.¹ Cette production est en constante augmentation (environ 2%/an) et répond à une demande mondiale toujours plus importante, en partie liée au développement de l'Asie et des pays émergents. Les polyuréthanes (PUs) constituent une famille de polymères qui représentent 7,4% de la demande européenne en polymère.¹ Historiquement, les premiers polyuréthanes ont été synthétisés par Otto Bayer en 1947.² La voie de synthèse des PUs classiquement employée aujourd'hui est la polyaddition d'un diisocyanate (ou polyisocyanate) avec un diol (ou polyol), comme illustré dans le Schéma 1.

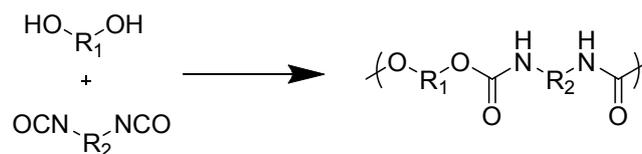


Schéma 1 : Synthèse de PU à partir de diols et diisocyanates

La variété des diisocyanates, polyisocyanates, diols et polyols existants apporte aux PUs une grande versatilité. Ainsi les PUs sont utilisés pour la fabrication de nombreux matériaux. Les mousses polyuréthanes rigides ou flexibles représentent le débouché le plus important ; elles sont principalement utilisées dans les domaines du bâtiment, de l'automobile et du mobilier.³ Les fibres PU élastiques sont utilisées dans le domaine du textile et nombre de formulations polyuréthane sont utilisées dans de très nombreux secteurs (peintures, revêtements, vernis, adhésifs de spécialité, etc.). Toutes ces applications en font une famille de polymères incontournable aujourd'hui.

Les polymères sont principalement issus de ressources fossiles, les PUs ne dérogent pas à la règle. En raison de l'impact environnemental lié à l'utilisation de carbone fossile, la recherche s'oriente aujourd'hui vers l'utilisation de ressources renouvelables pour la production d'énergie et de matériaux. La production mondiale de 'plastique' bio-sourcé (c'est-à-dire issu au moins partiellement de la biomasse renouvelable) est en pleine croissance ; celle-ci était de 1 million de tonnes en 2013 et est estimée à 5,6 millions de

tonnes en 2018.⁴ Parmi les ressources renouvelables, la biomasse lignocellulosique (bois, plantes annuelles, etc.) est, de loin, la plus importante.^{5,6} Les huiles végétales représentent la seconde ressource disponible, avec 181 millions de tonnes métriques produites au niveau mondial entre octobre 2014 et octobre 2015.⁷ La production annuelle d'huile végétale est en constante augmentation, de l'ordre de 2 à 3% par an. Ces dernières sont obtenues par trituration et raffinage des plantes oléagineuses, comme les graines de soja, de tournesol, de ricin, de palme, ou de lin par exemple. Elles sont majoritairement composées de triglycérides, qui sont formées de l'association de trois acides gras et d'une molécule de glycérol (Schéma 2).

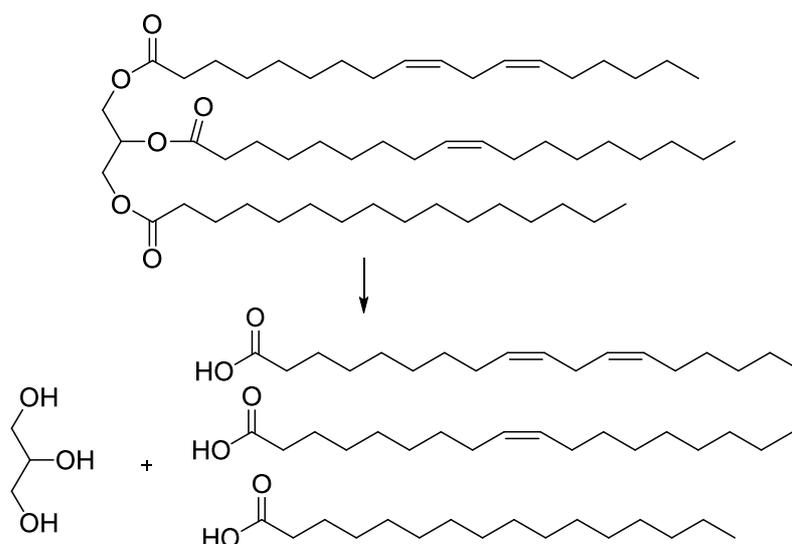


Schéma 2: Triglycéride composé de trois acides gras

Les huiles végétales et les acides ou ester gras sont considérés comme des molécules 'plateforme' du fait de la variété des possibilités de modifications chimiques qu'elles offrent pour la synthèse de synthons et polymères. Ces modifications chimiques peuvent se faire *via* les fonctions acide carboxylique ou ester, les insaturations ou encore les fonctions hydroxyle (dans le cas de l'acide ricinoléique).⁸⁻¹² En ce sens, les dérivés lipidiques sont très utilisés pour la synthèse de polyuréthanes. Il existe aujourd'hui de nombreux polyols bio-sourcés commerciaux pour la synthèse de PUs.^{8,13,14} La plupart sont issus de triglycérides époxydées et ont donc des fonctionnalités supérieures à 2, conduisant à la formation de réseaux tridimensionnels.

A contrario, il existe peu d'isocyanates bio-sourcés par rapport à la variété des polyols disponibles. Dans les années 70, General Mills Inc. a produit un diisocyanate dérivé d'un dimère d'acide gras à 36 carbones et de phosgène sous le nom de DDI-1410 pour la synthèse de PU.^{15,16} Ce diisocyanate aujourd'hui commercialisé par BASF (Schéma

3)¹⁷ est utilisé pour la synthèse de PUs entièrement bio-sourcés par plusieurs groupes de recherche.¹⁸⁻²⁰

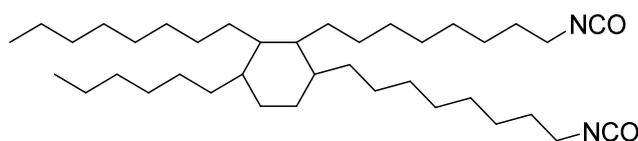


Schéma 3: Représentation idéalisée du DDI 1410

D'autres méthodes de synthèse de polyisocyanates bio-sourcés ont été développées, mais elles ne sont pas encore employées à l'échelle industrielle.²¹⁻²⁵

Par ailleurs, les isocyanates ainsi que leur précurseur, le phosgène, sont toxiques. Il est donc important de chercher à s'affranchir de leur utilisation. Dans cette optique, de nouvelles voies de synthèse de PUs sans isocyanate (aussi appelés NIPUs « Non-Isocyanate PolyUrethanes ») se développent aujourd'hui, permettant l'accès à des PUs entièrement bio-sourcés.²⁶⁻²⁹ La voie la plus étudiée est l'aminolyse de carbonates cycliques. Il s'agit de la polyaddition de poly(carbonates cycliques) (le plus souvent à 5 chaînons) avec des diamines ou polyamines conduisant à la formation de poly(hydroxy)uréthanes (PHUs) (Schéma 4). Ces derniers possèdent un nombre important de groupements hydroxyle dans leur squelette (un par fonction uréthane) et diffèrent en ce sens des PUs 'classiques' obtenus par la voie polyol.

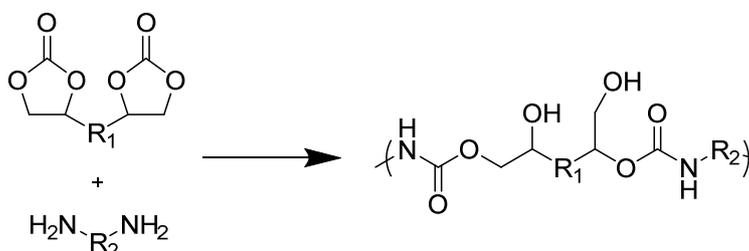


Schéma 4 : Synthèse de PHU (NIPU) par polyaddition d'une diamine avec un bis-carbonate cyclique à cinq chaînons

Une autre voie de synthèse de NIPU procède par polymérisation par transuréthanisation de bis-carbamates et de diols. Dans ce cas, il s'agit d'une réaction de polycondensation, avec élimination d'un sous produit, le plus souvent un alcool tel que le méthanol ou l'éthylène glycol (Schéma 5).

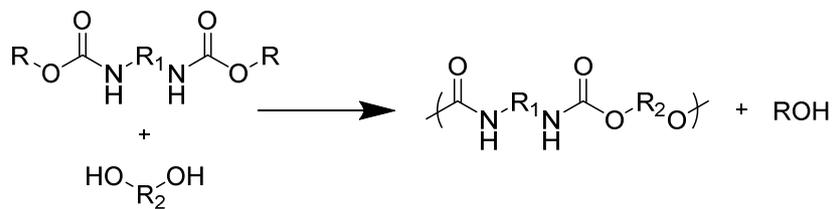


Schéma 5 : Synthèse de NIPU par polycondensation d'un bis-carbamate avec un diol

Cette thèse s'inscrit dans le projet DAPUBS ("Dispersion Aqueuses de PolyUréthanes Bio-Sourcés sans isocyanates") financé par l'ADEME, et vise l'élaboration de dispersions aqueuses de NIPUs bio-sourcés. En effet pour de très nombreuses applications, notamment dans les domaines des peintures, revêtements et adhésifs, des dispersions aqueuses de PUs sont recherchées. Ce projet a été réalisé en partenariat avec le Centre Technique Industriel des Huiles et Corps Gras ITERG et le groupe OLEON qui est la division oléochimie de la Société AVRIL.

Les objectifs de la thèse sont doubles, à savoir (i) développer de nouvelles voies de synthèse des PUs plus 'vertes' c'est-à-dire en utilisant des matières premières renouvelables et non toxiques³⁰ et (ii) élaborer des dispersions aqueuses concentrées (latex) de ces matériaux. Deux voies de synthèse de NIPUs ont été étudiées: la transuréthanisation et l'aminolyse des carbonates cycliques. Au laboratoire, de précédents travaux ont permis la synthèse de monomères bis-carbonates cycliques bio-sourcés et l'étude de leur polymérisation pour la production de PHU.³¹⁻³³ Dans cette thèse, la voie de synthèse de NIPUs par transuréthanisation sera donc particulièrement étudiée, notamment du point de vue de la catalyse. Par ailleurs, le choix de la polymérisation en mini-émulsion a été fait pour préparer les dispersions aqueuses de NIPUs. La synthèse de monomères bio-sourcés et la catalyse de polymérisation ont tout d'abord été étudiées pour trouver des conditions de polymérisation compatibles avec ce type de procédé en mini-émulsion.

Le premier chapitre de cette thèse est une analyse bibliographique divisée en deux parties. Dans la première partie, les conditions de synthèse des NIPUs par les voies de transuréthanisation et d'aminolyse des carbonates cycliques sont décrites de façon détaillée. La synthèse des monomères bis-carbamates et bis-carbonates cycliques est présentée sur les NIPUs issus de ressources oléagineuses. Les méthodes de préparation de dispersions aqueuses de PU sont ensuite exposées dans une seconde partie. Les procédés industriels classiquement utilisés pour l'élaboration de PUs ainsi que celui de la polymérisation en mini-émulsion sont également présentés.

Dans le second chapitre, la synthèse de NIPUs par transuréthanisation est présentée. Trois monomères bis-carbamates bio-sourcés ont été synthétisés en une seule étape. La catalyse de polymérisation par transuréthanisation en masse a ensuite été étudiée, dans l'objectif de trouver des conditions de polymérisations compatibles avec une polymérisation en mini-émulsion. Enfin, plusieurs PUs bio-sourcés ont été synthétisés en masse à partir des trois monomères bis-carbamates et de différents diols. Les caractéristiques thermiques et moléculaires de ces PUs sont discutées.

Le troisième chapitre porte sur la synthèse et la polymérisation de bis-carbonates cycliques bio-sourcés. Là aussi, la polymérisation en masse a été étudiée afin de trouver des conditions de polymérisation adaptables à la polymérisation en mini-émulsion. Pour cela, trois bis-carbonates cycliques à cinq chaînons ont été synthétisés, dont deux bio-sourcés qui sont obtenus par estérification de dimères d'acides gras avec du carbonate de glycérol. Leurs polymérisations avec une diamine bio-sourcée ont été étudiées à différentes températures. Les caractéristiques thermiques et moléculaires des PHUs obtenus sont ensuite discutées.

Le quatrième chapitre porte sur la synthèse de NIPUs par polymérisation en mini-émulsion. Après une étude préliminaire sur la faisabilité de la polymérisation en mini-émulsion de NIPUs par réaction de transuréthanisation, notre choix s'est porté sur la synthèse de latex de PHUs. Dans un premier temps, des conditions optimales de mise en émulsion des monomères ont été recherchées (nature du tensioactif, de l'agent hydrophobe, taux de solide) afin d'obtenir des mini-émulsions stables. Cette étude a été effectuée à l'aide d'un monomère bis-carbonate cyclique non bio-sourcé. Les mini-émulsions ont ensuite été polymérisées afin d'obtenir des latex de PHU. Par la suite, les conditions de mise en émulsion ont été adaptées pour des monomères bis-carbonates lipidiques, afin d'aboutir à des latex de PHUs entièrement bio-sourcés. Les distributions de tailles de gouttelettes et particules des mini-émulsions et latex sont discutées tout au long de ce chapitre, et les caractéristiques moléculaires des PHUs obtenus par polymérisation en mini-émulsion comparées à celles des PHUs obtenus par polymérisation en masse.

Références

- (1) PlasticsEurope. *Plastics - the Facts 2014/15*; 2015.
- (2) Bayer, O. *Angew. Chemie***1947**, 59 (9), 257–272.
- (3) American Chemistry Council. *The economic benefits of the US Polyurethanes Industry - 2013*; 2014.
- (4) Bioplastics, E. *Frequently Asked Questions on Bioplastics*; 2015.
- (5) Gallezot, P. *Green Chem.***2007**, 9 (4), 295.
- (6) Isikgor, F. H.; C. Remzi Becer. *Polym. Chem.***2015**, 6, 4497–4559.
- (7) United States Department of Agriculture. *Oilseeds: world markets and trade*; 2015.
- (8) Desroches, M.; Escouvois, M.; Auvergne, R.; Caillol, S.; Boutevin, B. *Polym. Rev.***2012**, 52 (1), 38–79.
- (9) Boyer, A. Design de nouveaux synthons dérivés de l'acide oléique : application à la synthèse de polyuréthanes, Bordeaux 1, 2010.
- (10) Montero de Espinosa, L.; Meier, M. A. R. *Eur. Polym. J.***2011**, 47 (5), 837–852.
- (11) Mutlu, H.; Meier, M. A. R. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.***2010**, 112 (1), 10–30.
- (12) Biermann, U.; Bornscheuer, U.; Meier, M. A. R.; Metzger, J. O.; Schäfer, H. J. *Angew. Chemie Int. Ed.***2011**, 50 (17), 3854–3871.
- (13) Pfister, D. P.; Xia, Y.; Larock, R. C. *ChemSusChem***2011**, 4 (6), 703–717.
- (14) Petrovic, Z. *Polym. Rev.***2008**, 48 (March), 109–155.
- (15) Cacella, A. F. Interbonded compressed polyurethane foam materiel and method of making same. US3622435, 1971.
- (16) Kamal, M. R.; Kuder, R. C. Diisocyanates. US3691225, 1972.
- (17) BASF. DDI® diamines & diisocyanates <http://www.dispersions-pigments.basf.us/p02/USWeb-Internet/pigments/en/content/microsites/pigmentsdispersions/products/DDI> (accessed Aug 11, 2015).
- (18) Charlon, M.; Heinrich, B.; Matter, Y.; Couzigné, E.; Donnio, B.; Avérous, L. *Eur. Polym. J.***2014**, 61, 197–205.
- (19) Li, Y.; Noorder, B. A. J.; van Benthem, R. A. T. M.; Koning, C. E. *Eur. Polym. J.***2014**, 52, 12–22.
- (20) Li, Y.; Noorder, B. A. J.; van Benthem, R. A. T. M.; Koning, C. E. *ACS Sustain. Chem. Eng.***2014**, 2 (4), 788–797.
- (21) Coury, J. A. Organic isocyanate preparation. US3707496, 1972.
- (22) Hojabri, L.; Kong, X.; Narine, S. S. *Biomacromolecules***2009**, 10, 884–891.
- (23) Hojabri, L.; Kong, X.; Narine, S. S. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.***2010**, 48, 3302–3310.
- (24) More, A. S.; Lebarbé, T.; Maisonneuve, L.; Gadenne, B.; Alfes, C.; Cramail, H. *Eur. Polym. J.***2013**, 49, 823–833.
- (25) Cayli, G.; Küsefoglul, S. *J. Appl. Polym. Sci.***2008**, 109 (5), 2948–2955.
- (26) Guan, J.; Song, Y.; Lin, Y.; Yin, X.; Zuo, M.; Zhao, Y.; Tao, X.; Zheng, Q. *Ind. Eng. Chem. Res.***2011**, 50 (11), 6517–6527.
- (27) Delebecq, E.; Pascault, J. P.; Boutevin, B.; Ganachaud, F. *Chem. Rev.***2013**, 113, 80–118.
- (28) Kathalewar, M. S.; Joshi, P. B.; Sabnis, A. S.; Malshe, V. C. *RSC Adv.***2013**, 3, 4110–4129.
- (29) Kreye, O.; Mutlu, H.; Meier, M. A. R. *Green Chem.***2013**, 15 (6), 1431–1455.
- (30) Anastas, P. T.; Warner, J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice*; Oxford University Press: New York, 1998.
- (31) Maisonneuve, L. Vegetable oils as platform for the design of sustainable and non-isocyanate thermoplastic polyurethanes, Université de Bordeaux 1, 2013.
- (32) Maisonneuve, L.; More, A. S.; Foltran, S.; Alfes, C.; Robert, F.; Landais, Y.; Tassaing, T.; Grau, E.; Cramail, H. *RSC Adv.***2014**, 4 (49), 25795–25803.
- (33) Maisonneuve, L.; Wirotius, A.-L.; Alfes, C.; Grau, E.; Cramail, H. *Polym. Chem.***2014**, 5 (21), 6142–6147.

Chapitre I : analyse bibliographique

Les polyuréthanes sans isocyanates (NIPUs) et les latex de polyuréthane

Table des matières

<i>Partie I: Les polyuréthanes sans isocyanate (NIPUs)</i>	21
<i>Introduction</i>	21
<i>1 Polyuréthanes sans isocyanates (NIPUs) par réaction de transuréthanisation</i>	21
1.1 <i>Synthèse de carbamate sans phosgène ni isocyanates</i>	22
1.1.1 <i>Synthèse de bis-alkylcarbammates</i>	22
1.1.2 <i>Synthèse de bis-hydroxyalkylcarbammates</i>	24
1.1.3 <i>Synthèse de monomères de type AB</i>	25
1.2 <i>Des carbammates aux polyuréthanes</i>	25
1.2.1 <i>Polycondensation des bis-alkylcarbammates et polyols</i>	25
1.2.2 <i>Polycondensation de bis-hydroxyalkylcarbammates</i>	26
1.2.3 <i>Auto-polymérisation de monomères de type AB</i>	28
1.3 <i>PU's bio-sourcés obtenus par polytransuréthanisation</i>	29
1.3.1 <i>Bis-carbammates à partir de DMC ou carbonate d'éthylène</i>	30
1.3.2 <i>Autres voies d'accès aux carbammates dérivés d'acides gras</i>	32
2 <i>Les bis-carbonates cycliques: des synthons prometteurs pour la synthèse de poly(hydroxy)uréthanes</i>	33
2.1 <i>Synthèse de bis-carbonates cycliques à 5 chaînons</i>	35
2.2 <i>Synthèse de poly(hydroxy)uréthanes PHUs</i>	36
2.2.1 <i>Influence du substituant du carbonate cyclique</i>	37
2.2.2 <i>Réactions secondaires</i>	38
2.2.3 <i>Masses molaires et propriétés thermo-mécaniques des PHUs</i>	39
2.3 <i>Poly(hydroxy)uréthanes bio-sourcés</i>	39
2.3.1 <i>Le glycérol: une source de carbonate cyclique à cinq chaînons bio-sourcés</i>	40
2.3.2 <i>Les huiles végétales comme précurseurs de bis-carbonates cycliques</i>	42
2.3.3 <i>Autres PHUs bio-sourcés</i>	44
<i>Conclusion</i>	45
<i>Partie II: Dispersions aqueuses de polyuréthanes</i>	47
1 <i>Procédés d'obtention de dispersions aqueuses de polyuréthanes</i>	47

1.1	Procédé d'émulsification du prépolymère.....	48
1.2	Procédé acétone.....	48
1.3	Procédé de dispersion en masse par voie fondue	50
1.4	Procédé bis-cétimine/bis-cétazine	50
2	Elaboration de PU en mini-émulsion.....	51
2.1	Principe de la polymérisation en mini-émulsion.....	51
2.1.1	Procédés d'obtention d'une mini-émulsion.....	52
2.1.2	Stabilité des mini-émulsions et latex	55
2.1.3	Polymérisation en mini-émulsion.....	57
2.2	Latex de PU obtenus par polymérisation en mini-émulsion.....	58
2.2.1	Les débuts de la polymérisation en mini-émulsion de PU.....	58
2.2.2	Les latex de PU bio-sourcés par polymérisation en mini-émulsion	60
2.3	Dispersion aqueuses de NIPUs.....	61
2.3.1	Transuréthanisation et uréthanisation.....	61
2.3.2	Dispersion aqueuses de PHUs.....	62
	Conclusion	65
	Projet DAPUBS : Stratégie.....	67
	Références.....	69

Partie I:

Les polyuréthanes sans isocyanate (NIPUs)

Introduction

Cette thèse s'intéresse à la synthèse de monomères bio-sourcés et à leur polymérisation en mini-émulsion dans l'objectif de préparer des dispersions aqueuses (latex) de polyuréthanes. Dans la première partie de ce chapitre, nous décrivons les nouvelles voies de synthèse des polyuréthanes (PUs) plus respectueuses de l'Homme et de l'environnement avant d'analyser plus en détail, dans la deuxième partie, le principe des polymérisations en dispersion aqueuse et leurs applications à la synthèse de PUs.

Les PUs sont en général issus de la polyaddition entre un di(poly)isocyanate et un di(poly)ol, comme le montre le Schéma I-1.

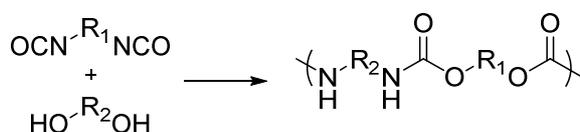


Schéma I-1: Synthèse de polyuréthane à partir de diisocyanates et de diols

Dans cette étude, nous avons étudié d'autres voies de synthèse de PUs évitant l'utilisation d'isocyanates (NIPUs pour « Non-Isocyanate PolyUrethanes »). Ces voies présentent aujourd'hui un intérêt grandissant car elles s'affranchissent de l'utilisation d'isocyanates, et surtout de phosgène (gaz hautement toxique utilisé dans la synthèse des isocyanates). Les principales voies d'obtention des NIPUs sont les réactions de transuréthanisation et d'aminolyse des carbonates. Une attention particulière est portée sur les PUs bio-sourcés obtenus par ces voies.

1 Polyuréthanes sans isocyanates (NIPUs) par réaction de transuréthanisation

La condensation d'un alcool avec un carbamate produit un uréthane. Cette réaction est appelée transuréthanisation ou transcarbamoxylation (Schéma I-2). Lorsque des monomères plurifonctionnels sont utilisés, des polyuréthanes sont obtenus. Le produit de condensation est un alcool de faible masse molaire.

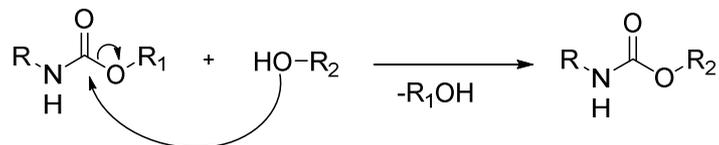


Schéma I-2: Mécanisme de la transuréthanisation

Les PUs obtenus par cette polycondensation ont des structures équivalentes à ceux obtenus par la polyaddition de polyisocyanates et de polyols. Ainsi, cette voie permet de produire des PUs sans isocyanates qui ont des propriétés similaires aux PUs classiquement développés aujourd'hui à l'échelle industrielle. Dans cette optique, de nombreux monomères bis-carbamates ont été synthétisés sans utiliser de phosgène, et leurs polycondensations avec des polyols ont été étudiées.

1.1 Synthèse de carbamate sans phosgène ni isocyanates

Les carbamates peuvent être synthétisés par différentes voies.^{1,2} Nous discuterons ici uniquement des voies n'utilisant pas de phosgène et qui ont permis des réactions de polycondensation par transuréthanisation. Il existe trois sortes de carbamates : les bis-alkylcarbamates, les bis-hydroxyalkylcarbamates et les monomères de type AB (Figure I-1).

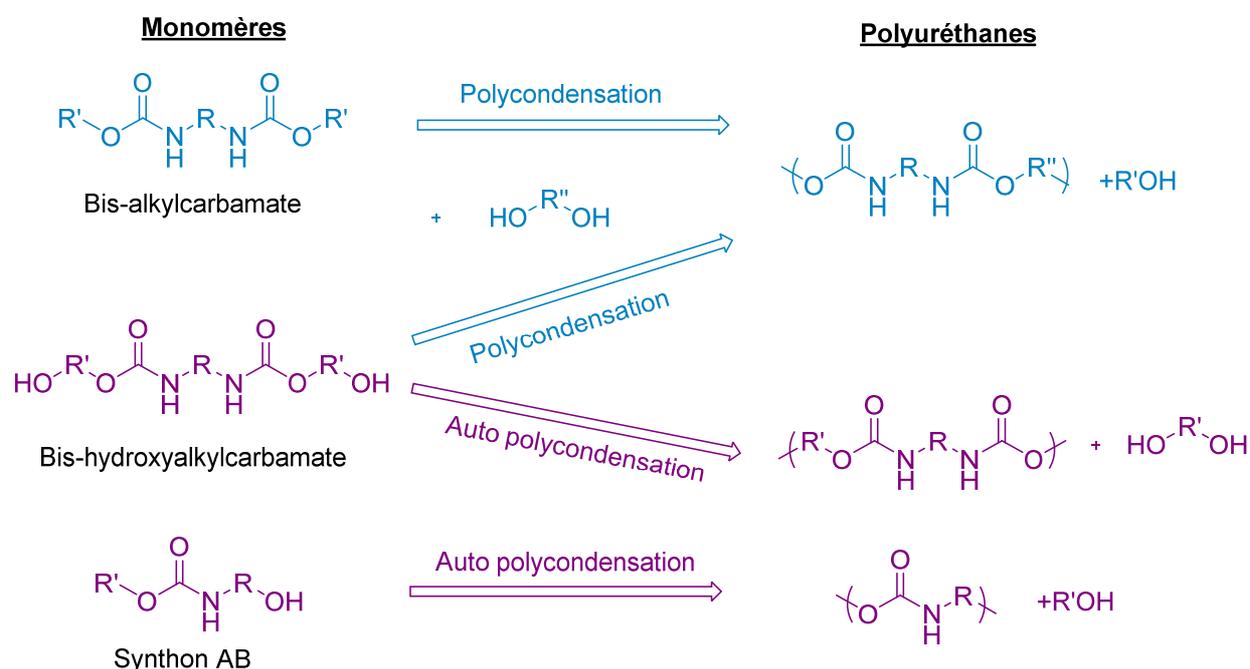


Figure I-1: Les trois voies principales menant aux PUs par transuréthanisation

1.1.1 Synthèse de bis-alkylcarbamates

Les bis-alkylcarbamates sont facilement synthétisés par réaction d'un diisocyanate sur un alcool tel que le méthanol ou le phénol.³ Une voie permettant d'éviter l'utilisation d'isocyanates consiste à coupler des dialkylcarbonates à des diamines afin de préparer

des bis-alkylcarbammates. Le dialkylcarbonate le plus utilisé est le diméthylcarbonate (DMC). A l'origine, le DMC était préparé industriellement par phosgénation du méthanol. Aujourd'hui une voie sans phosgène est disponible en utilisant du monoxyde de carbone, du méthanol et du dioxygène.⁴ Il peut aussi être obtenu à partir de dioxyde de carbone et de méthanol.^{5,6} D'autres dialkylcarbonates sont accessibles à partir du diméthylcarbonate par transcarbonatation avec différents alcools (éthanol, phénol, etc...⁷

Les bis-méthylcarbammates sont obtenus par méthoxycarbonylation de diamines avec du DMC (Schéma I-3). Le DMC (ou d'autres dialkylcarbonates) sont généralement utilisés en excès pour solubiliser les diamines, jouant ainsi le double rôle de réactif et solvant.

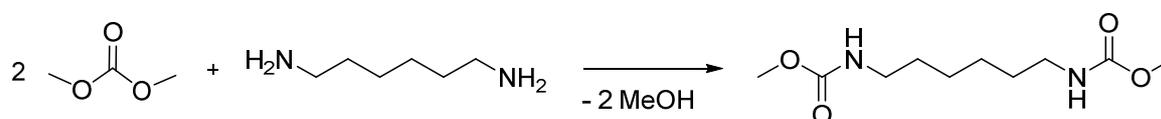


Schéma I-3: Méthoxycarbonylation de l'hexaméthylène diamine avec du DMC

Cette réaction nécessite en général l'addition d'un catalyseur pour obtenir une conversion totale. De nombreux catalyseurs sont utilisés dans la littérature, ces derniers sont récapitulés Figure I-2. Des catalyseurs métalliques ont été utilisés,⁸⁻¹² mais ils peuvent être substitués par des catalyseurs organiques. Deepa et coll. utilisent un excès de DMC en présence de méthanolate de sodium avec l'hexaméthylène diamine ou l'isophorone diamine. Les auteurs obtiennent les bis-méthylcarbammates désirés après 6h sous reflux.¹³⁻¹⁵ D'autres groupes de recherche utilisent le catalyseur organique 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ène (TBD) dans des conditions similaires.¹⁶⁻¹⁸

Un catalyseur supporté sur silice méso-poreuse (Na-MCM-41) s'est avéré efficace pour la synthèse de bis-méthylcarbammate à partir d'hexaméthylène diamine sous reflux.¹⁹ D'autres catalyseurs permettent la réaction : Jain et coll. ont synthétisé des méthylcarbammates à partir de monoamines linéaires, cycliques et aromatiques en utilisant la L-proline couplée au TBAB en 3h à température ambiante.²⁰ Une autre option est l'utilisation de liquides ioniques comme catalyseurs : Deng et coll. ont étudié différents liquides ioniques et ont pu obtenir la méthoxycarbonylation de l'hexaméthylène diamine en quelques heures à 60-100°C avec [MIm(CH₂)₄SO₃H]TfO.²¹

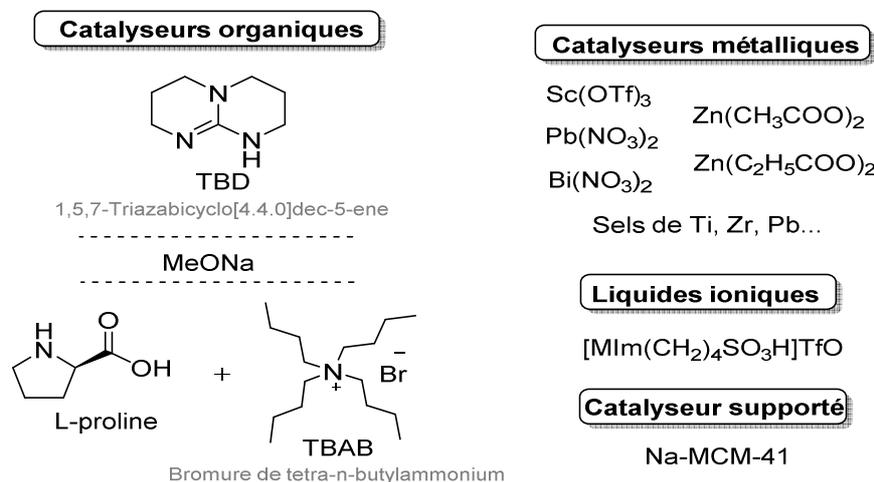


Figure I-2 : Catalyseurs pour la synthèse de bis-alkylcarbamates

Par ailleurs, deux groupes de recherches ont synthétisé des méthylcarbamates à partir de monoamines et dioxyde de carbone supercritique, sans aucun catalyseur.^{22,23}

D'autres alkylcarbamates ont été synthétisés, tels que des éthylcarbamates et phénylcarbamates à partir de diéthylcarbonate et diphénylcarbonate respectivement. Les conditions de réaction sont similaires à celles utilisant du DMC.²⁴⁻²⁶

Enfin, il est important de noter qu'il existe d'autres voies de synthèse de N-méthylcarbamates et bis-méthylcarbamates à partir de synthons bio-sourcés. Ceux-ci seront décrits dans le paragraphe 1.3.

1.1.2 Synthèse de bis-hydroxyalkylcarbamates

Les bis-hydroxyalkylcarbamates sont facilement synthétisés par addition d'un carbonate cyclique sur une diamine (Schéma I-4).²⁷⁻²⁹ Les carbonates cycliques les plus souvent employés sont le carbonate d'éthylène et le carbonate de propylène. Le carbonate d'éthylène est un précurseur attractif puisqu'il peut être obtenu à partir d'oxyde d'éthylène et de dioxyde de carbone. La réaction de synthèse de bis-hydroxyéthylcarbamates est exothermique et ne nécessite pas de catalyse. Des amines primaires comme secondaires peuvent être utilisées.

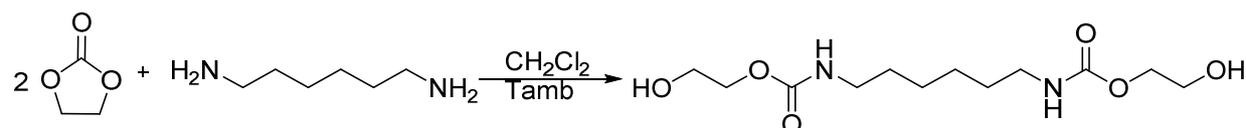


Schéma I-4: Synthèse d'un bis-hydroxyéthylcarbamate à partir de carbonate d'éthylène et d'1,6-hexanediamine

Rokicki et coll. ont effectué cette synthèse à partir d'1,4-butanediamine et d'1,6-hexanediamine avec le carbonate d'éthylène dans du dichlorométhane à température

ambiante.³⁰ Plus tard, Yang et coll. ont fait cette même réaction sans solvant en augmentant la température à 120°C.^{31,32}

1.1.3 Synthèse de monomères de type AB

Des monomères difonctionnels sont nécessaires afin d'obtenir un polymère par condensation. Une voie intéressante est la synthèse de monomères de type AB avec deux fonctionnalités réactives: un carbamate et un alcool. L'avantage de tels monomères est que la stœchiométrie entre les fonctionnalités est toujours respectée, ainsi la polymérisation n'est pas limitée par un écart à la stœchiométrie. Il existe quelques exemples dans la littérature de tels monomères: Sharma et al. ont utilisé des amino-alcools et l'ε-caprolactone avec du diphenylcarbonate ou de l'éthylène carbonate pour obtenir des monomères de type AB.^{25,33,34} Un exemple est présenté dans le Schéma I-5.

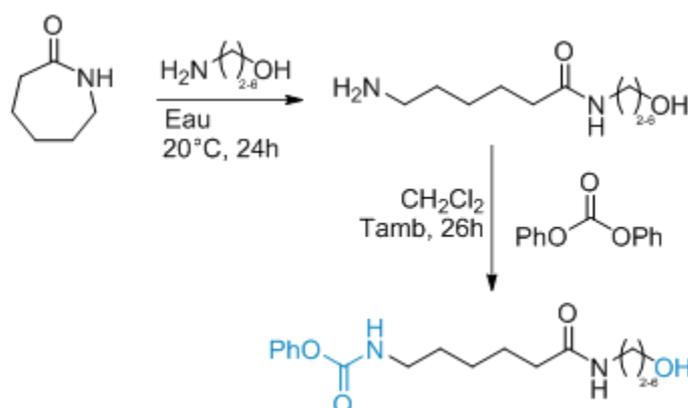


Schéma I-5 : Synthèse de α-hydroxy-ω-O-phénylcarbamate³⁴

1.2 Des carbamates aux polyuréthanes

Dans la littérature, les polymérisations par transuréthanisation se déroulent en général à des températures supérieures à 150°C en présence de catalyseurs. La polymérisation se fait en deux étapes: une première étape sous air ou azote afin d'oligomériser les monomères, puis une deuxième étape sous vide dynamique afin d'enlever l'alcool généré et ainsi déplacer l'équilibre réactionnel vers la formation de polymère.

1.2.1 Polycondensation des bis-alkylcarbamates et polyols

La polycondensation de bis-alkylcarbamates et polyols a été principalement étudiée avec des bis-méthylcarbamates et bis-phénylcarbamates. En effet, le phénol est un bon groupe partant et le méthanol est facilement éliminé du milieu réactionnel par distillation sous vide.

Les polymérisations des bis-méthylcarbamates (BMCs) représentés Figure I-3 ont été étudiées par Jayakannan et coll.^{13,14,35} Des diols aliphatiques, cycliques et polymères ont

été utilisés. Le procédé de polymérisation consiste à chauffer les monomères à 150°C pendant 4h sous un flux d'azote en présence de $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ en quantités catalytiques (3,3mol%). Ensuite, la réaction se poursuit pendant 2h sous vide dynamique. De façon logique, les caractéristiques des PUs dépendent des monomères utilisés: la T_g a pu être modulée de 31°C à 120°C avec des masses molaires moyennes en masse (M_w) allant de 3,9 à 47,7 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. Les alcools primaires sont plus réactifs que les secondaires dans ces conditions; ainsi ils donnent des polymères de masses molaires plus élevées. Cependant, il n'y a pas de différence notable de réactivité entre les différents BMCs pour un même diol.

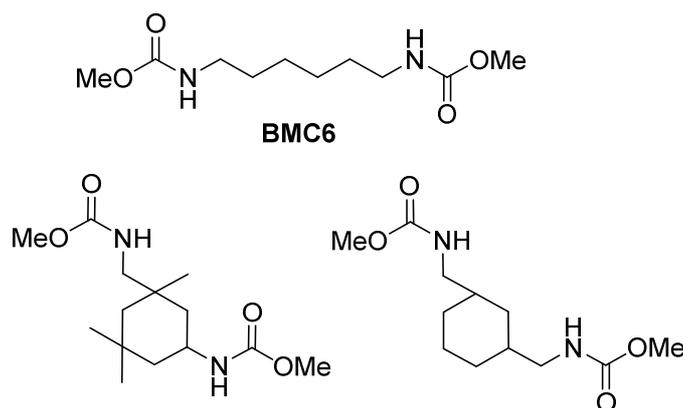


Figure I-3: Bis-méthylcarbamates BMCs

Plus récemment, Hengshui et coll. ont effectué la polymérisation du BMC6 (Figure I-3) avec un macrodiol de polycarbonate dans des conditions similaires.¹⁹ Le catalyseur utilisé est DBTO; après une première étape à 100°C pendant 1h, la température du milieu est augmentée jusqu'à 185°C pendant quelques heures sous vide dynamique. Les polymères sont des poly(carbonate uréthane)s, leurs M_w varient de 57 à 79 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ avec des dispersités de 1,3 à 1,6. Des analyses DRX ont permis de démontrer la semi-cristallinité de ces polymères selon la longueur des segments mous et durs. Dans une étude similaire, Liu et al. ont obtenu des résultats comparables sur la polymérisation de BMC6 avec divers diols en présence de DBTO.³⁶

Il est intéressant de remarquer que dans tous les exemples de la littérature, aucune réaction ne se produit sans catalyseur. De plus, la formation d'urée n'est pas rapportée avec des précurseurs alkylcarbamates.

1.2.2 Polycondensation de bis-hydroxyalkylcarbamates

Les bis-hydroxyalkylcarbamates (BHCs) peuvent s'auto-polymériser car ils ont à la fois des fonctions alcool et carbamate. L'auto-polymérisation a été étudiée sur les

bis-hydroxyéthylcarbamates BHC6 et BHC12 décrits en Figure I-4. L'éthylène glycol formé peut être éliminé sous vide ou par distillation azéotropique avec du xylène.

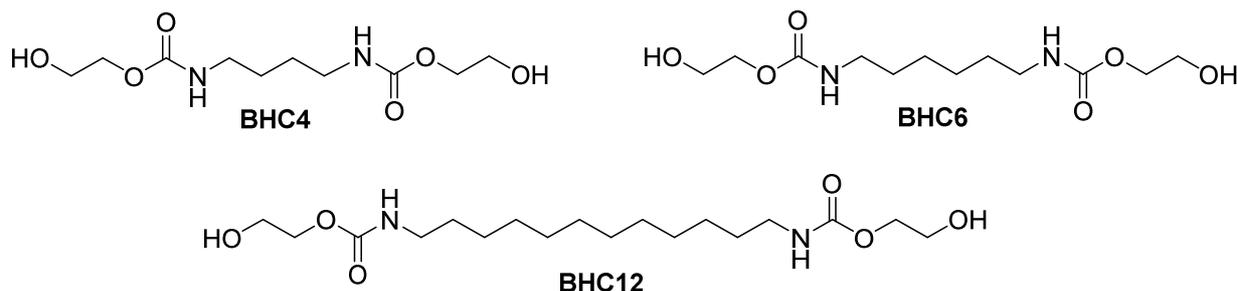


Figure I-4: Bis-hydroxyéthylcarbamates

En 1957, Scott et coll. ont publié l'auto-polymérisation du BHC6 (Figure I-4) sans solvant en présence d'oxyde de baryum à 150°C sous vide.³⁷ Plus tard, Yang et coll. ont utilisé une procédure en deux étapes: la polymérisation du BHC6 a été effectuée à 170°C en masse en présence de chlorure d'étain(II) sous azote puis sous pression réduite.^{31,32} Des masses molaires jusqu'à $M_n=62,7 \text{ kg.mol}^{-1}$ ont été obtenues avec une dispersité de 2. Les polymères sont cristallins avec des T_g autour de 25-30°C et des T_f de 153°C.

Des unités urée ont pu être observées dans le squelette du polymère. Cela peut s'expliquer par la production de carbonate d'éthylène par réactions de rétro-scission des fonctions hydroxyle sur le carbamate comme décrit dans le Schéma I-6. L'amine formée peut alors réagir avec un autre hydroxycarbamate et ainsi former une fonction urée. Cette réaction indésirable a pu être supprimée en diminuant la température de réaction en dessous de 180°C.³² Utsuno et coll. ont étudié l'influence des conditions de réaction (catalyseur, atmosphère) sur la polymérisation de tels bis-hydroxyéthylcarbamates en utilisant des catalyseurs à base d'étain à 145-150°C dans le xylène sous air ou azote.³⁸ Les meilleurs résultats ont été obtenus avec DBTO sous azote: les masses molaires sont presque deux fois supérieures et le produit incolore par rapport à ceux obtenus sous air. Cependant, les masses molaires restent faibles, avec un M_n maximum de 5,3 kg.mol^{-1} et une dispersité de 2. La T_g du polymère obtenu à partir du BHC6 est de 26°C.

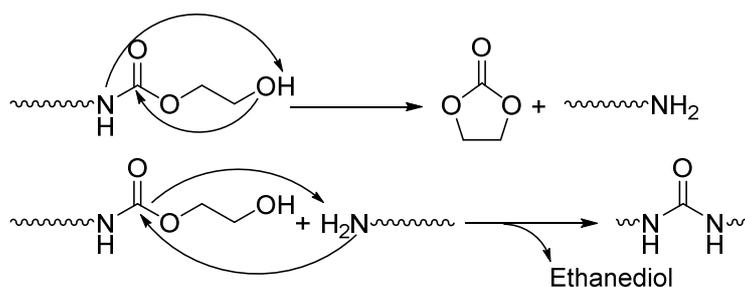


Schéma I-6: Réaction secondaire de rétro-scission : formation d'urée

Afin de moduler les propriétés des PUs synthétisés à partir des bis-hydroxyalkylcarbammates, ces derniers peuvent également être polymérisés avec différents diols afin d'apporter des segments mous ou durs. Dans la plupart des cas, les fonctions hydroxyle du BHC participent aussi à la polymérisation dans une moindre mesure.

Scott et coll. ont effectué la polymérisation du BHC6 avec deux diols différents: le 2,2-bis(4- β -hydroxyéthoxyphényl)-propane et le 4,4'-bis(-2-hydroxyéthoxy)-phénylesulfone.³⁷ La polymérisation a été faite en masse avec de l'oxyde de baryum et/ou de borate de zinc sous vide à haute température (au delà de 220°C). Plus tard, Piotrowska et coll. ont étudié la polymérisation du BHC4 et BHC6 avec des diols aliphatiques dans le xylène en présence de DBTO.³⁰ Des polymères semi-cristallins ont été obtenus, avec des masses molaires relativement faibles ($M_n=3,5 \text{ kg.mol}^{-1}$ avec des dispersités de 1,8-1,9). Les polymères dérivés du BHC6 et du 1,6-hexanediol ont une T_g de 18,5°C et une T_f de 141,5°C. La présence d'urée dans le squelette du polymère a été démontrée par RMN.

Récemment, Yang et coll. ont effectué la polymérisation du BHC6 avec de nombreux diols tels que des PEO, polyamides et poly(ester-amide)s contenant des alcools terminaux.^{32,39,40} Le catalyseur utilisé est SnCl_2 ; la température de réaction varie entre 170 et 200°C en fonction du diol. La réaction se fait en plusieurs étapes, en commençant par une polymérisation sous atmosphère d'azote pour finir sous pression réduite. La masse molaire des polymères ainsi obtenus dépend des diols; par exemple la polymérisation à partir du PEO hydroxy-téléchélique a permis l'obtention de polymères avec des M_n comprises entre 20,2 et 64,2 kg.mol^{-1} .

1.2.3 Auto-polymérisation de monomères de type AB

La Figure I-5 présente les seuls monomères de type AB qui sont décrits dans la littérature à notre connaissance.

Höcker et coll. ont étudié la polymérisation de phénylcarbammates (PCa) sans solvant avec des catalyseurs d'étain à 120°C sous pression réduite.⁴¹ Les auteurs ont obtenu des masses molaires jusqu'à $M_w=52 \text{ kg.mol}^{-1}$. Cette polymérisation est présentée comme une alternative à la polymérisation par ouverture de cycle du 2,2-diméthyltriméthylène uréthane qui est thermodynamiquement défavorisée.

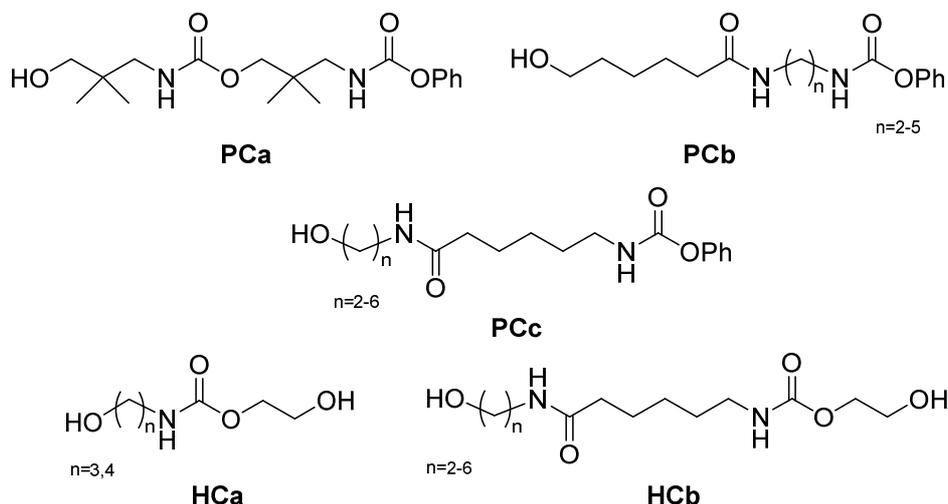


Figure I-5: Monomères de type AB: phénylcarbammates et hydroxycarbammates

Keul et coll. ont étudié la polymérisation des phénylcarbammates PCb et PCc sans solvant à 90 et 120°C en présence de $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OCH}_3)_2$ comme catalyseur.^{25,26} Le phénol généré est éliminé *in vacuo*. Les polymères obtenus sont semi-cristallins. Concernant PCc, les masses molaires vont jusqu'à $M_n=7,9 \text{ kg.mol}^{-1}$ avec des dispersités allant de 1,1 à 1,6. Pour PCb, les M_n vont jusqu'à $7,9 \text{ kg.mol}^{-1}$ avec des dispersités autour de 1,3. Une réaction indésirable a pu être révélée par la présence de fonctions urée dans le polymère. Celle-ci peut expliquer les faibles dispersités obtenues. Dans une autre étude, Keul et coll. se sont intéressés à l'influence du groupe partant sur la formation d'urée dans le cas de l'auto-polycondensation de PCc et du bis-hydroxycarbamate HCb.³³ Lors de la polymérisation de PCc, le sous-produit généré est le phénol tandis qu'il s'agit de l'éthylène glycol pour HCb. La quantité d'urée formée lors de la synthèse du polymère issu du HCb est largement supérieure à celle obtenue dans le cas de PCb. Cela s'explique par le fait que du carbonate d'éthylène est généré par cette réaction secondaire, lequel s'évapore rapidement à la température de polymérisation. Ainsi des groupements amine sont formés et réagissent avec des carbammates pour former de l'urée comme il est décrit dans le Schéma I-6. Par exemple, pour PCc avec $n=4$, le ratio uréthane/urée est 94/6 alors qu'il est seulement de 81/19 pour le HCb correspondant.

1.3 PUs bio-sourcés obtenus par polytransuréthanisation

Il existe aujourd'hui de nombreux diols et diamines potentiellement bio-sourcés. C'est le cas du 1,2-éthanediol, 1,3-propanediol, 1,4-butanediol et 1,6-hexanediol, qui sont obtenus à partir de sucres. Le 1,10-decanediol est, quant à lui, obtenu à partir d'acide ricinoléique. Les diamines peuvent être obtenues par modification des alcools correspondants. Ainsi, les bis-carbammates obtenus à partir de ces diamines bio-sourcées et les polymères qui en découlent sont bio-sourcés. Les PUs présentés jusqu'ici peuvent

être bio-sourcés si la diamine et/ou le diol utilisés sont issus de la biomasse. Dans cette partie, nous nous intéressons uniquement aux PUs bio-sourcés dérivés d'acides gras et de terpènes, où le caractère bio-sourcé est avéré.

Il existe quelques exemples de PUs bio-sourcés obtenus par transuréthanisation. Les monomères bis-alkylcarbammates et bis-hydroxyalkylcarbammates peuvent être synthétisés à partir de DMC ou de carbonate d'éthylène. Les acides gras peuvent aussi être modifiés par d'autres méthodes afin d'obtenir des fonctions méthylcarbamate. Il est important de noter que la réaction indésirable de formation d'urée n'est pas mentionnée dans les articles suivants.

1.3.1 Bis-carbammates à partir de DMC ou carbonate d'éthylène

Narayan et coll. ont synthétisé un bis-hydroxyéthylcarbamate à partir d'un dimère d'acide gras par transamidation des fonctions acide carboxylique avec de l'éthylène diamine, puis par réaction successive de carbonate d'éthylène sur les amines terminales (Figure I-6).⁴² La stratégie de polymérisation est l'auto-polymérisation du bis-hydroxyéthylcarbamate ainsi obtenu, l'utilisation d'un catalyseur n'est ici pas mentionnée. Le polymère obtenu après 9h à 150°C sous vide a une masse molaire moyenne en nombre, M_n , de 7,7 kg.mol⁻¹ et en masse, M_w , de 14 kg.mol⁻¹. La T_g est de -10°C tandis que la T_f est de 73°C.

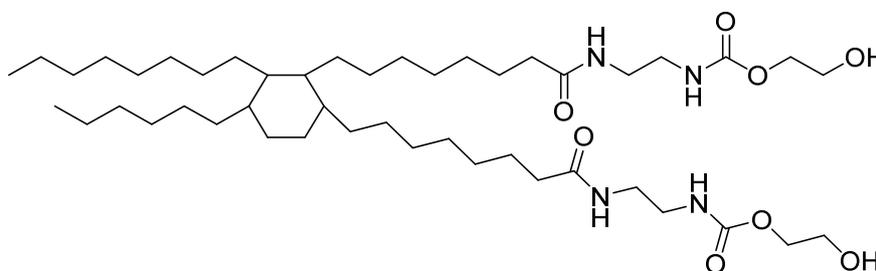


Figure I-6: Bis-hydroxyéthylcarbamate dérivé d'acides gras ⁴²

Meier et coll. ont utilisé la limonène comme matière première bio-sourcée pour la synthèse de bis-méthylcarbammates et de diols.⁴³ Les auteurs ont utilisé les insaturations pour apporter des fonctions amine par réaction thiol-ène avec le chlorhydrate de cystéamine. Les diamines ainsi formées ont pu réagir avec du DMC pour former des bis-méthylcarbammates. Ceux-ci ont été ensuite polymérisés avec des diols bio-sourcés (Figure I-7). Les polymérisations se déroulent sous vide à 120°C pendant 16h en présence de 0.05 équivalents de TBD par fonction carbamate. Les masses molaires varient de $M_n=7,9$ à 12,6 kg.mol⁻¹, avec des dispersités allant de 1,8 à 2,1. Les

températures de transition vitreuse vont de 14.6 à 18.5°C. Une température de fusion est observée uniquement pour le polymère obtenu avec le diol en C20 à 62°C.

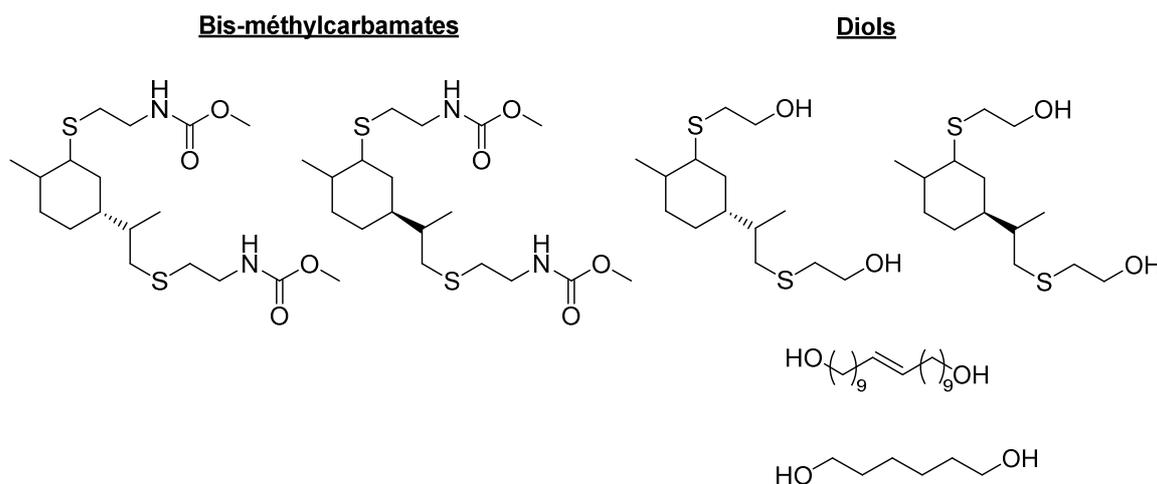


Figure I-7: Monomères dérivés du limonène et d'huiles végétales pour la synthèse de PUs entièrement bio-sourcés⁴³

Récemment, Burel and coll. ont synthétisé divers polymères à partir de diols bio-sourcés et de bis-méthylcarbamates issus de diamines bio-sourcées.¹⁶ La synthèse des bis-méthylcarbamates se fait en présence de TBD avec un excès de DMC. Les BMC obtenus sont représentés à la Figure I-8 ; il s'agit d'un dérivé de dimère d'acide gras et d'un dérivé d'acide ricinoléique. Le BMC dérivé d'acide ricinoléique est obtenu par réduction en alcool du ricinoléate de méthyle puis par transformation des alcools en azoture et enfin par réduction la diamine est obtenue. Le dérivé de dimère d'acide est quant à lui produit par la société CRODA sous forme de diamine. Ils ont la particularité d'avoir une ou deux chaînes aliphatiques pendantes. Les polyuréthanes sont ensuite obtenus par polycondensation avec des diols en présence de TBD ou K_2CO_3 . Le procédé de polymérisation se fait en plusieurs étapes: 3h à 120°C, 3h à 140°C puis 16h à 160°C dans le cas du TBD et 200°C pour K_2CO_3 . Un flux d'azote permet l'élimination du méthanol formé tout au long de la réaction.

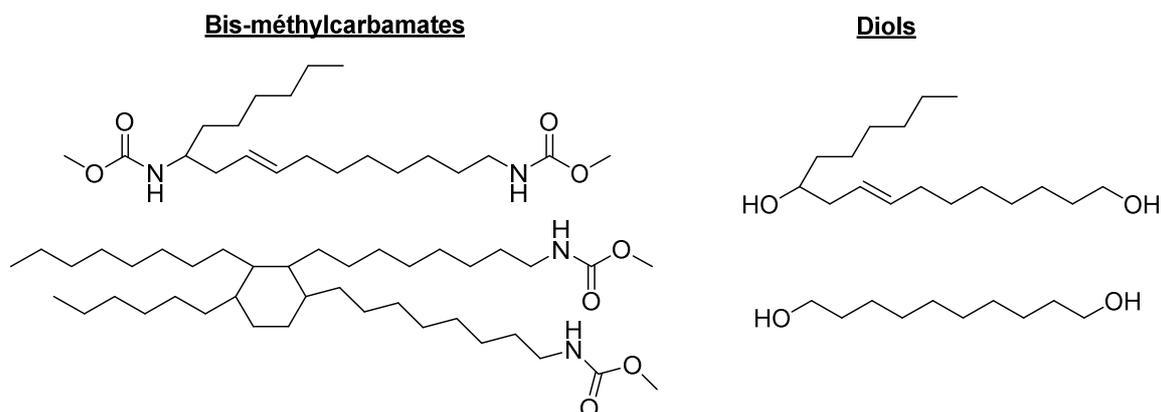


Figure I-8: Monomères dérivés d'acides gras pour la synthèse de PUs¹⁶

Les PUs catalysés par du TBD ont des masses molaires M_n allant de 3,5 à 9,85 kg.mol⁻¹ avec des dispersités de 1,3 à 2,7. Le PU obtenu par catalyse au K₂CO₃ a une masse molaire M_n de 13,9 kg.mol⁻¹ et une dispersité de 1,9. Cette valeur de M_n est deux fois supérieure à celle du PU équivalent obtenu à l'aide du TBD comme catalyseur. Cela démontre que K₂CO₃ est un catalyseur de transuréthanisation intéressant. Il n'est cependant pas possible de le comparer complètement au TBD puisque les températures de polymérisation sont différentes (160°C pour le TBD contre 200°C pour le K₂CO₃). Les PUs ainsi préparés ont des températures de transition vitreuses entre -38 et -19°C. Certains sont amorphes et d'autres présentent une température de fusion vers 61-64°C.

1.3.2 Autres voies d'accès aux carbamates dérivés d'acides gras

Le réarrangement de Lossen est usuellement utilisé pour transformer des acides hydroxamiques en isocyanates. Meier et coll. ont introduit une méthode modifiée qui permet d'obtenir le carbamate correspondant en utilisant des catalyseurs organiques tels que le TBD en présence de méthanol.^{44,45} Les esters méthyliques d'acides gras sont facilement transformés en acides hydroxamiques en utilisant du chlorhydrate d'hydroxylamine et de l'hydroxyde de sodium. Les bis-méthylcarbamates et carbamates gras synthétisés par cette méthode sont regroupés dans le Schéma I-7.

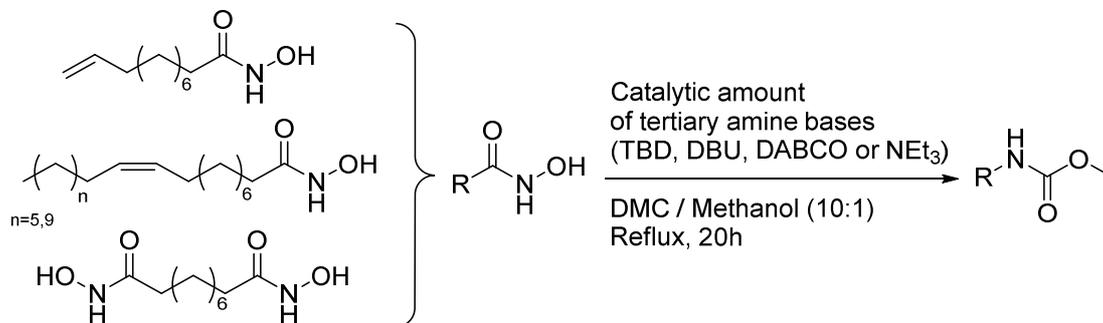


Schéma I-7: Réarrangement de Lossen pour la synthèse de carbamates gras^{44,45}

Les polymérisations de tels bis-méthylcarbamates avec des diols aliphatiques biosourcés ont été effectuées en masse avec du TBD comme catalyseur sous pression réduite. La température est progressivement augmentée de 120 à 160°C. Les polymères sont cristallins avec des T_f allant de 120 à 145°C. Les masses molaires sont comprises entre $M_n=7,1$ et 24,6 kg.mol⁻¹ avec des dispersités de 1,2-2,1.

Grâce aux multiples fonctionnalités des acides gras, des monomères de type AB ont été synthétisés par Cramail et coll. (Schéma I-8). Des fonctions alcool sont naturellement présentes dans l'acide ricinoléique. Elles peuvent aussi être apportées par réaction thiol-ène sur une insaturation. La fonctionnalité méthylcarbamate est apportée par

transformation de l'acide carboxylique en azoture d'acyle par réaction avec de l'azoture de sodium. Cet azoture d'acyle réagit ensuite avec du méthanol pour former le méthylcarbamate.^{46,47} L'auto-polymérisation de ces monomères a ensuite été réalisée en présence de $Ti(OBu)_4$ comme catalyseur à $130^\circ C$ sous atmosphère d'azote pendant 4h, puis sous vide pendant 2h. Les PUs obtenus ont des masses molaires relativement faibles, avec des M_n allant de 2,1 à 6,9 $kg.mol^{-1}$ et des dispersités de 1 à 2. Les T_g vont de -44 à $-18^\circ C$. Une deuxième T_g est visible autour de $25-32^\circ C$ pour les PUs obtenus à partir de monomères synthétisés par thiol-ène.

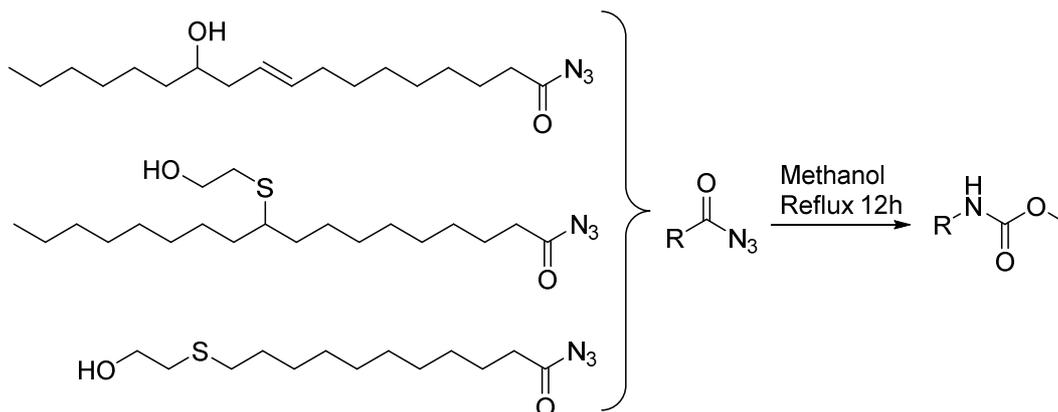


Schéma I-8: Monomères de type AB dérivés d'acides gras^{46,47}

En conclusion de cette partie, il doit être noté que la voie de synthèse des PUs par transuréthanisation est prometteuse car elle permet d'obtenir des PUs de structures moléculaires identiques à celles des PUs obtenus par la polyaddition isocyanate-alcool. La variété des diols et polyols bio-sourcés permet de synthétiser et d'imaginer de nombreux PUs d'origine renouvelable. Les synthèses de bis-méthylcarbamate et de bis-hydroxyéthylcarbamate sont simples. Les polymérisations ont principalement été étudiées en masse, à des températures entre 100 et $200^\circ C$. De plus, le procédé de polymérisation implique d'éliminer l'alcool généré, cela peut être un verrou à la production à grande échelle de PUs par cette voie. La recherche sur les bis-carbamates bio-sourcés est encore balbutiante car elle est freinée par le peu de diamines bio-sourcées existantes.

La seconde partie s'intéresse à la voie carbonate cyclique-amine.

2 Les bis-carbonates cycliques: des synthons prometteurs pour la synthèse de poly(hydroxy)uréthanes

La voie la plus documentée et étudiée pour l'obtention de NIPUs est l'aminolyse de carbonates cycliques. Dans cette dissertation, nous nous intéressons uniquement aux

carbonates cycliques à 5 chaînons. Les carbonates à 6 et 7 chaînons, ou plus, sont décrits dans la littérature ; leurs synthèses sont complexes avec de faibles rendements et ces cycles sont moins stables que ceux à 5 chaînons, impactant les durées et conditions de stockage des monomères obtenus.⁴⁸

La réaction d'ouverture d'un cycle carbonate à 5 chaînons par une amine donne une fonction uréthane et un groupement hydroxyle en position alpha. Deux produits sont obtenus, selon l'ouverture du cycle, comme le montre le Schéma I-9.

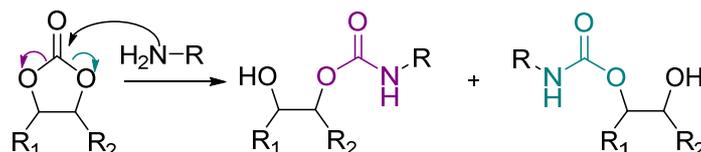


Schéma I-9: Aminolyse d'un carbonate cyclique à cinq chaînons

C'est une réaction d'addition, il n'y a donc pas de formation de sous-produit contrairement à la transuréthanisation. Les carbonates terminaux démontrent une meilleure réactivité, ainsi la majorité de la recherche se focalise sur des bis-carbonates terminaux. L'utilisation d'un bis-carbonate cyclique et d'une diamine permet d'obtenir un poly(hydroxy)uréthane (PHU). Ces PHUs diffèrent des polyuréthanes 'classiques' obtenus à partir des diols et diisocyanates. En effet, des groupements hydroxyle sont générés tout au long de la chaîne polymère, comme nous pouvons le voir dans le Schéma I-10. Les propriétés des PHUs sont donc différentes de celles des PUs, notamment à cause des nombreuses liaisons hydrogène qui peuvent être générées. Ainsi, les PHUs sont moins sensibles à l'humidité, ils ont une meilleure résistance chimique et thermique.^{48,49}

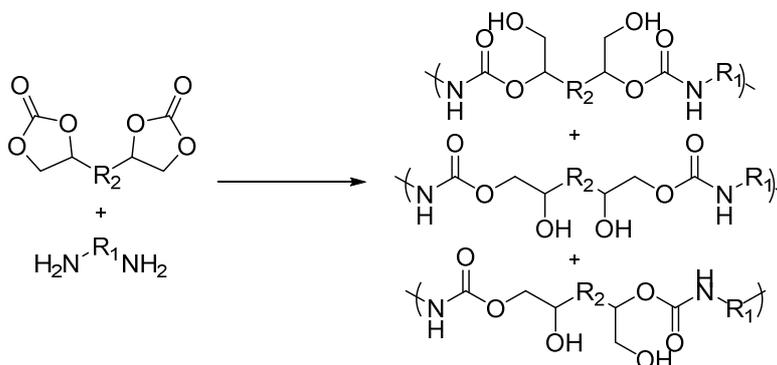


Schéma I-10: Synthèse de poly(hydroxy)uréthanes à partir de bis-carbonates cycliques à cinq chaînons et diamines

Dans un premier temps, les principales voies de synthèse de bis-carbonates cycliques à 5 chaînons sont passées en revue, pour ensuite regarder leur réactivité face à l'aminolyse

et enfin leur polymérisation. Pour finir, un point est fait sur les PHUs bio-sourcés recensés dans la littérature.

2.1 Synthèse de bis-carbonates cycliques à 5 chaînons

La synthèse de carbonate cyclique a été énormément étudiée. De nombreuses voies de synthèse de carbonates cycliques à cinq chaînons ont été développées, à partir de substrats divers comme des carbonates linéaires, des diols, des alcènes, des dérivés du phosgène et d'époxydes. Les principales voies sont regroupées dans la Figure I-9 ci-dessous.

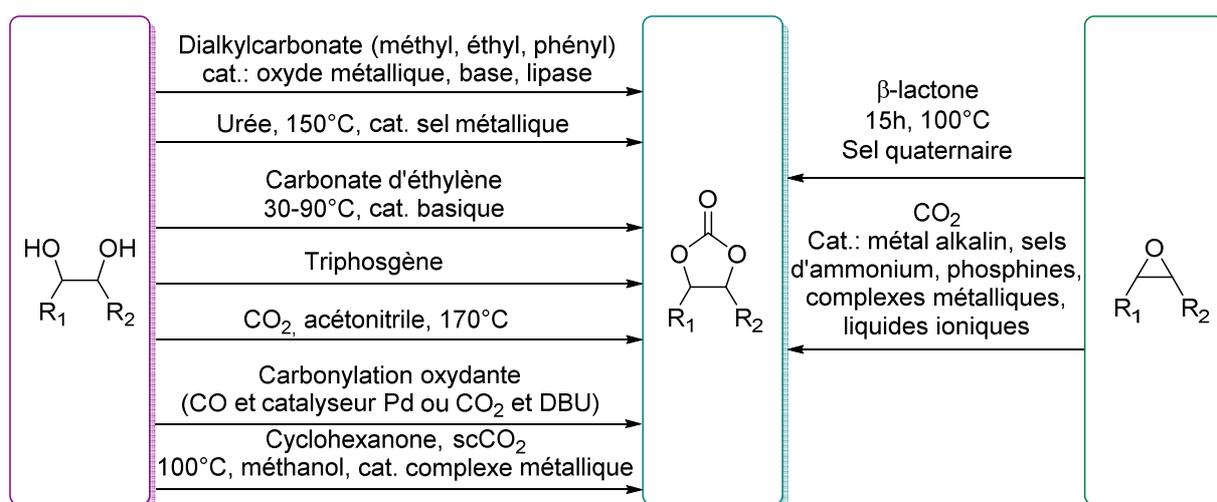


Figure I-9 : Principales voies d'obtention de carbonates cycliques à cinq chaînons à partir de diols vicinaux ou d'époxydes ^{1,50,51}

Ces méthodes d'obtention de carbonates cycliques à cinq chaînons peuvent s'appliquer à la synthèse de bis-carbonates cycliques. Par exemple, un bis-carbonate cyclique peut être obtenu à partir de diglycérol et de diéthylcarbonate ou diméthylcarbonate.^{52,53} De même, il existe de nombreux bis-époxydes qui sont facilement transformés en bis-carbonates cycliques par insertion de CO₂ en présence de catalyseur.⁵⁴⁻⁵⁶

Une autre possibilité est d'utiliser un époxyde ou carbonate cyclique commercial afin d'obtenir le bis-carbonate désiré. Le carbonate de glycérol est un excellent candidat pour cela: sa fonction hydroxyle permet de le coupler à un acide carboxylique ou un chlorure d'acyle par exemple.^{1,57,58} De même, des carbonates cycliques insaturés peuvent être couplés par réaction thiol-ène à un dithiol.^{59,60}

Un autre précurseur d'intérêt pour la synthèse de carbonate est l'épichlorhydrine: un époxyde bio-sourcé produit industriellement par Solvay. Le chlore terminal permet de coupler l'époxyde à des diols pour ensuite obtenir le bis-carbonate cyclique par insertion de CO₂.⁶¹ La Figure I-10 regroupe l'ensemble de ces voies.

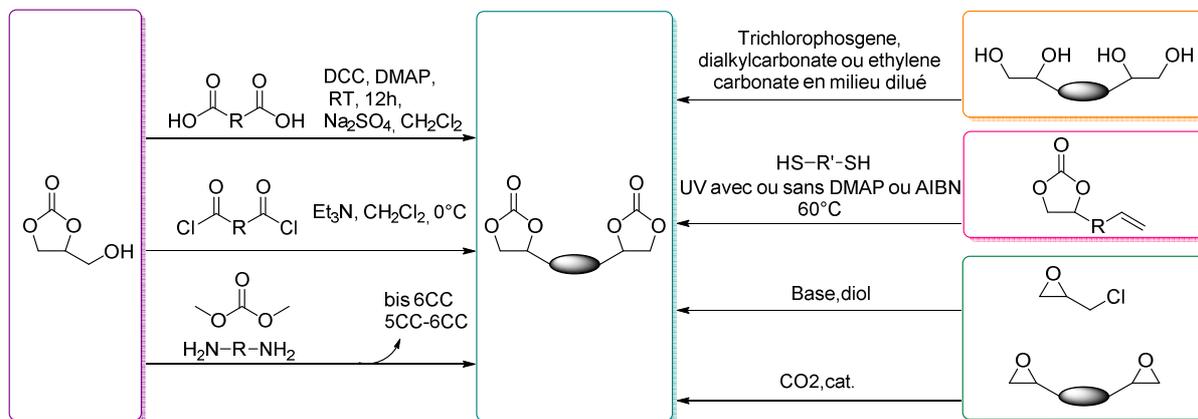


Figure I-10 : Voies de synthèse de bis-carbonate cyclique à cinq chaînons^{52-60,62}

La synthèse de bis-carbonates cycliques bio-sourcés à cinq chaînons sera développée plus en détail dans le paragraphe 2.3.

2.2 Synthèse de poly(hydroxy)uréthanes PHUs

L'aminolyse des bis-carbonates cycliques à 5 chaînons a été énormément étudiée. Deux mécanismes réactionnels ont été proposés. Le premier mécanisme, proposé par Tomita *et al.* en 2001 et Garipov *et al.* en 2003, se déroule en 3 étapes et passe par un intermédiaire tétraédrique comme le montre le Schéma I-11.⁶³⁻⁶⁵

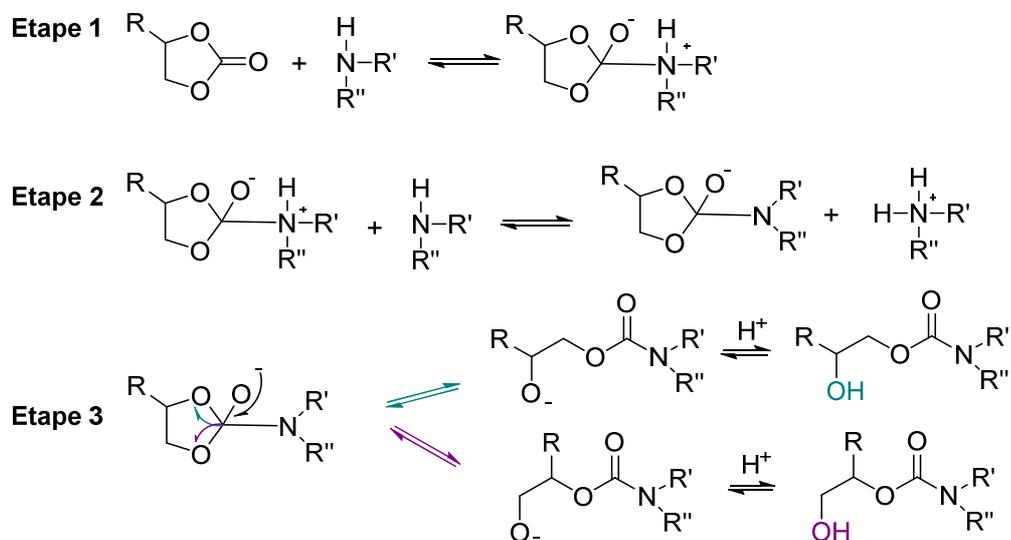


Schéma I-11 : Mécanisme d'aminolyse d'un carbonate cyclique à cinq chaînons d'après Tomita *et al.*⁶³

Le deuxième mécanisme, proposé par Zabalov *et al.* en 2012, s'appuie sur des modélisations par DFT et démontre que la formation d'hydroxyuréthane passe par un intermédiaire cyclique à 6 chaînons.⁶⁶ Cet intermédiaire cyclique est basé sur le carbonate cyclique et deux amines, l'une d'elle ayant un rôle catalytique (Schéma I-12).

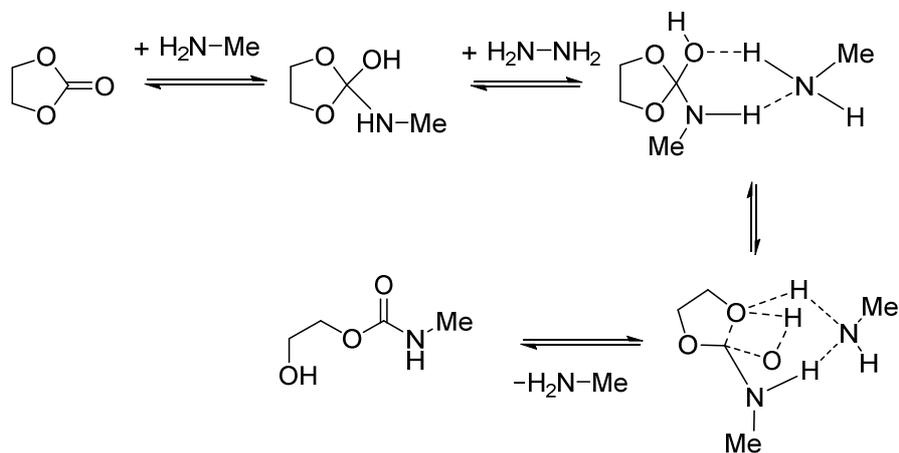


Schéma I-12 : Mécanisme d'aminolyse du carbonate d'éthylène par la méthylamine d'après Zabalov *et al.*⁶⁶

Ces deux théories s'accordent sur le fait qu'une deuxième amine est nécessaire et catalyse la réaction. L'ajout d'un autre catalyseur permet de d'accélérer la réaction, et dans certains cas d'améliorer les masses molaires, le rendement et la conversion. Par exemple, Ochiai *et al.* ont comparé la polymérisation d'un bis-carbonate à cinq chaînons avec la 1,12-dodécanediamine, en présence et sans catalyseur. Les masses molaires M_n des PHUs ainsi obtenus sont doublées (de 19,3 à 36,7 kg.mol⁻¹) en présence de LiCl.⁶⁷ Le sel de lithium améliore l'électrophilie du carbonate. De même, Annunziata *et al.* ont atteint des masses molaires jusqu'à 68 kg.mol⁻¹ avec LiBr.⁶⁸

2.2.1 Influence du substituant du carbonate cyclique

Plusieurs études relatent l'effet du substituant du carbonate cyclique sur la vitesse de réaction. Les premières études ont montré que des groupements électro-attracteurs tendaient à diminuer la vitesse de réaction ou qu'ils n'avaient qu'une influence limitée.^{69,70} Ces résultats ne concordent pas avec la littérature plus récente. Tomita *et al.* ont montré que la vitesse de réaction augmente avec le caractère électro-attracteur du substituant.⁶³ Suivant la même idée, Garipov *et al.* ont montré que la vitesse de réaction diminue avec un substituant donneur d'électrons.⁶⁵ Les groupements accepteurs d'électrons améliorent l'électrophilie du carbonyle et accélèrent la vitesse d'aminolyse. Le contraire se produit avec les groupements donneurs d'électrons.

He *et al.* ont étudié la réactivité de différents carbonates cycliques ayant une fonction uréthane avec l'oxygène en α ou β du cycle.⁷¹ Ils ont conclu que plus le groupement électro-attracteur est près du cycle, plus celui-ci est réactif. Les carbonates cycliques ayant un groupement électro-attracteur comme substituant sont souvent qualifiés de carbonates 'activés'.

La plupart des polymérisations dans la littérature ont été effectuées avec des bis-carbonates cycliques activés. Avec un bis-carbonate non activé et la 4,9-dioxadodécane-1,12-diamine, Tomita et al. ont obtenu une conversion de 95% au bout de 14 jours à 50°C et des PHUs de masses molaires n'excédant pas 15 kg.mol⁻¹.⁶⁰ Maisonneuve *et al.* ont obtenu des résultats similaires avec des bis-carbonates non activés.⁷²

2.2.2 Réactions secondaires

Il y a peu d'études sur les réactions secondaires qui peuvent se produire lors de la polymérisation. Kihara *et al.* observent de faibles masses molaires avec l'éthylène diamine et propylène diamine.⁵⁴ Les auteurs émettent l'hypothèse que ces faibles masses sont dues à une formation d'urée cyclique par réaction d'une amine terminale sur le groupement uréthane voisin. Bürgel *et al.* ont, quant à eux, observé la formation d'urée sur des bis-carbonates cycliques et amines modèles lors de réactions au delà de 100°C.⁷³ Ces réactions secondaires menant à une formation d'urée sont représentées dans le Schéma I-13.

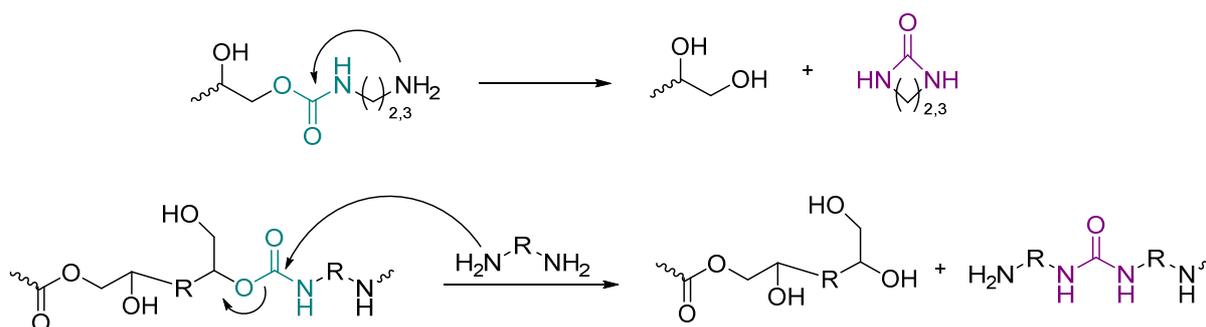


Schéma I-13 : Réactions secondaires de formation d'urée par transamidations inter ou intramoléculaire pendant la synthèse de poly(hydroxy)uréthanes

Un article récent de Besse *et al.* étudie les réactions secondaires se produisant pendant la réaction entre des carbonates cycliques à 5 chaînons avec une monoamine à 80°C.⁷⁴ Les réactions sont suivies et analysées par RMN ¹H et ¹³C ainsi que par spectrométrie de masse à haute résolution. Les analyses confirment la formation d'urée par transamidation intermoléculaire. D'autres sous-produits sont identifiés, comme des oxazolidinones et des alcools (Schéma I-14). Ces réactions secondaires peuvent expliquer les faibles masses molaires obtenues lors de synthèses de PHUs, car pour certaines d'entre elles la stœchiométrie entre les réactifs n'est alors plus respectée.

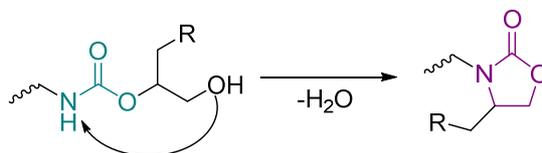


Schéma I-14 : Réaction secondaire de formation d'oxazolidinone par déshydratation d'un hydroxyuréthane

2.2.3 Masses molaires et propriétés thermo-mécaniques des PHUs

Les masses molaires (M_n) de PHUs sont en général mesurées par SEC. Les valeurs relatives dépendent du solvant et du standard utilisé pour le calibrage, généralement du PS ou du PMMA. Les volumes hydrodynamiques des PHUs peuvent être très différents selon les solvants employés. Par exemple, les valeurs mesurées dans le DMF en présence de LiBr avec un standard PS sont comprises entre 6,3 et 28 kg.mol⁻¹. Dans le DMAC avec standard PS elles sont comprises entre 5 et 76,2 kg.mol⁻¹, tandis que dans le THF elles sont comprises entre 0,96 et 7,7 kg.mol⁻¹. De façon générale, ces valeurs restent modestes voire faibles par rapport aux masses molaires des PUs obtenus par la voie isocyanate-alcool.

Comme pour les PUs, les propriétés thermo-mécaniques des PHUs dépendent de la structure du polymère et donc des monomères utilisés. Les PHUs peuvent être amorphes ou cristallins. Les températures de transition vitreuse recensées sont comprises entre -30 et 100°C.^{56,59} Concernant les PHUs semi-cristallins, les points de fusion sont compris entre 80 et 190°C.^{75,76} La longueur des diamines aliphatiques abaisse la T_g étant donné que la densité de groupes uréthanes est diminuée.⁷⁷⁻⁷⁹ L'utilisation de diamines aromatiques amène plus de rigidité au matériau que les diamines aliphatiques, les T_g observées sont donc logiquement plus élevées.⁵⁶

2.3 Poly(hydroxy)uréthanes bio-sourcés

La diminution des ressources fossiles et la lutte contre le réchauffement climatique (limitation des gaz à effet de serre) amène la communauté scientifique à rechercher des alternatives bio-sourcées aux polymères existants. C'est pourquoi des groupes de recherches sont amenés à développer des bis-carbonates cycliques bio-sourcés pour la synthèse de PHUs renouvelables. La plupart des articles se concentrent sur l'utilisation des huiles végétales, mais il existe quelques exemples utilisant d'autres ressources renouvelables tels le limonène, le D-mannitol ou encore la lignine.

2.3.1 Le glycérol: une source de carbonate cyclique à cinq chaînons bio-sourcés

Le glycérol est issu de la transestérification des huiles végétales. Il est disponible à l'échelle industrielle, ainsi que ses dérivés, l'épichlorhydrine et le carbonate de glycérol. Il permet de produire des bis-carbonates cycliques activés. Les voies discutées ici sont représentées dans la Figure I-11.

Carpentier et coll. ont additionné des macrodiols (PPO, PEO, polybutadiène hydroxytélechélique) sur du carbonate de glycérol tosylé en conditions alcalines.⁶⁸ Ainsi des bis-carbonates cycliques avec des liens éther en β du carbonate sont obtenus. Ils ont permis la synthèse de PHUs par couplage avec des Jeffamines. Des masses molaires jusqu'à $M_n=68 \text{ kg.mol}^{-1}$ ont pu être atteintes. Benyahya et al. ont couplé par estérification le carbonate de glycérol avec de l'acide téréphtalique.⁷⁷ Des PHUs ont ensuite été synthétisés avec diverses diamines dans le DMF à 75°C pendant 48h. Les T_g obtenues vont de 4 à 78°C pour des M_n de 3,8 à 18 kg.mol^{-1} . Le couplage du carbonate de glycérol par estérification peut aussi se faire avec un chlorure d'acyle comme le chlorure de sébacyle.⁵⁸

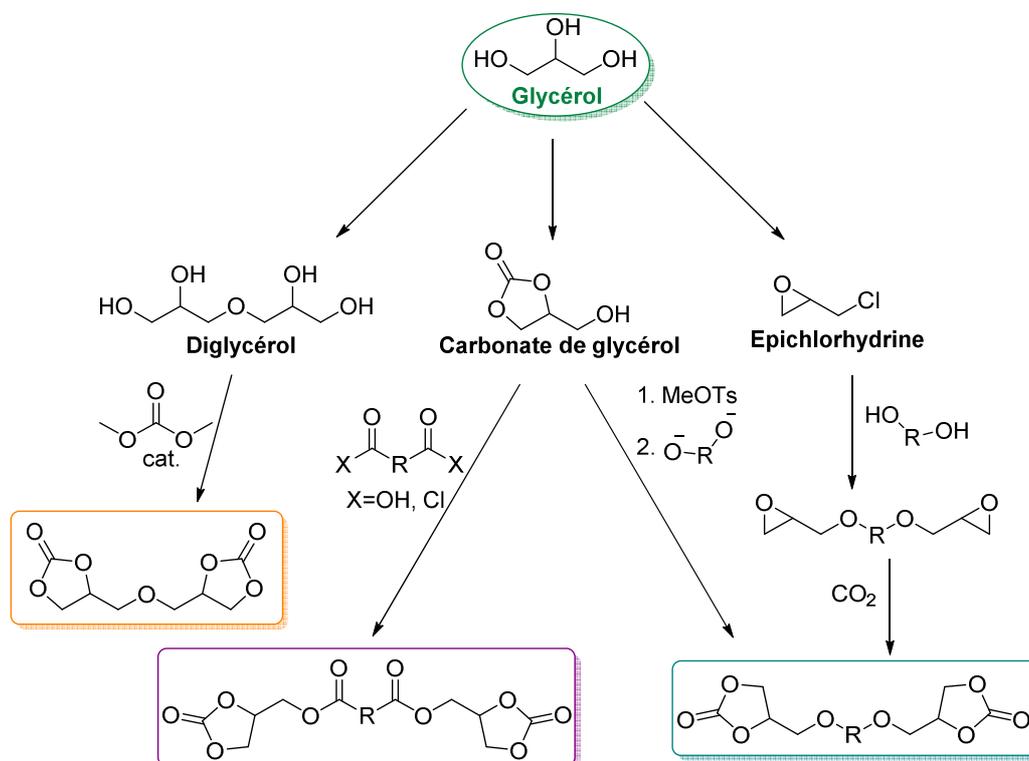


Figure I-11: Voies de synthèse de bis-carbonates cycliques à cinq chaînons à partir de glycérol

Le diglycérol peut aussi être synthétisé par étherification du glycérol.⁸⁰ Le carbonate de diglycérol est ensuite obtenu par couplage des diols vicinaux avec du diméthylcarbonate ou diéthylcarbonate en présence de catalyseurs.^{52,53} Van Velthoven et al. ont étudié la

polymérisation en masse avec diverses diamines.⁸¹ La polymérisation se déroule à 80°C pendant 2h puis à 100°C pendant 5h. Les PHUs ont des masses molaires M_n allant de 4,9 à 13,5kg.mol⁻¹ pour des dispersités de 1,8-3,2 et des T_g de -7,2 à 65,5°C.

L'épichlorhydrine est obtenue par chlorination du glycérol.^{82,83} Besse et al. ont couplé l'isosorbide à l'épichlorhydrine.⁸⁴ Il en découle des oligomères d'isosorbide fonctionnalisés en position terminale par des fonctions époxyde qui sont ensuite carbonatées pour former un carbonate cyclique (Schéma I-15). Les polymérisations avec diverses diamines ont permis l'obtention de PHUs présentant des T_g de -8 à 59°C.

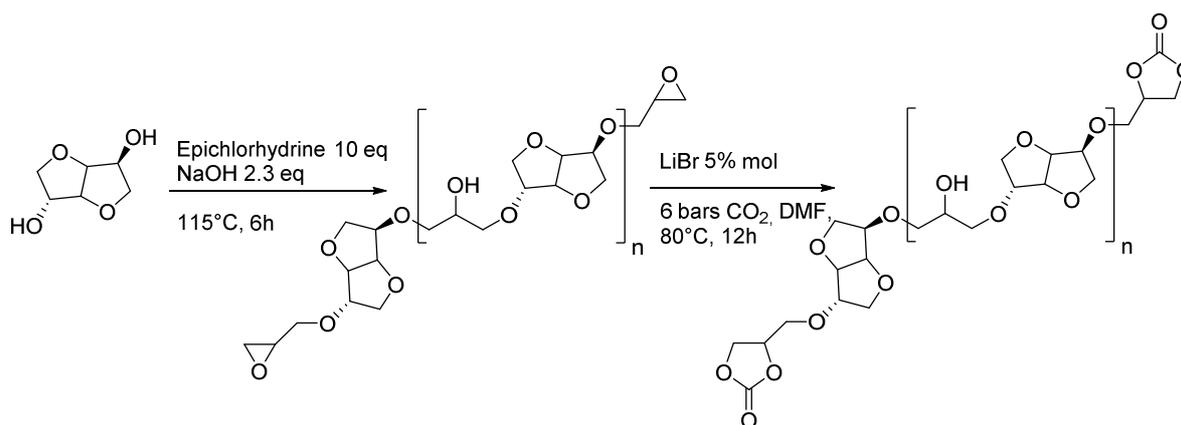


Schéma I-15: Synthèse de bis-carbonates cycliques à 5 chaînons à partir d'isosorbide et d'épichlorhydrine⁸⁴

Qin et al. ont, quant à eux, synthétisé un bisphénol dérivé de la lignine pour le coupler à l'épichlorhydrine et obtenir un bis-carbonate cyclique par carbonatation.⁸⁵ Les polymérisations dans le DMSO avec des diamines ont permis d'obtenir des PHUs de masses molaires jusqu'à $M_n=46$ kg.mol⁻¹. Fleischer et al. ont aussi utilisé l'épichlorhydrine sur des polyols bio-sourcés: le pentaérythritol et le triméthylolpropane qui sont issus de l'amidon.⁸⁶ Les polycarbonates cycliques obtenus ont ensuite été polymérisés avec des diamines pour donner des PHUs linéaires, ramifiés ou réticulés.

Ces exemples montrent tout le potentiel du glycérol comme précurseur de carbonate cyclique. Il faut tout de même noter que l'épichlorhydrine, bien que bio-sourcé, est un composé toxique et notamment carcinogène. Son utilisation est donc contrôlée et limitée.

2.3.2 Les huiles végétales comme précurseurs de bis-carbonates cycliques

Les huiles végétales peuvent être utilisées pour la production d'huiles carbonatées par époxydation puis carbonatation des insaturations (Figure I-12). Ces triglycérides carbonatés sont plurifonctionnels, ils sont utilisés pour la synthèse de PHUs thermodurcissables.^{87,88} La fonctionnalité des triglycérides est par nature mal définie, ce qui ne permet pas de contrôler complètement la structure des PHUs synthétisés.

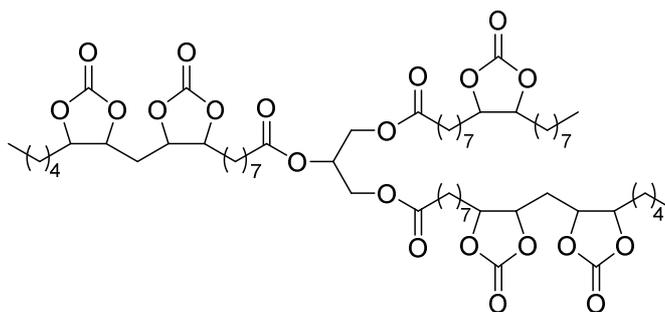


Figure I-12: Structure idéalisée de l'huile de soja carbonatée

Le premier exemple de synthèse de PHU linéaire dérivé d'acides gras est décrit par Boyer et al. en 2010.⁸⁹ Les carbonates cycliques à cinq chaînons ont été synthétisés en trois étapes: une transestérification d'un ester méthylique d'acide gras avec un diol, une époxydation des insaturations pour finir par la carbonatation des époxydes. La solubilité dans le CO₂ supercritique des acides gras époxydés a été étudiée.⁹⁰ Deux bis-carbonates cycliques à 5 chaînons ont ainsi été synthétisés à partir d'oléate de méthyle et d'undécénoate de méthyle. Ces deux bis-carbonates cycliques non activés ont été polymérisés avec la 1,2-diaminoéthane et l'isophorone diamine (Schéma I-16).^{89,91} Les masses molaires des PHUs atteignent 13,5 kg.mol⁻¹ avec des températures de transition vitreuses entre -25 et -13°C. Une réaction secondaire d'amidation entre l'1,2-diaminoéthane et les fonctions ester des bis-carbonates a été observée, diminuant ainsi les masses molaires des PHUs obtenus.

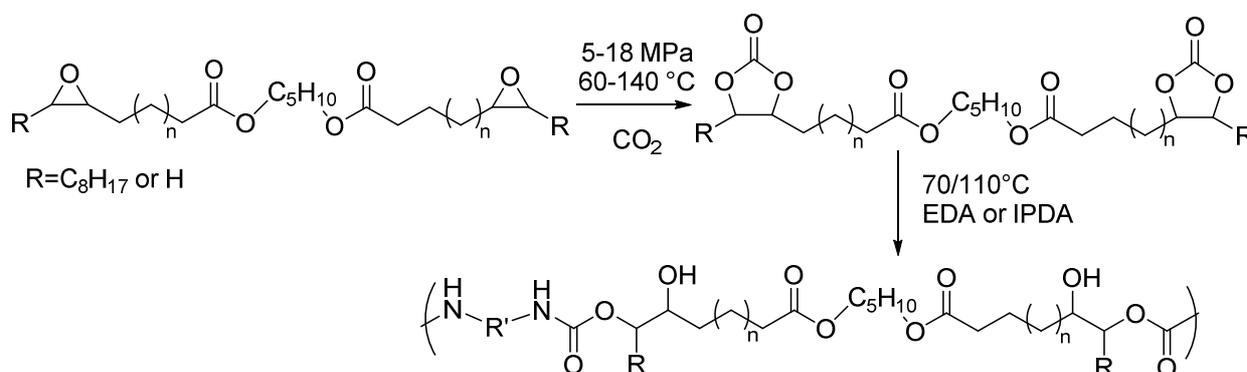


Schéma I-16 : Synthèse de PHUs à partir de bis-carbonates cycliques dérivés d'acide gras⁸⁹

La même stratégie a été utilisée par Maisonneuve *et al.* pour la synthèse de bis-carbonates cycliques à cinq chaînons dérivés de l'undécénoate de méthyle par amidation ou transestérification de l'ester méthylique avec la 1,4-butanediamine, la pipérazine, la N,N'-diméthylpropane-1,3-diamine, la N,N'-dihexyldecane-1,10-diamine et le 1,3-propanediol.⁷² La stratégie de synthèse est décrite dans le Schéma I-17. Les PHUs synthétisés avec les diamines, Jeffamine, isophorone diamine et 1,4-butanediamine ont des propriétés diverses, avec des T_g allant de -29°C à 55°C.

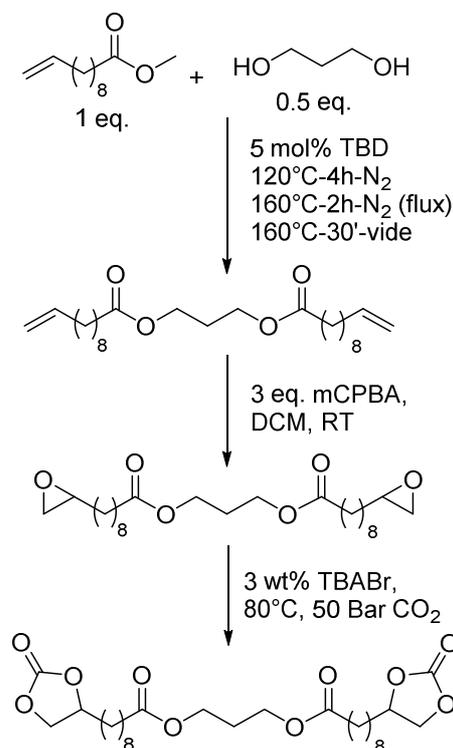


Schéma I-17 : Stratégie de synthèse de bis-carbonates cycliques à 5 chaînons dérivés de l'undécénoate de méthyle ⁷²

Le carbonate de glycérol peut aussi être couplé à des dérivés d'acide gras pour obtenir des bis-carbonates cycliques activés. Duval *et al.* ont synthétisé des bis-carbonates bio-sourcés par estérification de l'acide sébacique (dérivé de l'huile de ricin) avec le carbonate de glycérol.⁹² Sa polymérisation avec diverses diamines potentiellement bio-sourcées en présence de TBD à 150°C pendant 16h a permis l'obtention de PHUs cristallins lorsque des diamines linéaires sont utilisées, et amorphes avec des diamines branchées (Schéma I-18).

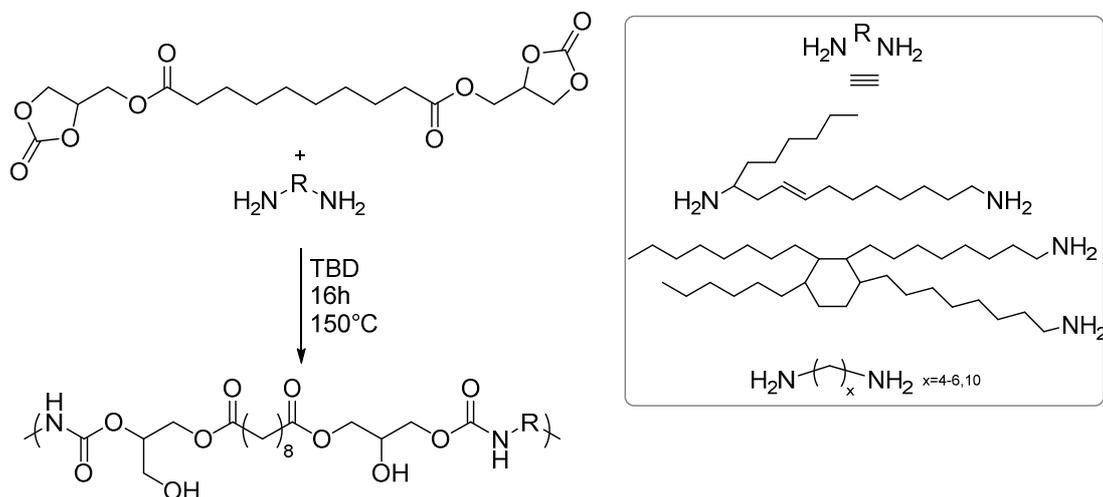


Schéma I-18 : PHU entièrement bio-sourcé dérivé d'huiles végétales et de carbonate de glycérol⁹²

2.3.3 Autres PHUs bio-sourcés

Le D-mannitol a été utilisé par Prömpers et al. comme précurseur de bis-carbonate cyclique à cinq chaînons.⁷⁵ Ceux-ci sont représentés Schéma I-19. La synthèse des bis-carbonates cycliques est réalisée avec l'utilisation de chloroformiate d'éthyle, un dérivé du phosgène. L'optimisation des conditions de réaction a permis d'obtenir des masses molaires jusqu'à $M_n=76 \text{ kg.mol}^{-1}$, pour des polymérisations dans le THF à 65°C pendant 24h. Les PHUs sont cristallins, avec des T_g de l'ordre de 64-79°C et des T_f de 163-194°C.

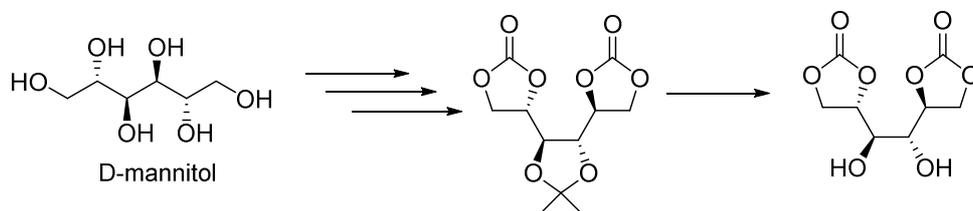


Schéma I-19 : Synthèse de bis-carbonates cycliques à 5 chaînons à partir de D-mannitol⁷⁵

Bahr et al. ont utilisé le limonène comme matière première ; ils ont tiré profit des doubles liaisons pour obtenir un bis-carbonate cyclique à 5 chaînons par époxydation puis carbonatation (Schéma I-20).⁷⁶ Le couplage avec différentes diamines linéaires et l'isophorone diamine a permis d'obtenir des PHUs aux propriétés diverses. La plus haute T_g atteinte, 70°C, a été obtenue avec l'isophorone diamine.

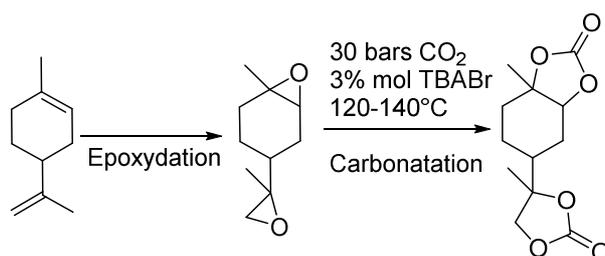


Schéma I-20 : Synthèse de bis-carbonate cyclique à 5 chaînons à partir de limonène⁷⁶

Conclusion

Les polyuréthanes sont principalement obtenus par polyaddition entre un polyol et un diisocyanate. Il existe de nombreux polyols bio-sourcés, notamment issus d'huiles végétales, qui permettent de synthétiser des PUs partiellement bio-sourcés. La recherche aujourd'hui se poursuit vers des polyuréthanes sans isocyanates, car les isocyanates sont toxiques ainsi que leur précurseur le phosgène.

Différentes voies de synthèse ont été développées dont la transuréthanisation et l'aminolyse des carbonates cycliques. La transuréthanisation a l'avantage de produire des PUs similaires à la voie isocyanate. Elle peut se faire en solvant ou en masse en présence de catalyseurs à des températures supérieures à 120°C. Le principal inconvénient de cette polycondensation est la génération d'un alcool volatil qu'il faut éliminer. Les précurseurs sont des diols et des bis-carbamates issus de diamines. Ainsi l'utilisation de diols et diamines bio-sourcés permet d'obtenir des PUs entièrement renouvelables.

L'aminolyse des carbonates cycliques est la voie la plus étudiée aujourd'hui. Cette polyaddition forme des poly(hydroxy)uréthanes, ceux-ci ont des propriétés différentes des PUs obtenus par voie isocyanate. Il existe de nombreuses études sur cette polyaddition, en termes de cinétique et de réactivité des carbonates et amines. Les masses molaires obtenues sont de manière générale plus importantes en masse qu'en solvant. Il existe de nombreuses voies de synthèse de carbonates cycliques à partir de diols, bis-époxydes ou diacides entre autres. Plusieurs groupes de recherche ont ainsi développé des bis-carbonates cycliques issus d'huiles végétales, glycérol et autres synthons bio-sourcés.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous allons nous intéresser aux latex de PU et notamment aux latex de NIPU.

Partie II: Dispersions aqueuses de polyuréthanes

En raison de leurs caractéristiques moléculaires particulières (possibilité de générer des liaisons hydrogène avec divers substrats, par exemple), les PUs sont utilisés dans de nombreux secteurs tels ceux des adhésifs, des peintures et autres revêtements où la fabrication de films est une étape clé. La formation de films se fait généralement à partir de solutions ou de latex de ces PUs. La plupart des latex de polyuréthanes ne sont pas aqueux mais organiques. L'application de ces latex pour la formation de films requiert l'évaporation du solvant ; les utilisateurs sont donc directement exposés aux solvants organiques qui se retrouvent ensuite dans l'atmosphère et la pollue. Pour contourner ce problème, des dispersions aqueuses de polymères sont aujourd'hui très fortement recherchées et développées.

Dans cette seconde partie, nous traiterons dans un premier temps, les différents procédés d'obtention des dispersions de polymères (latex). Dans un second temps, la synthèse de PUs par polymérisation en mini-émulsion sera discutée de façon détaillée, pour terminer sur les quelques exemples de dispersions aqueuses de NIPUs.

1 Procédés d'obtention de dispersions aqueuses de polyuréthanes

La stabilisation colloïdale de latex de PU en dispersion dans l'eau (cf. §2.1.2) peut se faire soit *via* l'ajout d'un tensioactif soit par l'insertion de motifs hydrophiles le long du squelette polymère. Dans la chimie classique des PUs, l'acide diméthylolpropionique est un diol largement utilisé à cet effet, la fonction acide apportant l'hydrophilie nécessaire à la stabilisation des particules de PU dans l'eau.

Il existe quatre grands procédés de dispersion des PUs: le procédé acétone, le procédé de dispersion par voie fondue, le procédé d'émulsification du prépolymère et enfin, le procédé cétimine/cétazine.⁹³⁻⁹⁵ Pour toutes ces méthodes, la première étape consiste en la synthèse d'un prépolymère PU fonctionnalisé par des fonctions isocyanate terminales, généralement de masse molaire faible et de faible viscosité, facilitant sa mise en dispersion. Ces PUs sont ensuite couplés par réaction d'extension de chaîne avec des diamines ou polyamines, afin d'obtenir des masses molaires élevées. Les polymères sont donc des poly(uréthane-urée)s.

1.1 Procédé d'émulsification du prépolymère

Le procédé d'émulsification du prépolymère consiste à disperser le prépolymère dans l'eau par agitation ou cisaillement. Pour cela, le prépolymère doit être peu visqueux, donc de faible masse molaire.⁹⁶ Il est également possible d'utiliser un co-solvant pour diminuer sa viscosité. Les diamines ou polyamines sont dans la phase aqueuse, l'extension de chaîne se fait donc à l'interface entre l'eau et les particules de PU (Schéma I-21). Ce procédé est contraignant en termes de design du prépolymère: en effet, ce dernier doit être dispersable, c'est-à-dire présenter des fonctions hydrophiles et/ou ionisables, et être peu réactif avec l'eau. De plus, les amines utilisées doivent être solubles dans l'eau. Cependant ce procédé permet d'utiliser peu voire pas de solvant organique.

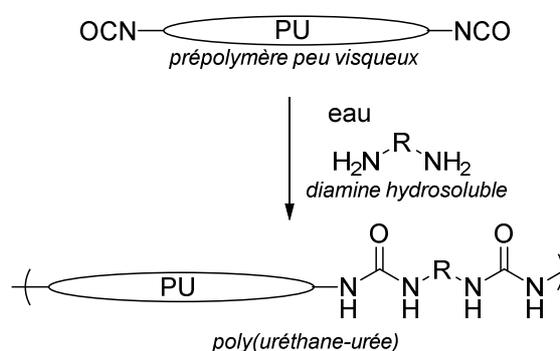


Schéma I-21 : Synthèse de PU par le procédé d'émulsification du prépolymère⁹⁶

Ce procédé se limite à des prépolymères peu visqueux, un autre procédé permet de s'affranchir de cette contrainte en utilisant un solvant organique: le procédé acétone.

1.2 Procédé acétone

Le procédé acétone est appelé ainsi car il utilise un solvant organique miscible à l'eau qui possède une température d'ébullition basse, comme l'acétone. Le prépolymère est solubilisé dans le solvant organique. L'addition progressive d'eau à la solution de prépolymère permet soit de faire précipiter ce dernier, soit d'obtenir une émulsion de type huile dans eau ou l'eau est la phase continue. Des diamines ou polyamines hydrosolubles sont ensuite incorporées, elles jouent le rôle d'extenseur de chaîne et/ou de réticulant lorsque qu'elles ont des fonctionnalités supérieures à 2. L'évaporation du solvant permet ensuite d'obtenir la dispersion aqueuse de PU. L'utilisation d'un solvant organique permet de maîtriser la viscosité du PU et ainsi d'atteindre de hautes masses molaires. Les étapes d'incorporation de l'amine et d'évaporation du solvant peuvent se faire simultanément. La dispersion finale est exempte de solvant organique, et le polymère est un poly(uréthane-urée).

Le Schéma I-22 représente l'obtention de dispersions aqueuses de poly(uréthane-urée) par le procédé acétone, à partir de monomères bio-sourcés.⁹⁷⁻¹⁰⁰ Dans cet exemple l'acide diméthylolbutanoïque est incorporé au prépolymère afin d'apporter de l'hydrophilie au PU. La dispersion aqueuse est obtenue après ajout d'eau déionisée au prépolymère solubilisé dans le 2-butanone. Une fois cette dispersion obtenue, l'extenseur de chaîne est rajouté (ici l'éthylène diamine) et, dans le même temps, le solvant est éliminé sous vide. Le latex obtenu se caractérise par la formation de particules de taille de l'ordre de 140nm et des chaînes de $M_n=11,2 \text{ kg.mol}^{-1}$, $D=2,5$.

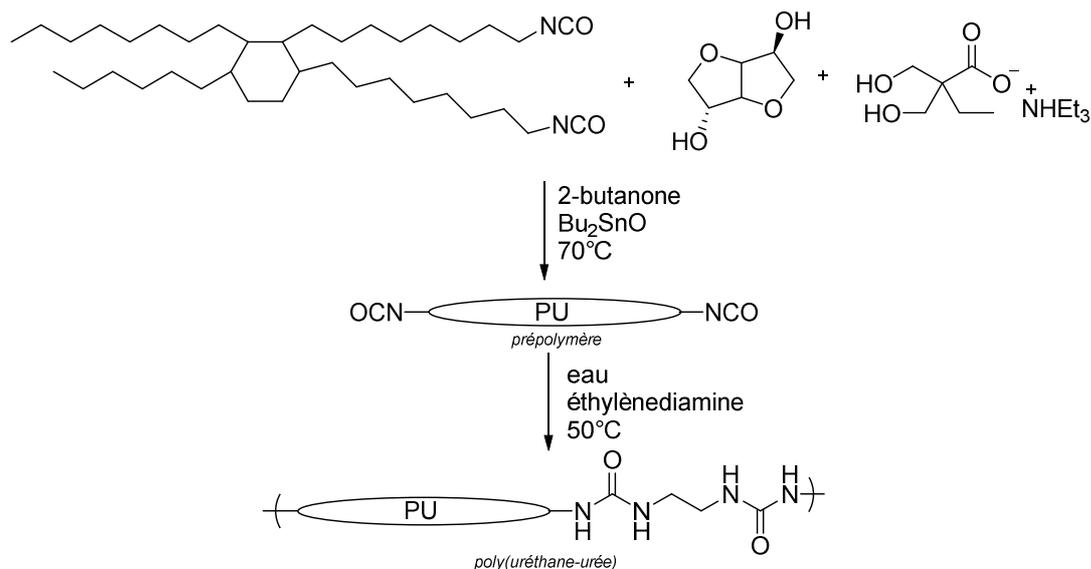


Schéma I-22 : Synthèse de poly(uréthane-urée) bio-sourcé par le procédé acétone ⁹⁹

Le procédé acétone peut être modifié. Par exemple, Poussard *et al.* forment le polyuréthane directement en dispersion.¹⁰¹ Ils utilisent un prépolymère macrodiol comportant des fonctions acide carboxylique ionisables en dispersion dans l'eau (Schéma I-23). Après évaporation du solvant utilisé pour la dispersion du macrodiol, un polyisocyanate hydrosoluble (Bayhydur® 3100) est ajouté pour procéder à la polymérisation. Ainsi le polymère obtenu est un polyuréthane.

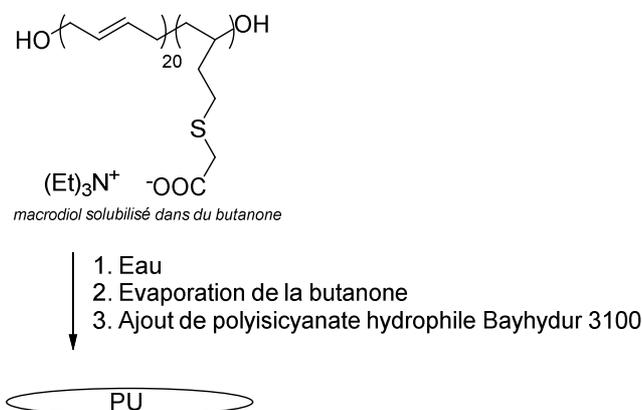


Schéma I-23 : Dispersion aqueuse de PU obtenue par réaction entre un polyisocyanate hydrosoluble et un macrodiol¹⁰¹

L'utilisation de solvant organique permet de solubiliser les prépolymères et ainsi de diminuer leur viscosité. Afin de s'affranchir de l'utilisation de solvant organique, un autre procédé, appelé dispersion à l'état fondu, peut être employé.

1.3 Procédé de dispersion en masse par voie fondue

La voie fondue consiste à faire réagir les prépolymères porteurs des fonctions isocyanate terminales avec de l'urée ou de l'ammoniac afin d'obtenir des terminaisons biuret ou urée. Ces réactions se font à des températures supérieures à 130°C. Le prépolymère est ensuite dispersé dans l'eau. Il réagit ensuite avec du formaldéhyde en phase aqueuse qui permet l'extension de chaîne par polycondensation. Le Schéma I-24 reprend le procédé.

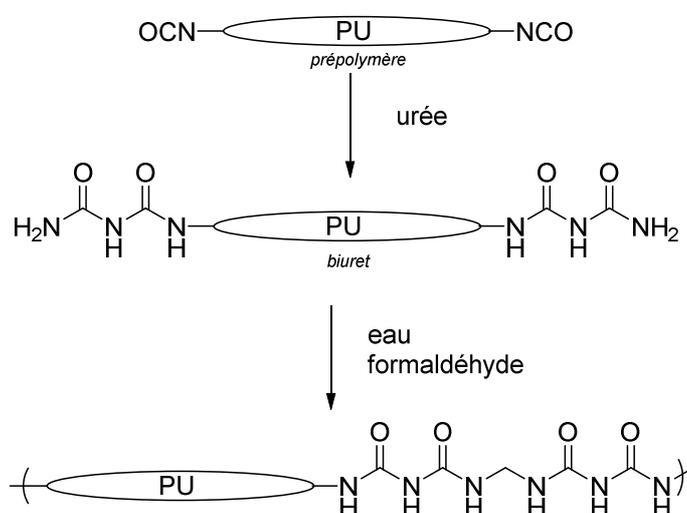
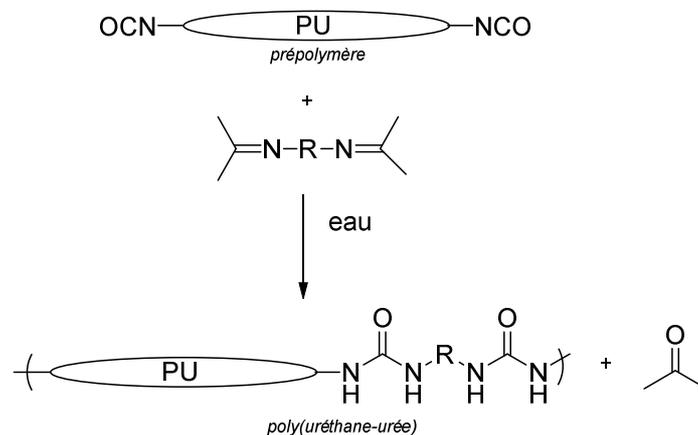


Schéma I-24 : Synthèse de dispersion de PU par le procédé de dispersion à l'état fondu ⁹⁶

Dans les trois procédés présentés, l'extenseur de chaîne est incorporé à la phase aqueuse, l'extension de chaîne se fait donc principalement à l'interface eau/particule. Le procédé suivant permet d'incorporer l'extenseur de chaîne au prépolymère en début de procédé.

1.4 Procédé bis-cétimine/bis-cétazine

La bis-cétimine est une diamine bloquée qui se décompose en diamine et cétone en présence d'eau. La bis-cétazine se décompose en hydrazine en présence d'eau. Le procédé bis-cétimine/bis-cétazine est similaire aux procédés d'émulsification de prépolymère: ici, la bis-cétazine ou bis-cétimine est préalablement mélangée au prépolymère avant émulsification du mélange (Schéma I-25). Ainsi, les diamines sont formées *in situ*. La cétone générée peut cependant être problématique pour la finalité du produit.

Schéma I-25 : Dispersions aqueuses de PU obtenues par voie bis-cétimine¹⁰²

Ces procédés sont aujourd'hui bien maîtrisés, mais ceux qui n'impliquent pas de solvant organique nécessitent d'employer des prépolymères PU qui comportent des groupements hydrophiles afin de pouvoir les disperser dans l'eau. Une autre méthode d'obtention de dispersions de PU est la synthèse de PU en milieu hétérogène par polymérisation en mini-émulsion.

2 Elaboration de PU en mini-émulsion

La synthèse de PU en mini-émulsion a été développée par Tiarks *et al.* en 2001 à partir du couple de monomères isophorone diisocyanate/1,12-dodécanediol.¹⁰³ De nombreux travaux universitaires ont ensuite suivis. Dans un premier temps, le principe de la polymérisation en mini-émulsion est décrit, avant de discuter des exemples existants.

2.1 Principe de la polymérisation en mini-émulsion

La polymérisation en mini-émulsion est un procédé intermédiaire entre la polymérisation en émulsion et en suspension. Une mini-émulsion est définie dans ce manuscrit comme une dispersion de gouttelettes hydrophobes de taille comprise entre 50 et 500nm, stabilisée par des tensioactifs. Les mini-émulsions sont des systèmes métastables mais, classiquement, leur stabilité varie entre plusieurs mois à plusieurs années. La polymérisation en mini-émulsion comporte deux étapes: l'obtention d'une mini-émulsion de monomères par cisaillement, puis la polymérisation de ces monomères par chauffage. La dispersion de particules de polymères ainsi obtenue est appelée latex(ceci n'est pas propre à la miniémulsion, c'est la terminologie générale d'un polymère dispersé). Le principe de la polymérisation en mini-émulsion est schématisé dans la Figure I-13. Dans cette thèse, nous nous intéressons uniquement aux mini-émulsions aqueuses, c'est-à-dire de type huile dans eau.

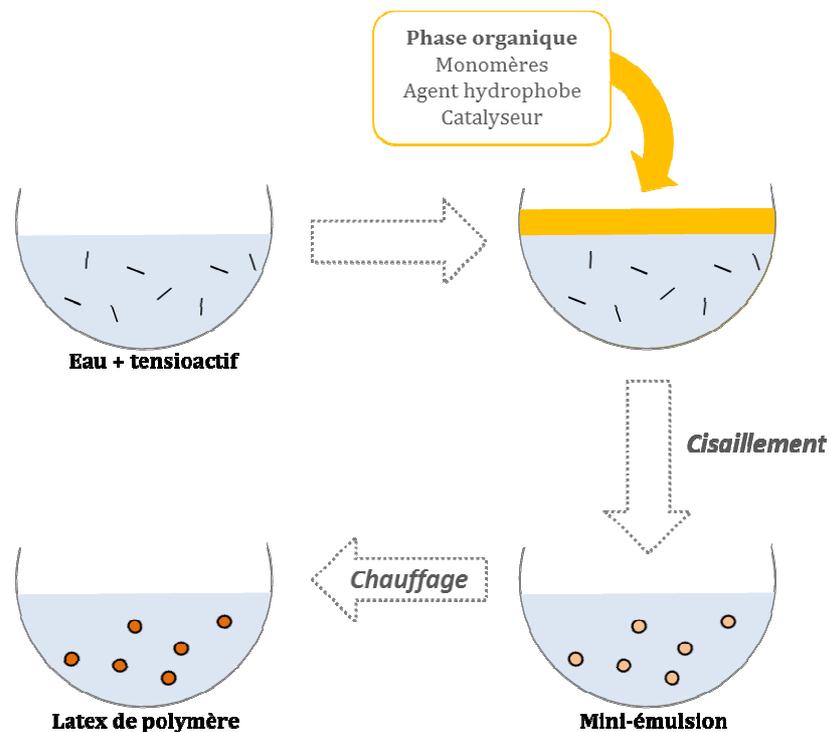


Figure I-13: Principe de la polymérisation en mini-émulsion pour des polymérisations par étapes

2.1.1 Procédés d'obtention d'une mini-émulsion

Les mini-émulsions sont obtenues par cisaillement d'une phase organique avec de l'eau contenant des tensioactifs. Les tensioactifs peuvent être ioniques ou neutres, moléculaires ou polymères. En règle générale, les deux phases de l'émulsion sont préalablement mélangées par simple agitation afin d'obtenir un pré-mélange. Cela implique que la phase organique soit liquide ou peu visqueuse. En effet, plus la phase organique sera visqueuse, plus il sera difficile de l'émulsionner. Dans le cas de la synthèse de PUs, les monomères diisocyanate et diol doivent donc être choisis pour être à l'état liquide dans les conditions d'émulsification. Ce cisaillement peut être obtenu par plusieurs procédés, tous relativement gourmands en énergie et qui génèrent une augmentation de la température plus ou moins importante.

Sonde à ultra-sons

Le procédé le plus courant en laboratoire est la sonde à ultra-sons qui crée un phénomène de cavitation, c'est-à-dire la formation de bulles.^{104,105} L'éclatement de ces bulles conduit à un meilleur mélange des deux phases en présence, et permet d'avoir des objets de taille nanométrique avec une dispersité de taille très faible. De plus, l'émulsification se fait en quelques minutes voire secondes selon les systèmes. Par ailleurs, la cavitation entraîne des conditions de pression et température extrêmes localement (températures supérieures à 1000°C)¹⁰⁵ qui peuvent avoir des conséquences telles qu'une dégradation ou polymérisation des monomères. L'utilisation des sondes à

ultra-sons se limite à des quantités inférieures au litre, elle sont ainsi principalement employées en laboratoire.

Rotor-stator

D'autres méthodes peuvent être utilisées comme, par exemple, les systèmes rotor-stator qui fragmentent les gouttelettes par cisaillement. Le pré-mélange circule entre le rotor en mouvement et le stator immobile, ce qui produit un cisaillement et une fragmentation des gouttelettes comme le montre la Figure I-14. Le pré-mélange doit passer plusieurs fois dans le système rotor-stator afin d'avoir des gouttelettes de taille uniformes. Les tailles de gouttelettes obtenues vont du micron au nanomètre.

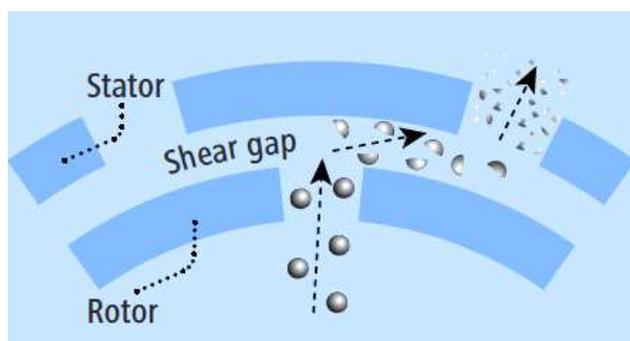


Figure I-14 : Principe de fonctionnement d'un rotor-stator d'après IKA® ¹⁰⁶

Homogénéisateur à haute pression

L'homogénéisateur à haute pression est un dispositif industriel. Le pré-mélange est soumis à une pression élevée pour passer à travers une tête d'homogénéisation qui permet de diminuer la taille des gouttelettes en projetant le pré-mélange dans un orifice de petite taille.¹⁰⁷ La Figure I-15 schématise le principe de fonctionnement. Plusieurs passages sont nécessaires dans la tête d'homogénéisation afin d'obtenir des gouttelettes homogènes et de petite taille. Les tailles des gouttelettes sont de l'ordre du micron.

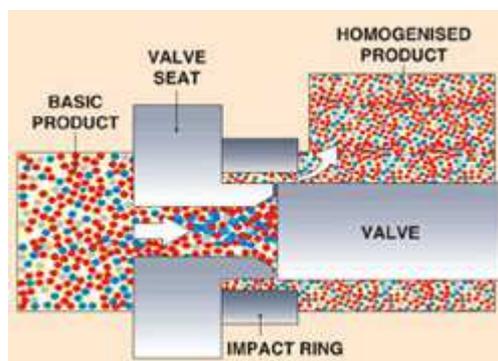


Figure I-15 : Principe de fonctionnement d'un homogénéisateur à haute pression d'après Goma Engineering Pvt. Ltd. ¹⁰⁸

Mélangeur statique

Les mélangeurs statiques se présentent sous forme de tubes à l'intérieur desquels se trouvent des éléments immobiles. Le pré-mélange est poussé à l'intérieur du mélangeur statique, le flux est alors divisé par les éléments statiques puis recombinaés, comme le montre la Figure I-16. Il existe de nombreuses géométries de mélangeurs statiques.¹⁰⁹ De nombreux autres facteurs influencent la taille des gouttelettes obtenues, notamment le débit, le nombre de passages dans le mélangeur mais aussi la composition en tensioactif de la phase aqueuse.¹¹⁰

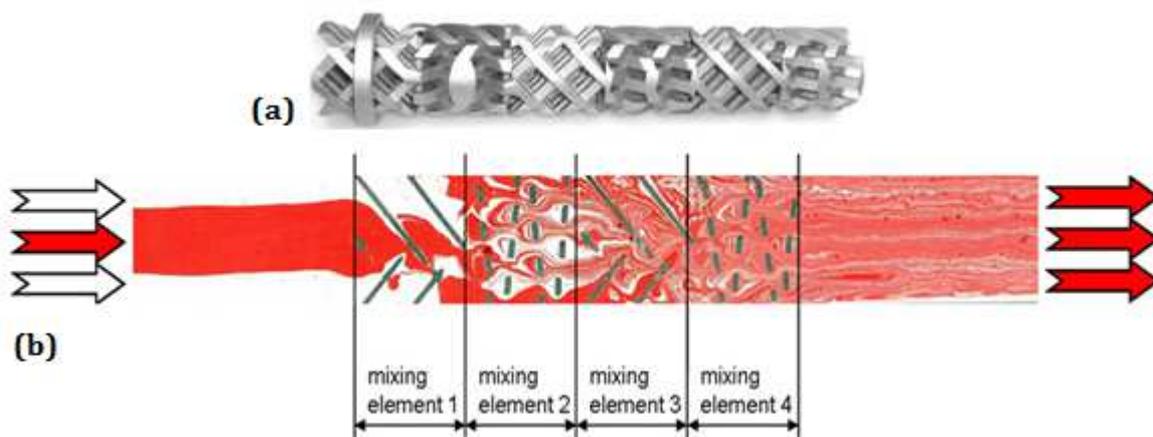


Figure I-16 : Mélangeur statique (a) et principe de fonctionnement (b) d'après Promix¹¹¹

Membranes

Le procédé à membrane est simple: la phase dispersée (ou un pré-mélange) est poussée à travers une membrane poreuse dans un flux de phase aqueuse. Le principe est représenté en Figure I-17. La taille des gouttelettes dépend des débits, de la viscosité de la phase dispersée et du tensioactif utilisé.¹¹² Cette technique récente reste peu utilisée pour la polymérisation en mini-émulsion.

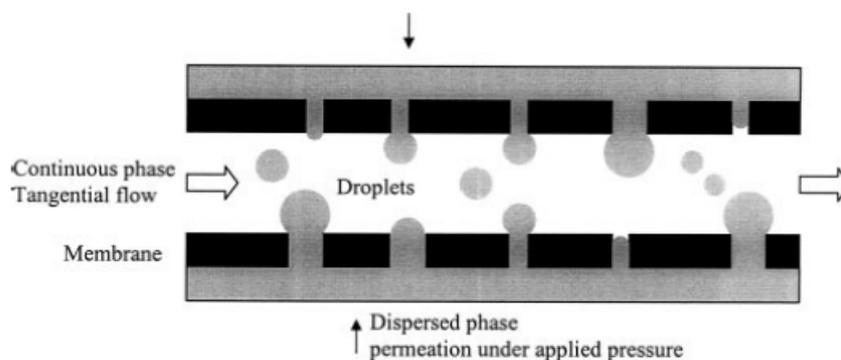


Figure I-17 : Principe d'obtention d'émulsion par un procédé à membrane d'après Charcosset *et al.*¹¹²

Microfluidique

La microfluidique est un procédé qui permet d'obtenir des gouttelettes de taille et compositions identiques. Un flux de phase organique est incorporé à un flux de phase aqueuse comme indiqué Figure I-18. Cette technique permet d'obtenir des émulsions avec une taille d'objet monodisperse.¹¹³ La production de gouttelettes en continu permet une application industrielle.

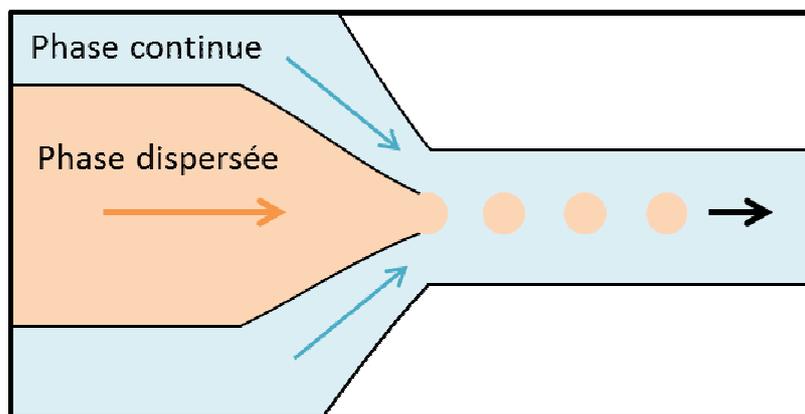


Figure I-18 : Schéma de principe de la microfluidique

2.1.2 Stabilité des mini-émulsions et latex

La mini-émulsion est un système thermodynamiquement instable. L'utilisation de tensioactifs et agents hydrophobes permet de rendre la mini-émulsion métastable, c'est-à-dire stable sur une durée de plusieurs mois à plusieurs années.

Rôle du tensioactif

Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles avec une partie hydrophile et une autre hydrophobe. Le tensioactif se place à l'interface entre la phase organique (hydrophobe) et la phase aqueuse. Les tensioactifs permettent ainsi de compatibiliser les gouttelettes ou particules hydrophobes avec l'eau. De cette façon, ils diminuent la tension de surface exercée sur les gouttelettes ou particules. Il existe plusieurs catégories de tensioactifs : ioniques/neutres, moléculaires/polymères. Ils sont caractérisés par leur balance hydrophile lipophile (HLB) ; ce nombre entre 1 et 20 pour les tensioactifs neutres est déterminé par le ratio entre la masse molaire de la partie hydrophile sur la masse molaire totale du tensioactif, d'après la méthode de Griffin.¹¹⁴ La HLB a été par la suite adaptée aux tensioactifs ioniques, qui peuvent avoir des valeurs plus élevées. Les tensioactifs utilisés pour obtenir des émulsions huiles dans eau ont typiquement une HLB supérieure à 12. Le dodécylsulfate de sodium (SDS) a par exemple une HLB de 40.

Plusieurs forces agissent sur les gouttelettes et particules en suspension. La gravité agit de façon différente sur les gouttelettes ou particules que sur la phase continue. Ainsi

lorsque la phase dispersée est moins dense que l'eau, il se produit une migration de cette phase en surface, on parle de crémage. Lorsque la phase dispersée est plus dense que l'eau, la phase dispersée tend à migrer au fond du contenant, on parle de sédimentation. Les tensioactifs permettent de stabiliser les émulsions et latex et ainsi d'empêcher ou de retarder ce phénomène. Le crémage et la sédimentation sont réversibles par agitation.

Les gouttelettes ou particules peuvent aussi s'agglomérer, on parle alors de floculation. Il existe plusieurs origines, la plus courante étant la floculation par déplétion qui résulte de la présence de petits objets dans la phase continue (micelles, polymère...).

Un autre phénomène bien connu est la coalescence. Il s'agit de la fusion de deux gouttelettes ou particules pour en former une plus grosse comme le montre la Figure I-19. Ce phénomène abouti à une démixtion complète des systèmes, il est irréversible.

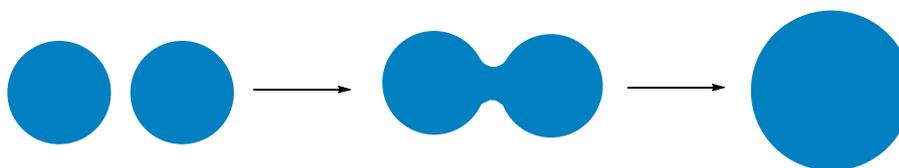


Figure I-19 : Coalescence de deux gouttelettes

Les gouttelettes ou particules peuvent se rapprocher les unes des autres par le mouvement brownien ou par une agitation appliquée. Les forces attractives de Van der Waals prennent ensuite le relais lorsque les particules sont suffisamment proches pour aboutir à la coalescence. Le rôle du tensioactif va être d'empêcher les gouttelettes ou particules de se rencontrer, en créant des interactions répulsives à longue portée. Pour cela, deux stratégies sont possibles : la répulsion stérique ou électrostatique selon le type de tensioactif utilisé (ionique ou neutre). Les tensioactifs ioniques créent une double couche autour des gouttelettes ou particules. Les doubles couches de différentes gouttelettes ou particules ne peuvent pas s'interpénétrer et créent une force répulsive. Les tensioactifs neutres et polymères empêchent la coalescence par des répulsions stériques. Les tensioactifs polymères et ioniques ont l'avantage de combiner ces deux effets.

Rôle de l'agent hydrophobe

Un autre phénomène doit être pris en compte, il s'agit du mûrissement d'Ostwald (ou dégradation par diffusion): les gouttelettes plus petites disparaissent au profit des grandes par diffusion de molécules de phase organique à travers la phase aqueuse. Le principe est schématisé en Figure I-20. Cela aboutit à une démixtion irréversible des systèmes.¹¹⁵

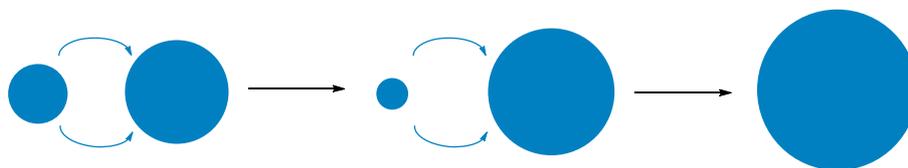


Figure I-20 : Mûrissement d'Ostwald sur deux gouttelettes

Ce phénomène est engendré par la différence de pression de Laplace entre les gouttelettes de tailles différentes. En effet la pression de Laplace est inversement proportionnelle au rayon de la gouttelette. Ainsi plus les gouttelettes sont grosses, plus la pression de Laplace est faible. Les gouttelettes plus petites ont une solubilité apparente plus importante ; on observe alors une disparition des petites gouttelettes par diffusion dans la phase aqueuse au profit des plus grandes. Les mini-émulsions ont des tailles de gouttelettes monodisperses limitant fortement le mûrissement d'Ostwald.

Ce phénomène peut aussi être diminué avec l'ajout d'un agent hydrophobe dans la phase organique. Un agent hydrophobe (aussi appelé plus simplement hydrophobe) est une molécule ou macromolécule très hydrophobe tel l'hexadécane. Les hydrophobes ont une solubilité très faible voire nulle dans la phase aqueuse, ils créent ainsi une pression osmotique qui s'oppose à la pression de Laplace, et limitent ainsi la dégradation par diffusion.¹¹⁶

2.1.3 Polymérisation en mini-émulsion

Chaque gouttelette de la mini-émulsion est un nano-réacteur à l'intérieur duquel se produit la réaction de polymérisation.^{93,107,117-120} Ainsi, idéalement, la taille des particules du latex après polymérisation est sensiblement la même que celle des gouttelettes de monomères avant polymérisation (Figure I-21). De plus, la phase continue (l'eau) permet de dissiper rapidement l'augmentation de température potentiellement générée par l'exothermie de la polymérisation.



Figure I-21 : Polymérisation en mini-émulsion

2.2 Latex de PU obtenus par polymérisation en mini-émulsion

2.2.1 Les débuts de la polymérisation en mini-émulsion de PU

La polymérisation en mini-émulsion est historiquement utilisée pour des polymérisations radicalaires. Ce n'est qu'en 2000 que Landfester *et al.* démontrent l'intérêt de la mini-émulsion pour des polyadditions entre des bis-époxydes et des diamines, diols et dithiols.¹²¹ En 2001, le même groupe effectue la polymérisation en mini-émulsion de PU à partir d'isophorone diisocyanate et de 1,12-dodécanediol ou de bisphénol A.¹⁰³ Le tensioactif utilisé est le dodécylsulfate de sodium (SDS) et l'hydrophobe est l'hexadécane. La mini-émulsion est obtenue grâce à une sonde à ultra-sons, puis la polymérisation se déroule à 68°C pendant 4h. Les particules obtenues ont des tailles de 200nm (Figure I-22). Les taux de solide sont compris entre 17 et 25,5wt%. La T_g des PUs obtenus par polymérisation en mini-émulsion est la même que celle des PUs obtenus en masse : avec le 1,12-dodécanediol et l'isophorone diisocyanate, elle est de l'ordre de 50°C.

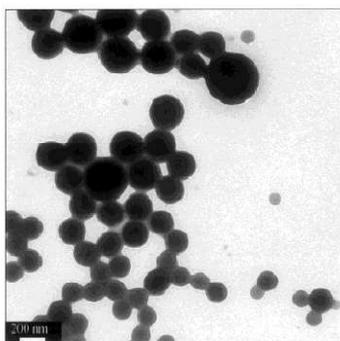


Figure I-22 : Image TEM du latex de PU obtenu par Tiarks *et al.* en polymérisation en mini-émulsion de l'isophorone diisocyanate avec le 1,12-dodécanediol¹⁰³

Les analyses infra-rouge des PUs obtenus montrent la présence de liaisons urée. Celles-ci sont issues de la réaction secondaire entre les isocyanates et l'eau à l'interface des gouttelettes. Des amines sont formées et du CO_2 est généré. Les amines réagissent ensuite avec d'autres isocyanates pour former des liens urée (Schéma I-26).

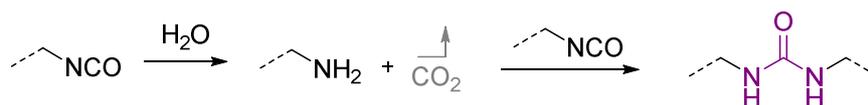


Schéma I-26 : Réaction secondaire entre les extrémités isocyanate et l'eau

Les auteurs identifient trois critères à remplir pour choisir ces monomères:

- les monomères doivent être peu solubles dans l'eau afin de limiter leur diffusion dans l'eau, et ainsi le contact entre les isocyanates et l'eau.
- la réaction entre le diisocyanate et le diol doit être plus lente que l'étape d'émulsification. Cela permet de s'assurer que la polymérisation se produit une fois les gouttelettes formées.
- la réaction secondaire entre le diisocyanate et l'eau doit être plus lente que celle avec le diol, afin de limiter la réaction secondaire.

Les diisocyanates aromatiques sont très réactifs; ils sont donc à proscrire pour la polymérisation en mini-émulsion. En revanche, l'isophorone diisocyanate est un monomère régulièrement utilisé à cet effet car il remplit les critères définis ci-dessus.¹²²

La réaction secondaire de formation d'urée consomme des isocyanates. Cela induit un écart à la stœchiométrie entre les fonctions alcool et isocyanate qui se traduit par une diminution de la masse molaire. Il a été montré à de nombreuses reprises que l'introduction d'un excès d'isocyanate permet d'obtenir des masses molaires plus élevées.¹²³⁻¹²⁵

Valerio *et al.* ont récemment étudié le chauffage par micro-ondes pour la synthèse en mini-émulsion de PU, en comparaison à un chauffage classique par convection thermique.¹²⁶ Pour cela, les auteurs décrivent une formulation à base d'isophorone diisocyanate et de divers polyols, en présence d'un agent hydrophobe et d'un tensioactif, avec un taux de solide de 10wt%. Ces derniers observent une vitesse de réaction plus importante en début de polymérisation avec le chauffage micro-ondes. Ils observent également que la réaction secondaire isocyanate-eau est favorisée par un chauffage aux micro-ondes lorsque le polyol utilisé est soluble dans l'eau comme le 1,6-hexanediol et le glycérol. Dans le cas de l'huile de ricin qui est plus hydrophobe, cette réaction n'est pas favorisée. Cela peut s'expliquer par le fait que les micro-ondes chauffent plus efficacement les milieux polaires comme l'eau. Ainsi les réactions qui se produisent dans l'eau ou à l'interface eau/gouttelettes sont favorisées. Cette méthode de chauffage ne semble donc pas adaptée à la polymérisation en mini-émulsion de PU.

La polymérisation en mini-émulsion est aussi mise à profit pour l'obtention de nanoparticules hybrides, telles que des particules polystyrène/polyuréthane ou polyacrylique/polyuréthane.^{125,127} Ces voies ne sont pas discutées ici.

2.2.2 Les latex de PU bio-sourcés par polymérisation en mini-émulsion

Les huiles végétales sont d'intéressantes molécules pour la synthèse de PU.¹²⁸ De plus, la plupart des huiles végétales ont l'avantage d'être sous forme liquide à température ambiante, ce qui permet leur incorporation dans la formulation de mini-émulsions. Elles peuvent être utilisées en tant que polyol ou agent hydrophobe. Par exemple, l'huile d'olive principalement constituée d'acides oléique, linoléique et palmitique, n'est pas réactive vis-à-vis des isocyanates mais a été utilisée comme agent hydrophobe pour la synthèse de PU en mini-émulsion^{129,130} De façon surprenante, les auteurs obtiennent de meilleurs résultats en termes de stabilité colloïdale avec l'huile d'olive comme agent hydrophobe qu'avec l'hexadécane. La standolie de lin, une huile polymérisée et l'huile de tournesol ont aussi été utilisés comme agents hydrophobes ; les résultats sont comparables à ceux obtenus avec l'hexadécane.¹²⁴

L'huile de ricin est un polyol avec une fonctionnalité proche de 3 qui a été utilisé en polymérisation en mini-émulsion de PU avec l'isophorone diisocyanate.^{126,129-132} Le Schéma I-27 récapitule les conditions employées. L'émulsification des monomères a été effectuée avec un système rotor-stator (Ultra-Turrax), la sonde à ultra-sons n'ayant pas permis d'obtenir des mini-émulsions bien définies en termes de tailles de gouttelettes. Les auteurs attribuent cette difficulté d'émulsification à la viscosité de l'huile de ricin. D'autre part, l'huile de ricin comporte des alcools secondaires, qui sont moins réactifs que des alcools primaires. Cela pourrait donc favoriser la réaction secondaire des isocyanates avec l'eau. Ce n'est pas le cas grâce à l'hydrophobicité de l'huile de ricin qui permet de limiter le contact des isocyanates avec l'eau. Les latex obtenus ont des tailles de particules autour de 200-400 nm, pour un taux de solide de 5wt%.

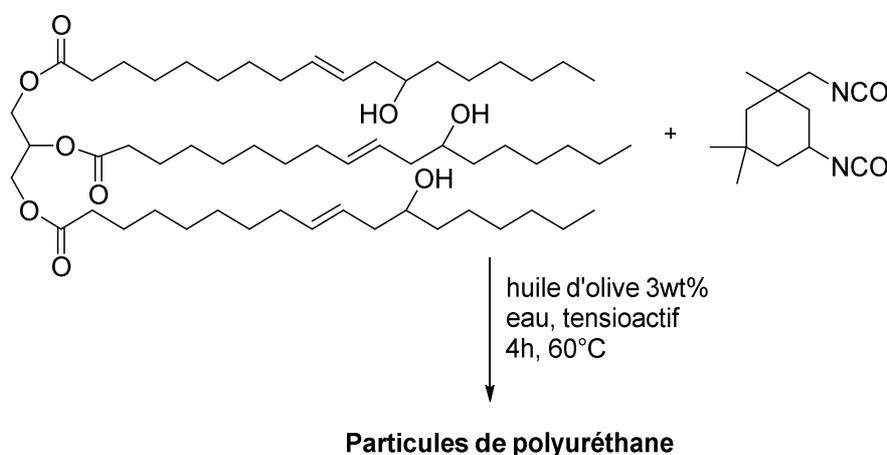


Schéma I-27 : Synthèse de particules de polyuréthane bio-sourcé par polymérisation en mini-émulsion¹²⁹

Valerio *et al.* ont utilisé le même couple de monomères pour synthétiser des particules de PU contenant de l'huile d'açaï pour des applications cosmétiques.^{131,132}

Un diol dérivé d'huile de ricin a été utilisé par Cramail et coll. pour l'obtention de latex de PU par polymérisation en mini-émulsion (Schéma I-28).^{124,133} La polymérisation en mini-émulsion a pu être effectuée sans utiliser d'agent hydrophobe, pour des taux de solide de 20 à 50wt%. D'après les auteurs, le diol biosourcé est suffisamment hydrophobe pour limiter le mûrissement d'Ostwald.

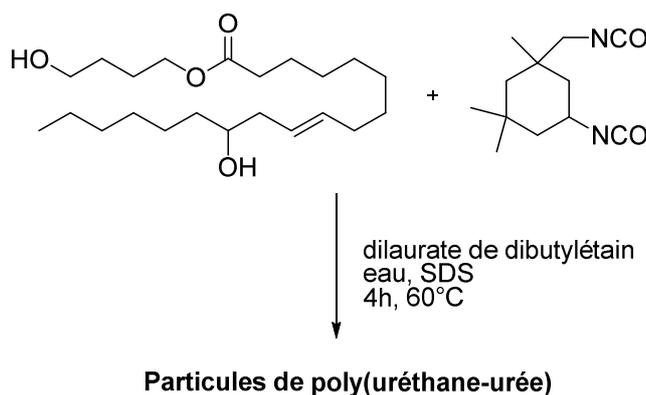


Schéma I-28 : Synthèse de particules de poly(uréthane-urée) par polymérisation en mini-émulsion à partir d'un dérivé d'acide ricinoléique¹²⁴

Le procédé 'mini-émulsion' pour la synthèse de PUs utilisant la voie 'polyol' présente nombre d'avantages. Pour autant, la réactivité des isocyanates avec l'eau reste un problème car elle limite les masses molaires du fait de l'écart à la stœchiométrie engendré. Cet écart peu être compensé par l'utilisation d'un excès d'isocyanate. La formation de liens urée n'est cependant pas forcément rédhibitoire. En effet, la plupart des procédés industriels décrits précédemment (Partie II, §1) induisent aussi la formation de poly(uréthane-urée).

Dans la suite de ce chapitre, les exemples de NIPUs préparés en dispersion aqueuse sont présentés.

2.3 Dispersions aqueuses de NIPUs

Nous avons vu dans la Partie I de ce chapitre deux voies d'obtention des NIPUs : la transuréthanisation et l'aminolyse des carbonates cycliques. Ces voies ont été peu utilisées pour l'obtention de dispersions aqueuses de NIPUs.

2.3.1 Transuréthanisation et uréthanisation

Blank *et al.* décrivent des dispersions aqueuses de PU obtenus par transuréthanisation.¹³⁴⁻¹³⁶ Les PUs sont synthétisés en masse à partir de polyesters

polyols et de bis-hydroxypropylcarbammates. Le procédé de dispersion n'est pas complètement décrit, seules les modifications et les applications de ces dispersions sont discutées. Celles-ci sont utilisées dans des formulations pour des revêtements ou des peintures. Ces dispersions étaient produites par King Industries sous la dénomination K-Flex® XM-2311 et XM-2312, elles ne sont *a priori* plus disponibles à la vente.¹³⁷

En 2013, Sardon *et al.* proposent une voie de synthèse de PU en solution aqueuse à partir de bis-carbonates linéaires et de diamines solubles dans l'eau.¹³⁸ Les bis-carbonates utilisés, issus de la condensation de diols avec du bis(pentafluorophényl)carbonate, sont solubles dans l'eau et ne subissent pas d'hydrolyse sous 24h. La polycondensation avec une Jeffamine effectuée dans l'eau en présence de triéthylamine (Schéma I-29) produit du pentafluorophénol qui peut être éliminé à 65% par dilution puis centrifugation avec un système d'ultra-filtration.

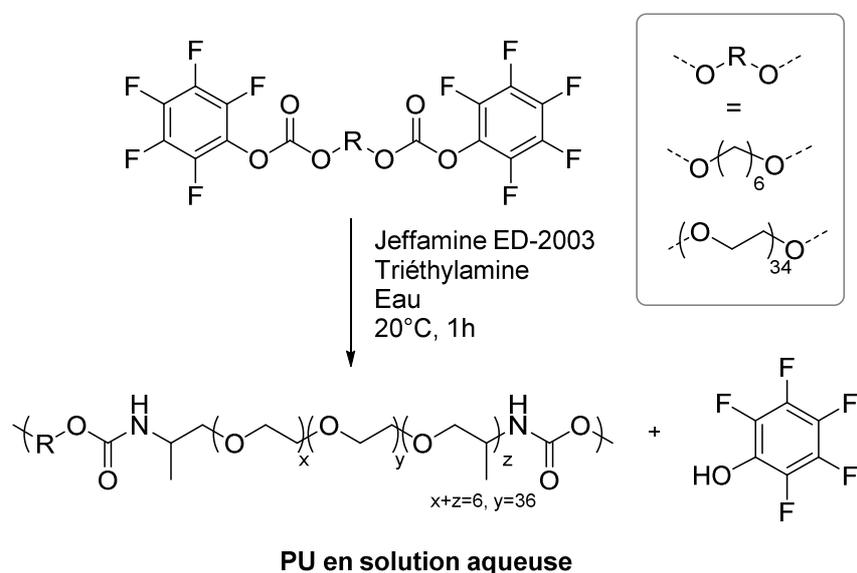


Schéma I-29 : Synthèse de PU en solution aqueuse¹³⁸

Cette voie de synthèse permet d'obtenir des PUs en solution aqueuse de M_n de l'ordre de $15\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ et des dispersités de 1,92-1,98. Les masses molaires obtenues restent élevées pour des PUs solubles dans l'eau. A noter que cette voie de synthèse ne donne pas accès à une véritable dispersion aqueuse de PUs puisque le PU est en soluble dans l'eau.

2.3.2 Dispersions aqueuses de PHUs

Les procédés d'obtention de dispersions aqueuses de PU discutées en Partie II §1 sont potentiellement adaptables aux poly(hydroxyuréthane)s, PHUs, à travers l'utilisation de prépolymères porteurs de fonctions réactives carbonate et amine.

En 2008, la société Rhodia dépose un brevet sur la préparation de PHUs.¹³⁹ Outre la synthèse de carbonates cycliques et des PHUs correspondants, le brevet revendique également différentes formulations aqueuses de ces polymères. Les PHUs sont ensuite réticulés par réaction avec des polyisocyanates hydrosolubles et utilisés dans des formulations pour revêtements et adhésifs. La plupart de ces formulations sont en réalité des solutions hydro-organiques de PHUs de masse molaire faible qui sont obtenues par incorporation de groupements ionisables de type amine ou acide carboxylique. Deux exemples présentent des dispersions aqueuses, les autres sont des solutions homogènes. Le premier exemple concerne un PHU de faible masse contenant des groupements amine primaire et secondaire ionisables, en solution dans un solvant organique. L'ajout d'eau, d'isopropanol et d'acide acétique ou chlorhydrique permet d'obtenir des émulsions laiteuses de PHU pour certains ratios eau/éthanol/acide. L'émulsion finale contient donc des solvants organiques. Le deuxième exemple permet d'obtenir une suspension de PHU dans l'eau : un bis-carbonate cyclique est couplé avec une monoamine hydrophile dans l'éthanol (Schéma I-30). Après réaction, les solvants sont évaporés sous vide et de l'eau est ajoutée pour obtenir une dispersion aqueuse. La dispersion aqueuse de PHU obtenue est finalement exempte de solvant organique.

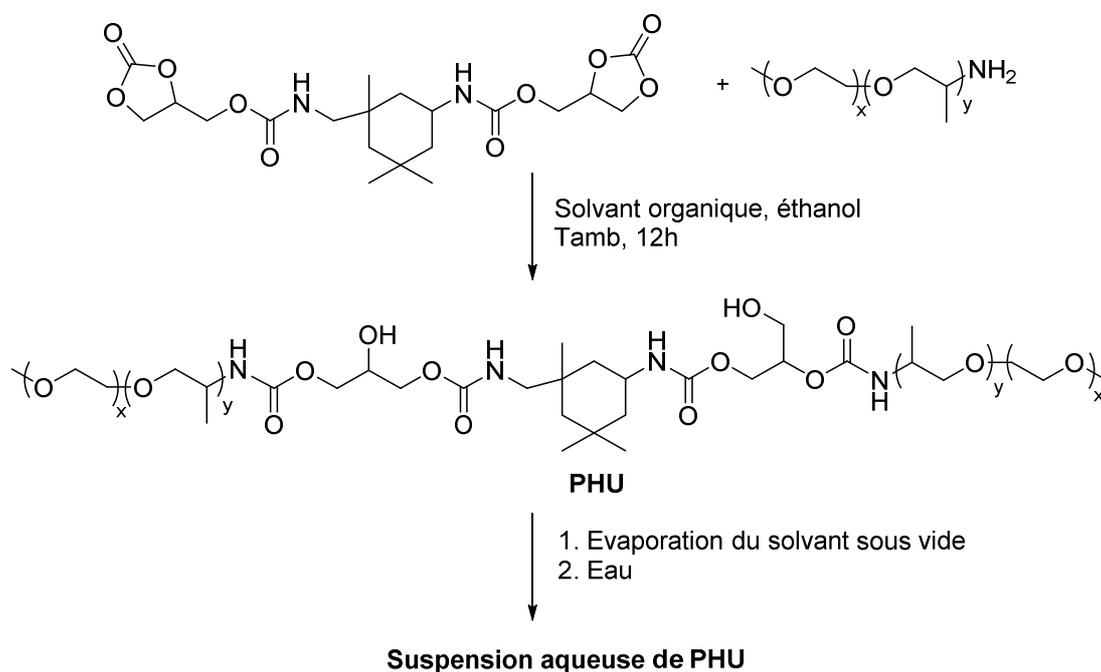


Schéma I-30 : Synthèse de suspensions aqueuses de PHU¹³⁹

De telles voies de synthèse ne permettent pas d'obtenir des PHUs de masse molaire élevée en dispersion aqueuse et, de plus, des solvants organiques sont utilisés pour l'obtention de ces dispersions.

C'est en 2005 qu'Ochiai *et al.* s'intéressent à la polyaddition des bis-carbonates cycliques avec des amines dans l'eau.¹⁴⁰ Deux bis-carbonates cycliques sont utilisés, avec deux diamines : la 1,6-hexanediamine et la 4,4'-méthylènebis(cyclohexylamine) (Figure I-23). Les polymérisations sont réalisées dans l'eau, entre 50 et 100°C pendant 24 à 48h, sans tensioactif. Dans tous les cas, le carbonate est complètement converti au bout de 24h de réaction.

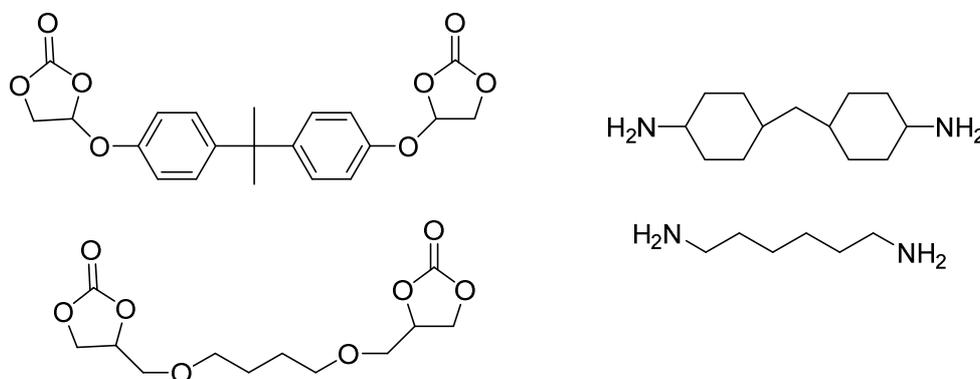


Figure I-23 : Monomères utilisés par Ochiai *et al.* pour la polyaddition dans l'eau¹⁴⁰

Dans le cas de la polymérisation du monomère bis-carbonate cyclique issu du bisphénol-A, la température a un effet sensible sur les produits de la réaction. Au delà de 80°C, seuls des oligomères sont formés avec un rendement inférieur à 70%. La température doit ainsi favoriser l'hydrolyse des carbonates cycliques (Schéma I-31). En dessous de 80°C, les rendements en PHUs sont supérieurs à 97% avec la 1,6-hexanediamine, et de 70% avec la 4,4'-méthylènebis(cyclohexylamine). Les auteurs expliquent cette différence par la faible nucléophilie de la 4,4'-méthylènebis(cyclohexylamine). Dans le cas de la 1,6-hexanediamine, les PHUs présentent des M_n comprises entre 3,6 et 4,4 kg.mol⁻¹ et des dispersités de 1,86-2,16. Ces valeurs sont plus faibles que celles des PHUs obtenus dans un mélange DMSO/eau. Le deuxième carbonate à base aliphatique n'a pas permis l'obtention de PHUs, ni même d'oligomères. Les auteurs expliquent ce comportement par l'hydrolyse rapide du monomère très hydrophile.

La polymérisation dans l'eau offre des perspectives intéressantes. Néanmoins, les carbonates cycliques sont sujets à hydrolyse, conduisant à la formation d'un diol et de CO₂ (Schéma I-31). Les études concernant l'aminolyse des carbonates cycliques en présence d'eau s'attachent donc à limiter cette réaction indésirable.

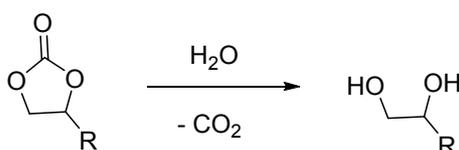


Schéma I-31 : Hydrolyse des carbonates cycliques

Nohra *et al.* ont étudié l'aminolyse du carbonate de glycérol dans l'eau à 50°C avec plusieurs amines aliphatiques.¹⁴¹ Les réactions d'aminolyse sont plus rapides avec des amines courtes mais le degré d'hydrolyse est alors plus important. Seuls 11% des carbonates ont été hydrolysés lorsque l'octylamine est utilisée tandis que ce taux monte à 21% avec la butylamine. Les auteurs concluent que l'hydrophobicité de l'amine permet de favoriser l'aminolyse sur l'hydrolyse du carbonate de glycérol.

Ces quelques études montrent que pour limiter le phénomène d'hydrolyse des carbonates, les monomères bis-carbonates et diamines doivent être plutôt hydrophobes et les diamines suffisamment nucléophiles, telles que des diamines aliphatiques. Ces contraintes ne sont pas sans rappeler celles décrites par Landfester *et al.* dans le cas de la polymérisation en mini-émulsion de PU par la voie 'polyol' (Partie II, §2.2.1).

Conclusion

Les latex de PUs aqueux sont des alternatives aux dispersions de PUs en solvant organique. Plusieurs procédés d'obtention de dispersions aqueuses de PU sont développés au niveau industriel et passent par la synthèse de prépolymères 'terminés' isocyanate qui subissent, une fois en dispersion, des réactions d'allongement de chaîne avec des polyamines. Les polymères ainsi obtenus sont des poly(uréthane-urée)s. Récemment, la synthèse de PUs par la voie mini-émulsion a été développée au niveau académique. Cette technique permet d'obtenir des latex avec des tailles de particules monodisperses de l'ordre de 50 à 500nm. L'hydrolyse partielle des isocyanates entraîne cependant une diminution des masses molaires et la présence de fonctions urée.

Afin d'éviter l'utilisation d'isocyanates, la recherche s'oriente aujourd'hui vers la synthèse de NIPUs, comme nous avons pu le voir dans la Partie I de ce chapitre. La voie de transuréthanisation permet d'obtenir des PU identiques à ceux obtenus par la voie classique 'polyol'. Des dispersions aqueuses de ce type de PUs ont été brevetées. Les PHUs concentrent la majorité de la recherche dans le domaine des NIPUs. Ils diffèrent des PUs obtenus par la voie classique par la présence de nombreuses fonctions hydroxyle le long de la chaîne polymère. Quelques groupes de recherche se sont intéressés à l'obtention de dispersions aqueuses de PHUs. Une réaction indésirable prévisible d'hydrolyse des carbonates cycliques a été clairement identifiée, mais celle-ci peut être limitée par un choix judicieux de monomères hydrophobes.

Projet DAPUBS : Stratégie

L'objectif de ce projet est l'obtention de dispersions aqueuses de polyuréthanes bio-sourcés sans isocyanates (DAPUBS). Les partenaires du projet ITERG et OLEON ont des connaissances et un savoir-faire dans le domaine de l'oléochimie ; quant à nous, nous nous attacherons à utiliser des dérivés d'huiles végétales pour l'obtention de latex de PUs. Préalablement, la synthèse de monomères bio-sourcés et leur polymérisation en masse sera étudiée.

Par ailleurs, dans un esprit de chimie verte, l'utilisation de solvants organiques est proscrite pour l'obtention des dispersions aqueuses. La polymérisation en mini-émulsion a ainsi été choisie car cette technique se passe de l'utilisation de solvants organiques. A notre connaissance, la synthèse de NIPU en mini-émulsion n'est pas décrite dans la littérature. Cette méthode engendre des conditions à remplir qui sont récapitulés en Figure I-24. Les monomères doivent être liquides et hydrophobes afin d'être aisément émulsifiés. Ces monomères doivent être disponibles en quantités suffisantes afin de faire des tests de polymérisations en mini-émulsion. En effet, les moyens dont nous disposons nous permettent de faire des émulsions de minimum 15g, ce qui correspond à 3g de monomères pour un taux de solide de 20wt%. Ainsi, nous nous sommes tournés vers des matières premières commerciales et des méthodes de synthèses en peu d'étapes. La température et la cinétique de polymérisation sont aussi des facteurs importants. En effet, il n'est pas possible de faire la polymérisation en phase aqueuse à des températures proches de 100°C.

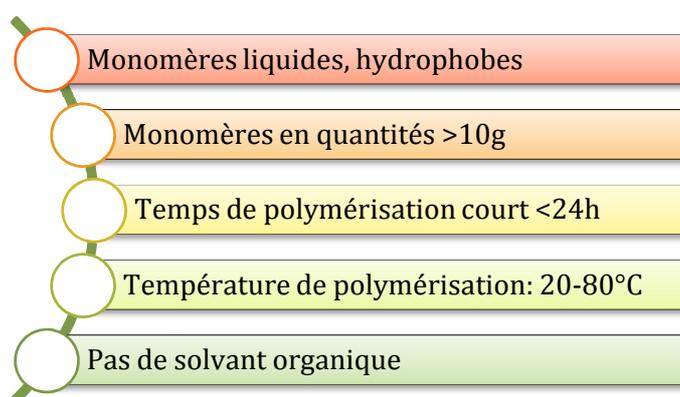


Figure I-24: Conditions à remplir pour la polymérisation en mini-émulsion dans le cadre du projet DAPUBS

L'analyse bibliographique nous a permis de mettre en lumière deux voies de synthèse de NIPUs : la transuréthanisation et l'aminolyse des carbonates cycliques. Il ressort de cette

étude que la transuréthanisation se déroule en présence de catalyseur à des températures supérieures à 100°C. D'autre part, pour l'aminolyse des carbonates cycliques, le design des carbonates cycliques est important afin d'avoir une réactivité à basse température. Ainsi, le premier enjeu de ce projet est de synthétiser des monomères qui répondent au cahier des charges et de déterminer des conditions de polymérisation qui permettent d'obtenir un NIPU à des températures de 20 à 80°C dans une durée raisonnable de 24h.

Dans une dernière partie, les systèmes choisis seront transposés à la polymérisation en mini-émulsion.

Références

- (1) Delebecq, E.; Pascault, J. P.; Boutevin, B.; Ganachaud, F. *Chem. Rev.***2013**, *113*, 80–118.
- (2) Kreye, O.; Mutlu, H.; Meier, M. A. R. *Green Chem.***2013**, *15*, 1431–1455.
- (3) Jayakannan, M.; Puthanparambil, D. Melt transurethane process for the preparation of polyurethanes. US 20070117950, 2006.
- (4) Romano, U.; Tesel, R.; Mauri, M. M.; Rebora, P. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.***1980**, *19*, 396–403.
- (5) Sakai, S.; Fujinami, T.; Yamada, T.; Furusawa, S. *Nippon Kagaku Kaishi***1975**, *10*, 1789–1794.
- (6) Peng, W.; Zhao, N.; Xiao, F.; Wei, W.; Sun, Y. *Pure Appl. Chem.***2011**, *84*, 603–620.
- (7) Ono, Y. *Catal. Today***1997**, *35*, 15–25.
- (8) Buysch, H. J.; Krimm, H.; Richter, W. Process for the production of N,O-disubstituted urethanes. CA1166649, 1982.
- (9) Baba, T.; Fujiwara, M.; Oosaku, A.; Kobayashi, A.; Deleon, R. G.; Ono, Y. *Appl. Catal. A Gen.***2002**, *227*, 1–6.
- (10) Baba, T.; Kobayashi, A.; Yamauchi, T.; Tanaka, H.; Aso, S.; Inomata, M.; Kawanami, Y. *Catal. Letters***2002**, *82*, 193–197.
- (11) Deleon, R. G.; Kobayashi, A.; Yamauchi, T.; Ooishi, J.; Baba, T.; Sasaki, M.; Hiarata, F. *Appl. Catal. A Gen.***2002**, *225*, 43–49.
- (12) Distaso, M.; Quaranta, E. *Appl. Catal. B Environ.***2006**, *66*, 72–80.
- (13) Deepa, P.; Jayakannan, M. *J. Polym. Sci. Part a-Polymer Chem.***2008**, *46*, 2445–2458.
- (14) Deepa, P.; Jayakannan, M. *J. Polym. Sci. Part A***2007**, *45*, 2351–2366.
- (15) Deepa, P.; Jayakannan, M. *J. Polym. Sci. Part A***2008**, *46*, 5897–5915.
- (16) Duval, C.; Kébir, N.; Charvet, A.; Martin, A.; Burel, F. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.***2015**, *53*, 1351–1359.
- (17) Firdaus, M.; Meier, M. A. R. *Green Chem.***2013**, *15*, 370–380.
- (18) Tang, D.; Mulder, D. J.; Noordover, B. a J.; Koning, C. E. *Macromol. Rapid Commun.***2011**, *32*, 1379–1385.
- (19) Dongdong, P.; Hengshui, T. *J. Appl. Polym. Sci.***2015**, *132*, doi: 10.1002/app.41377.
- (20) Kumar, S.; Jain, S. L. *New J. Chem.***2013**, *37*, 2935–2938.
- (21) Zhou, H.; Shi, F.; Tian, X.; Zhang, Q.; Deng, Y. *J. Mol. Catal. A Chem.***2007**, *271*, 89–92.
- (22) Margetić, D.; Antonac, I. Z.; Glasovac, Z.; Eckert-Maksić, M.; Maksimović, L. *Synth. Commun.***2011**, *41*, 2283–2289.
- (23) Selva, M.; Tundo, P.; Perosa, A. *Tetrahedron Lett.***2002**, *43*, 1217–1219.
- (24) Carloni, S. *J. Catal.***2002**, *205*, 199–204.
- (25) Sharma, B.; Keul, H.; Höcker, H.; Loontjens, T.; Benthem, R. van *Polymer***2005**, *46*, 1775–1783.
- (26) Sharma, B.; Ubaghs, L.; Keul, H.; Höcker, H.; Loontjens, T.; Benthem, R. Van *Polymer***2004**, *45*, 5427–5440.
- (27) Blank, W. Certain hydroxyalkyl carbamates, polymers and uses thereof. US4820830, 1989.
- (28) Coury, J. A.; Hobot, C. M. Hydroxy functional monomers. US4883854, 1989.
- (29) McCabe, R. W.; Taylor, A. *Green Chem.***2004**, 151–155.
- (30) Rokicki, G.; Piotrowska, A. *Polymer***2002**, *43*, 2927–2935.
- (31) Deng, Y.; Li, S.; Zhao, J.; Zhang, Z.; Zhang, J.; Yang, W. *RSC Adv.***2014**, *4*, 43406–43414.
- (32) Li, C.; Li, S.; Zhao, J.; Zhang, Z.; Zhang, J.; Yang, W. *J. Polym. Res.***2014**, *21*, 498.
- (33) Sharma, B.; Ubaghs, L.; Keul, H.; Höcker, H.; Loontjens, T.; van Benthem, R. *Macromol. Chem. Phys.***2004**, *205*, 1536–1546.
- (34) Sharma, B.; Ubaghs, L.; Keul, H.; Höcker, H.; Loontjens, T.; Benthem, R. van *Polymer***2004**, *45*, 5427–5440.
- (35) Deepa, P.; Jayakannan, M. *J. Polym. Sci. Part a-Polymer Chem.***2008**, *46*, 5897–5915.
- (36) Liu, B.; Tian, H.; Zhu, L. *J. Appl. Polym. Sci.***2015**, *132*, doi: 10.1002/app.42804.
- (37) Dyer, E.; Scott, H. *J. Am. Chem. Soc.***1957**, *79*, 672–675.
- (38) Ochiai, B.; Utsuno, T. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.***2013**, *51*, 525–533.
- (39) Li, S.; Zhao, J. B.; Zhang, Z.; Zhang, J.; Yang, W. *RSC Adv.***2014**, *57*, 164–172.
- (40) Deng, Y.; Li, S.; Zhao, J.; Zhang, Z.; Zhang, J.; Yang, W. *Chinese J. Polym. Sci.***2015**, *33*, 880–889.
- (41) Neffgen, S.; Keul, H.; Hoecker, H. *Macromol. Chem. Phys.***1998**, *206*, 197–206.
- (42) Hablot, E.; Graiver, D.; Narayan, R. *PU Magazine*. 2012, pp. 255–257.
- (43) Firdaus, M.; Meier, M. a R. *Green Chem.***2013**, *15*, 370–380.
- (44) Unverferth, M.; Kreye, O.; Prohammer, A.; Meier, M. a R. *Macromol. Rapid Commun.***2013**, *34*, 1569–1574.
- (45) Kreye, O.; Wald, S.; Meier, M. A. R. *Adv. Synth. Catal.***2013**, *355*, 81–86.
- (46) More, A. S.; Gadenne, B.; Alfos, C.; Cramail, H. *Polym. Chem.***2012**, *3*, 1594–1605.
- (47) Palaskar, D. V.; Boyer, A.; Cloutet, E.; Alfos, C.; Cramail, H. *Biomacromolecules***2010**, *11*, 1202–1211.
- (48) Kathalewar, M. S.; Joshi, P. B.; Sabnis, A. S.; Malshe, V. C. *RSC Adv.***2013**, *3*, 4110–4129.

- (49) Figovsky, O.; Shapovalov, L.; Leykin, A. *Chem. Chem. Technol.* **2013**, *7*, 79–87.
- (50) Guan, J.; Song, Y.; Lin, Y.; Yin, X.; Zuo, M.; Zhao, Y.; Tao, X.; Zheng, Q. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 6517–6527.
- (51) Kathalewar, M. S.; Joshi, P. B.; Sabnis, A. S.; Malshe, V. C. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 4110–4129.
- (52) Whelan, J. J.; Cotter, R. J. Multiple cyclic carbonate polymers. US3072613, 1963.
- (53) Stewart, J. A.; Weckhuysen, B. M.; Bruijninx, P. C. A. *Catal. Today* **2015**, *257*, 274–280.
- (54) Kihara, N.; Endo, T. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1993**, *31*, 2765–2773.
- (55) Steblyanko, A.; Choi, W.; Sanda, F.; Endo, T. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2000**, *38*, 2375–2380.
- (56) Kim, M.; Kim, H.; Ha, C.; Park, D.; Lee, J. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *81*, 2735–2743.
- (57) Benyahya, S.; Habas, J.-P.; Auvergne, R.; Lapinte, V.; Caillol, S. *Polym. Int.* **2012**, *61*, 1666–1674.
- (58) Carré, C.; Bonnet, L.; Avérous, L. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 54018–54025.
- (59) Benyahya, S.; Desroches, M.; Auvergne, R.; Carlotti, S.; Caillol, S.; Boutevin, B. *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 2661–2667.
- (60) Tomita, H.; Sanda, F.; Endo, T. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2001**, *39*, 860–867.
- (61) Fache, M.; Darroman, E.; Besse, V.; Auvergne, R.; Caillol, S.; Boutevin, B. *Green Chem.* **2014**, *16*, 1987–1998.
- (62) Nohra, B.; Candy, L.; Blanco, J. F.; Raoul, Y.; Mouloungui, Z. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2013**, *115*, 111–122.
- (63) Tomita, H.; Sanda, F.; Endo, T. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2001**, *39*, 3678–3685.
- (64) Garipov, R. M.; Mikheev, V. V.; Deberdeev, T. R.; Irzhak, V. I.; Berlin, A. *Al Dokl. Phys. Chem.* **2003**, *392*, 268–271.
- (65) Garipov, R. M.; Sysoev, V. a.; Mikheev, V. V.; Zagidullin, a. I.; Deberdeev, R. Y.; Irzhak, V. I.; Berlin, A. *Al Dokl. Phys. Chem.* **2003**, *393*, 289–292.
- (66) Zabalov, M. V.; Tiger, R. P.; Berlin, A. A. *Russ. Chem. Bull.* **2012**, *61*, 518–527.
- (67) Ochiai, B.; Inoue, S.; Endo, T. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2005**, *43*, 6282–6286.
- (68) Annunziata, L.; Diallo, A. K.; Fouquay, S.; Michaud, G.; Simon, F.; Brusson, J.-M.; Carpentier, J.-F.; Guillaume, S. M. *Green Chem.* **2014**, *16*, 1947–1956.
- (69) Webster, D. C. *Prog. Org. Coatings* **2003**, *47*, 77–86.
- (70) Couvret, D.; Brosse, J.-C.; Chevalier, S.; Senet, J.-P. *Die Makromol. Chemie* **1990**, *191*, 1311–1319.
- (71) He, Y.; Goel, V.; Keul, H.; Möller, M. *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, *211*, 2366–2381.
- (72) Maisonneuve, L.; More, A. S.; Foltran, S.; Alfoss, C.; Robert, F.; Landais, Y.; Tassaing, T.; Grau, E.; Cramail, H. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 25795–25803.
- (73) Bürgel, T.; Fedtke, M. *Polym. Bull.* **1991**, *27*, 171–177.
- (74) Besse, V.; Camara, F.; Méchin, F.; Fleury, E.; Caillol, S.; Pascault, J.-P.; Boutevin, B. *Eur. Polym. J.* **2015**, *71*, 1–11.
- (75) Prömpers, G.; Keul, H.; Höcker, H. *Des. Monomers Polym.* **2005**, *8*, 547–569.
- (76) Bähr, M.; Bitto, A.; Mülhaupt, R. *Green Chem.* **2012**, *14*, 1447–1454.
- (77) Benyahya, S.; Habas, J. P.; Auvergne, R.; Lapinte, V.; Caillol, S. *Polym. Int.* **2012**, *61*, 1666–1674.
- (78) Steblyanko, A.; Choi, W.; Sanda, F.; Endo, T. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2000**, *38*, 2375–2380.
- (79) Ubaghs, L.; Fricke, N.; Keul, H.; Höcker, H. *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 517–521.
- (80) Zhou, C.-H. C.; Beltrami, J. N.; Fan, Y.-X.; Lu, G. Q. M. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 527–549.
- (81) Van Velthoven, J. L. J.; Gootjes, L.; van Es, D. S.; Noordover, B. a. J.; Meuldijk, J. *Eur. Polym. J.* **2015**, *70*, 125–135.
- (82) Gilbeau, P. Method for making an epoxide. WO 2006100311, 2006.
- (83) Siano, D.; Santacesaria, E.; Fiandra, V.; Tesser, R.; Di Nuzzi, G.; Di Serio, M. Process for the production of alpha, gamma-dichlorohydroxydriin from glycerin and hydrochloric acid. WO2006111810, 2006.
- (84) Besse, V.; Auvergne, R.; Carlotti, S.; Boutevin, G.; Otazaghine, B.; Caillol, S.; Pascault, J. P.; Boutevin, B. *React. Funct. Polym.* **2013**, *73*, 588–594.
- (85) Chen, Q.; Gao, K.; Peng, C.; Xie, H.; Zhao, Z. K.; Bao, M. *Green Chem.* **2015**, *17*, 4546–4551.
- (86) Fleischer, M.; Blattmann, H.; Mülhaupt, R. *Green Chem.* **2013**, *15*, 934–942.
- (87) Birukov, O.; Figovsky, O. Method of producing hybrid polyhydroxyurethane network on a base of carbonated-epoxidized unsaturated fatty acid triglycerides. US20120208967, 2012.
- (88) Javni, I.; Hong, D. P.; Petrović, Z. S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *128*, 566–571.
- (89) Boyer, A.; Cloutet, E.; Tassaing, T.; Gadenne, B.; Alfoss, C.; Cramail, H. *Green Chem.* **2010**, *12*, 2205–2213.
- (90) Foltran, S.; Maisonneuve, L.; Cloutet, E.; Gadenne, B.; Alfoss, C.; Tassaing, T.; Cramail, H. *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 525–532.
- (91) Cramail, H.; Boyer, A.; Cloutet, E.; Gadenne, B.; Alfoss, C. Bicarbonate Precursors, Method for Preparing Same and Uses Thereof. WO2011061452, 2011.
- (92) Duval, C.; Kébir, N.; Jauseau, R.; Burel, F. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2015**, doi: 10.1002/pola.27908.

- (93) Daniel, J.-C.; Pichot, C. *Les latex synthétiques - Elaboration, Propriétés, Applications*; Tec & Doc.; Paris, 2006.
- (94) Durrieu, V. Synthèse et caractérisation de dispersions aqueuses de polyuréthane, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2002.
- (95) Dieterich, D. *Prog. Org. Coatings***1981**, 9, 281–340.
- (96) Kim, B. K. *Colloid Polym. Sci.***1996**, 274, 599–611.
- (97) Li, Y.; Noordover, B. a. J.; van Benthem, R. a. T. M.; Koning, C. E. *Prog. Org. Coatings***2015**, 86, 134–142.
- (98) Li, Y.; Noordover, B. A. J.; van Benthem, R. A. T. M.; Koning, C. E. *Eur. Polym. J.***2014**, 52, 12–22.
- (99) Li, Y.; Noordover, B. A. J.; van Benthem, R. A. T. M.; Koning, C. E. *ACS Sustain. Chem. Eng.***2014**, 2, 788–797.
- (100) Li, Y.; Noordover, B. a. J.; van Benthem, R. a. T. M.; Koning, C. E. *Eur. Polym. J.***2014**, 59, 8–18.
- (101) Poussard, L.; Burel, F.; Couvercelle, J. P.; Loutelier-Bourhis, C.; Bunel, C. *J. Appl. Polym. Sci.***2006**, 100, 3312–3322.
- (102) Kim, B. K.; Lee, J. C. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.***1996**, 34, 1095–1104.
- (103) Tiarks, F.; Landfester, K.; Antonietti, M. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.***2001**, 39, 2520–2524.
- (104) Bondy, C.; Sollner, K. *Trans. Faraday Soc.***1935**, 31, 835–843.
- (105) Hielscher, T. *Proc. Eur. Conf. nanosystèmes ENS'05***2005**, 138–143.
- (106) IKA® Mixing and Processing Technology http://www.ikaprocess.com/pdf/process_technology_iws_en.pdf (accessed Sep 2, 2015).
- (107) Schork, F. J.; Luo, Y.; Smulders, W.; Russum, J.; Butté, A.; Fontenot, K. In *Advances in Polymer Science*; Okubo, M., Ed.; Advances in Polymer Science; Springer Berlin Heidelberg, 2005; Vol. 175, pp. 129–255.
- (108) Goma Engineering Pvt. Ltd. High Pressure Homogenisers <http://www.goma.co.in/homogenisers.html> (accessed Sep 2, 2015).
- (109) Thakur, R.; Vial, C.; Nigam, K.; Nauman, E. B.; Djelveh, G. *Chem. Eng. Res. Des.***2003**, 81, 787–826.
- (110) Farzi, G.; Bourgeat-Lami, E.; McKenna, T. F. L. *J. Appl. Polym. Sci.***2009**, 114, 3875–3881.
- (111) Promix Solutions What is static mixing? <http://www.promix-solutions.ch/static-mixing.html> (accessed Sep 6, 2015).
- (112) Charcosset, C.; Limayem, I.; Fessi, H. *J. Chem. Technol. Biotechnol.***2004**, 79, 209–218.
- (113) Wang, W.; Zhang, M. J.; Chu, L. Y. *Acc. Chem. Res.***2014**, 47, 373–384.
- (114) Griffin, W. *J. Cosmet. Sci.***1949**, 1, 311–326.
- (115) Taylor, P. *Adv. Colloid Interface Sci.***1998**, 75, 107–163.
- (116) Landfester, K. In *Colloid Chemistry II*; Antonietti, M., Ed.; Springer, 2003; pp. 75–123.
- (117) Lovell, P. A.; El-Aasser, M. S. *Emulsion polymerization and emulsion polymers*; Lovell, P. A.; El-Aasser, M. S., Eds.; John Wiley & Sons, Ltd., 1997.
- (118) Mittal, V. *Miniemulsion polymerization technology*; Wiley, 2011.
- (119) Crespy, D.; Landfester, K. *Beilstein J. Org. Chem.***2010**, 6, 1132–1148.
- (120) Asua, J. M. *Prog. Polym. Sci.***2002**, 27, 1283–1346.
- (121) Landfester, K.; Tiarks, F.; Hentze, H.-P.; Antonietti, M. *Macromol. Chem. Phys.***2000**, 201, 1–5.
- (122) Zhang, Q.; Shi, Y.; Zhan, X.; Chen, F. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.***2012**, 393, 17–26.
- (123) Li, C.-Y.; Li, Y.-H.; Hsieh, K.-H.; Chiu, W.-Y. *J. Appl. Polym. Sci.***2008**, 107, 840–845.
- (124) Rix, E.; Ceglie, G.; Bajt, J.; Chollet, G.; Heroguez, V.; Grau, E.; Cramail, H. *Polym. Chem.***2015**, 6, 213–217.
- (125) Barrère, M.; Landfester, K. *Macromolecules***2003**, 36, 5119–5125.
- (126) Valério, A.; Fortuny, M.; Santos, A. F.; Araújo, P. H. H.; Sayer, C. *Macromol. React. Eng.***2015**, 9, 48–59.
- (127) Udagama, R.; Degrandi-Contraires, E.; Creton, C.; Graillat, C.; McKenna, T. F. L.; Bourgeat-Lami, E. *Macromolecules***2011**, 44, 2632–2642.
- (128) Desroches, M.; Escouvois, M.; Auvergne, R.; Caillol, S.; Boutevin, B. *Polym. Rev.***2012**, 52, 38–79.
- (129) Zanetti-Ramos, B. G.; Lemos-Senna, E.; Soldi, V.; Borsali, R.; Cloutet, E.; Cramail, H. *Polymer***2006**, 47, 8080–8087.
- (130) Zanetti-Ramos, B. G.; Lemos-Senna, E.; Cramail, H.; Cloutet, E.; Borsali, R.; Soldi, V. *Mater. Sci. Eng. C***2008**, 28, 526–531.
- (131) Valério, A.; da Rocha, S. R. P.; Araújo, P. H. H.; Sayer, C. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.***2014**, 116, 24–30.
- (132) Valério, A.; Araújo, P. H. H.; Sayer, C. *Polímeros Ciência e Tecnol.***2013**, 23, 451–455.
- (133) Cramail, H.; Alfos, C.; Chollet, G. Method for preparing dispersions of polyurethane by polymerisation in a miniemulsion. WO2015092028, 2015.
- (134) Blank, W. J.; Tramontano, V. J. *Prog. Org. Coatings***1996**, 27, 1–15.
- (135) Tramontano, V. J.; Thomas, M. E.; Coughlin, R. D. In *ACS Symposium Series*; 1997; Vol. 663, pp. 164–182.
- (136) Blank, W. J. In *Polyurethane Conference*; 1996.

- (137) King Industries Inc Resin Modifiers: K-FLEX & K-POL
<http://www.kingindustries.com/products/resin-modifiers--k-flex/> (accessed Sep 16, 2015).
- (138) Sardon, H.; Engler, A. C.; Chan, J. M. W.; Coady, D. J.; O'Brien, J. M.; Mecerreyes, D.; Yang, Y. Y.; Hedrick, J. L. *Green Chem.***2013**, *15*, 1121–1126.
- (139) Bernard, J. M. Procédé de préparation de polyhydroxy-uréthanes. WO2008107568, 2008.
- (140) Ochiai, B.; Satoh, Y.; Endo, T. *Green Chem.***2005**, *7*, 765–767.
- (141) Nohra, B.; Candy, L.; Blanco, J.-F. F.; Raoul, Y.; Mouloungui, Z. *J. Am. Oil Chem. Soc.***2012**, *89*, 1125–1133.

Chapitre II

Synthèse de NIPUs par réaction de transuréthanisation en masse

Table des matières

<i>Introduction.....</i>	<i>75</i>
<i>1 Synthèse de bis-carbamates bio-sourcés sans isocyanates ni phosgène.....</i>	<i>75</i>
<i>1.1 Synthèse de bis-méthylcarbamates à partir de diamines et diméthylcarbonate....</i>	<i>77</i>
<i>1.2 Synthèse de bis-hydroxyéthylcarbamate à partir de diamines et carbonate d'éthylène.....</i>	<i>80</i>
<i>2 Polymérisation en masse par transuréthanisation de bis-carbamates et diols.....</i>	<i>83</i>
<i>2.1 Etude de la catalyse de transuréthanisation avec BMC-C₃₆ et Pripol® 2033.....</i>	<i>85</i>
<i>2.2 Polymérisation en masse par transuréthanisation du BMC-C₁₂ et BMC-C₃₆ avec différents diols.....</i>	<i>94</i>
<i>2.3 Polymérisation par transuréthanisation du BHC-C₃₆.....</i>	<i>96</i>
<i>2.3.1 Transuréthanisation du BHC-C₃₆ avec du Pripol® 2033.....</i>	<i>96</i>
<i>2.3.2 Auto-polymérisation du BHC-C₃₆.....</i>	<i>102</i>
<i>Conclusion</i>	<i>106</i>
<i>Références.....</i>	<i>108</i>

Introduction

Dans ce chapitre, la synthèse de PUs par transuréthanisation est décrite ; c'est une réaction de polycondensation entre un bis-carbamate (ou bis-uréthane) et un polyol. La structure des PUs synthétisés par cette voie peut être totalement identique à celle des PUs obtenus classiquement par la voie alcool/isocyanate. Les précurseurs bis-carbamates présentent l'avantage de pouvoir être préparés par des voies qui n'utilisent ni phosgène ni isocyanates; ils peuvent être synthétisés à partir d'amines et de carbonates. L'objectif de ce travail étant d'obtenir des latex de PUs par polymérisation en mini-émulsion, les monomères doivent être liquides et polymérisables à une température inférieure à 100°C. C'est une des raisons pour laquelle les bis-méthylcarbamates (BMC) et bis-hydroxyéthylcarbamates (BHC) dérivés de dimères d'acides gras ont été sélectionnés dans le cadre de ce travail. (Figure II-1).

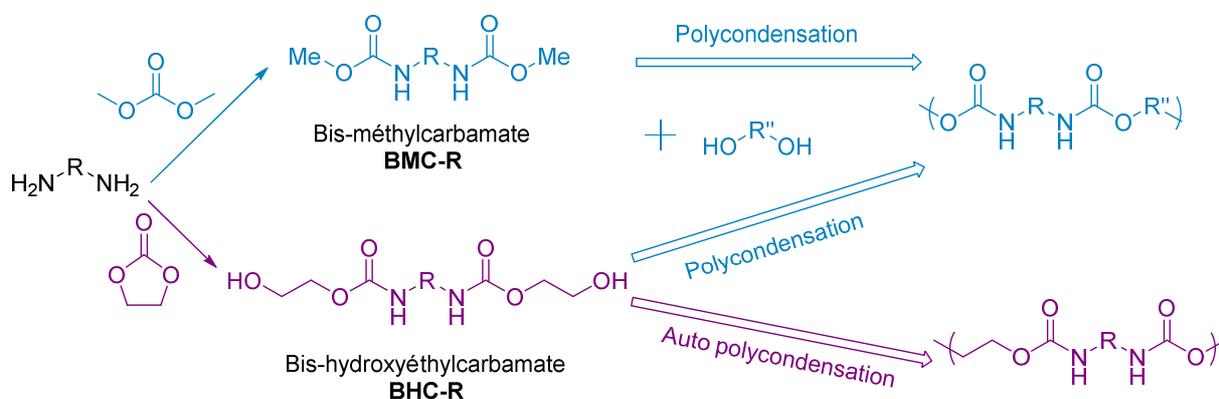


Figure II-1: Voies de synthèse de PUs par transuréthanisation

La réaction de transuréthanisation nécessite un catalyseur et se déroule en général à des températures supérieures à 130°C (cf Chap I-Part I).¹⁻⁶ Un des objectifs de ce travail a donc été d'étudier la catalyse de cette polymérisation dans l'optique de réaliser la polymérisation à plus basse température et aussi de gagner en sélectivité (c'est-à-dire éviter les réactions secondaires). Pour cela, différents catalyseurs de polymérisation en masse ont été testés. Enfin, il est important de préciser que les monomères employés doivent être obtenus en quantité suffisante (>10g) pour pouvoir faire des tests de polymérisation en mini-émulsion. Les méthodes de synthèse des BMC et BHC ont donc également été choisies pour leur facilité de mise en œuvre.

1 Synthèse de bis-carbamates bio-sourcés sans isocyanates ni phosgène

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés aux bis-méthylcarbamates BMC et bis-hydroxyéthylcarbamates BHC synthétisés à partir de diamines et de

diméthylcarbonate (DMC) ou carbonate d'éthylène. Les diamines que nous avons sélectionnées sont la Priamine® 1075, totalement bio-sourcée, représentée par sa structure idéalisée à la Figure II-2, et la 1,12-dodécanediamine. La Priamine® 1075 présente l'intérêt d'être liquide à température ambiante. Quant à la 1,12-dodécanediamine (potentiellement bio-sourcée), elle a été utilisée pour comparaison afin d'élargir l'étendue des propriétés des PUs accessibles par cette voie de synthèse.

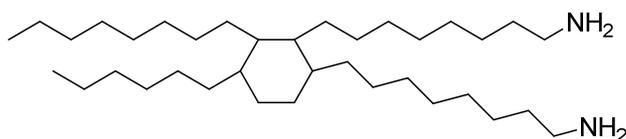


Figure II-2: Priamine® 1075

La Priamine® 1075 est un dérivé de dimère d'acide gras. Elle est obtenue par réaction de Diels-Alder de deux acides gras insaturés (acides oléique et linoléique) suivie d'une hydrogénation des doubles liaisons. Le diacide obtenu est ensuite dérivatisé en diamine *via* un processus classique de réduction, halogénéation puis substitution nucléophile par l'ammoniac. La Priamine® 1075 n'a pas une structure parfaitement définie car lors de la réaction de Diels-Alder il y a isomérisation des doubles liaisons des acides gras. L'analyse SEC de la Priamine® 1075 (Annexe 1) montre une population de taille dispersée ($\overline{D}=1,3$) qui peut s'expliquer par la présence d'oligomères d'acides gras obtenus lors de l'étape de dimérisation. Sa masse molaire apparente, déterminée à partir de l'indice d'amine (donnée fournie par le fournisseur), sera utilisée pour le calcul des quantités de matière dans la suite de cette thèse. L'Equation II-1 permet de la calculer, elle est de 549 g.mol^{-1} .

$$M_{\text{equivalente}} = f \frac{M_{\text{KOH}} \cdot 10^3}{I_{\text{amine}}}$$

avec:

$$M_{\text{KOH}} = 56 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$I_{\text{amine}} = \text{indice d'amine} = 204 \text{ mgKOH.g}^{-1}$$

$$f = \text{fonctionnalité de la diamine} = 2$$

$$M_{\text{Priamine}^\circledast} = 549 \text{ g.mol}^{-1}$$

Equation II-1: Calcul de la masse molaire apparente de la Priamine® 1075

1.1 Synthèse de bis-méthylcarbamates à partir de diamines et diméthylcarbonate

La synthèse de bis-méthylcarbamates à partir de DMC et Priamine® 1075 se fait en une seule étape. La réaction est réalisée au reflux de DMC utilisé en excès. L'avancement de la réaction est suivi par RMN ^1H jusqu'à conversion totale (en général après 24h). Le catalyseur utilisé est le TBD (1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ène) dans des conditions similaires à celles développées par Meier et coll.⁷Le Schéma II-1 représente la synthèse du BMC-C₃₆.

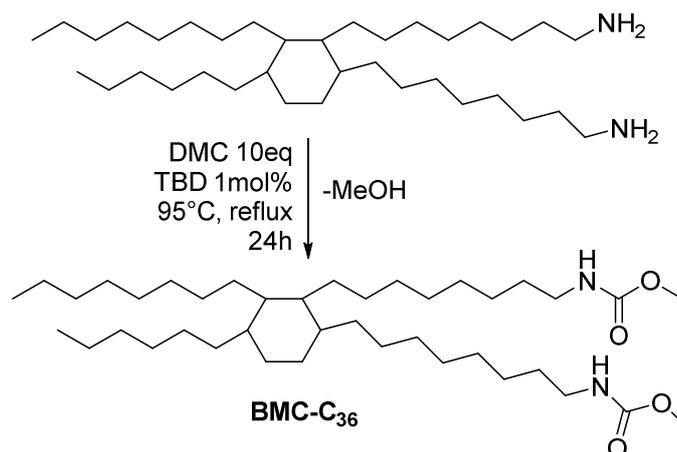


Schéma II-1 : Synthèse du bis-méthylcarbamate BMC-C₃₆ à partir de la Priamine® 1075 et du DMC

Le DMC en excès est ensuite éliminé par distillation sous vide. Le BMC-C₃₆ obtenu est utilisé sans autre purification ; c'est un liquide visqueux huileux de couleur jaune pâle. Cette synthèse est simple, 'verte' et facilement applicable sur de plus grandes échelles. Le spectre RMN ^1H du BMC-C₃₆ est présenté Figure II-3.

Les protons des groupements méthyle et méthylène en alpha de la fonction carbamate sont respectivement identifiables à 3,65 et 3,15 ppm. L'intégration des pics correspondants sont respectivement de 2,83 et 2 au lieu de 3 et 2, ce qui peut être expliqué par la présence d'oligomères de BMC-C₃₆. Cela se confirme par l'analyse SEC où l'on distingue une deuxième population de masse molaire deux fois supérieure et représentant 0,5% de l'aire totale du chromatogramme SEC, (Figure II-4).

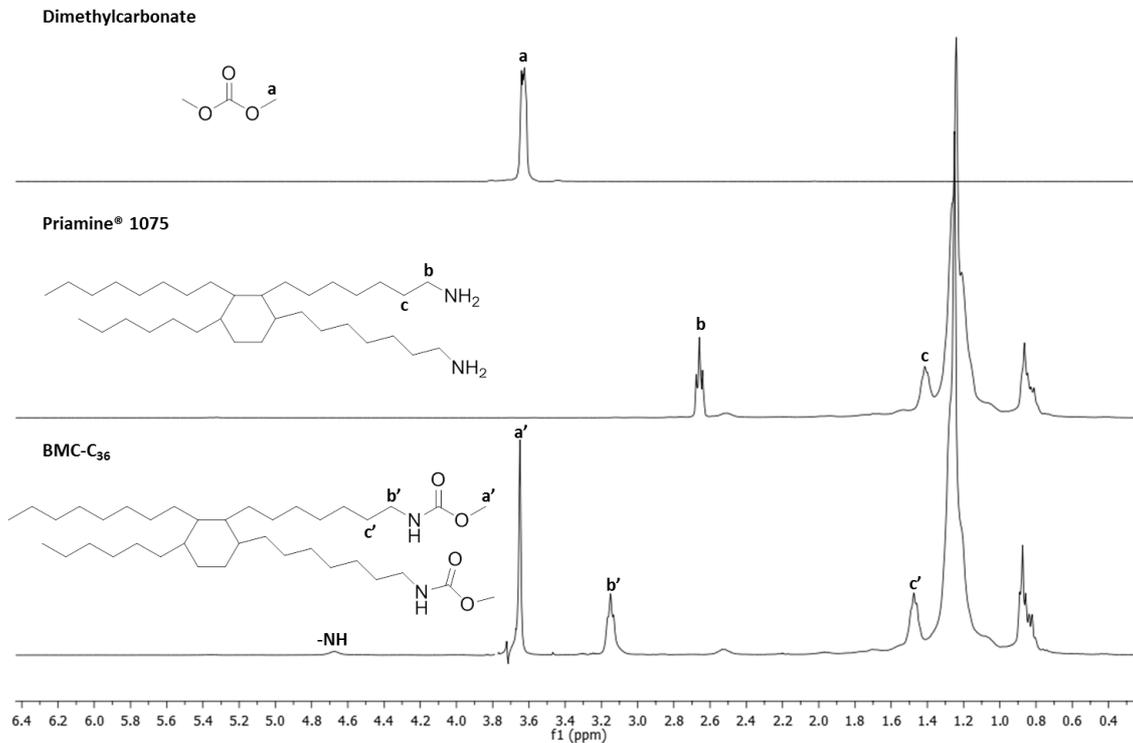


Figure II-3: RMN¹H dans CDCl₃ du BMC-C₃₆ et de ses précurseurs

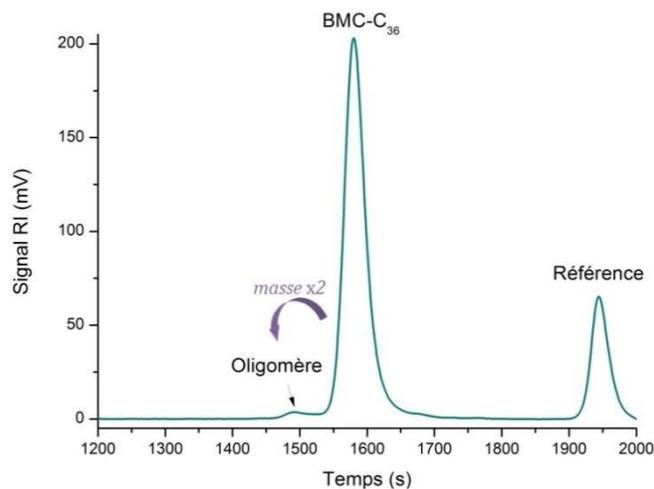


Figure II-4 : Chromatogramme SEC du BMC-C₃₆ dans le THF

Calibrage standard polystyrène

Ces oligomères de BMC-C₃₆ sont obtenus par réaction du BMC-C₃₆ avec une molécule de Priamine® 1075 comme indiqué dans le Schéma II-2 ci-dessous. Une liaison urée est ainsi créée. En théorie, la synthèse du BMC-C₃₆ en présence d'un excès de DMC, comme dans le cas présent, limite cette réaction secondaire.

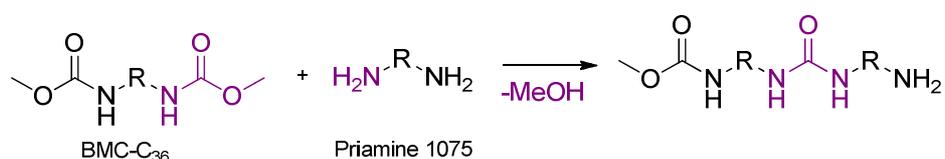


Schéma II-2 : Réaction secondaire d'oligomérisation du BMC-C₃₆ pendant sa synthèse

Le spectre infra-rouge du produit de la réaction confirme cette réaction secondaire avec la présence d'un pic à 1640cm^{-1} caractéristique des motifs urée (Figure II-5).

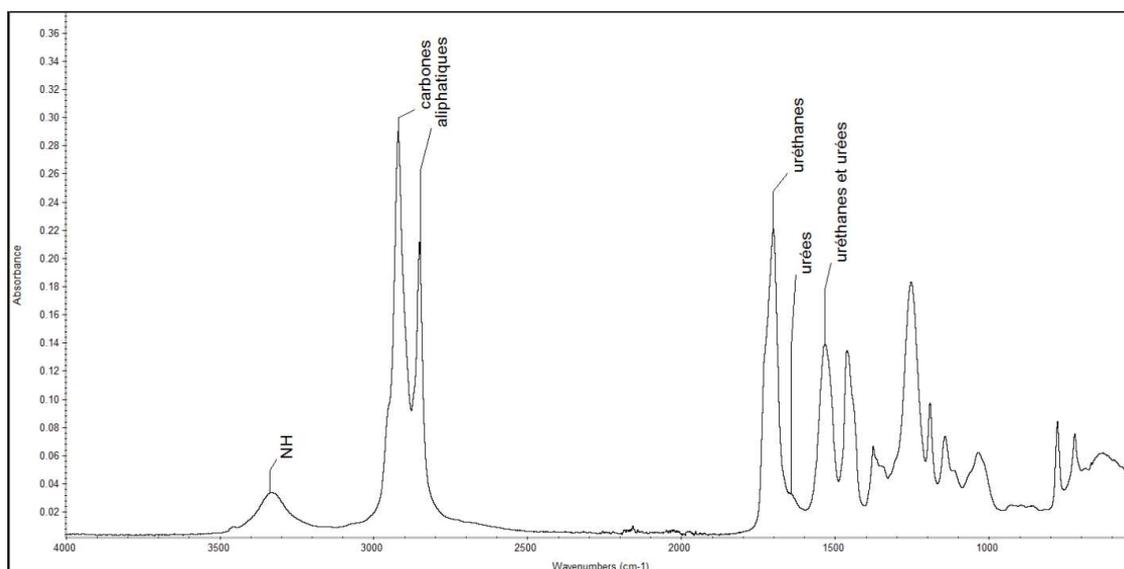


Figure II-5 : Spectre IR du BMC-C₃₆

La proportion de dimère de BMC-C₃₆ très minoritaire (0,5%) a été négligée dans la suite de l'étude. De plus, ces dimères ne perturberont *pasa priori* la réactivité du BMC-C₃₆ au cours de la polymérisation puisque ces derniers sont eux aussi difonctionnels.

Un autre bis-méthylcarbamate, le BMC-C_{12,a} a été synthétisé dans des conditions identiques à partir de la 1,12-dodécanediamine (Figure II-6). Le BMC-C₁₂ étant cristallin, il a ainsi pu être purifié par recristallisation dans le méthanol à froid. Le rendement est de 79% après trois recristallisations. Le point de fusion du produit recristallisé mesuré par DSC est de 114°C .

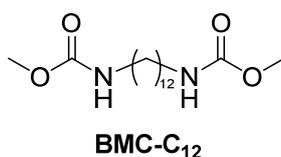


Figure II-6 : Bis-méthylcarbamate BMC-C₁₂

La RMN ¹H du BMC-C₁₂ est représentée Figure II-7. Les intégrations des signaux des protons des groupements méthyle et méthylène en alpha du carbamate à 3,66 et 3,16ppm sont respectivement de 2 et 2,86 au lieu de 2 et 3. Comme pour BMC-C₃₆, cela indique la présence d'oligomères.

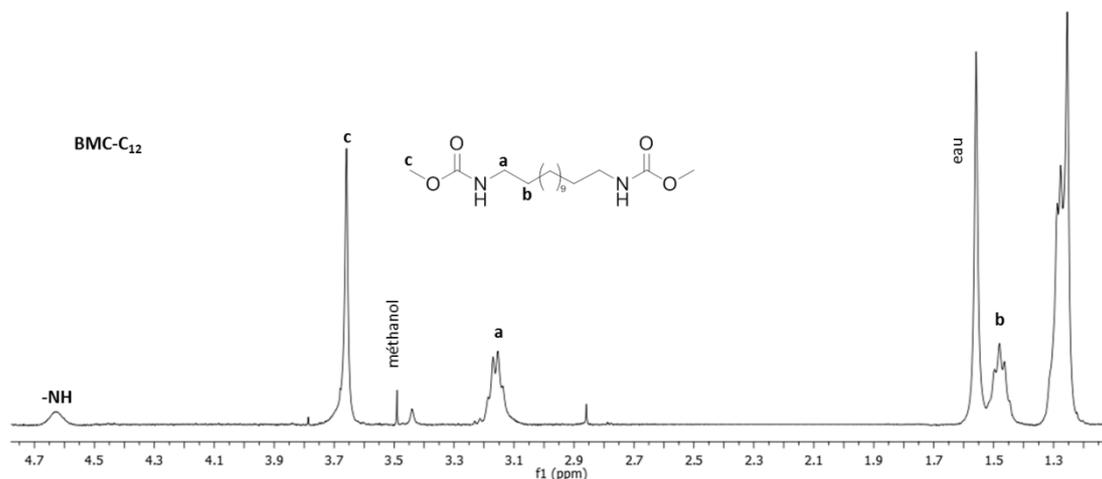


Figure II-7 : RMN ¹H du BMC-C₁₂ dans le CDCl₃

Les analyses IR et SEC sont comparables à celles obtenues avec BMC-C₃₆ : la présence d'oligomères de masse double au BMC-C₁₂ est également mesurable en SEC (12%). La plus grande concentration en dimères par rapport au BMC-C₃₆ peut s'expliquer par l'étape de recristallisation. En effet, le dimère est *a priori* moins soluble dans le méthanol, ce qui entraînerait sa recristallisation plus rapidement. Ainsi, l'étape de recristallisation concentrerait le produit en dimère. Un pic de faible intensité et correspondant au motif urée est également détectable en IR (Annexe 2).

1.2 Synthèse de bis-hydroxyéthylcarbamate à partir de diamines et carbonate d'éthylène

La synthèse de bis-hydroxyéthylcarbamate BHC à partir de diamines et carbonate d'éthylène est une réaction exothermique, non catalysée. Elle est donc rapide et facile à mettre en œuvre. Nous avons synthétisé le BHC-C₃₆ à partir de la Priamine® 1075 afin d'obtenir un monomère liquide à température ambiante (Schéma II-3). La réaction a lieu dans le dichlorométhane refroidi par un bain de glace. Les réactifs sont introduits en quantités stœchiométriques et la conversion est totale en quelques heures. Le dichlorométhane est ensuite éliminé par distillation sous vide. Le BHC-C₃₆ a été utilisé sans purification supplémentaire et se présente sous forme d'un liquide huileux jaune pâle.

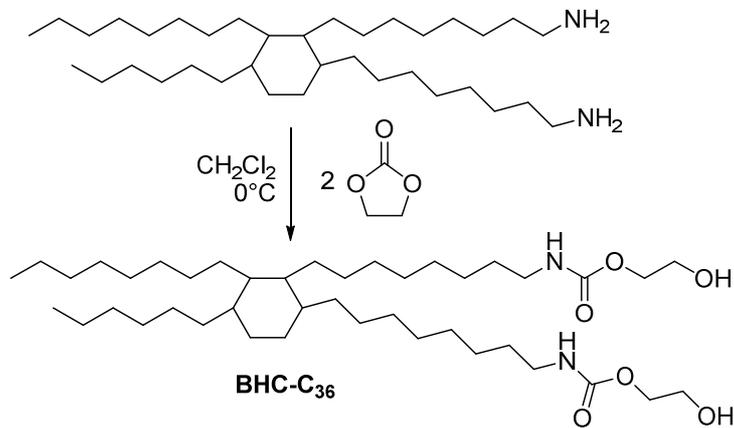


Schéma II-3 : Synthèse du bis-hydroxyéthylcarbamate BHC-C₃₆ à partir de la Priamine® 1075 et du carbonate d'éthylène

Le BHC-C₃₆ a été analysé par RMN ¹H (Figure II-8). Le spectre RMN obtenu est conforme à la structure attendue, les signaux caractéristiques des protons des groupements méthylène sont visibles à 3,15, 3,8 et 4,2 ppm. Les intégrales des pics correspondants aux protons a', a'' et b' sont respectivement de 2,01, 2 et 2, ce qui indique une bonne pureté.

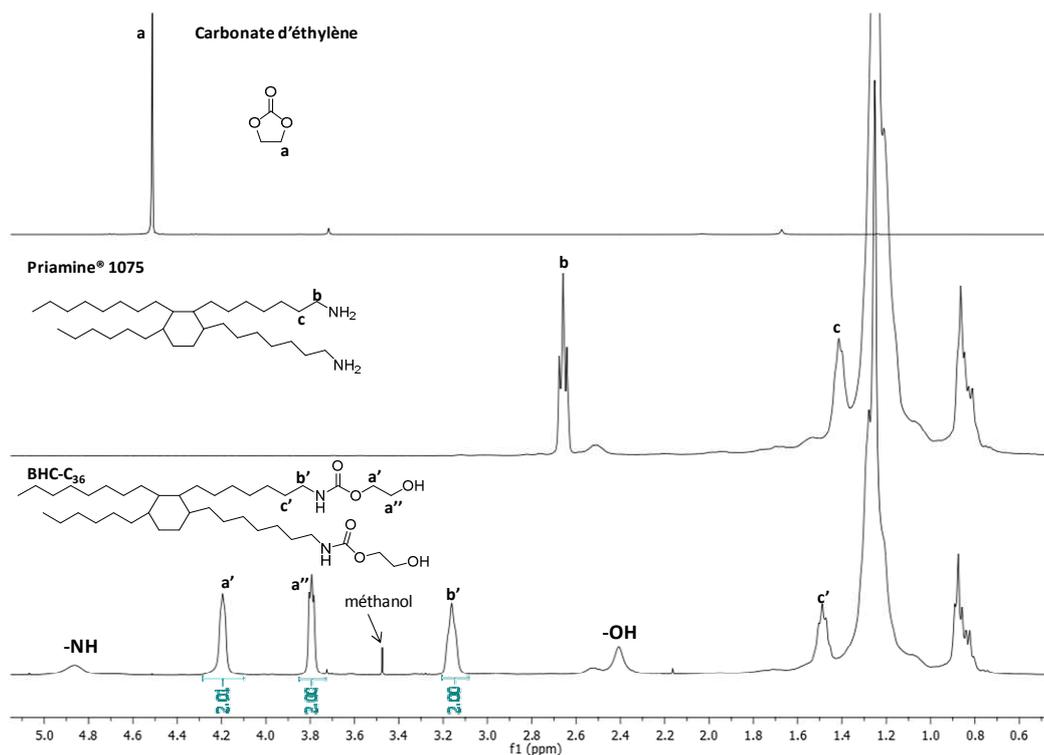


Figure II-8: RMN¹H dans CDCl₃ du BHC-C₃₆ et de ses précurseurs

Les analyses IR ne montrent pas de motifs urée (Figure II-9); cependant le chromatogramme SEC (Figure II-10) fait apparaître une deuxième population de masse molaire deux fois supérieure à celle du monomère. Il y a donc eu dimérisation; celle-ci pouvant s'expliquer par la réaction de transuréthanisation d'un BHC-C₃₆ sur un autre (Schéma II-4). Cette population représente seulement 1% de l'aire totale du

chromatogramme SEC. Elle a été considérée négligeable d'autant qu'elle n'impactera pas la réaction de polymérisation puisque le dimère ainsi formé est également difonctionnel.

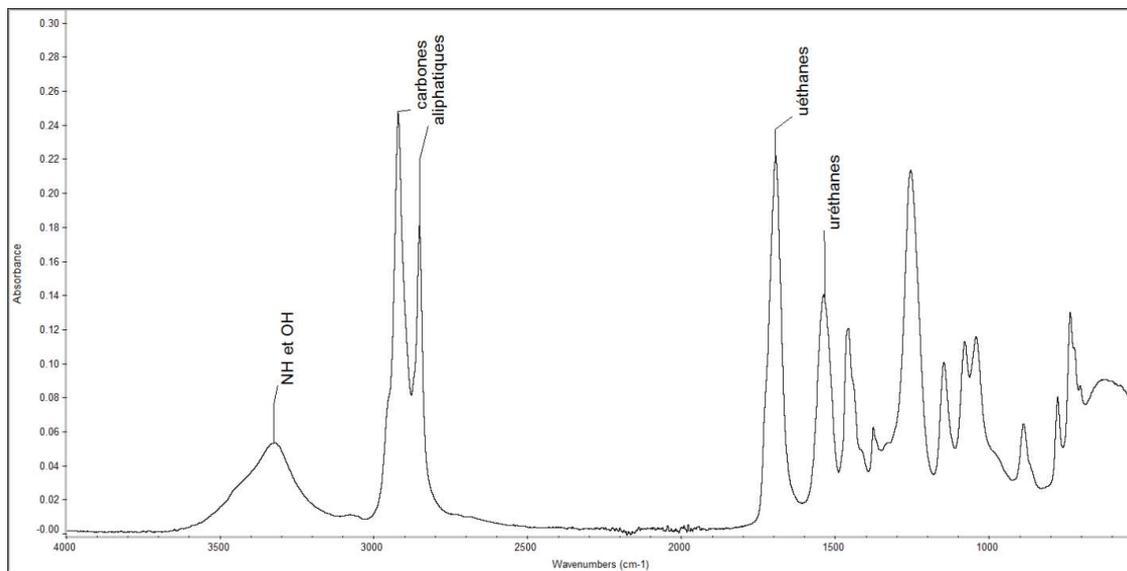


Figure II-9 : Spectre IR du BHC-C₃₆

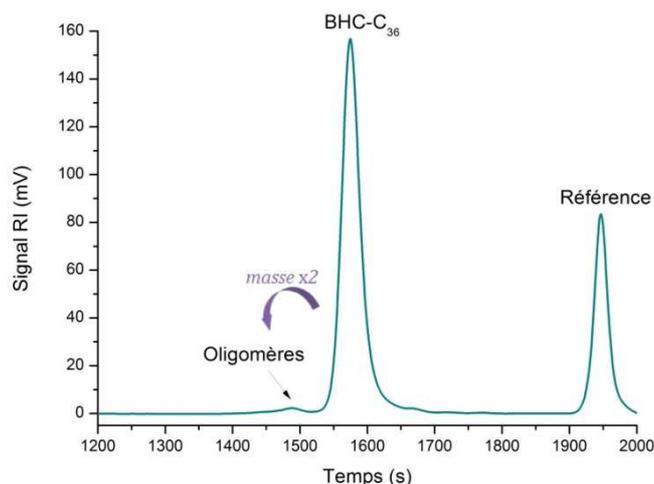


Figure II-10 : Chromatogramme SEC du BHC-C₃₆ dans le THF

Calibrage standard polystyrène

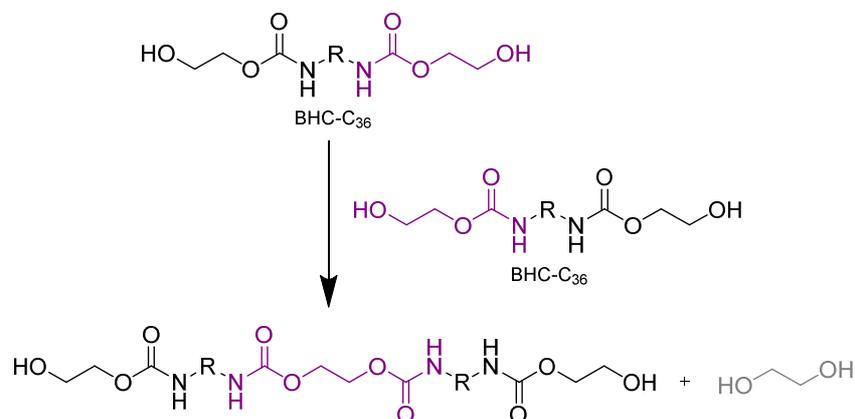


Schéma II-4 : Réaction secondaire de dimérisation du BHC-C₃₆ pendant sa synthèse

Trois bis-carbamates ont ainsi été synthétisés, leurs caractéristiques physico-chimiques sont récapitulées dans le Tableau II-1. Les synthèses de BHC-C₃₆ et BMC-C₃₆ à partir de la Priamine® 1075 donnent des rendements de 100% et des puretés supérieures à 99% d'après les chromatogrammes SEC. Concernant le BMC-C₁₂, il subit une étape de purification par recristallisation qui induit un rendement de seulement 79%, et une pureté de 88%. Ce rendement doit pouvoir être amélioré en multipliant les étapes de recristallisation. Il est à noter que les impuretés présentes dans toutes ces molécules sont elles aussi difonctionnelles avec une réactivité *a priori* similaire et ne devraient donc pas impacter la polymérisation ultérieure.

Tableau II-1:Caractéristiques physico-chimiques des bis-carbamates synthétisés

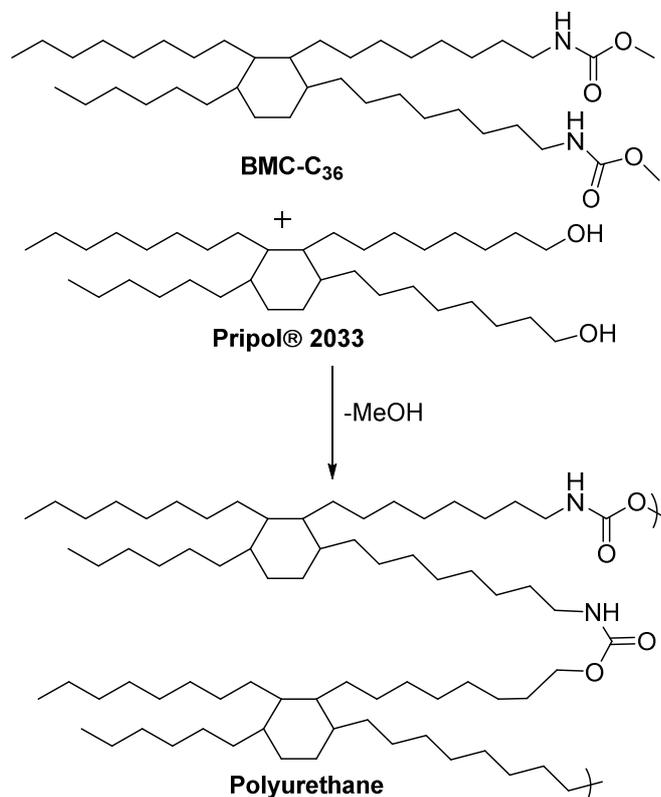
	BMC-C₃₆	BMC-C₁₂	BHC-C₃₆
Aspect	Liquide huileux jaune pâle	Poudre blanche T _f =114°C	Liquide huileux jaune pâle
Rendement	100%	79%	100%
Pureté^a	99,5%	88%	99%

^a D'après les chromatogrammes SEC dans le THF, par intégration des aires des populations monomères et dimères.

Dans la suite de ce chapitre, la polymérisation en masse de ces précurseurs avec des diols a été étudiée.

2 Polymérisation en masse par transuréthanisation de bis-carbamates et diols

Les monomères BMC-C₃₆ et BHC-C₃₆ sont liquides à température ambiante, ce sont donc de bons candidats pour la polymérisation en mini-émulsion. Il reste à trouver des conditions de polymérisation (température, catalyseur, temps de polymérisation) adaptables à la polymérisation en mini-émulsion. Le BHC-C₃₆ peut réagir avec un diol mais aussi sur lui-même grâce aux fonctions hydroxyle terminales qu'il possède. Afin de simplifier l'étude des catalyseurs, celle-ci a été faite avec le BMC-C₃₆ qui ne peut pas s'auto-polymériser. De plus, le méthanol généré au cours de la polymérisation est facilement éliminé du milieu par distillation sous vide. Le diol choisi pour cette étude est le Pripol® 2033 dérivé d'un dimère d'acide gras. Sa masse molaire théorique est de 537 g.mol⁻¹. Les deux monomères diol et bis-carbamate ne sont pas volatils, il n'est donc pas nécessaire de faire une étape d'oligomérisation sous azote avant de réaliser la polymérisation sous vide. Ainsi l'étude de la réaction de polymérisation a été faite sous vide et sans solvant. La réaction de polymérisation est représentée dans le Schéma II-5.

Schéma II-5: Polymérisation du Pripol 2033 et du BMC-C₃₆

Résultats préliminaires

Lors des premiers tests en polymérisation de ce couple de monomères, nous nous sommes placés à l'équivalence théorique entre ces monomères, d'après les masses molaires théoriques de ces réactifs. La polymérisation a été réalisée en masse à 130°C pendant 2h en présence de méthanolate de sodium comme catalyseur (0,4eq) ; ce choix de catalyseur sera justifié au paragraphe 2.1. A l'issue de la polymérisation, le BMC-C₃₆ a été entièrement consommé, mais un excès de Pripol® 2033 est détectable par analyse RMN ¹H à 3,65ppm comme le montre la Figure II-11(a). Les quantités respectives de BMC-C₃₆ et Pripol® 2033 introduites ne respectent donc pas la stœchiométrie entre les fonctions carbamate et alcool. Celles-ci ont été calculées à partir des masses molaires théoriques des monomères, qui ne représentent pas la réalité étant donné que les deux monomères ont des structures mal définies. L'intégration des signaux du spectre RMN en Figure II-11(a) nous a permis de calculer le ratio Pripol® 2033 / BMC-C₃₆ pour lequel la stœchiométrie entre les fonctions carbamate et alcool est respectée ; celui-ci est de 0,85. La polymérisation a alors été réitérée dans les mêmes conditions (0,4eq MeONa, 90°C, 2h) avec 0,85eq de Pripol 2033 par rapport au BMC-C₃₆. Le spectre RMN ¹H du PU formé dans ces conditions ne fait plus apparaître de Pripol® 2033 résiduel, Figure II-11(b). Ces résultats sont confirmés par les analyses SEC; la masse molaire du PU obtenu avec 0,85eq de Pripol® 2033 est de $M_w=17,4 \text{ kg.mol}^{-1}$ ($\mathcal{D}=3,5$); contre $M_w=10,5 \text{ kg.mol}^{-1}$

(\overline{D} =1,85) avec 1eq de Pripol® 2033. La valeur élevée de la dispersité (\overline{D} =3,5) des masses molaires est surprenante, elle peut s'expliquer par l'existence de ramifications dues à la présence d'oligomères plurifonctionnels ($f > 2$) dans les précurseurs Pripol® 2033 et Priamine® 1075.

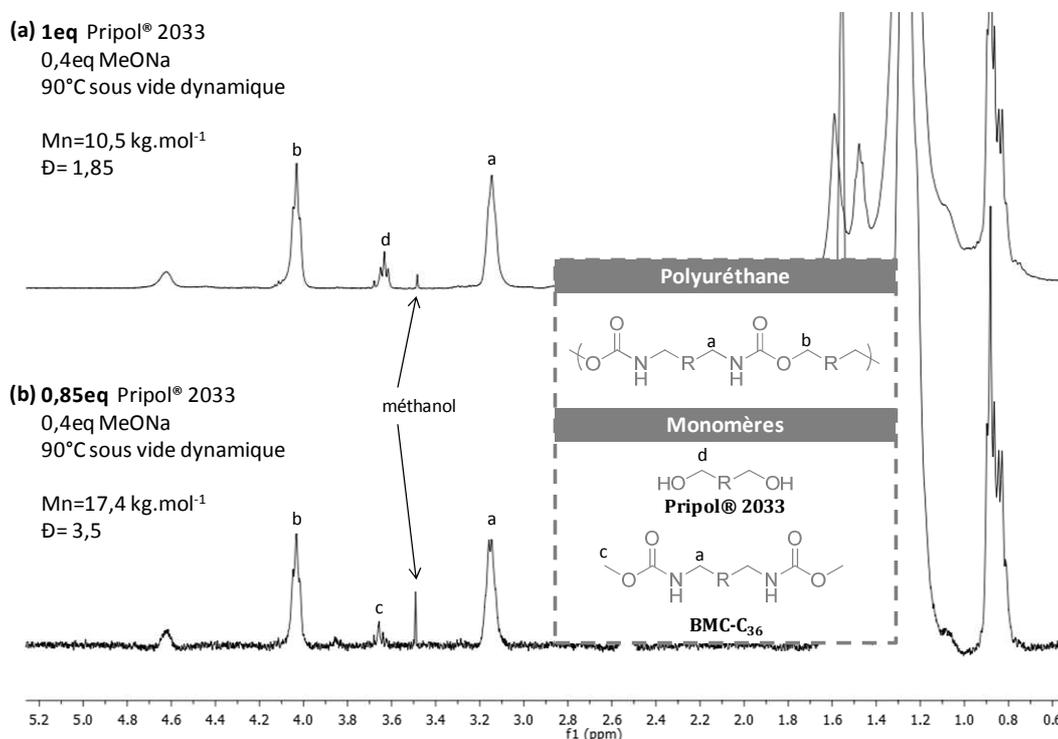


Figure II-11 : (a) Spectre RMN ¹H dans CDCl₃ du PU obtenu par transuréthanisation du BMC-C₃₆ avec 1eq de Pripol® 2033 à 90°C sous vide dynamique catalysé par 0,4eq de MeONa. (b) Spectre RMN ¹H dans CDCl₃ du PU obtenu par transuréthanisation du BMC-C₃₆ avec 0,85eq de Pripol® 2033 à 90°C sous vide dynamique catalysé par 0,4eq de MeONa.

Le ratio Pripol® 2033 / BMC-C₃₆ égal à 0,85 a donc été conservé pour les réactions de polymérisation visant une investigation de différents catalyseurs.

2.1 Etude de la catalyse de transuréthanisation avec BMC-C₃₆ et Pripol® 2033

Les catalyseurs de transuréthanisation décrits dans la littérature sont également ceux employés pour la catalyse de transestérification ; il s'agit de bases organiques, d'oxydes métalliques ou métaux halogénés.^{1-3,7-11} Les bases fortes inorganiques sont cependant peu décrites pour les réactions de transuréthanisation alors qu'elles sont largement utilisées en transestérification.^{12,13} A notre connaissance, seuls Duval *et al.* ont décrit l'utilisation de K₂CO₃ pour une polymérisation en masse par transuréthanisation de bis-méthylcarbamates avec des diols, et Jayakannan *et al.* des bases inorganiques (entre autres catalyseurs) dans un brevet décrivant des polymérisations en masse par transuréthanisation de bis-alkylcarbamates avec des diols.^{6,14} Dans notre cas, nous

avons étudié les catalyseurs testés aux catalyseurs organiques TBD, DBU et DABCO (Figure II-12) qui ont montré leur efficacité pour catalyser des polymérisations par étapes^{7,15,16}, et aux bases fortes telles MeONa et NaH. La Figure II-12 présente les différents catalyseurs évalués lors de cette étude.

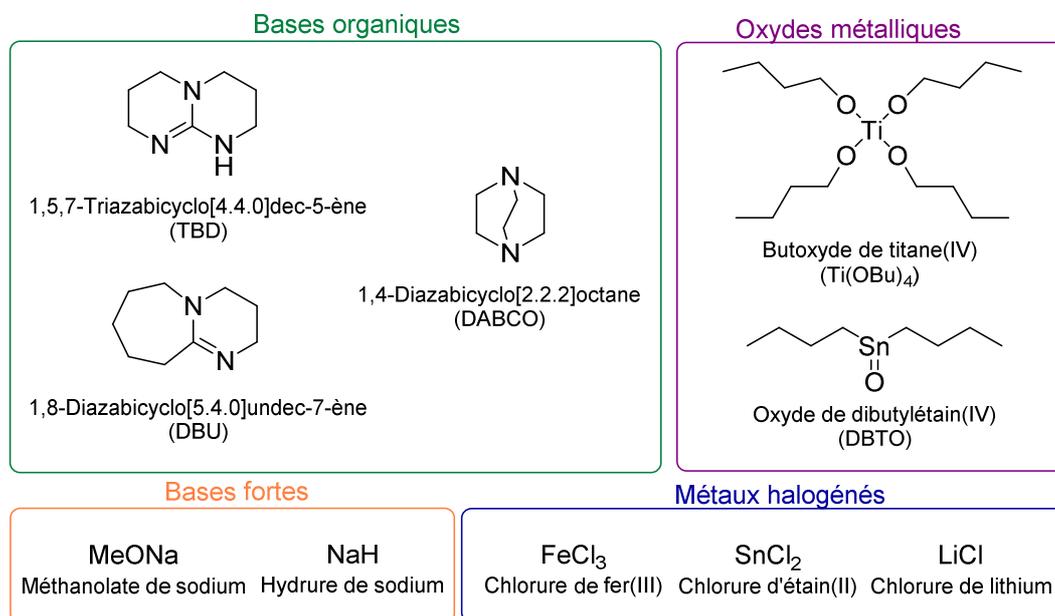


Figure II-12: Catalyseurs étudiés pour les réactions de transuréthanisation

On distingue deux mécanismes de transestérification qui sont applicables à la transuréthanisation : les mécanismes acide ou basique. Ceux-ci sont représentés dans le Schéma II-6. Ainsi les bases fonctionnent *via* un mécanisme basique: elles rendent les alcools plus nucléophiles (voire sous forme d'alcoolate lorsque des bases fortes sont utilisées telles que MeONa ou NaH) pour attaquer le carbonyle. *A contrario* les oxydes métalliques et les métaux halogénés suivent en général un mécanisme acide qui consiste à accentuer l'électrophilie du carbonyle selon un mécanisme appelé aussi assistance électrophile. Le TBD se démarque car c'est un catalyseur dit dual qui fonctionne selon les deux mécanismes à la fois.¹⁶

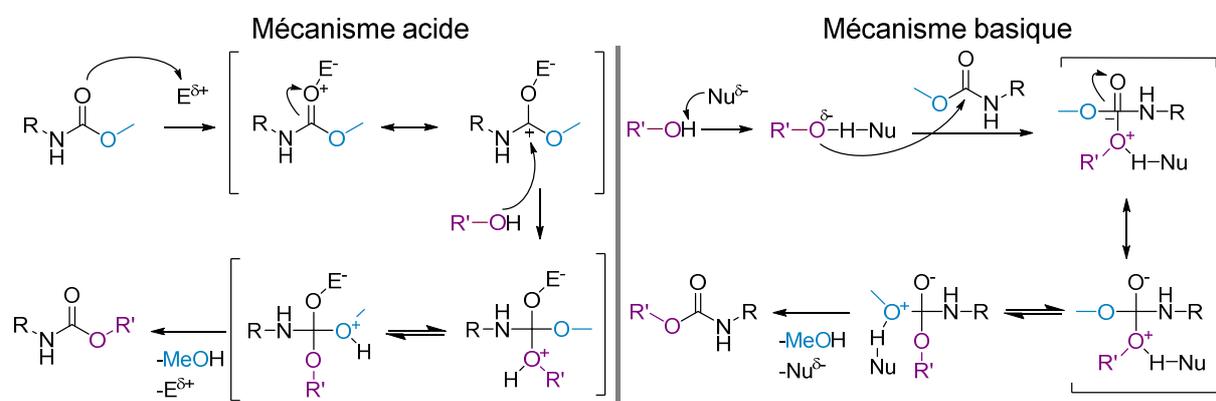


Schéma II-6 : Mécanismes acide et basique de transuréthanisation

Nous avons choisi de faire l'étude avec une charge constante en catalyseur de 0,05eq molaire par rapport au BMC-C₃₆ (soit 0,025eq par fonction méthylcarbamate). La température de polymérisation est de 130°C pour les premiers tests, l'élimination du méthanol se fait sous vide dynamique. Le schéma réactionnel est représenté ci-après, Schéma II-7.

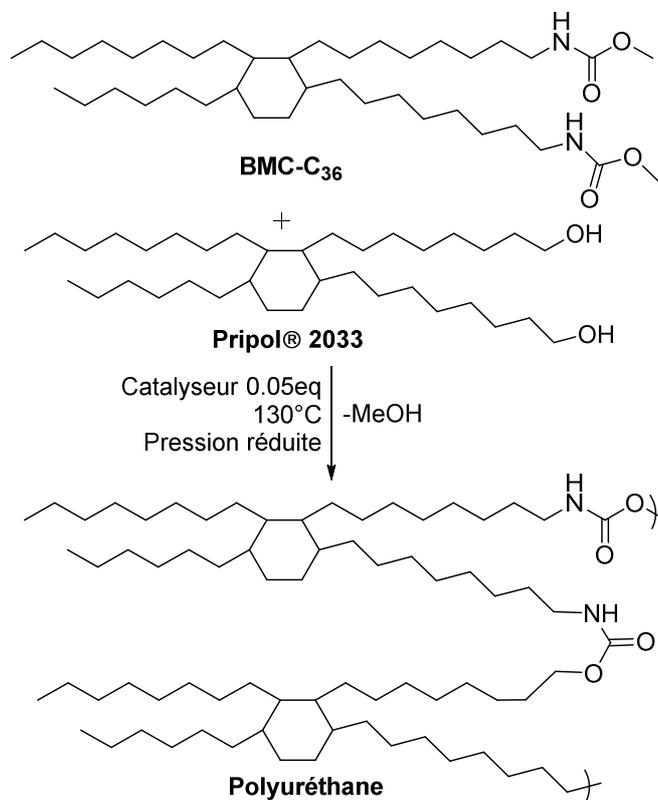


Schéma II-7 :Synthèse de PUs à partir de Pripol 2033 et BMC-C₃₆ pour l'étude de catalyseurs

Les polymérisations ont été suivies par RMN ¹H dans CDCl₃. Elles sont arrêtées lorsque la conversion des monomères est totale (disparition des pics à 3,65ppm sur le spectre RMN ¹H) ou lorsque le milieu réactionnel est insoluble dans CDCl₃. Un exemple de suivi de la polymérisation par RMN ¹H est présenté en Annexe 3. Les caractéristiques des PUs obtenus sont récapitulées dans le Tableau II-2ci-dessous.

Tableau II-2 :Caractéristiques des PUs en fonction des catalyseurs utilisés

Catalyseur ^a	T(°C) ^b	Temps de réaction ^c	M _n ^d (kg/mol)	Đ ^d	T _g ^e (°C)	Présence de fonctions urée ^f
TBD	130°C	24h	20,4	2,4	-26	Non
	90°C	Pas de réaction				
DABCO	130°C	4j	3,75	1,2	-47	Non
DBU	130°C	Pas de réaction				
Ti(OBu) ₄	130°C	5h30	6,7	1,6	-32	Oui
	60°C	Pas de réaction				
DBTO	130°C	2h	15,7	1,8	-26	Oui
	60°C	Pas de réaction				
FeCl ₃	130°C	3j	6,3	1,7	-27	Non
SnCl ₂	130°C	2j	12,8	2,1	-29	Non
	90°C	Pas de réaction				
LiCl	130°C	2j	-h	-h	-28,5	Non
MeONa	130°C	2h	-h	-h	-30	Non
	90°C	2h	8,6	1,7	-37	Non
	60°C	2j	5,7	1,8	-33,5	Non
MeONa ^g	130°C	1h	-h	-h	-29	Non
	90°C	1h	17,4	3,5	-29	Non
	60°C	6h	7,7	2,36	-31	Non
NaH	130°C	1h	-h	-h	-27	Non
	90°C	1h	11,6	1,6	-32	Non
	60°C	24h	5,3	1,7	-35	Non
	20°C	Cinétique lente (14% conversion du bis-carbamate au bout de 8j)				

^a La charge en catalyseur est de 0,05eq par rapport au bis-carbamate sauf si mentionné autrement.

^bTempérature de polymérisation. ^c La polymérisation est arrêtée quand le spectre RMN¹H dans CDCl₃ ne montre plus d'évolution ou quand le polymère devient insoluble dans CDCl₃. ^dMesuré par SEC dans le THF, calibrage standard au PS. ^eMesuré par DSC dans le second cycle à 10°C.min⁻¹. ^fPrésence ou absence du pic carbonyle de l'urée à 1640 cm⁻¹ en IR. ^gLa charge en catalyseur est de 0,4eq par rapport au bis-carbamate. ^hPolymères insolubles dans le THF.

NB : 0,85eq de Pripol® 2033 sont utilisés pour chaque expérience.

Oxydes métalliques

Les polymérisations réalisées à 130°C en présence de $\text{Ti}(\text{OBu})_4$, conduisent à des PUs de M_n de $6,7 \text{ kg.mol}^{-1}$ ($\text{Đ}=1,6$). A noter que ce catalyseur n'est pas actif à plus basse température (60°C). Ces résultats sont en accord avec les données de la littérature qui décrivent l'utilisation de ce catalyseur pour des réactions de polytransuréthanisation à des températures conduites entre 130°C et 150°C sous vide. Les auteurs obtiennent des PUs de M_n comprises entre 2,1 et 20 kg.mol^{-1} .^{2,3,17-19}

L'utilisation de DBTO conduit à des PUs de M_n supérieures ($M_n=15,7 \text{ kg.mol}^{-1}$, $\text{Đ}=1,8$). A noter, là encore, que le DBTO n'est pas actif à 60°C. De plus, il est peu soluble dans les corps gras, l'augmentation de la température permet d'améliorer sa solubilité et donc son activité. Ces valeurs sont néanmoins inférieures à celles obtenues par Dongdong *et al.* dans des conditions à plus haute température (160-185°C) sous vide ($M_n=35$ à 51 kg.mol^{-1}).²⁰

Métaux halogénés

FeCl_3 et SnCl_2 permettent une conversion totale du BMC- C_{36} à 130°C en 2 à 3 jours. La cinétique de polymérisation avec LiCl est similaire, bien que la conversion n'a pas pu être mesurée étant donné que le PU n'est plus soluble dans CDCl_3 au bout de 2 jours de polymérisation. Une masse molaire $M_n=6,3 \text{ kg.mol}^{-1}$ ($\text{Đ}=1,7$) a été mesurée pour le PU obtenu avec FeCl_3 comme catalyseur. Avec SnCl_2 , nous obtenons $M_n=12,8 \text{ kg.mol}^{-1}$ ($\text{Đ}=2,1$). Ces valeurs sont inférieures à celles des PUs obtenus par Yang et coll. pour des polymérisations par transuréthanisation à 170-180°C en présence de SnCl_2 ($M_n=30-60 \text{ kg.mol}^{-1}$).^{11,21,22} SnCl_2 montre une plus grande activité que FeCl_3 , il n'est cependant plus actif à 90°C.

Bases organiques

Les bases organiques DABCO et DBU ont une activité à 130°C qui est faible voir nulle. Le DBU n'a eu aucune activité catalytique puisqu'aucune réaction ne s'est produite. Le DABCO a, quant à lui, permis d'obtenir un polymère après 4 jours de polymérisation avec seulement $M_n=3,75 \text{ kg.mol}^{-1}$ et une dispersité très faible de 1,2.

Le TBD donne des résultats plus intéressants, la masse molaire que nous obtenons à 130°C sous vide est $M_n=20,4 \text{ kg.mol}^{-1}$ ($\text{Đ}=2,4$). Il n'a cependant pas permis l'obtention d'un polymère à 90°C. Le TBD a aussi été utilisé par Meier et coll. à 120°C sous vide pour une polymérisation en masse par transuréthanisation.⁷ Les masses molaires en nombre obtenues par les auteurs vont de 7,1 à 15,4 kg.mol^{-1} (mesurées par SEC dans le THF, avec un calibrage avec des standards de PMMA), elles sont en accord avec nos résultats.

Bases fortes

Les catalyseurs discutés jusqu'à présent ne permettent pas d'abaisser la température de polymérisation en dessous de 100°C. Une nouvelle catégorie de catalyseurs a alors été envisagée: les bases fortes MeONa et NaH. Ces dernières déprotonent les alcools qui réagissent avec les méthylcarbammates par un mécanisme basique (Schéma II-6). Nous obtenons des résultats intéressants avec ces catalyseurs. En effet, la température de polymérisation peut être abaissée jusqu'à 60°C, même si, à cette température, les PUs obtenus présentent de plus faibles masses molaires qu'à 90 et 130°C. A 130°C, un polymère insoluble dans de nombreux solvants (THF, CDCl₃, DMF et CH₂Cl₂), est obtenu en quelques minutes. L'addition d'acide trifluoroacétique ne permet pas la dissolution du polymère dans les solvants énumérés ci-dessus. Cette insolubilité a déjà été rapportée pour des polymères obtenus par transuréthanisation avec des catalyseurs basiques TBD et K₂CO₃.⁶ Selon les auteurs, cela est dû à la densité importante de liaisons hydrogène le long de la chaîne polymère. Cela peut aussi être accentué par des masses molaires élevées. En effet, dans notre cas, un polymère de haute masse molaire qui présente des ramifications ($M_n=17,4 \text{ kg.mol}^{-1}$, $\bar{D}=3,5$) obtenu à 90°C avec 0,4eq de MeONa a pu être analysé par SEC dans le THF. A 130°C nous pouvons supposer la formation de chaînes polymères encore plus grandes et plus ramifiées, ce qui impacte fortement leur solubilité.

De façon logique, la charge en catalyseur et la température de polymérisation influencent fortement la masse molaire des PUs formés. Avec 0,05eq de MeONa, nous obtenons à 90°C un PU de $M_n=8,6 \text{ kg.mol}^{-1}$ ($\bar{D}=1,7$) et à 60°C $M_n=5,7 \text{ kg.mol}^{-1}$ ($\bar{D}=1,8$) (Figure II-13). En augmentant la quantité de catalyseur à 0,4eq, la masse molaire est doublée à 90°C avec $M_n=17,4 \text{ kg.mol}^{-1}$ ($\bar{D}=3,5$) et à 60°C elle passe à $M_n=7,7 \text{ kg.mol}^{-1}$ ($\bar{D}=2,36$). Les dispersités sont elles aussi augmentées, elles sont supérieures à 2 ce qui implique la présence probable de ramifications. Une population de faible masse est visible sur les chromatogrammes SEC vers $t=1600\text{s}$, elle est attribuée à une cyclisation d'une molécule BMC-C₃₆ avec une molécule de Pripol® 2033.

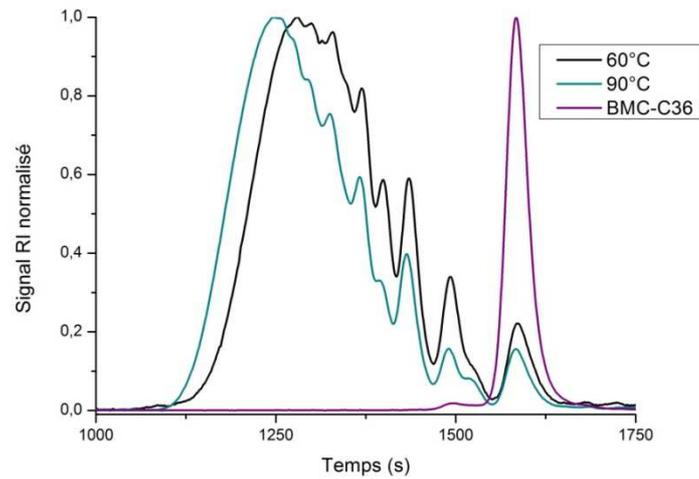


Figure II-13 : Chromatogrammes SEC dans le THF des PUs obtenus à 60 et 90°C avec 0,05eq de MeONa par polymérisation du BMC-C₃₆ et du Pripol® 2033
Calibrage standard polystyrène

La température de polymérisation et la quantité de MeONa affectent les masses molaires et la cinétique de polymérisation. La Figure II-14 montre la conversion des fonctions réactives méthylcarbamate et alcool en fonction du temps (calculée en % grâce à la disparition des pics à 3,6-3,7ppm en prenant le pic à 3,15ppm comme référence). La disparition des fonctions est beaucoup plus lente (plusieurs jours) à 60°C avec 0,05eq de MeONa qu'à 90°C (quelques heures). La cinétique à 60°C avec 0,4eq de MeONa est similaire (quelques heures). Les conversions des fonctions réactives n'atteignent pas 100%, cela est dû en partie à un léger écart à la stœchiométrie des fonctions réactives qui découle des incertitudes de détermination de la stœchiométrie et de mesure.

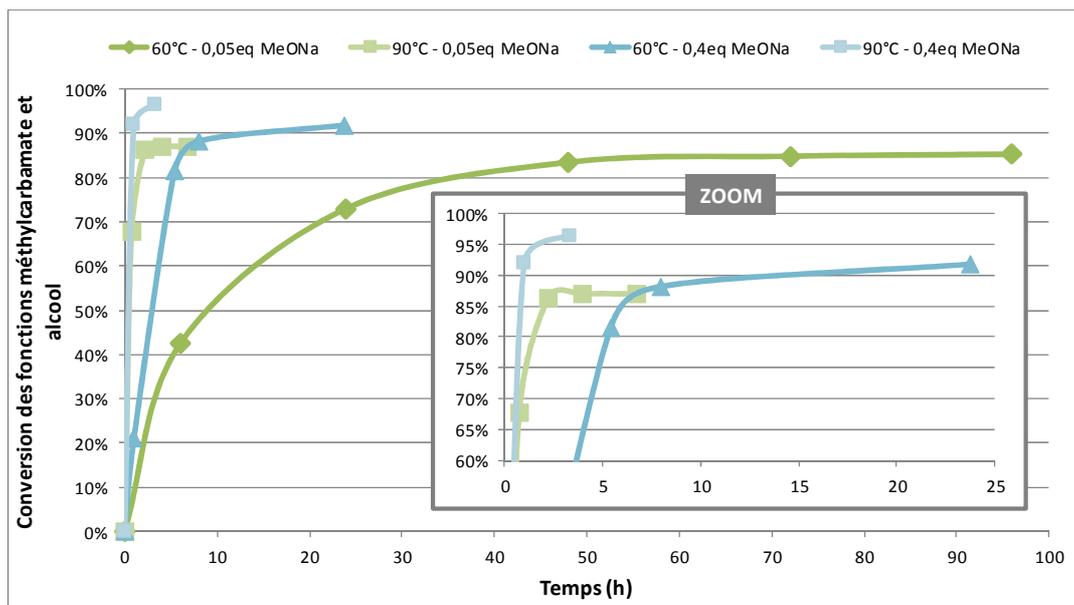


Figure II-14 : Suivi cinétique par RMN ¹H dans CDCl₃ des polymérisations du BMC-C₃₆ avec le Pripol® 2033 catalysées au MeONa

(La conversion est calculée par la disparition des pics à 3,6-3,7ppm avec comme référence le triplet à 3,15ppm)

La même tendance est observée avec NaH comme catalyseur. A 130°C en présence de NaH (0,05eq), un PU insoluble est obtenu ; à 90°C le polymère présente une M_n égale à 11,6 kg.mol⁻¹ ($\bar{D}=1,6$) et à 60°C à 5,3kg.mol⁻¹ ($\bar{D}=1,7$). Notons qu'à température ambiante aucune réaction de polymérisation n'a été observée avec ce catalyseur.

Réaction secondaire: formation de liaisons urées

Les deux catalyseurs, Ti(OBu)₄ et DBTO sont les seuls pour lesquels des fonctions urée dans les PUs obtenus ont été décelées par infra-rouge (Figure II-15).

Cette réaction secondaire n'est pas directement visible sur les spectres RMN ¹H dans le CDCl₃ car le pic à 3,16ppm correspond à la fois aux protons en alpha d'un uréthane (côté amide) et d'une urée (cf. Figure II-11). Seules les intégrales des pics nous permettent d'identifier si cette réaction a lieu, et cela uniquement lorsque les fonctions réactives sont complètement converties. Il est donc beaucoup plus simple de détecter la formation d'urée par infra-rouge. Les fonctions urée sont visibles par la vibration d'élongation de la liaison C=O vers 1645 cm⁻¹ qui diffère de l'uréthane qui se trouve vers 1700 cm⁻¹ (Figure II-15).

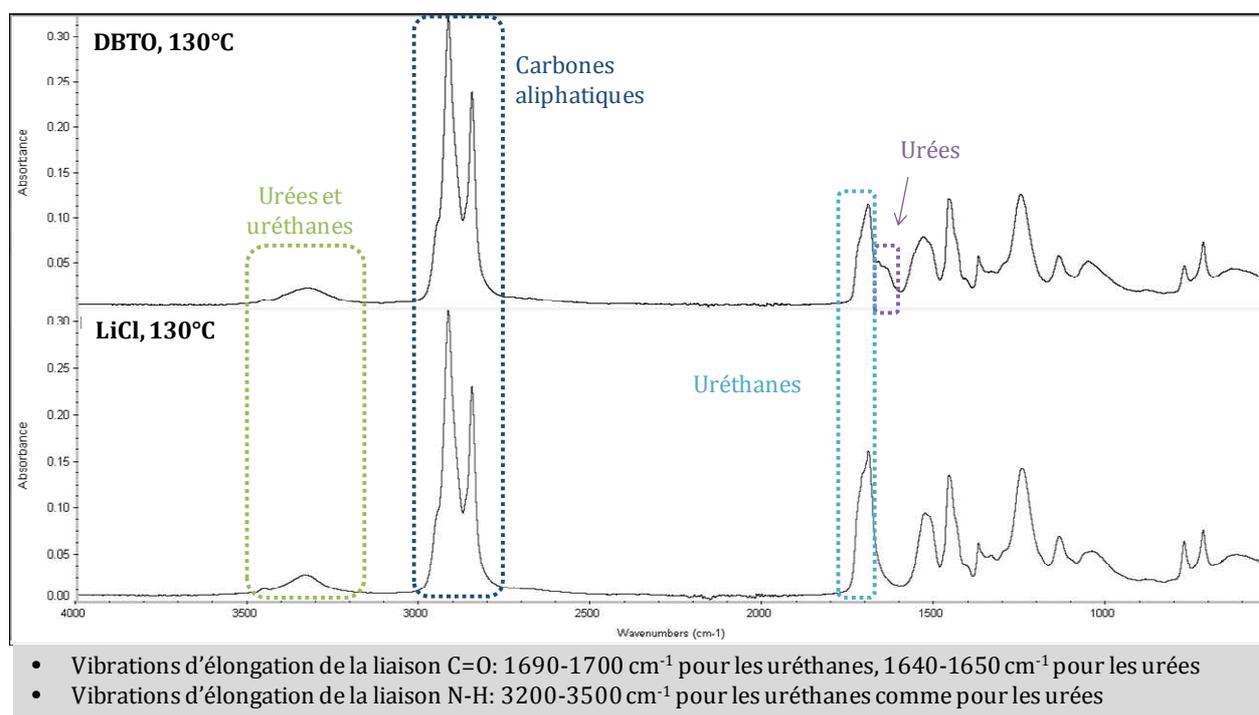


Figure II-15 : Spectres infrarouge des polyuréthanes préparés à 130°C par réaction du BMC-C₃₆ et du Pripol® 2033 catalysée par DBTO ou LiCl

Il existe deux possibilités pour que la formation de liaisons urée se produise ; la première est la réaction entre le BMC-C₃₆ et le Pripol® 2033, et la deuxième entre le BMC-C₃₆ et le méthanol généré pendant la polymérisation (Schéma II-8). Dans le premier cas, le carbonate linéaire créé s'insère dans le squelette polymère. Or, dans les conditions

expérimentales utilisées, aucun carbonate n'est visible par RMN ou infra-rouge vers 1730-1800 cm^{-1} . La deuxième voie est la plus probante. Le carbonate formé est du DMC qui est volatil ($T_{\text{eb}}=90^{\circ}\text{C}$ à P_{amb} contre $T_{\text{eb}}=65^{\circ}\text{C}$ pour le méthanol) et facilement éliminé du milieu par évaporation sous vide dans nos conditions de polymérisation. L'équilibre de la réaction est donc déplacé vers la formation du DMC.

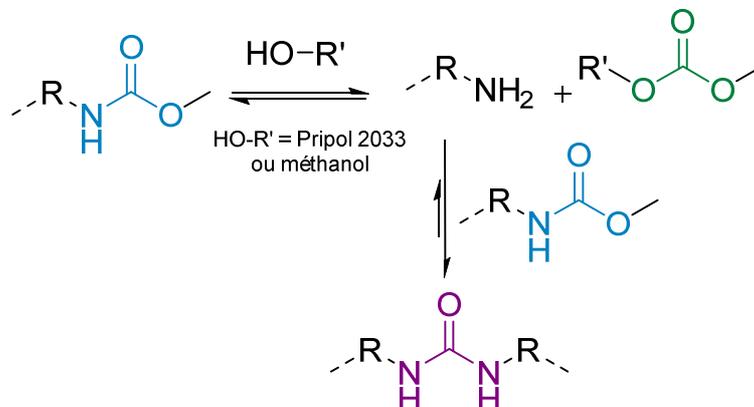


Schéma II-8 : Réaction secondaire menant à la formation d'urée entre un BMC et un alcool pendant la polymérisation

Il faut noter que cette réaction secondaire induit un écart à la stœchiométrie et donc diminue les masses molaires.

Caractéristiques thermiques des PUs

L'analyse par DSC des PUs synthétisés révèle que ces derniers sont amorphes, comme attendu, et présentent une température de transition vitreuse de -26 à -37°C . De manière générale, la T_g est impactée par la masse molaire : plus celle-ci est grande, plus la T_g augmente. En effet, les polymères de petites masses plastifient le polymère, ce qui diminue la T_g . Par exemple, pour les polymères obtenus en présence de NaH, une T_g de -35°C est obtenue pour une M_n de $5,3 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, tandis qu'une T_g de -27°C est obtenue pour une polymérisation à 130°C .

Conclusion de l'étude de catalyseurs

Les oxydes métalliques, métaux halogénés et bases organiques ne permettent pas d'effectuer la polymérisation du BMC- C_{36} avec le Pripol® 2033 à des températures inférieures à 100°C . Seules les bases fortes MeONa et NaH permettent de passer sous la barre des 100°C avec une conversion complète des fonctions réactives en quelques heures. De plus, la réaction secondaire de formation d'urée n'a pas été observée avec ces catalyseurs.

Dans la suite de cette étude, nous avons élargi l'utilisation du MeONa comme catalyseur de polytransuréthanisation au BMC-C₁₂ et à d'autres diols.

2.2 Polymérisation en masse par transuréthanisation du BMC-C₁₂ et BMC-C₃₆ avec différents diols

D'après l'étude précédente qui fait un screening de catalyseurs de transuréthanisation, les conditions de polymérisation avec 0,05eq de MeONa à 130°C permettent une polymérisation rapide en quelques heures. Nous avons utilisé ces mêmes conditions expérimentales avec le bis-carbamate BMC-C₁₂ et divers diols potentiellement bio-sourcés décrits en Figure II-16.

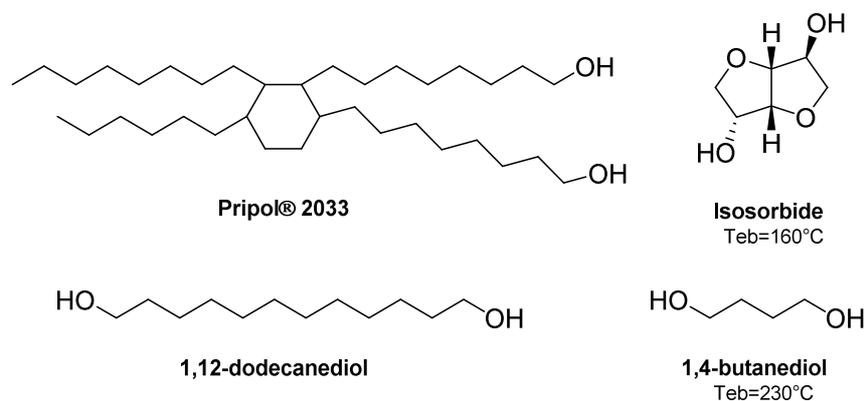


Figure II-16: Diols potentiellement bio-sourcés utilisés pour l'étude de polymérisation par transuréthanisation avec le BMC-C₃₆ et le BMC-C₁₂

Les bis-carbamates BMC-C₃₆ et BMC-C₁₂ ont été polymérisés avec chaque diol à 130°C en présence de 0,05eq de MeONa sous vide dynamique. Les monomères sont introduits en quantité équivalente, sauf dans le cas des polymérisations avec le Pripol® 2033 où celui-ci est introduit à 0,85eq par rapport au BMC utilisé. Les polymères obtenus sont nommés PU-C_x-y ou C_x représente le bis-carbamate BMC-C₃₆ (C₃₆) ou BMC-C₁₂ (C₁₂) et y le diol Pripol® 2033 (y=36), isosorbide (y=i), 1,4-butanediol (y=4) ou 1,12-dodécanediol (y=12).

Dans les cas de PU-C₁₂-12, PU-C₁₂-i et PU-C₁₂-4, la polymérisation à 130°C n'a pas permis une conversion complète des monomères. En effet, les analyses DSC des PUs obtenus montrent des pics de fusion caractéristiques des diols utilisés. Les polymérisations ont alors été réitérées à 160°C, et également à 190°C pour PU-C₁₂-i, afin d'avoir une conversion complète des monomères. Les caractéristiques des polymères sont rapportées dans le Tableau II-3.

Tableau II-3 :Caractéristiques des polymères obtenus avec différents bis-carbamates et diols

Polymères	T(°C) ^a	Temps de réaction ^b	M _n ^c (kg/mol)	D ^c	T _g ^d (°C)	T _f ^e (°C)	Présence de fonctions urée ^f
PU-C ₃₆ -36	130°C	24h	-g	-g	-30	-	Non
PU-C ₃₆ -12	130°C	5j	-g	-g	-27	60	Non
PU-C ₃₆ -4	130°C	Cinétique lente (20% de conversion du bis-carbamate en 5j)					Non
PU-C ₃₆ -i	130°C	5j	-g	-g	-22	-	Non
PU-C ₁₂ -36	130°C	2j	4	1,7	-40	62	Non
PU-C ₁₂ -12	160°C	24h	-g	-g	10	118	Non
PU-C ₁₂ -4	160°C	24h	-g	-g	20	119	Oui
PU-C ₁₂ -i	190°C	24h	-g	-g	46	-	Oui

^a La température de polymérisation a dû être augmentée pour PU-C₁₂-12, PU-C₁₂-i et PU-C₁₂-4 pour avoir une conversion complète des monomères. ^b Les polymérisations sont arrêtées lorsque la RMN ¹H dans CDCl₃ ne montre plus d'évolution ou lorsque le polymère devient insoluble dans le CDCl₃. ^c Mesuré par SEC dans le THF avec un calibrage standard au polystyrène. ^d Mesuré par DSC sur le deuxième cycle à 10°C.min⁻¹. ^e Mesuré par DSC sur le premier cycle à 10°C.min⁻¹. ^f Présence ou absence du pic carbonyle de l'urée à 1640 cm⁻¹ en IR avec une mesure ATR. ^g Polymères insolubles dans le THF.

Si l'on considère uniquement les polymérisations effectuées à 130°C, les polymérisations des BMC avec le Pripol® 2033 (PU-C₃₆-36, PU-C₁₂-36) sont plus rapides qu'avec les autres diols. Cette différence peut s'expliquer par la nature cristalline des monomères 1,12-dodécanediol, 1,4-butanediol, isosorbide et BMC-C₁₂ qui diminuent leur réactivité en masse. De plus, l'isosorbide est constituée d'alcools secondaires qui sont généralement moins réactifs que les alcools primaires pour les réactions d'addition nucléophile. Pour les polymérisations à 160 et 190°C, les temps de polymérisation sont plus courts (inférieurs à 24h). De plus, pour PU-C₁₂-i et PU-C₁₂-4, les analyses infra-rouge ont permis de détecter la présence de fonctions urée. Cette réaction secondaire a probablement été favorisée par les températures de polymérisation élevées, 160 et 190°C, ainsi qu'une possible évaporation partielle des diols à ces températures.

Tous les polymères obtenus sauf PU-C₁₂-36 et PU-C₁₂-4 sont insolubles dans le THF, leur masse molaire n'a donc pu être mesurée. Comme nous avons vu précédemment lors de l'étude de catalyseurs, cette insolubilité est probablement due à la fois à la formation de liaisons hydrogène inter et intra-caténares mais aussi à la présence de chaînes de masses molaires élevées.⁶

Concernant les caractéristiques thermomécaniques des polymères synthétisés, les analyses DSC révèlent un caractère semi-cristallin ou amorphe suivant le couple de

monomères utilisés. Les polymères PU-C₃₆₋₃₆ et PU-C_{36-i} sont amorphes avec des T_g de respectivement -30°C et -22°C. Les chaînes pendantes le long du squelette polymère expliquent ce caractère amorphe. La température de transition vitreuse du PU-C_{36-i} est plus élevée que celle du PU-C₃₆₋₃₆ certainement car les groupements cycliques isosorbide présentent une moindre mobilité.

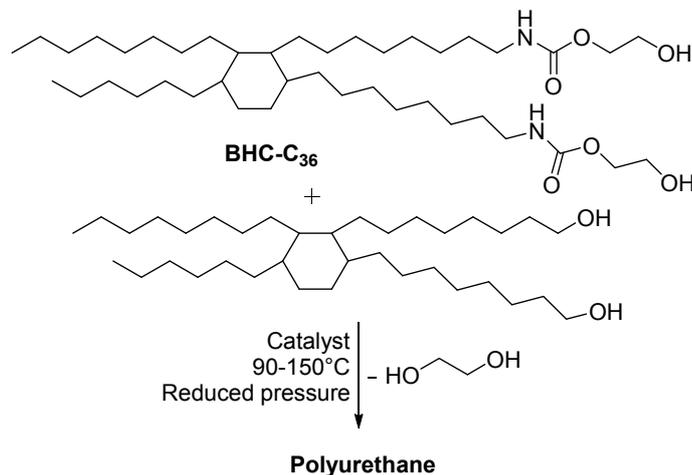
Les PU-C₃₆₋₁₂ et PU-C₁₂₋₃₆ ont aussi des chaînes alkyle pendantes mais ont cependant un caractère cristallin avec une température de fusion aux alentours de 60-62°C. La température de transition vitreuse du PU-C₃₆₋₁₂ est de -27°C, une valeur similaire aux autres PUs issus du BMC-C₃₆. De façon surprenante, le PU-C₁₂₋₃₆ a une T_g de -40°C, plus faible que PU-C₃₆₋₁₂, qui peut s'expliquer par une masse molaire *a priori* plus faible. En effet le PU-C₁₂₋₃₆ a une masse molaire M_n de 4 kg.mol⁻¹ tandis que PU-C₃₆₋₁₂ est insoluble, suggérant la présence de chaînes de masse molaire plus élevée.

Les PU-C₁₂₋₁₂ et PU-C₁₂₋₄ ont un caractère cristallin avec une T_f identique de 118-119°C. La T_g du PU-C₁₂₋₁₂ est de 10°C et celle du PU-C₁₂₋₄ est de 20°C. Cette différence peut s'expliquer par la présence de fonctions urée dans le squelette du PU-C₁₂₋₄ qui ont tendance à apporter de la cohésion aux matériaux, mais aussi par la plus grande densité en fonctions uréthane le long du squelette polymère. Le PU-C_{12-i} est, quant à lui, amorphe, la présence de cycles empêchant la cristallisation du polymère. Sa T_g est de 46°C, cette valeur est plus élevée que pour les autres PU-C_{x-y} en raison de la présence de fonctions urée et de cycles le long de la chaîne polymère. Enfin, nous pouvons noter que les T_g des PU-C_{x-y} qui ont des chaînes alkyle pendantes sont plus basses que celles des autres PUs. Les chaînes pendantes du BMC-C₃₆ et du Pripol® 2033 ont donc un fort pouvoir plastifiant.

2.3 Polymérisation par transuréthanisation du BHC-C₃₆

2.3.1 Transuréthanisation du BHC-C₃₆ avec du Pripol® 2033

Nous avons pu voir avec BMC-C₃₆ et BMC-C₁₂ la diversité des propriétés des polyuréthanes que l'on peut obtenir. La polymérisation du BHC-C₃₆ avec le Pripol® 2033 a ensuite été étudiée (Schéma II-9).

**Schéma II-9 : Polymérisation du BHC-C₃₆ avec la Priamine® 2033**

L'objectif de cette étude est de savoir si MeONa est aussi actif avec BHC-C₃₆ et sélectif pour éviter la formation d'urée. Ainsi, nous avons testé directement la polymérisation sans passer par une étape de recherche de stœchiométrie ; 1eq de Pripol® 2033 a donc été utilisé. Le TBD a aussi été testé comme catalyseur organique, car il a montré lors de l'étude de catalyseur qu'il permet d'obtenir une conversion totale du BMC-C₃₆ à 130°C en 24h avec des masses molaires intéressantes ($M_n=20,4 \text{ kg.mol}^{-1}$, $\bar{D}=2,4$). Les caractéristiques des PUs obtenus par polymérisation en masse de BHC-C₃₆ avec le Pripol® 2033 sont rapportées dans le Tableau II-4.

Tableau II-4 : Caractéristiques des PUs obtenus par polymérisation du BHC-C₃₆ avec le Pripol® 2033

Catalyseur ^a	T(°C)	Temps de réaction ^b	M_n^c (kg/mol)	\bar{D}^c	T_g^d (°C)	Présence de fonctions urée ^e
TBD 0,1eq	150	16h	4,9	1,4	-35	Oui
	130	24h	5,1	1,4	-35	Oui
	90	Cinétique lente (36% de conversion du bis-carbamate en 3j)				
MeONa 0,05eq	130	4j	4,8	1,55	-33	Non
MeONa 0,4eq	130	3j	6,9	1,8	-31	Non

^a La charge de catalyseur est exprimée en équivalent par rapport au BHC-C₃₆. ^b Les polymérisations sont arrêtées lorsque la RMN ¹H dans le CDCl₃ ne montre plus d'évolution ou lorsque le polymère devient insoluble dans le CDCl₃. ^c Mesuré par SEC dans le THF avec un calibrage standard au polystyrène. ^d Mesuré par DSC sur le deuxième cycle à 10°C.min⁻¹. ^e Présence ou absence du pic carbonyle de l'urée à 1640 cm⁻¹ en IR avec une mesure ATR.

NB : 1eq de Pripol® 2033 sont utilisés pour chaque expérience.

Le polymère obtenu par une catalyse au TBD à 130°C présente une masse molaire M_n de 5,1 kg.mol⁻¹ avec une dispersité faible de 1,4. Cette valeur de masse molaire est bien inférieure à celle obtenue pour la polymérisation du BMC-C₃₆ avec le Pripol® 2033 dans les mêmes conditions ($M_w=49 \text{ kg.mol}^{-1}$, $\bar{D}=2,4$). Le BHC-C₃₆ est donc moins réactif que le

BMC-C₃₆. Cela peut s'expliquer par le fait que le groupe partant est ici l'éthylène glycol, qui est un moins bon groupe partant que le méthanol ; il est aussi moins volatil. L'équilibre réactionnel est donc plus difficile à déplacer vers la polymérisation. Il ne faut néanmoins pas oublier qu'un faible écart à la stœchiométrie peut aussi être partiellement responsable de cette différence de masse molaire.

Dans le cas des polymérisations à 130°C catalysées par MeONa, les masses molaires dépendent de la quantité de catalyseur utilisée : pour 0,05eq de MeONa, le polymère a une M_n de 4,8 kg.mol⁻¹ et une dispersité faible (Đ= 1,55) et pour 0,4eq de MeONa, M_n s'élève à 6,9 kg.mol⁻¹ (Đ= 1,8) (Figure II-17). Les valeurs de masse molaires sont bien inférieures aux masses molaires obtenues par polymérisation du BMC-C₃₆ avec le Pripol 2033 à 90°C en présence de MeONa (M_n=11,6kg.mol⁻¹, Đ=1,6 pour 0,05eq de MeONa et M_n=17,4 kg.mol⁻¹, Đ=3,5 pour 0,4eq de MeONa). Une population de faible masse est visible sur les chromatogrammes SEC vers t=1600s, elle pourrait être le fruit d'une cyclisation d'une molécule BHC-C₃₆ avec une molécule de Pripol® 2033.

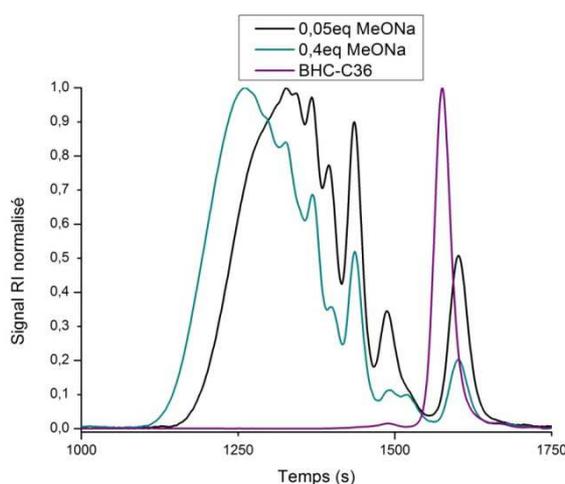


Figure II-17 : Chromatogrammes SEC dans le THF des PUs obtenus à 130°C avec 0,05eq et 0,4eq de MeONa par polymérisation du BHC-C₃₆ et du Pripol® 2033

Calibrage standard polystyrène

De plus, le temps de réaction est beaucoup plus long dans le cas des polymérisations avec BHC-C₃₆. Cette différence est due à la fois à la réactivité du bis-carbamate qui est plus faible, mais aussi à la stœchiométrie qui ne peut pas être respectée. La Figure II-18 représente la conversion des fonctions hydroxyéthylcarbammates lors de la polymérisation à 130°C avec le Pripol® 2033 en présence de MeONa. Il n'y a pas de différence entre 0,4eq de MeONa et 0,05eq au bout d'une journée de polymérisation : 85% des fonctions hydroxyéthylcarbamate a été consommé. Mais il faut attendre 3 jours de polymérisation avec 0,4eq de MeONa pour atteindre une conversion presque totale.

Pour 0,05eq, il reste encore 6% de fonctions hydroxyéthylcarbamate au bout de 4j de polymérisation. Dans des conditions similaires, la polymérisation est pratiquement instantanée pour le BMC-C₃₆.

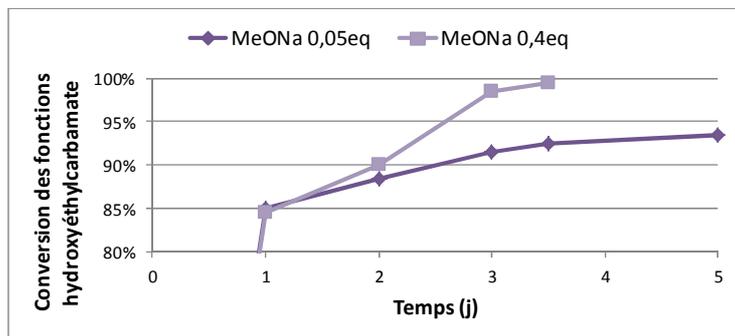


Figure II-18 : Conversion des fonctions hydroxyéthylcarbamate d'après la RMN ¹H dans CDCl₃ des polymérisations du BHC-C₃₆ avec le Pripol® 2033 catalysées au MeONa à 130°C

(La conversion est calculée par la disparition du pic à 3,8ppm avec comme référence le pic à 3,15ppm)

Réactions en compétition

Le BHC-C₃₆ contient déjà des fonctions alcool, celles-ci peuvent réagir avec un autre bis-carbamate et ainsi participer à la polymérisation. Il y a donc compétition entre le Pripol® 2033, l'éthylène glycol généré et les fonctions alcool du BHC-C₃₆. Toutes ces réactions sont récapitulées dans le Schéma II-10.

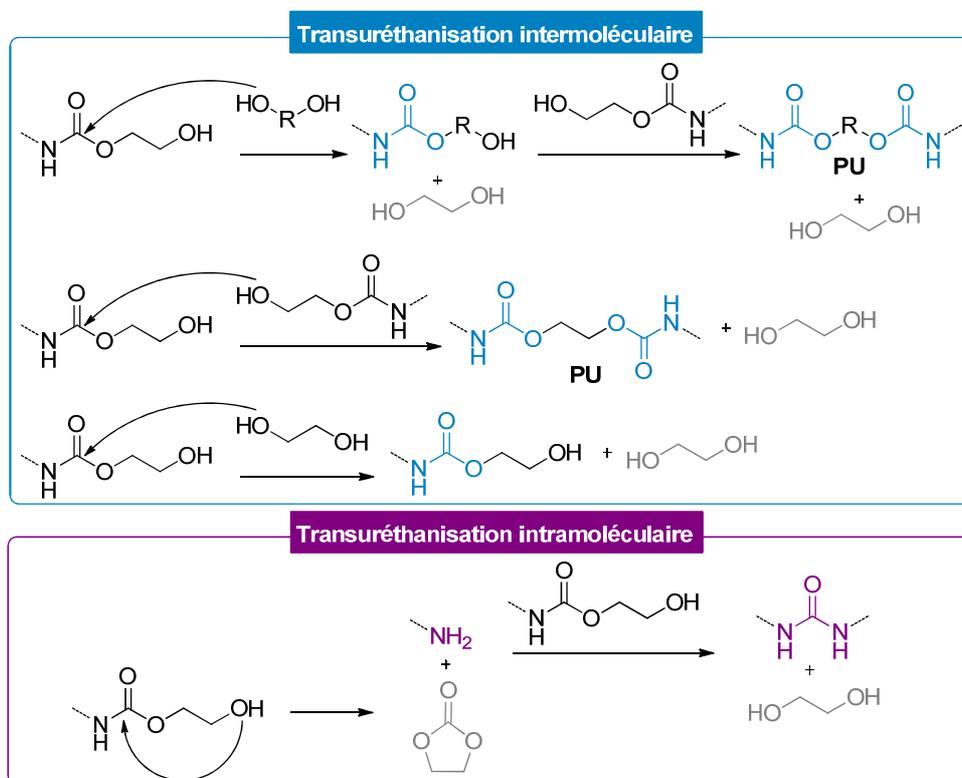


Schéma II-10 : Réactions de transuréthanisation en compétition lors de la polymérisation du BHC-C₃₆ et du Pripol® 2033

Ces différentes réactions sont visibles par RMN ^1H . La Figure II-19 montre le suivi par RMN ^1H dans CDCl_3 de la polymérisation catalysée par 0,4eq de MeONa à 130°C . Des traces de carbonate d'éthylène sont visibles en début de réaction par un singulet à 4,52ppm, prouvant la présence d'une réaction de transuréthanisation intramoléculaire. L'éthylène glycol est lui aussi clairement identifiable par un singulet à 3,74ppm. Cela indique qu'il est en effet difficilement éliminé du milieu réactionnel. La formation du polyuréthane attendu par réaction entre le Pripol® 2033 et le BHC- C_{36} se visualise par la disparition des triplets caractéristiques du BHC- C_{36} à 3,8 et 4,2ppm, et l'apparition du triplet à 4,04ppm. Le polyuréthane obtenu par auto-polymérisation du BHC- C_{36} est aussi détectable par l'apparition du singulet caractéristique à 4,24ppm. Ce singulet disparaît ensuite au cours du temps, les uréthanes formés par réaction d'auto-polymérisation sont donc moins stables que les uréthanes formés avec le Pripol® 2033. Ainsi, les uréthanes formés par auto-polymérisation du BHC- C_{36} réagissent par transuréthanisation avec le Pripol® 2033.

Cela peut expliquer les temps de polymérisation qui sont plus longs que pour le couple BMC- C_{36} et Pripol® 2033. De plus, nous pouvons voir que le Pripol® 2033 a été introduit en excès car ses pics caractéristiques à 3,64ppm sont encore présents alors que le BHC- C_{36} a été entièrement converti. Un ajustement de la stœchiométrie serait nécessaire pour étudier plus finement les matériaux obtenus et augmenter les masses molaires, ce qui n'a pas été fait dans le cadre de ce travail.

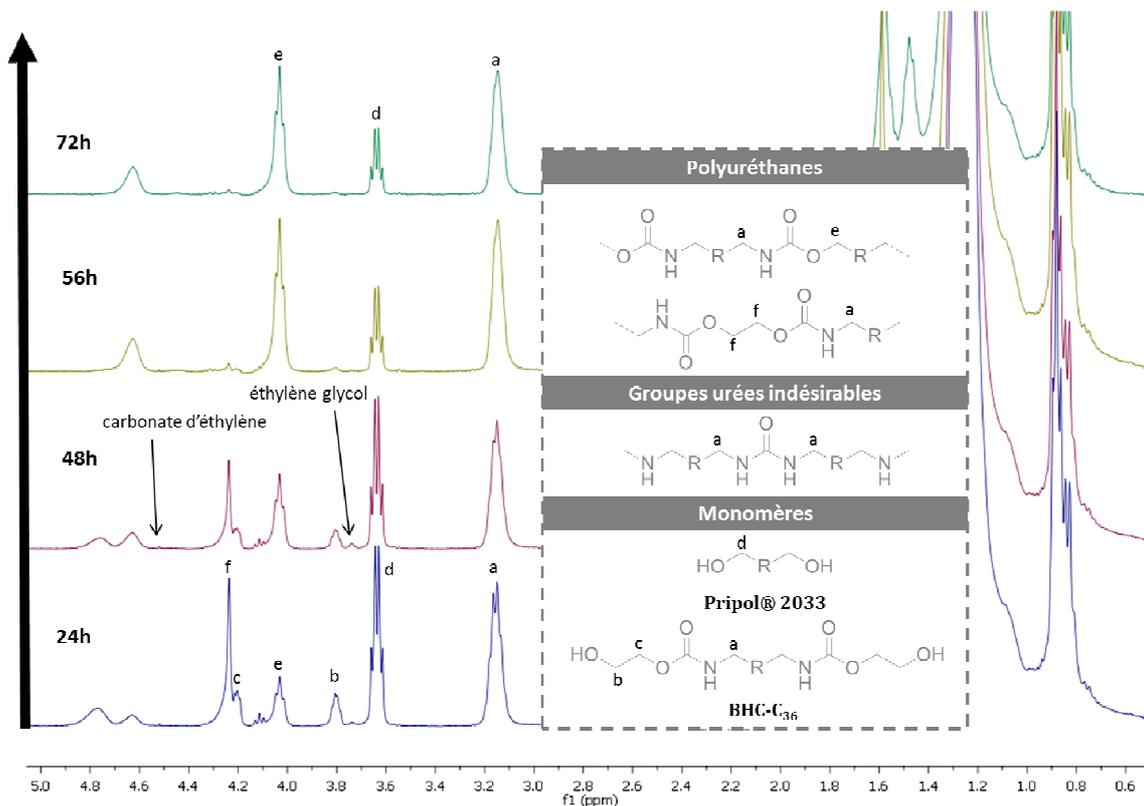


Figure II-19 : Suivi RMN ^1H dans CDCl_3 de la polymérisation du BHC- C_{36} avec le Pripol® 2033 à 130°C sous vide et catalysé par 0,4eq de MeONa

Par ailleurs, les analyses infra-rouge montrent la présence d'urée dans les PUs obtenus par catalyse avec le TBD (Annexe 4). Celle-ci est due à la réaction secondaire intramoléculaire de formation de carbonate d'éthylène, d'amine et d'urée (Schéma II-10). Le carbonate d'éthylène formé est difficilement vaporisable étant donné que sa température d'ébullition à pression ambiante est autour de 240°C (contre 197°C pour l'éthylène glycol). Il est donc probable qu'il réagisse à nouveau avec les amines formées ou les alcools présents dans le milieu par addition. Cette réaction secondaire ne se produit pas en présence du catalyseur MeONa qui est donc plus sélectif vers la formation d'uréthane.

Caractéristiques thermiques des PUs

Enfin, concernant les températures de transition vitreuse des PUs ainsi formés, celles-ci sont autour de -33°C . Ces valeurs sont sous-estimées par la présence de Pripol® 2033 en excès qui plastifie le polymère. Elles sont cependant similaires aux T_g des polymères obtenus à partir du BMC- C_{36} et Pripol® 2033, ce qui est cohérent car leurs structures moléculaires sont identiques.

Cette étude nous a permis de montrer que MeONa est un catalyseur qui permet d'éviter la formation d'urée lors de la polymérisation du BHC- C_{36} , BMC- C_{36} , et BMC- C_{12} avec des diols lorsque les températures de polymérisation n'excèdent pas 130°C . La durée de

polymérisation pour BHC-C₃₆ doit pouvoir être réduite avec des quantités stœchiométriques de Pripol® 2033.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés à l'auto-polymérisation du BHC-C₃₆.

2.3.2 Auto-polymérisation du BHC-C₃₆

L'auto-polymérisation du BHC-C₃₆ permet également la formation de PU (Schéma II-11). De même que pour sa polymérisation avec Pripol® 2033, celle-ci a été étudiée avec le TBD ou le MeONa comme catalyseurs.

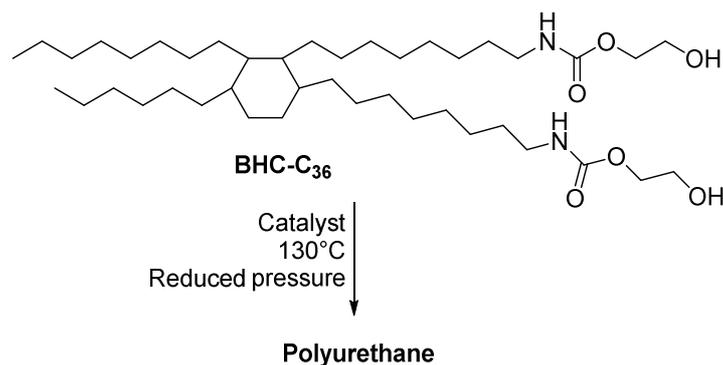


Schéma II-11 : Auto-polymérisation du BHC-C₃₆

Les caractéristiques des PUs obtenus sont données dans le Tableau II-5.

Tableau II-5 :Caractéristiques desPUs obtenus par auto-polymérisation du BHC-C₃₆

Catalyseur ^a	T(°C)	Temps de réaction ^b	M _n ^c (kg/mol)	Đ ^c	T _g ^d (°C)	Présence de fonctions urées ^e	Présence de bis(hydroxyéthyl) carbonate ^f
TBD 0,1eq	120	26h	8,7	1,7	-15	Oui	Oui
	90	2j	3,6	1,4	-21	Oui	Non
MeONa 0,05eq	130	7h	11,5	2	-16.5	Oui	Oui
	90	3j	4	1,5	-19	Oui	Non
MeONa 0,4eq	130	3h	6,9	1,5	-24	Oui	Oui
	90	2j	-g	-g	-22	Oui	Oui
	60	Cinétique lente (36% de conversion du bis-carbamate en 3j)					

^a La charge en catalyseur est exprimée en équivalent par rapport au BHC-C₃₆. ^b Les polymérisations sont arrêtées lorsque la RMN ¹H dans le CDCl₃ ne montre plus d'évolution ou lorsque le polymère devient insoluble dans CDCl₃. ^c Mesuré par SEC dans le THF avec un calibrage standard au polystyrène. ^d Mesuré par DSC sur le deuxième cycle à 10°C.min⁻¹. ^e Présence ou absence du pic carbonyle de l'urée à 1640 cm⁻¹ en IR avec une mesure ATR. ^f Présence de triplets sur spectre RMN ¹H dans le CDCl₃ à 4,31ppm et 3,55ppm caractéristiques du bis(hydroxyéthyl)carbonate.^g Polymères insolubles dans le THF.

Quel que soit le catalyseur utilisé, la température joue un rôle très important sur la cinétique puisqu'à 120-130°C les polymérisations sont finies en quelques heures, alors que cela prend 2 à 3 jours à 90°C. Les masses molaires M_n des PUs obtenus s'étalent de

3,6 à 11,5 kg.mol⁻¹ mais doivent pouvoir être améliorées en optimisant la quantité de catalyseur et la durée de polymérisation. Avec 0,1eq de TBD, un PU est obtenu en 2 jours à 90°C avec une masse molaire faible $M_n=3,6$ kg.mol⁻¹ et une dispersité faible de 1,4. Dans les mêmes conditions à 120°C, la masse molaire est doublée ($M_n=8,7$ kg.mol⁻¹, $\bar{D}=1,7$) en seulement 26h.

Pour les polymérisations avec 0,05eq de MeONa, la masse molaire M_n du PU obtenu à 90°C est seulement de 4 kg.mol⁻¹ pour une dispersité de 1,5. A 130°C, la polymérisation permet d'atteindre une M_n de 11,5 kg.mol⁻¹ pour une dispersité de 2. En augmentant la quantité de catalyseur MeONa à 0,4eq, la masse molaire du PU synthétisé à 130°C n'est pas améliorée, au contraire, elle est seulement de $M_n=6,9$ kg.mol⁻¹ pour une dispersité de 1,5. A 90°C, le PU obtenu n'est pas soluble dans le THF, il n'a pas pu être analysé par SEC. Ces résultats peuvent être expliqués par l'occurrence d'une réaction secondaire de formation de bis(hydroxyéthyl) carbonate favorisée par l'augmentation de la quantité de catalyseur. Cette réaction secondaire est expliquée dans la suite.

La Figure II-20 représente la conversion des fonctions hydroxyéthylcarbamate au cours de la polymérisation pour plusieurs taux de MeONa à 90 et 130°C. A 130°C, la cinétique de conversion est la même quel que soit le taux de catalyseur, les fonctions hydroxyéthylcarbamate sont consommées en quelques heures. A 90°C, la cinétique est très différente selon le taux de catalyseur : de quelques heures pour 0,4eq de MeONa à plusieurs jours pour 0,05eq.

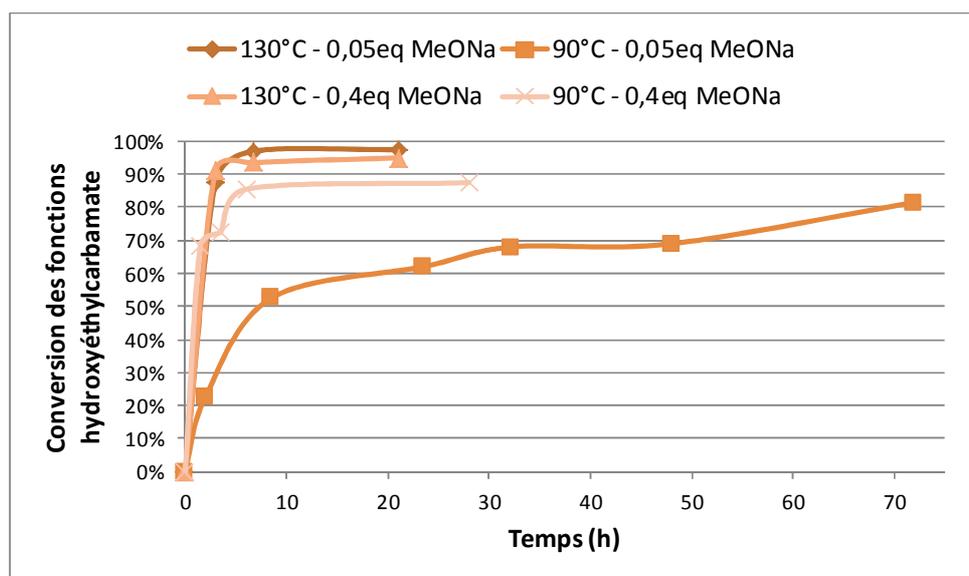


Figure II-20 :Suivi cinétique par RMN ¹H dans CDCl₃ des auto-polymérisations du BHC-C₃₆ catalysées au MeONa

(La conversion est calculée par la disparition du pics à 3,8ppm avec comme référence le pic du BHC-C₃₆ à 3,15ppm)

Réactions en compétition

L'analyse RMN ^1H dans CDCl_3 nous a permis d'identifier un produit secondaire : le bis(hydroxyéthyl)carbonate qui est formé par condensation du BHC- C_{36} avec de l'éthylène glycol et produisant l'amine et le carbonate correspondant (Schéma II-12).

Le suivi RMN ^1H dans CDCl_3 de l'auto-polymérisation du BHC- C_{36} à 130°C catalysée par 0,05eq de MeONa est présenté Figure II-21. La disparition des pics caractéristiques des fonctions hydroxyéthylcarbamate à 3,8 et 4,2ppm et l'apparition du singulet à 4,24ppm prouvent l'avancement de la réaction. Pendant la polymérisation, les protons du carbonate d'éthylène sont visibles à 4,52ppm ainsi que ceux en alpha des carbones de l'éthylène glycol à 3,74ppm. La formation du bis(hydroxyéthyl)carbonate est identifiable grâce à l'apparition de triplets à 4,31ppm et 3,55ppm qui correspondent aux protons en alpha des carbones du bis(hydroxyéthyl)carbonate.

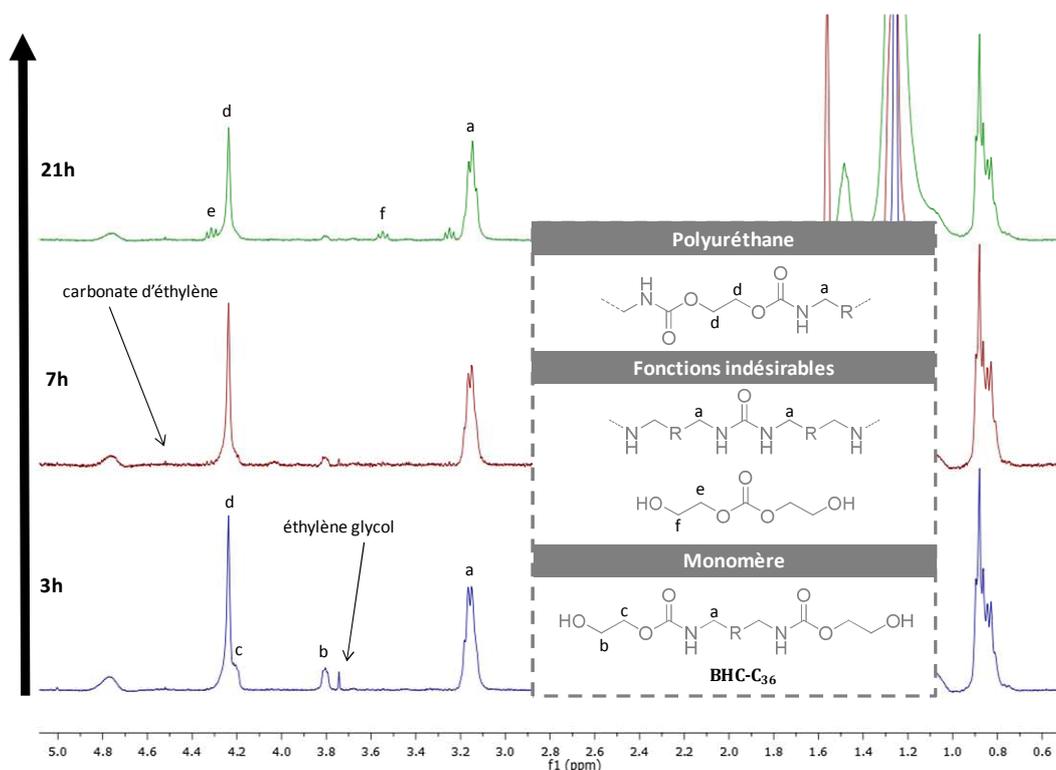


Figure II-21: Suivi RMN ^1H dans CDCl_3 de l'auto-polymérisation de BHC- C_{36} à 130°C catalysée par 0,05eq de MeONa

Le bis(hydroxyéthyl)carbonate est présent à l'état de traces dans les spectres RMN ^1H des PUs sauf pour deux cas. Le PU obtenu à 90°C avec 0,05eq de MeONa ne présente pas de traces de bis(hydroxyéthyl)carbonate. A contrario, le PU obtenu à 130°C avec 0,4eq de MeONa présente une quantité plus importante de bis(hydroxyéthyl)carbonate.

Par ailleurs, des fonctions urée sont détectables en infra-rouge pour tous les PUs synthétisés (Annexe 5). La présence de carbonate d'éthylène et du

bis(hydroxyéthyl)carbonate suffisent à expliquer la présence de fonctions urée dans le polymère final. En effet, la production de ces deux produits secondaires implique la formation de liaisons urée dans le polymère comme indiqué dans le Schéma II-12.

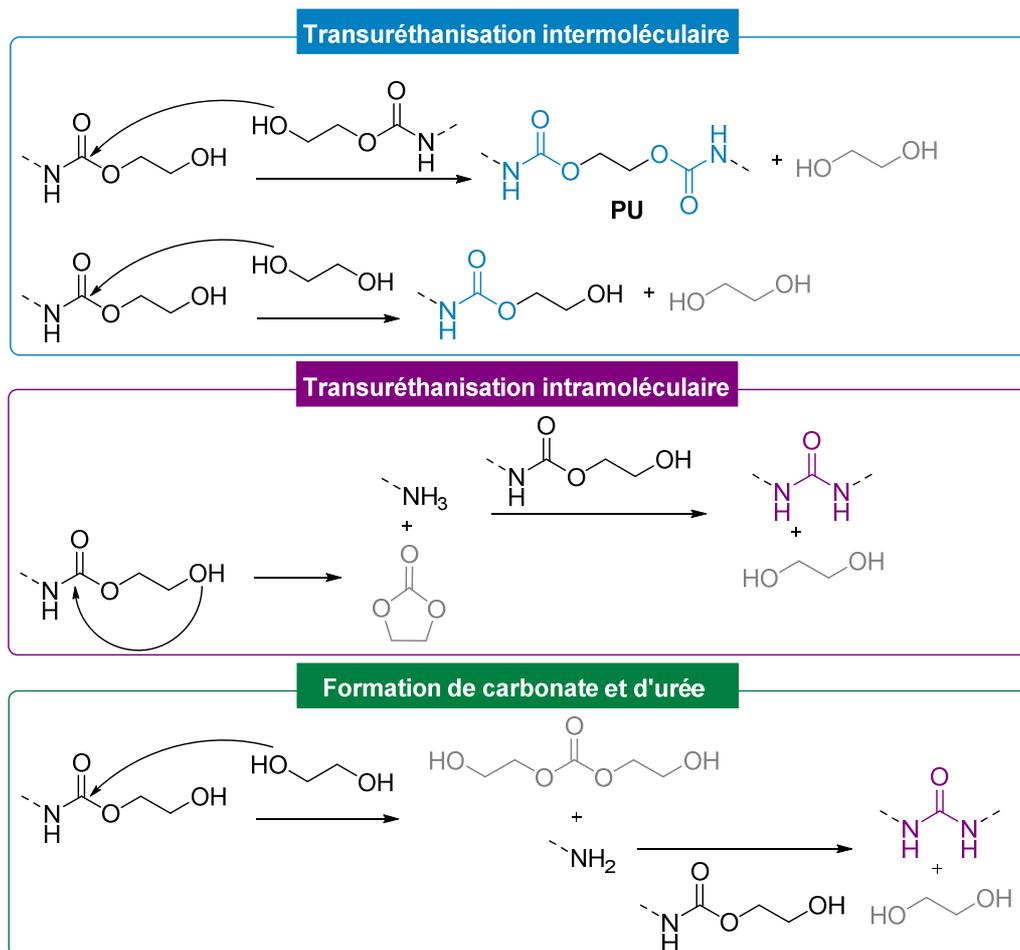


Schéma II-12 : Réactions en compétition dans le cas de l'auto-polymérisation du BHC-C₃₆

Ces réactions secondaires semblent difficiles à éviter. Une diminution de la température permet de les limiter mais implique un allongement du temps réactionnel. De plus, la quantité de catalyseur joue également un rôle puisque le polymère obtenu à 90°C avec 0,05eq de MeONa n'entraîne pas la formation de bis(hydroxyéthyl)carbonate contrairement au même procédé avec 0,4eq de MeONa. L'occurrence de réactions secondaires explique les masses molaires relativement faibles obtenues dans le cadre de cette synthèse de PU.

Caractéristiques thermiques des PUs

Comme attendu, les températures de transition vitreuse que l'on observe sont plus élevées que pour les PUs obtenus à partir des polymérisations du BMC-C₃₆ ou BHC-C₃₆ avec le Pripol® 2033 caron forme des segments plus rigides dans le PU *via* les groupements diéthoxy. Celles-ci sont comprises entre -24°C et -15°C.

L'auto-polymérisation du BHC-C₃₆ présente l'avantage de s'affranchir de la notion de stœchiométrie. Cependant les réactions secondaires menant à la formation d'urée n'ont pas pu être totalement évitées même en utilisant MeONa comme catalyseur.

Conclusion

Dans un premier temps, trois bis-carbamates BMC-C₃₆, BMC-C₁₂ et BHC-C₃₆ bio-sourcés ont été synthétisés par des méthodes de synthèse en une seule étape, sans purification pour BMC-C₃₆ et BHC-C₃₆. Ces deux monomères ont une pureté supérieure à 99% pour un rendement total. Le BMC-C₁₂ a été purifié par recristallisation, le rendement obtenu est de 79% avec une pureté de 88%, (soit 12% de dimères de BMC-C₁₂). Ces méthodes de synthèse sont *a priori* facilement adaptables à une échelle pilote voire industrielle.

L'étude de la catalyse de polymérisation du BMC-C₃₆ avec le Pripol® 2033 nous a permis de diminuer la température de polymérisation à 90°C et même 60°C à l'aide des bases fortes MeONa et NaH. Ce sont des catalyseurs nouveaux pour ce type de polymérisation par transuréthanisation qui permettent d'éviter la réaction secondaire de formation de liaisons urée dans les conditions étudiées. De plus, une conversion totale du BMC-C₃₆ est atteinte en quelques heures. Les autres catalyseurs étudiés, que ce soit des bases organiques, métaux halogénés ou oxydes métalliques n'ont pas permis de diminuer la température de polymérisation sous les 100°C. Les PUs obtenus sont amorphes avec des T_g de l'ordre de -30°C; nous avons alors élargi la gamme des propriétés des PUs en utilisant d'autres précurseurs diols ainsi que le BMC-C₁₂. Des PUs amorphes et semi-cristallins ont été synthétisés en présence de MeONa, avec des T_g allant de -40 à 46°C et des T_f de 60 à 119°C.

Par la suite, la polymérisation du BHC-C₃₆ avec le Pripol® 2033 a été étudiée. Là encore, le MeONa permet d'éviter la réaction secondaire de formation d'urée. Les temps de polymérisations sont cependant plus longs (3 à 4 jours) car il y a compétition entre l'auto-polymérisation du BHC-C₃₆ et la polymérisation entre le BHC-C₃₆ et le Pripol® 2033. Les T_g des PUs sont du même ordre que les PUs issus de la polymérisation du BMC-C₃₆ et Pripol® 2033, comme attendu.

Enfin, l'auto-polymérisation du BHC-C₃₆ a été effectuée. Une réaction secondaire de formation de bis(hydroxyéthyl)carbonate a été identifiée. Celle-ci est favorisée par la température et la quantité de catalyseur MeONa. Les polymères issus de cette

auto-polymérisation sont des poly(uréthane-urée). Leurs T_g sont comprises entre -15 et -24°C.

En conclusion, la voie de transuréthanisation pour obtenir des NIPUs est intéressante avec l'utilisation de catalyseurs peu onéreux comme MeONa. Cette polycondensation implique l'élimination de l'alcool généré, ce qui peut être un verrou à l'industrialisation de ce procédé. D'autre part, les bases fortes MeONa et NaH ne peuvent pas être utilisées pour des polymérisations en présence d'eau étant donné leur forte réactivité avec l'eau. Ainsi, la transposition de cette synthèse de NIPU en phase aqueuse est difficilement envisageable.

La suite de ce travail s'attaque à une autre voie de synthèse de NIPU: l'aminolyse des carbonates cycliques. Le chapitre suivant décrit la synthèse de nouveaux bis-carbonates cycliques entièrement bio-sourcés. Leur polymérisation en masse avec la Priamine® 1075 est aussi étudiée, dans l'optique de transposer cette méthode de polymérisation aux conditions de la mini-émulsion (Chapitre IV).

Références

- (1) Maisonneuve, L.; Lamarzelle, O.; Rix, E.; Grau, E.; Cramail, H. *Chem. Rev.***2015**, accepted.
- (2) Deepa, P.; Jayakannan, M. *J. Polym. Sci. Part a-Polymer Chem.***2008**, *46*, 2445–2458.
- (3) Deepa, P.; Jayakannan, M. *J. Polym. Sci. Part a-Polymer Chem.***2008**, *46*, 5897–5915.
- (4) Rokicki, G.; Piotrowska, A. *Polymer***2002**, *43* (10), 2927–2935.
- (5) Firdaus, M.; Meier, M. a. R. *Green Chem.***2013**, *15* (2), 370–380.
- (6) Duval, C.; Kébir, N.; Charvet, A.; Martin, A.; Burel, F. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.***2015**, *53* (11), 1351–1359.
- (7) Firdaus, M.; Meier, M. A. R. *Green Chem.***2013**, *15* (2), 370–380.
- (8) Deepa, P.; Jayakannan, M. *J. Polym. Sci. Part A***2008**, *46*, 5897–5915.
- (9) Rokicki, G.; Piotrowska, A. *Polymer***2002**, *43* (10), 2927–2935.
- (10) Blencowe, A.; Clarke, A.; Drew, M. G. B.; Hayes, W.; Slark, A.; Woodward, P. *React. Funct. Polym.***2006**, *66* (11), 1284–1295.
- (11) Deng, Y.; Li, S.; Zhao, J.; Zhang, Z.; Zhang, J.; Yang, W. *RSC Adv.***2014**, *4* (82), 43406–43414.
- (12) Sivasamy, A.; Cheah, K. Y.; Fornasiero, P.; Kemausuor, F.; Zinoviev, S.; Miertus, S. *ChemSusChem***2009**, *2* (4), 278–300.
- (13) Hoydonckx, H. E.; De Vos, D. E.; Chavan, S. a.; Jacobs, P. a. *Top. Catal.***2004**, *27*, 83–96.
- (14) Jayakannan, M.; Puthanparambil, D. Melt transurethane process for the preparation of polyurethanes. US 20070117950, 2006.
- (15) Lebarbe, T.; Maisonneuve, L.; Nga Nguyen, T. H.; Gadenne, B.; Alfoss, C.; Cramail, H. *Polym. Chem.***2012**, *3* (10), 2842–2851.
- (16) Kiesewetter, M. K.; Scholten, M. D.; Kirn, N.; Weber, R. L.; Hedrick, J. L.; Waymouth, R. M. *J. Org. Chem.***2009**, *74* (14), 9490–9496.
- (17) Deepa, P.; Jayakannan, M. *J. Polym. Sci. Part A***2007**, *45*, 2351–2366.
- (18) More, A. S.; Gadenne, B.; Alfoss, C.; Cramail, H. *Polym. Chem.***2012**, *3* (6), 1594–1605.
- (19) Palaskar, D. V.; Boyer, A.; Cloutet, E.; Alfoss, C.; Cramail, H. *Biomacromolecules***2010**, *11* (5), 1202–1211.
- (20) Dongdong, P.; Hengshui, T. *J. Appl. Polym. Sci.***2015**, *132* (7), doi: 10.1002/app.41377.
- (21) Deng, Y.; Li, S.; Zhao, J.; Zhang, Z.; Zhang, J.; Yang, W. *Chinese J. Polym. Sci.***2015**, *33* (6), 880–889.
- (22) Li, C.; Li, S.; Zhao, J.; Zhang, Z.; Zhang, J.; Yang, W. *J. Polym. Res.***2014**, *21* (7), 498.

Chapitre III :

Poly(hydroxy)uréthanes :

Vers des PHUs 100% bio-sourcés

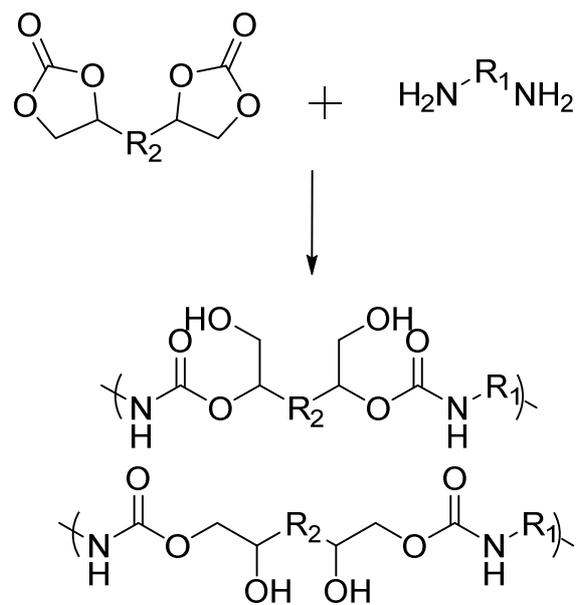


Table des matières

<i>Introduction</i>	111
<i>1 Synthèse de bis-carbonates cycliques à 5 chaînons</i>	112
1.1 Synthèse du bis-carbonate cyclique BCC par chimie thiol-ène.....	113
1.2 Synthèse de bis-carbonate cyclique BGC à partir de carbonate de glycérol et de diacide gras.....	114
1.2.1 Synthèse du bis-carbonate cyclique lipidique BGC-C ₃₆	115
1.2.2 Synthèse du bis-carbonate cyclique lipidique BGC-E ₁₄₅₀	118
<i>2 Polymérisation en masse du BCC</i>	120
2.1 Suivi de la polymérisation du BCC avec la Priamine® 1075.....	120
2.2 Caractérisation des PHUs par RMN, SEC et DSC.....	121
<i>3 Polymérisation en masse des bis-carbonates lipidiques BGC-C₃₆ et BGC-E₁₄₅₀</i>	123
3.1 Influence de la stœchiométrie sur la polymérisation.....	123
3.1.1 Stœchiométrie et masse molaire : loi de Carothers.....	123
3.1.2 Stœchiométrie et réactions secondaires.....	125
3.2 Influence de la température sur la cinétique de polymérisation.....	126
3.2.1 Influence de la température sur la polymérisation du couple BGC-C ₃₆ / Priamine® 1075	126
3.2.2 Influence de la température sur la polymérisation du couple BGC-E ₁₄₅₀ / Priamine® 1075	128
3.3 Caractérisation et propriétés des PHUs.....	129
3.3.1 Analyses RMN ¹ H.....	129
3.3.2 Analyses infra-rouge.....	130
3.3.3 Caractéristiques moléculaires et thermiques des PHUs.....	132
3.4 Synthèse de réseaux.....	135
3.4.1 Polymérisation du BGC-C ₃₆ avec la Priamine®1075 en présence de DGEBA.....	135
3.4.2 Polymérisation du BGC-C ₃₆ avec la Priamine®1075 en présence d'huile de lin époxydée	136
<i>Conclusion</i>	137
<i>Références</i>	140

Introduction

La voie de synthèse de NIPUs étudiées dans ce chapitre est la polyaddition de bis-carbonates cycliques et de diamines. Les polymères obtenus sont des poly(hydroxy-uréthane)s (PHUs) contenant ainsi une fonction hydroxy en β de l'uréthane. L'intérêt des PHUs pour l'industrie des peintures et revêtements réside dans le fait que ces polymères possèdent des caractéristiques intermédiaires entre les PUs classiques et les résines époxyde, en raison des groupements alcool pendants qu'ils portent.

Les PHUs sont étudiés depuis plusieurs années au LCPO ; de précédents travaux ont montré d'une part la faible réactivité des carbonates substitués par des chaînes grasses, et d'autre part que l'effet de la catalyse en masse est très faible sur la réaction d'aminolyse des carbonates cycliques.^{1,2} Il a par ailleurs été montré que la réactivité des carbonates cycliques à 5 chaînons vis-à-vis des amines dépend du substituant.³⁻⁵ En effet, l'insertion d'hétéroatomes en α , β ou γ du cycle augmente sa réactivité. De tels carbonates cycliques sont appelés carbonates 'activés' (Schéma III-1). Une partie de ce projet de thèse s'est donc attachée à synthétiser de nouveaux bis-carbonates cycliques 'activés'. Afin d'étudier la faisabilité de la polymérisation en émulsion des bis-carbonates cycliques avec des diamines dans le chapitre IV, les monomères doivent être disponibles en grande quantité (>10g) et à l'état liquide à température ambiante. La stratégie développée ici est donc d'utiliser des voies de synthèse avec le minimum d'étapes et de purifications.

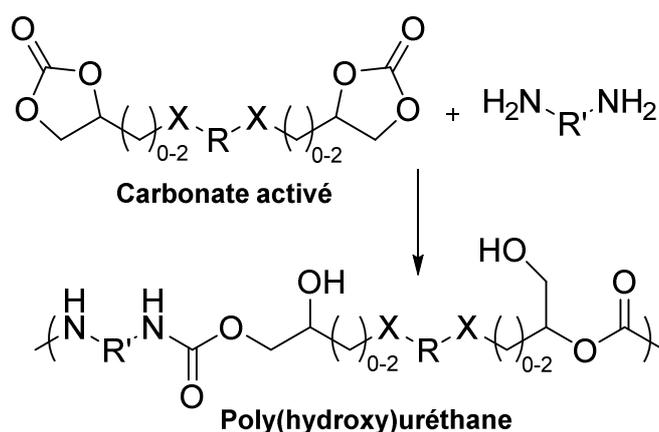


Schéma III-1 : Synthèse de poly(hydroxyuréthane)s à partir de carbonates "activés"

La synthèse de monomères bis-carbonates cycliques à 5 chaînons, leur polymérisation en masse avec une diamine et l'étude des propriétés des PHUs ainsi obtenus seront

discutées dans ce chapitre. La synthèse des PHUs en mini-émulsion est ensuite décrite dans le Chapitre IV.

1 Synthèse de bis-carbonates cycliques à 5 chaînons

La stratégie utilisée pour ce projet est d'utiliser, en premier lieu, un monomère bis-carbonate cyclique à 5 chaînons pour démontrer la faisabilité de la polymérisation en mini-émulsion. Pour cela, une méthode de synthèse simple, répétable, a été choisie afin de pouvoir obtenir ce monomère en quantités suffisantes pour faire les tests de polymérisation en mini-émulsion.

Dans ces travaux, nous avons sélectionné des carbonates cycliques à 5 chaînons qui sont disponibles industriellement, et plus particulièrement le carbonate de glycérol et le carbonate d'éthylène vinylique (Schéma III-2). Le carbonate d'éthylène vinylique (4-vinyl-1,3-dioxolan-2-one) composé d'un groupement carbonate cyclique à 5 centres et d'une double liaison peut subir une réaction de couplage par réaction thiol-ène conduisant à la formation de bis-carbonates possédant un atome de soufre en γ du cycle.

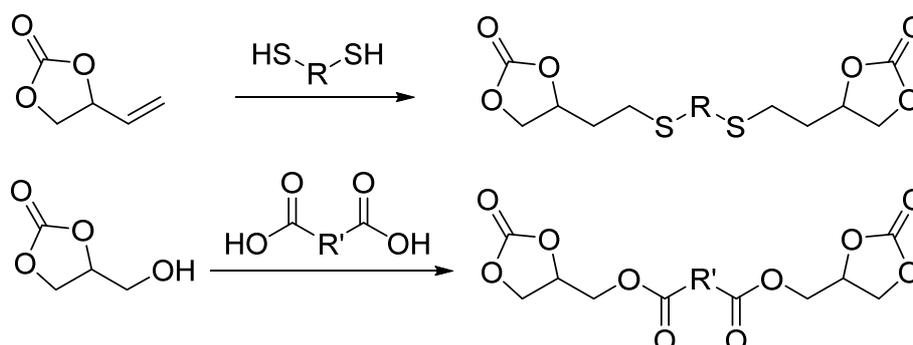


Schéma III-2 : Voies de synthèses de bis-carbonates cycliques 'activés' envisagées

Par la suite, nous avons visé l'obtention d'un bis-carbonate cyclique entièrement bio-sourcé obtenu à partir de carbonate de glycérol. Le carbonate de glycérol peut être synthétisé à partir de glycérol et de CO_2 .⁶ De plus, le glycérol est un coproduit de la saponification des huiles végétales obtenu en quantités industrielles dans la filière des biocarburants.⁷ Le CO_2 est, quant à lui, un coproduit de nombreux procédés industriels. Ainsi, le carbonate de glycérol a un taux de carbone renouvelable d'au moins 75%, mais pouvant atteindre 100% lorsque le CO_2 utilisé provient de la transformation de la biomasse. Dans cette étude, le carbonate de glycérol est couplé avec un diacide par estérification pour la synthèse de bis-carbonate cyclique. La présence de ce substituant ester électro-attracteur en β du carbonate cyclique améliore l'électrophilie du carbonate, ce qui se traduit par une meilleure cinétique de réaction avec les amines.⁴

1.1 Synthèse du bis-carbonate cyclique BCC par chimie thiol-ène

La chimie thiol-ène est considérée comme une chimie dite "click". Le concept de chimie click a été défini en 2001 par Kolb *et al.* comme des réactions quantitatives, applicables à de nombreuses molécules et générant peu de sous-produits qui peuvent être facilement éliminés sans méthodes chromatographiques.⁸ La réaction thiol-ène répond à ces spécifications puisqu'elle ne produit pas de sous-produits et est quantitative.

Le Schéma III-3 ci-dessous présente la voie de synthèse permettant d'accéder au bis-carbonate cyclique BCC. Le dithiol utilisé est le 1,4-butanedithiol ; ce dernier est couplé au carbonate d'éthylène vinylique afin d'obtenir un monomère difonctionnel. La réaction réalisée à température ambiante, sous UV a été suivie par RMN ¹H jusqu'à conversion totale (environ 10h). Le produit de la réaction est récupéré sous forme de liquide visqueux incolore après élimination du solvant, sans étape de purification supplémentaire.

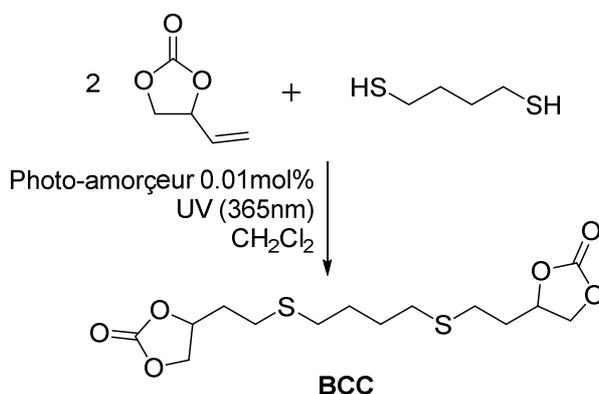
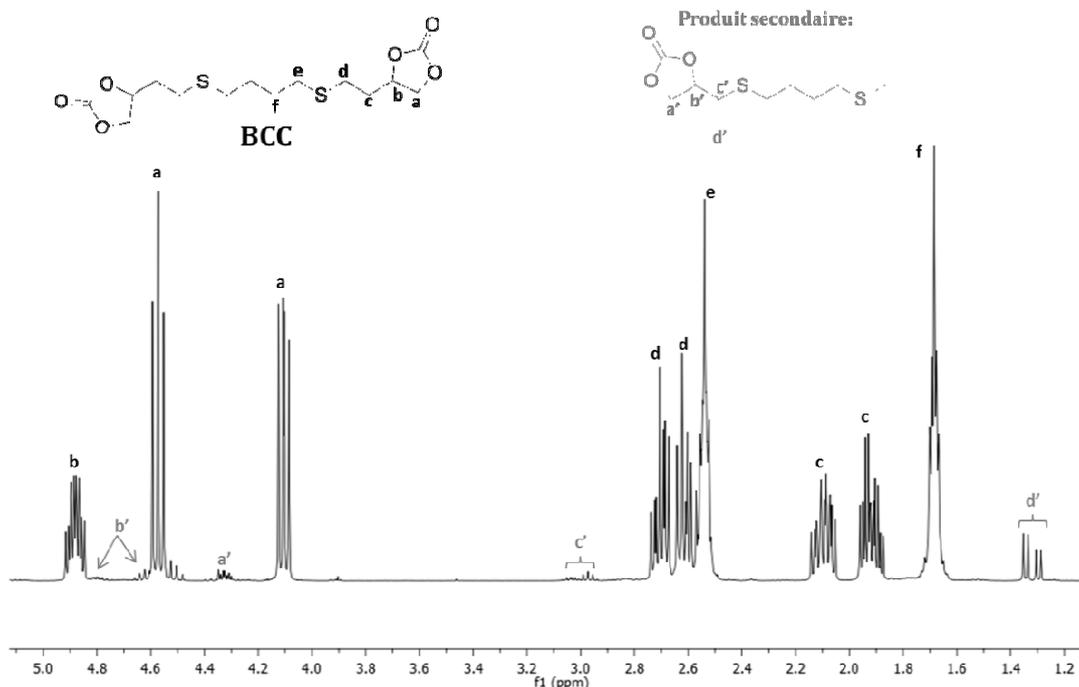


Schéma III-3: Synthèse de bis-carbonate cyclique BCC

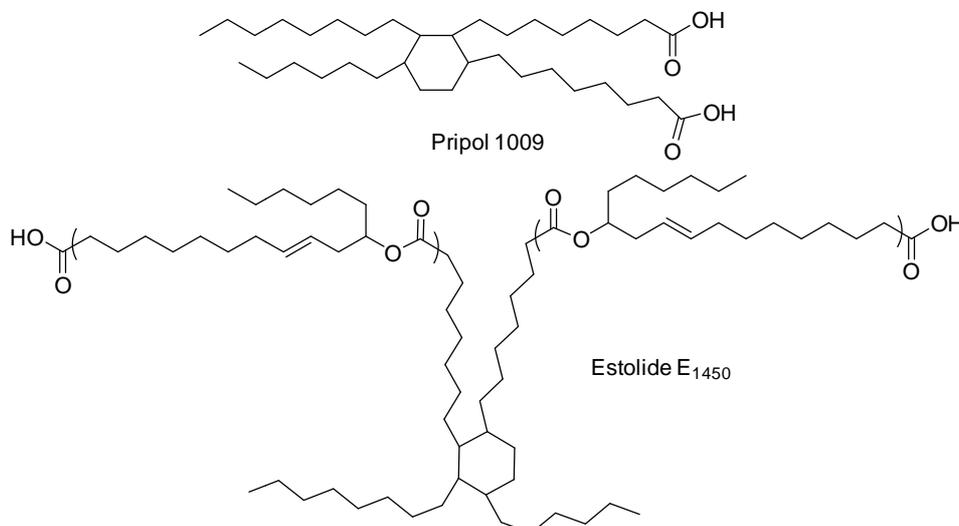
Le photo-amorceur est la 2,2-Diméthoxy-2-phénylacétophénone

Le monomère BCCa pu être entièrement caractérisé par spectroscopie RMN ¹H, comme le montre la Figure III-1 ci-dessous. Le carbone relié au proton b est asymétrique, ce qui induit la présence d'énantiomères et donc un dédoublement des déplacements chimiques des protons a, c et d. La réaction thiol-ène suit la loi anti-Markovnikov : le thiol se place du côté le moins substitué de la double liaison.⁹ Dans notre cas, l'impureté principale de cette réaction est le 'produit Markovnikov' comme le montre le spectre RMN Figure III-1. Ce sous-produit, présent en très faible quantité, représente environ 5mol% des carbonates cycliques présents d'après la RMN ¹H. Ce taux est calculé en comparant les intégrales des protons c et c'. Ce sous-produit n'est pas gênant pour la polymérisation, il est même potentiellement plus réactif vis-à-vis des amines, étant donné que le soufre est positionné en β du cycle.

Figure III-1 : Spectre RMN ^1H du BCC dans CDCl_3

1.2 Synthèse de bis-carbonate cyclique BGC à partir de carbonate de glycérol et de diacide gras

L'autre voie utilisée pour synthétiser des bis-carbonates cycliques est l'estérification du carbonate de glycérol avec des diacides issus d'huiles végétales. Deux diacides ont été utilisés : le Pripol® 1009 ainsi que l'estolide diacide E₁₄₅₀. Le Pripol® 1009 est un dimère d'acide gras fourni par Croda Chemicals tandis que l'estolide est fournie par notre partenaire l'Iterg. Un estolide est défini comme un oligomère polyester d'acide gras, ici il est obtenu par auto-polymérisation de l'acide ricinoléique. Les structures exactes de ces diacides ne sont pas parfaitement connues ; nous représentons donc tout au long du manuscrit les structures idéalisées comme en Figure III-2 ci-après.

Figure III-2 : Structures idéalisée du Pripol® 1009 et de l'estolide diacide E₁₄₅₀.

Ces deux diacides ayant des structures mal définies, nous avons utilisé leur indice d'acide afin de déterminer la masse molaire équivalente. L'indice d'acide, indiqué par les fournisseurs, est mesuré par dosage des acides avec de la potasse. L'Equation III-1 ci-dessous décrit la relation entre la masse équivalente et l'indice d'acide I_{acide} . Les résultats sont recensés dans le Tableau III-1.

$$M_{equivalente} = f \frac{M_{KOH} \cdot 10^3}{I_{acide}}$$

avec:

$$M_{KOH} = 56 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$I_{acide} = \text{indice d'acide en mgKOH.g}^{-1}$$

$$f = \text{fonctionnalité du diacide} = 2$$

Equation III-1: Calcul de la masse molaire équivalente des diacides gras

Tableau III-1 : Indices d'acides et masses molaires équivalentes des diacides gras

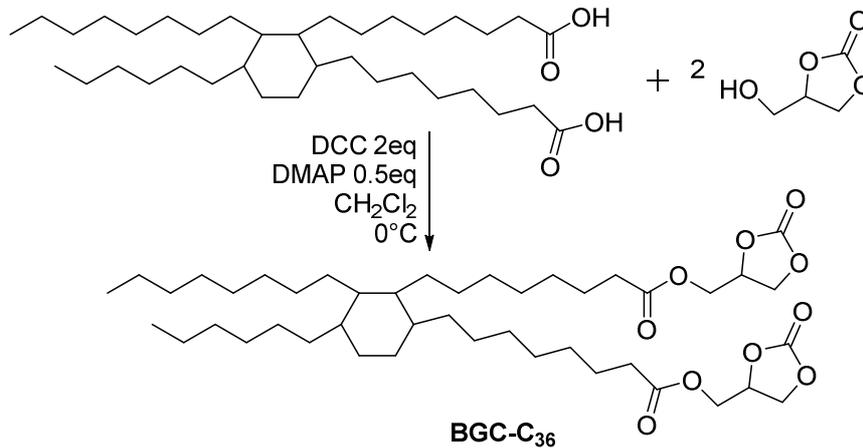
Diacide gras	Indice d'acide (mgKOH/g)	Masse molaire équivalente (g/mol)
Pripol® 1009	196,5	570
Estolide E ₁₄₅₀	77,1	1450

L'estérification du carbonate de glycérol par un acide ou un diacide a déjà été décrite dans la littérature.^{10,11} La méthode de synthèse utilisée dans cette thèse est l'estérification dite de Steglich qui utilise la DCC (N,N'-dicyclohexylcarbodiimide) comme agent de couplage avec la DMAP (4-diméthylaminopyridine) comme catalyseur.¹² Les monomères obtenus sont appelés BGC-C₃₆ pour le bis-carbonate obtenu à partir du Pripol® 1009 (36 carbones) et BGC-E₁₄₅₀ pour celui issu de l'estolide.

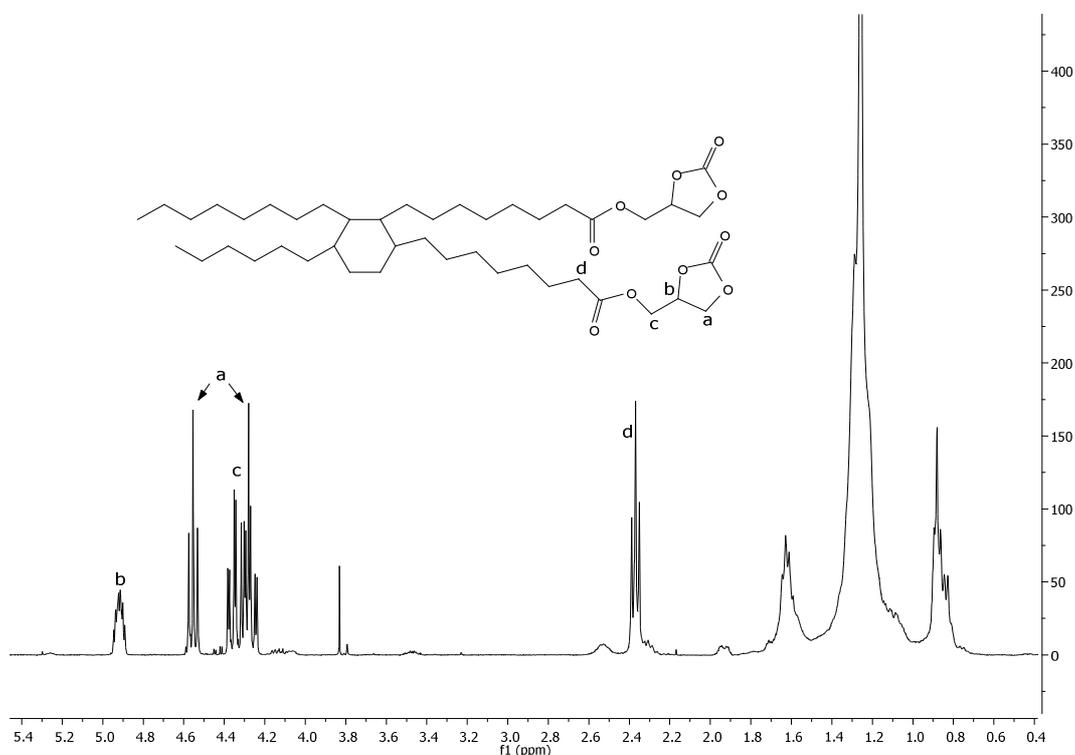
1.2.1 Synthèse du bis-carbonate cyclique lipidique BGC-C₃₆

Dans un premier temps, les conditions de synthèse du BGC-C₃₆ ont été optimisées, elles sont détaillées dans le Schéma III-4 ci-dessous. Elles ont été déterminées en faisant varier la quantité de DCC et en étudiant la cinétique de réaction par RMN ¹H.

Dans les conditions utilisées, la réaction est complète au bout d'une heure. Le milieu est ensuite filtré puis lavé. Le produit obtenu est un liquide visqueux incolore avec un rendement massique de 90%.

Schéma III-4 : Synthèse du bis-carbonate cyclique BGC-C₃₆

La structure du BGC-C₃₆ est confirmée sur la base des analyses RMN ¹H et spectroscopie infra-rouge (Figure III-3 et Figure III-4)..

Figure III-3 : Spectre RMN ¹H du BGC-C₃₆ dans CDCl₃

Les protons du carbonate cyclique ont été identifiés à l'aide de RMN ¹H-¹H COSY à 4,2-5ppm. Le proton en alpha de l'ester est identifié à 2,35ppm. Une RMN ¹H-¹³C HMBC (Heteronuclear Multiple Bond Correlation) a permis de montrer que les protons d et c de part et d'autre de l'ester sont bien couplés (Annexe 6).

De plus, le spectre infra-rouge (Figure III-4) fait apparaître les bandes à 1740 et 1800 cm⁻¹ qui correspondent respectivement aux vibrations des liaisons C=O de l'ester et

du carbonate. Celles-ci ont des absorbances similaires, ce qui est en accord avec le fait que ces deux groupements sont en quantités équivalentes dans BGC-C₃₆.

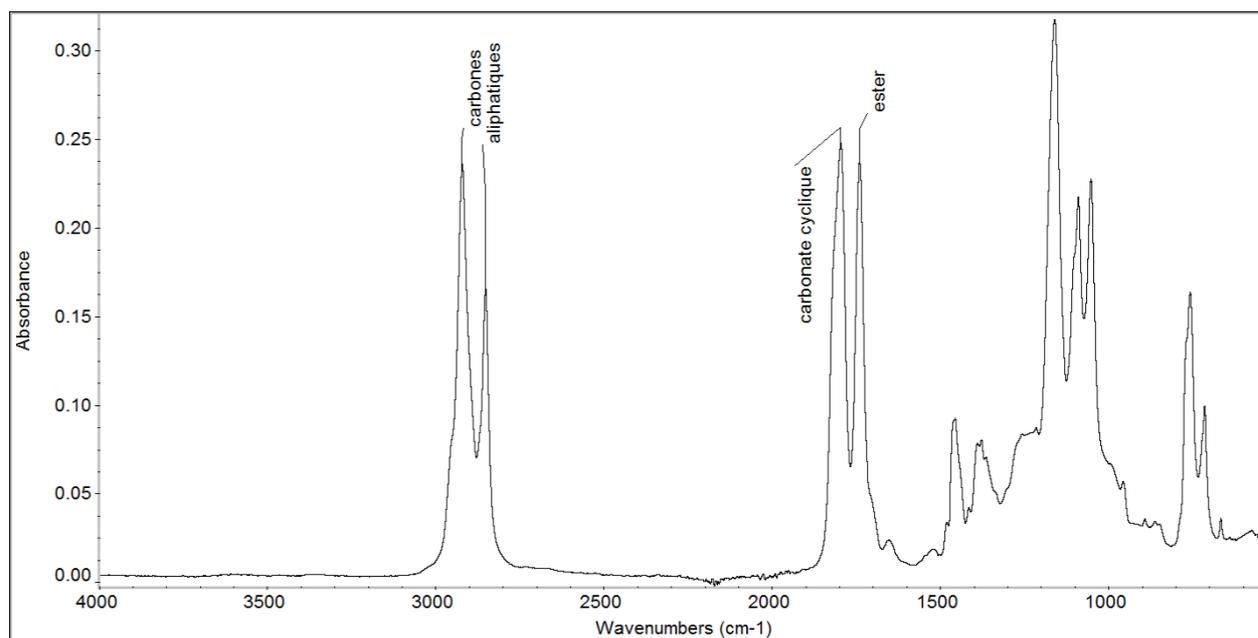


Figure III-4: Spectre infra-rouge du BGC-C₃₆

Des traces de carbonate de glycérol et de diacide peuvent rester. Par ailleurs, le carbonate de glycérol utilisé a une pureté supérieure à 90% ; parmi les impuretés présentes nous retrouvons le glycérol. Il est fort probable que des traces de glycérol réagissent lors de l'estérification du Pripol® 1009 avec le carbonate de glycérol, générant ainsi des oligomères, notamment sous forme de glycérol mono-, di- ou tri-ester. La présence de dimères et trimères de BGC-C₃₆ sur le chromatogramme SEC (Figure III-5) tend à confirmer cette hypothèse.

Ces groupements hydroxyle résiduels peuvent attaquer les fonctions carbonate du BGC-C₃₆ et ainsi entraîner une oligomérisation/polymérisation. En effet, un début de polymérisation est détectable par SEC après 2 mois de conservation du BGC-C₃₆ à température ambiante (Figure III-5), avec une masse molaire $M_n=4,1 \text{ kg.mol}^{-1}$. Les mêmes échantillons conservés au réfrigérateur ont exactement le même chromatogramme SEC après deux mois. Il convient donc de conserver le BGC-C₃₆ à basse température avant utilisation.

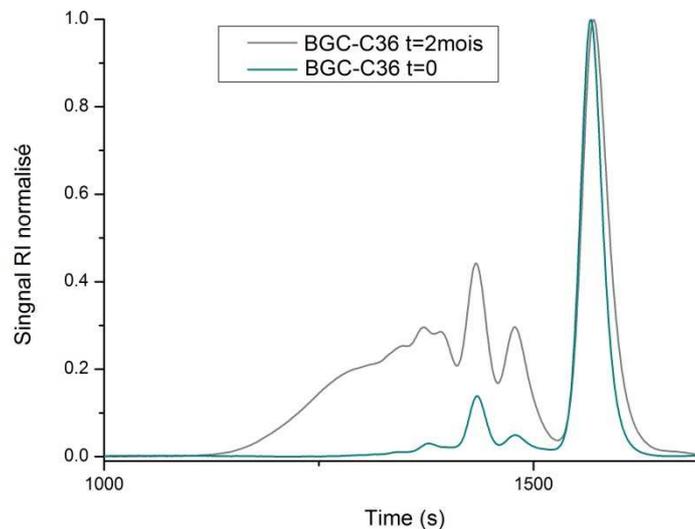


Figure III-5: Chromatogramme SEC du BGC-C₃₆ après synthèse (bleu) et après 2 mois de conservation à température ambiante (gris)

Cette réactivité du BGC-C₃₆ à 20°C est intéressante car cela montre que le carbonate est 'activé' grâce aux groupements ester électro-attracteurs en β du cycle. Nous verrons par la suite que cette observation se vérifie en polymérisation en masse avec des diamines, à température ambiante (20°C).

1.2.2 Synthèse du bis-carbonate cyclique lipidique BGC-E₁₄₅₀

Le BGC-E₁₄₅₀ a été synthétisé avec la même méthode développée pour le BGC-C₃₆. Le Schéma III-5 ci-dessous reprend les conditions de synthèse utilisées.

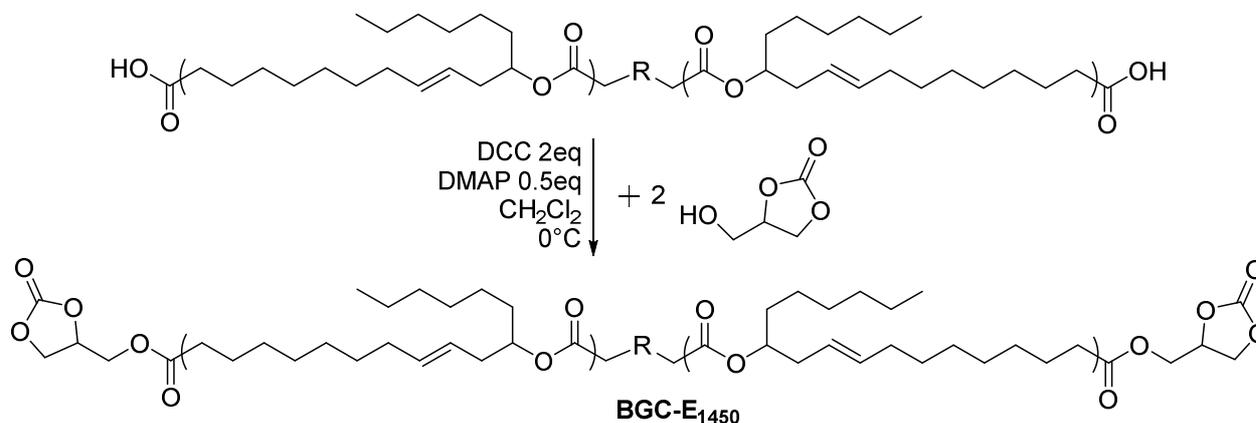


Schéma III-5 : Synthèse du bis-carbonate cyclique BGC-E₁₄₅₀.

R représente le Pripol® 1009

Le spectre RMN ¹H du BGC-E₁₄₅₀(Figure III-6)est complexe mais la plupart des pics ont pu être identifiés. Les pics caractéristiques de l'estolide se retrouvent dans le BGC-E₁₄₅₀. Le pic des protons en alpha de l'acide carboxylique de l'estolide à 2,18ppm a disparu au profit de l'ester à 2,32ppm. Les pics caractéristiques du carbonate cyclique sont visibles entre 4,1 et 5,1ppm. Le couplage des protons de part et d'autre de l'ester proche du cycle a été confirmé par RMN ¹H-¹³C HMBC.

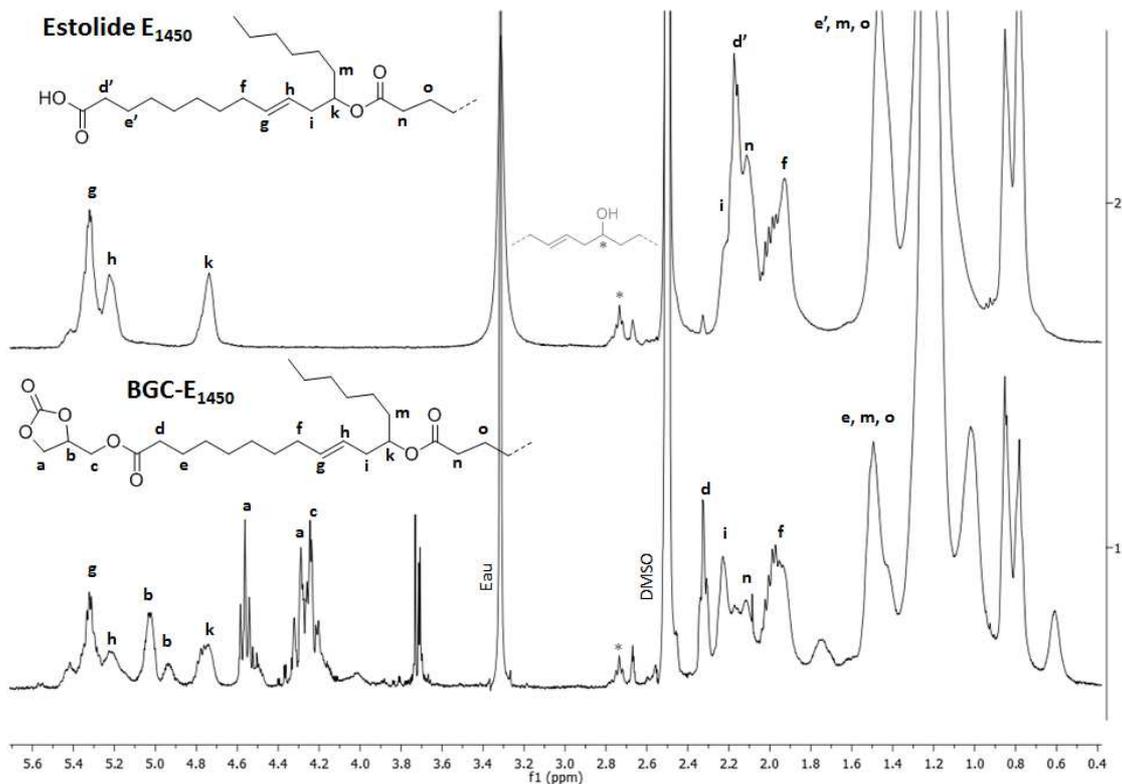


Figure III-6 : Spectre RMN ^1H de l'estolide E_{1450} et du BGC- E_{1450} dans DMSO-d_6

Le spectre infra-rouge du BGC- C_{36} , Figure III-7, confirme sa structure. Les bandes correspondant aux vibrations du groupement $\text{C}=\text{O}$ du carbonate et de l'ester sont bien visibles respectivement à 1800 et 1730 cm^{-1} . Contrairement au BGC- C_{36} , ces bandes n'ont pas des absorbances équivalentes puisque BGC- E_{1450} possède en moyenne 8,3 fonctions ester contre 2 pour le BGC- C_{36} .

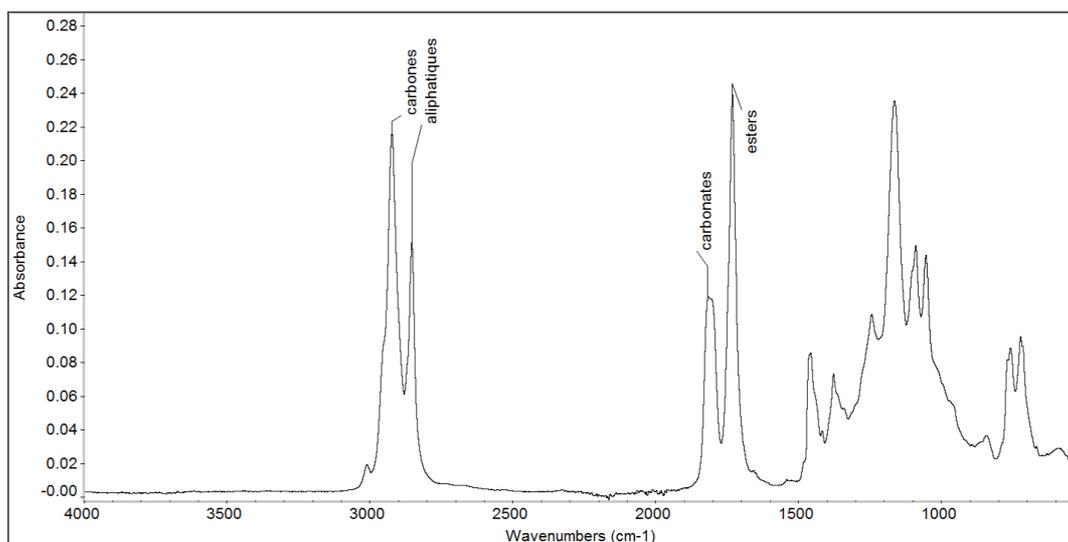


Figure III-7: Spectre infra-rouge du BGC- E_{1450}

Trois bis-carbonates cycliques ont été synthétisés, la suite de ce chapitre décrit leur polymérisation en masse avec des diamines.

2 Polymérisation en masse du BCC

La polymérisation en masse (sans solvant) du BCC avec la Priamine® 1075 a été étudiée (Schéma III-6). Le choix s'est porté sur cette diamine car, comme nous le verrons dans le Chapitre IV, elle est compatible avec une polymérisation en mini-émulsion et, de plus, il s'agit de la seule diamine industrielle issue d'huile végétale.

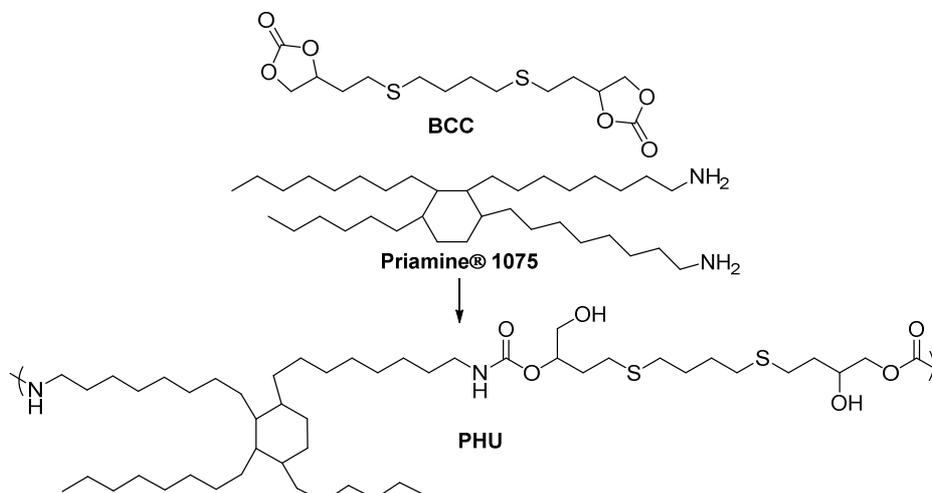


Schéma III-6 : Synthèse de PHU par polymérisation en masse du BCC avec Priamine® 1075

2.1 Suivi de la polymérisation du BCC avec la Priamine® 1075

La polymérisation a été effectuée à 60°C et suivie par SEC. La Figure III-8 montre l'évolution de la masse molaire du PHU au cours du temps.

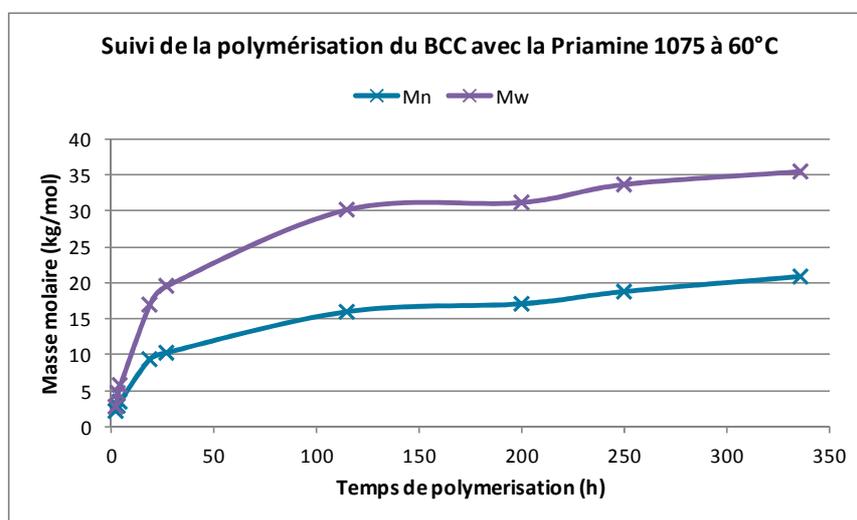


Figure III-8 : Evolution de la masse molaire du PHU au cours de la polymérisation du BCC avec la Priamine® 1075 à 60°C

Ce suivi permet de voir l'évolution des masses molaires au cours du temps. La viscosité du milieu augmente très rapidement en début de réaction avec l'augmentation des masses molaires et la formation probable de liaisons hydrogène. Ainsi la mobilité des chaînes est diminuée et cela impacte défavorablement la cinétique de polyaddition. Au

bout de 24h, le PHU a une masse molaire moyenne en masse $M_w=19,6 \text{ kg.mol}^{-1}$ avec une dispersité de 1,9. Après 14 jours, le PHU présente une masse molaire $M_w=35,5 \text{ kg.mol}^{-1}$ (Tableau III-2). Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que les polymérisations en masse de PHUs décrits dans la littérature.^{2,13}

Tableau III-2: Masses molaires et dispersité des PHUs obtenus au bout de 24h et 14j de polymérisation à 60°C du BCC avec la Priamine® 1075

Temps de polymérisation	M_w^a (kg/mol)	\bar{D}^a	T_g^b (°C)
24h	19,6	1,9	
14j	35,5	1,9	-16

^a Mesuré par SEC dans le THF, calibrage standard au PS. ^b Mesuré par DSC à $10^\circ\text{C.min}^{-1}$ dans le second cycle.

2.2 Caractérisation des PHUs par RMN, SEC et DSC

Les PHUs ont été analysés par RMN ^1H dans CDCl_3 (Figure III-9). La disparition des pics caractéristiques du carbonate cyclique entre 4 et 5ppm permet de conclure à une conversion complète des fonctions carbonate. Le pic à 3,15ppm correspond aux protons en alpha de l'azote de l'uréthane formé. Le spectre a pu être totalement attribué grâce à des analyses complémentaires en RMN à deux dimensions (Annexe 7). La RMN ^1H permet de différencier les fonctions hydroxyle primaires (a') et secondaires (b''). Les hydroxyles secondaires sont présents en majorité, ce qui est cohérent avec la littérature.¹⁴⁻¹⁶

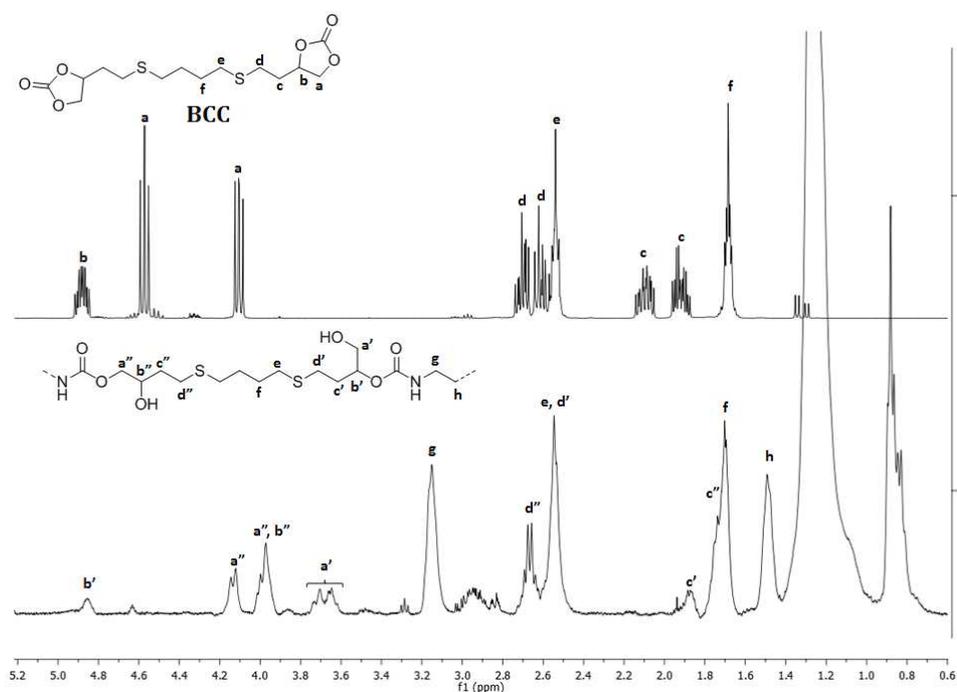


Figure III-9 : Spectre RMN ^1H dans CDCl_3 du BCC et du PHU obtenu à 60°C par polymérisation avec la Priamine® 1075 en 14 jours

L'évolution des chromatogrammes SEC au cours de la polymérisation sont représentés Figure III-10. Une population de faible masse molaire est visible aux alentours de $t=1700s$ à $M_n=380 \text{ g.mol}^{-1}$, laquelle diminue avec le temps. D'après les analyses RMN¹H, les carbonates cycliques et les amines ont été consommés au bout de 24h. La population de faible masse molaire pourrait être attribuée à une structure cyclique constituée d'une molécule de BCC et de Priamine® 1075. Cette population diminue au cours du temps au profit d'une augmentation de masse molaire du PHU. Ces cycles s'ouvriraient au cours de la réaction de polymérisation. Cependant, cette population de faible masse n'a pas complètement disparu au bout de 14j de polymérisation. Une telle population a déjà été observée par Maisonneuve *et al.* pour des PHUs lipidiques.¹

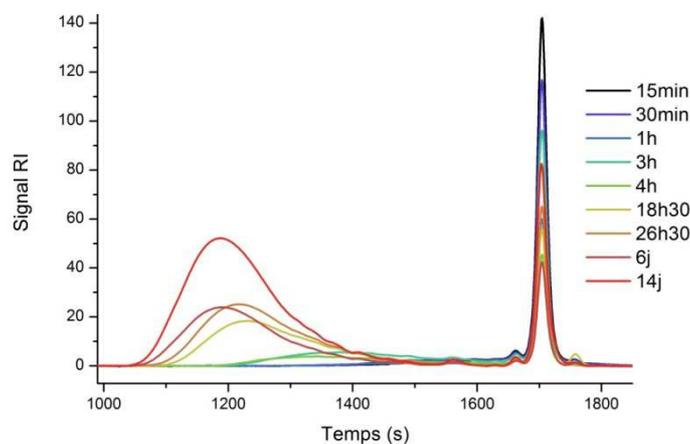


Figure III-10 : Evolution des chromatogrammes SEC des PHUs obtenus à 60°C à partir de BCC et Priamine® 1075 au cours de la polymérisation

Les PHUs obtenus sont amorphes grâce à la présence des chaînes pendantes apportées par la Priamine® 1075. Ces derniers ont une température de transition vitreuse de -16°C . Une deuxième Tg est visible à -54°C , il pourrait s'agir de la population de faible masse molaire (Figure III-11).

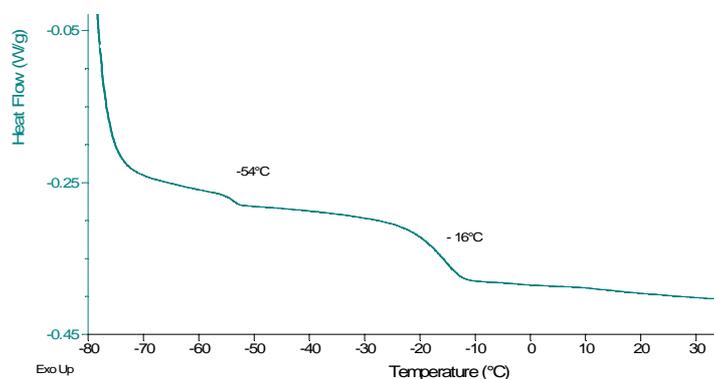


Figure III-11 : Thermogramme DSC du PHU obtenu à 60°C après 14j par polymérisation du BCC avec la Priamine® 1075

Ce couple de monomères BCC/Priamine® 1075 permet donc d'obtenir des PHUs à 60°C sans catalyse. Ils nous permettront dans le chapitre IV de tester la faisabilité de la synthèse en mini-émulsion de PHUs.

3 Polymérisation en masse des bis-carbonates lipidiques BGC-C₃₆ et BGC-E₁₄₅₀

Les polymérisations bis-carbonate/diamine sont des polyadditions ; elles suivent donc la loi de Carothers.¹⁷ Ainsi, pour obtenir des masses molaires élevées, il est nécessaire de se placer au plus près de la stœchiométrie. Etant donné la perfection des structures moléculaires des bis-carbonates et diamines employées dans cette étude, il est important dans un premier temps de déterminer le ratio de monomères pour lequel la stœchiométrie est atteinte. Dans un second temps, l'influence de la température sur la cinétique de réaction est étudiée.

3.1 Influence de la stœchiométrie sur la polymérisation

3.1.1 Stœchiométrie et masse molaire : loi de Carothers

Afin de déterminer le ratio stœchiométrique des monomères BGC et Priamine® 1075, la polymérisation en masse pour différents ratios a été effectuée à 60°C pendant 24h. Nous verrons au paragraphe 3.2 que la conversion du bis-carbonate a atteint un plateau proche de 100% en 24h. Les ratios sont calculés sur la base de la masse molaire équivalente de Priamine 1075 et les masses molaires théoriques des BGC. Les résultats de cette étude sont représentés dans la Figure III-12.

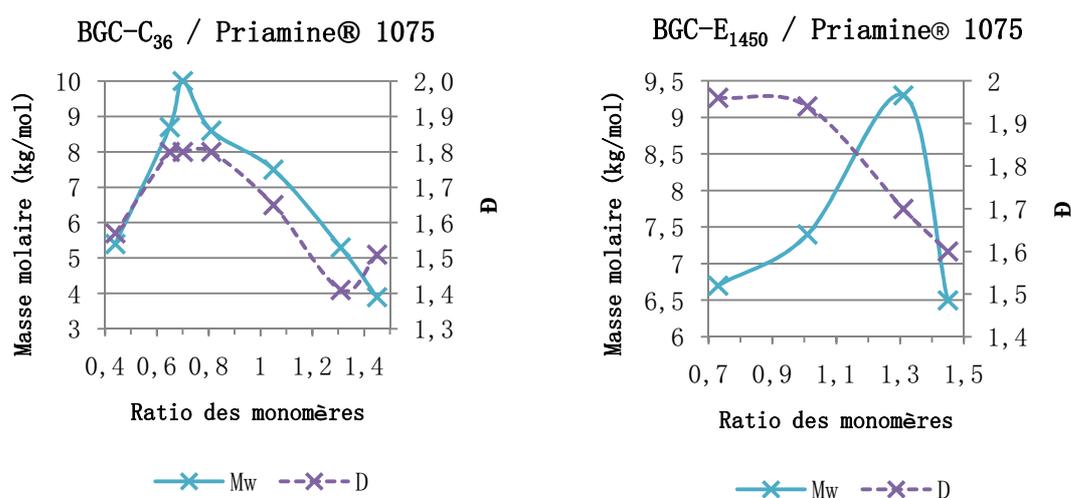


Figure III-12 : Masses molaires et dispersités des PHUs obtenus par polymérisation du BGC-C₃₆ ou BGC-E₁₄₅₀ avec les Priamine® 1075, au bout de 24h de polymérisation à 60°C, en fonction du ratio des monomères

Les SEC sont effectuées dans le THF avec un calibrage standard polystyrène.

Dans les deux cas, un maximum de masse molaire est observé qui correspond au ratio stœchiométrique de monomères. Il est de 0,7 équivalents de Priamine® 1075 pour le BGC-C₃₆ et de 1,3 équivalents pour le BGC-E₁₄₅₀. Ces ratios ont été conservés dans la suite de cette thèse.

La Figure III-13 ci-dessous montre les chromatogrammes d'exclusion stérique des PHUs obtenus pour chaque couple de monomères. Concernant le couple BGC-C₃₆ / Priamine® 1075, une deuxième population de faible masse est visible. Elle ne correspond pas aux monomères BGC-C₃₆ ni Priamine® 1075 car la RMN du proton nous indique que leur conversion est totale. C'est le même cas de figure que pour la polymérisation du BCC. Notre hypothèse est qu'il s'agit d'une cyclisation entre deux monomères BGC-C₃₆ et Priamine® 1075. Cela permet d'expliquer la conversion presque totale des fonctions réactives. De plus, nous verrons dans le paragraphe 3.3.3 que le polymère "vieillit" à température ambiante: nous observons la disparition de cette seconde population et une augmentation conséquente de la masse molaire. Pour le couple BGC-E₁₄₅₀ / Priamine® 1075, aucune population de faible masse n'est observée. La masse molaire importante du BGC-E₁₄₅₀ ne favoriserait pas *a priori* la formation de cycle.

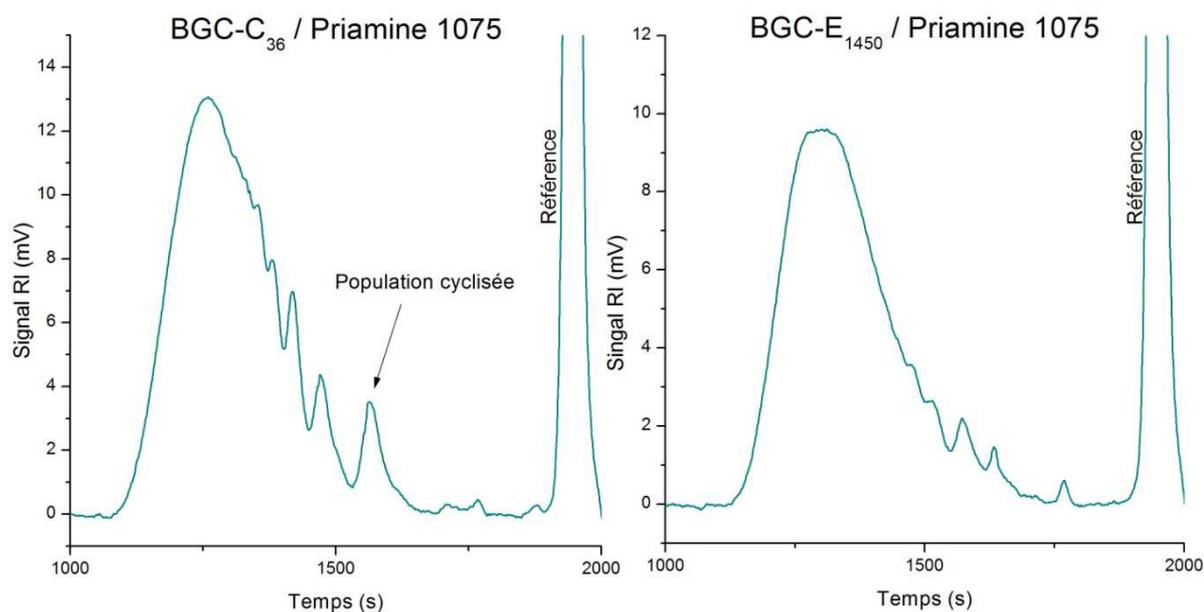


Figure III-13 : Chromatogrammes SEC obtenus pour les ratios stœchiométriques de monomères BGC-C₃₆/Priamine® 1075 et BGC-E₁₄₅₀/Priamine® 1075 au bout de 24h de polymérisation à 60°C

Cette étude révèle comme attendu que la stœchiométrie est primordiale pour l'obtention de PHUs de masses molaires élevées. Nous allons maintenant étudier les réactions secondaires qui se produisent lors de la polymérisation, et le rôle que joue la stœchiométrie.

3.1.2 Stœchiométrie et réactions secondaires

Différents groupements chimiques sont présents lors de la polymérisation : les fonctions carbonate cyclique et amine, mais aussi les fonctions ester des monomères BGC. Celles-ci peuvent réagir avec les amines pour former des groupements amide et alcool, comme représenté dans le Schéma III-7. Cette réaction secondaire entraînerait une diminution de la masse molaire des polymères pour plusieurs raisons. La plus évidente est que l'amidation fractionne les chaînes polymères. La seconde provient de la perte de stœchiométrie entre les fonctions amine et carbonate.

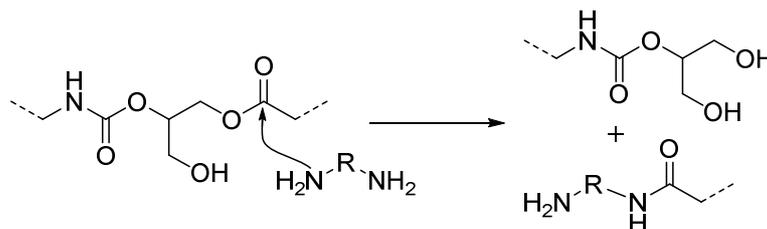


Schéma III-7 : Exemple de réaction secondaire par amidation sur un PHU

Une telle réaction secondaire a déjà été observée dans la littérature.¹⁸⁻²⁰ Petrovic et coll. ont utilisé des triglycérides carbonatés et ont pu observer par infra-rouge la formation d'amide.¹⁹ Celle-ci est d'autant plus favorisée avec l'augmentation de la température. Boyer et al. ont montré sur des substrats comparables que l'amidation de l'ester ne se produit pas en présence d'isophorone diamine contrairement au cas de l'éthylène diamine.²¹ L'amine portée par un carbone secondaire de l'isophorone diamine est plus sélective que des amines primaires plus réactives. Dans notre cas, la Priamine® 1075 comporte deux amines primaires. Afin de déterminer si cette réaction se produit, un suivi RMN ¹H a été effectué lors de la polymérisation du BGC-C₃₆ avec la Priamine® 1075. A la stœchiométrie des monomères, la réaction de transamidation n'est pas observée. En revanche, lorsque la Priamine® 1075 est introduite en excès, la formation d'amide est observée. Cette réaction secondaire se produit uniquement lorsque toutes les fonctions carbonate ont été consommées, comme le montre la Figure III-14. Les carbonates sont donc plus réactifs que les esters face aux amines primaires dans ces conditions. Ainsi, se placer à la stœchiométrie permet d'éviter cette réaction secondaire. Les mêmes résultats ont été obtenus avec le BGC-E₁₄₅₀.

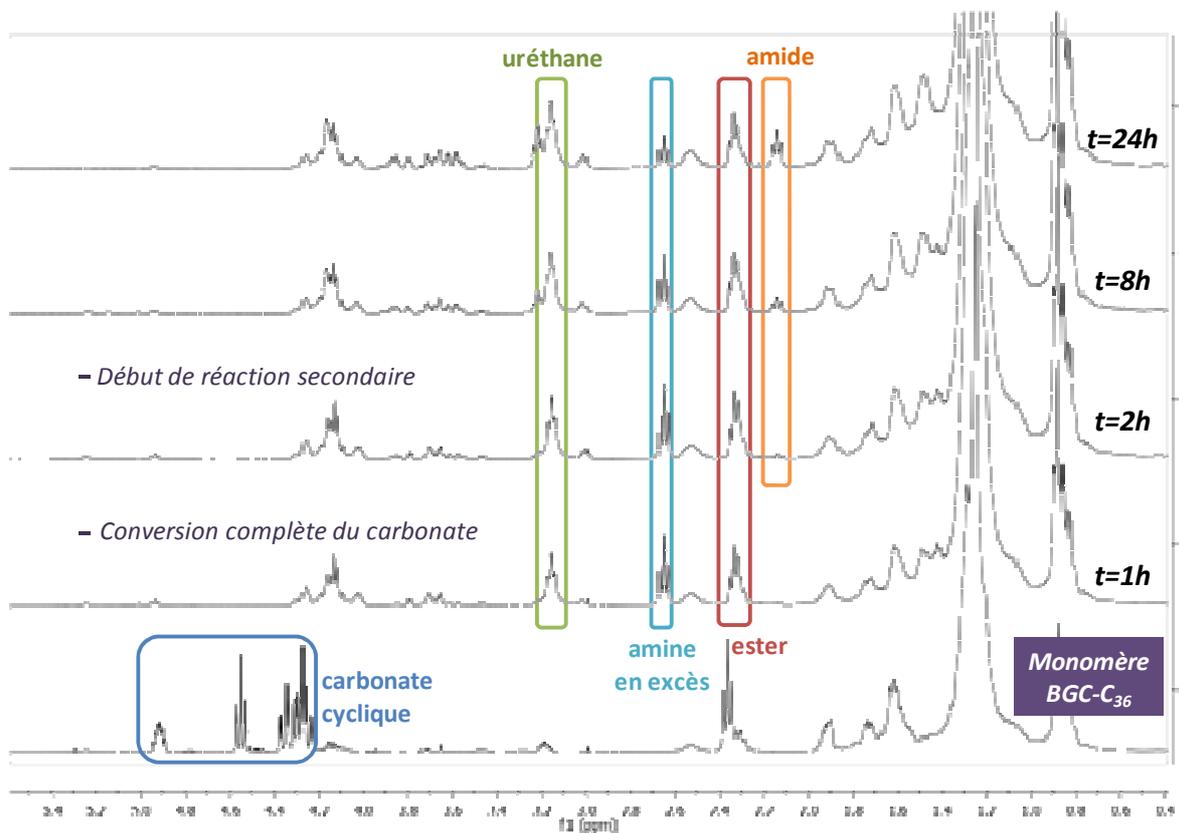


Figure III-14 : Suivi de polymérisation par RMN ^1H dans CDCl_3 du BGC-C₃₆ en présence d'un excès de Priamine® 1075 à 60°C

3.2 Influence de la température sur la cinétique de polymérisation

La polymérisation en masse pour chaque couple de monomère a été effectuée à différentes températures : 130°C, 90°C, 60°C et 20°C. Pour rappel, le but de l'étude est de trouver des conditions de polymérisation adaptables à la polymérisation en émulsion en termes de temps et de température. Il est donc primordial de déterminer le temps de polymérisation nécessaire pour une conversion complète. Pour cela, les polymérisations sont suivies par RMN ^1H . Les polymères obtenus sont ensuite caractérisés par SEC dans le THF et DSC afin de déterminer leur masse molaire et leur température de transition vitreuse.

3.2.1 Influence de la température sur la polymérisation du couple BGC-C₃₆ / Priamine® 1075

Le suivi de la polymérisation par RMN ^1H nous permet de remonter à la conversion des fonctions carbonate au cours du temps comme le montre la Figure III-15. La disparition des carbonates est visible par la disparition du pic à 4,55ppm et celle des diamines à 2,65ppm.

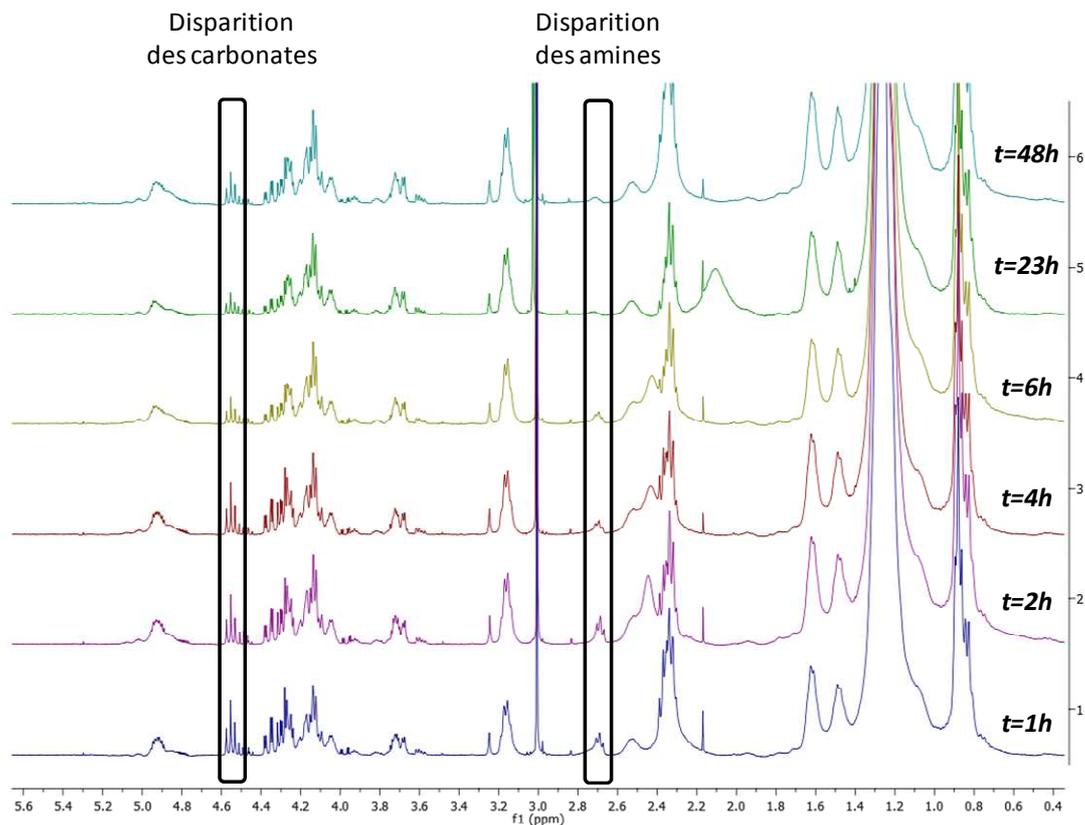


Figure III-15 : Suivi RMN ^1H dans CDCl_3 de la polymérisation à 20°C du BGC- C_{36} avec la Priamine®
1075

Le suivi cinétique de conversion des carbonates au cours du temps pour différentes températures de polymérisation est représenté Figure III-16. Plus de 80% des carbonates ont réagi au bout d'une heure, quelle que soit la température de polymérisation. La conversion est supérieure à 95% au bout de 2h à 130°C et 90°C . Il y a peu de différence entre les polymérisations à 60°C et à 20°C : au bout de quelques heures, un plateau de conversion à $\sim 87\%$ est atteint et il est difficile d'avoir une consommation complète des carbonates. Cela est dû à un léger excès de fonctions carbonate cyclique visibles sur le spectre RMN ^1H en Figure III-15 à 4,55ppm. Cet écart à la stœchiométrie est dû aux incertitudes de mesure ainsi que sur la détermination de la stœchiométrie.

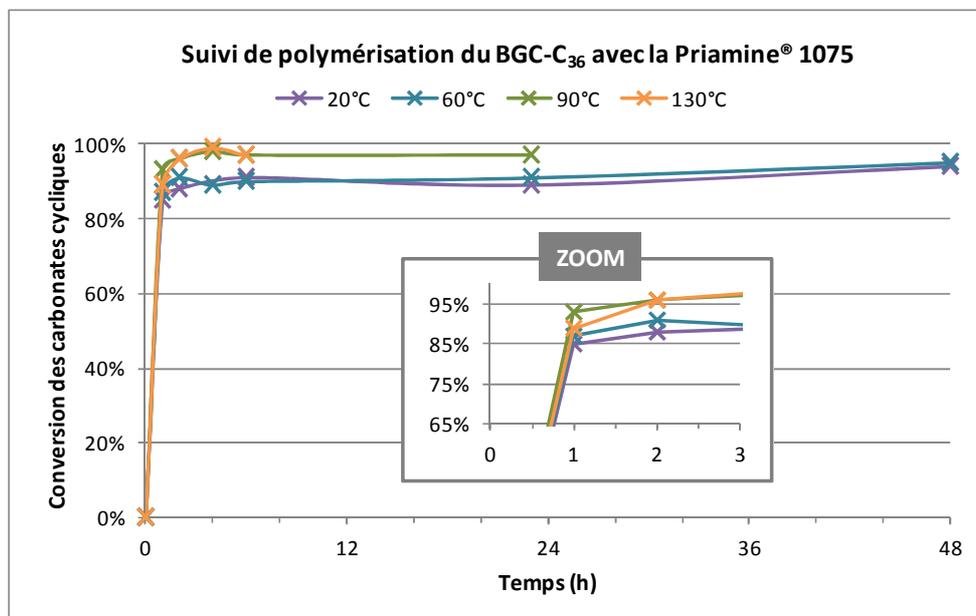


Figure III-16 : Suivi cinétique de conversion des carbonates cycliques à différentes températures lors de la polymérisation du couple BGC-C₃₆ / Priamine® 1075

La température semble avoir peu d'effet sur la cinétique de polymérisation. En effet, celle-ci est très rapide quelle que soit la température.

Cette étude cinétique nous permet de visualiser plusieurs éléments intéressants : (i) il est possible de faire la polymérisation à des températures adaptées à la polymérisation en émulsion (i.e. 20°C et 60°C) et (ii) la cinétique de réaction est très rapide (quelques heures) pour une conversion supérieure à 85%. La conversion est ici principalement limitée par un léger excès de fonctions carbonate cyclique. Le couple BGC-C₃₆/Priamine® 1075 est donc tout à fait adaptable à la polymérisation en mini-émulsion.

3.2.2 Influence de la température sur la polymérisation du couple BGC-E₁₄₅₀ / Priamine® 1075

La même étude a été effectuée avec le couple BGC-E₁₄₅₀/Priamine® 1075. Le suivi cinétique de conversion des fonctions carbonate est représenté Figure III-17.

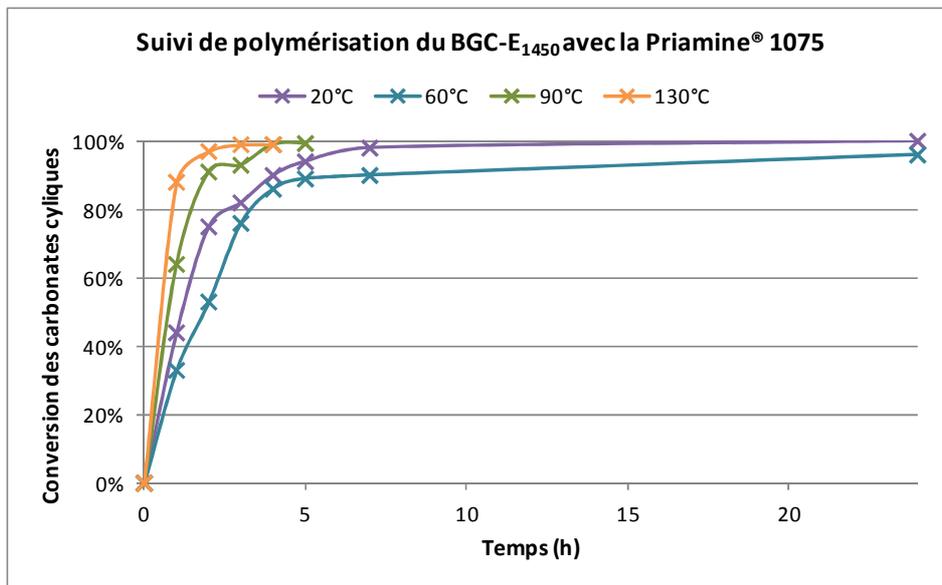


Figure III-17 : Cinétique de conversion des carbonates cycliques à différentes températures lors de la polymérisation du couple BGC-E₁₄₅₀ / Priamine® 1075

La cinétique de réaction est légèrement moins rapide que pour le couple de monomères précédent. Cela est certainement dû à la viscosité plus importante du milieu. Il faut 4h à 90°C ou 130°C pour atteindre une conversion supérieure à 99%. Pour les températures inférieures (20°C et 60°C), un plateau est atteint au bout de 8h et une conversion supérieure à 95% au bout de 24h. La conversion lors de la polymérisation à 60°C est inférieure à celle de la polymérisation à 20°C ; un léger écart à la stœchiométrie dû aux incertitudes de mesure pour la polymérisation à 60°C est responsable de ce comportement. La cinétique de polymérisation est freinée par la viscosité du milieu due à l'augmentation des masses molaires et à la présence de nombreuses liaisons hydrogène inter et intra-caténaires. En conclusion, le couple BGC-E₁₄₅₀/Priamine® 1075 est également adaptable à la polymérisation en mini-émulsion.

3.3 Caractérisation et propriétés des PHUs

Les PHUs ainsi formés ont été caractérisés par différentes méthodes d'analyses : spectroscopie RMN, spectroscopie infra-rouge, SEC et DSC. Les méthodes spectroscopiques ont permis d'élucider la structure des polymères.

3.3.1 Analyses RMN ¹H

Les Figure III-18 et Figure III-19 ci-dessous représentent les spectres RMN ¹H obtenus des PHUs préparés à partir des deux couples de monomères. Ils sont interprétés, notamment grâce à des RMN complémentaires à deux dimensions ¹H-¹H et ¹H-¹³C. Des traces de carbonate cyclique sont encore visibles à 4,55 et 4,85ppm sur le spectre du polymère obtenu à 20°C avec le couple BGC-C₃₆/Priamine® 1075.

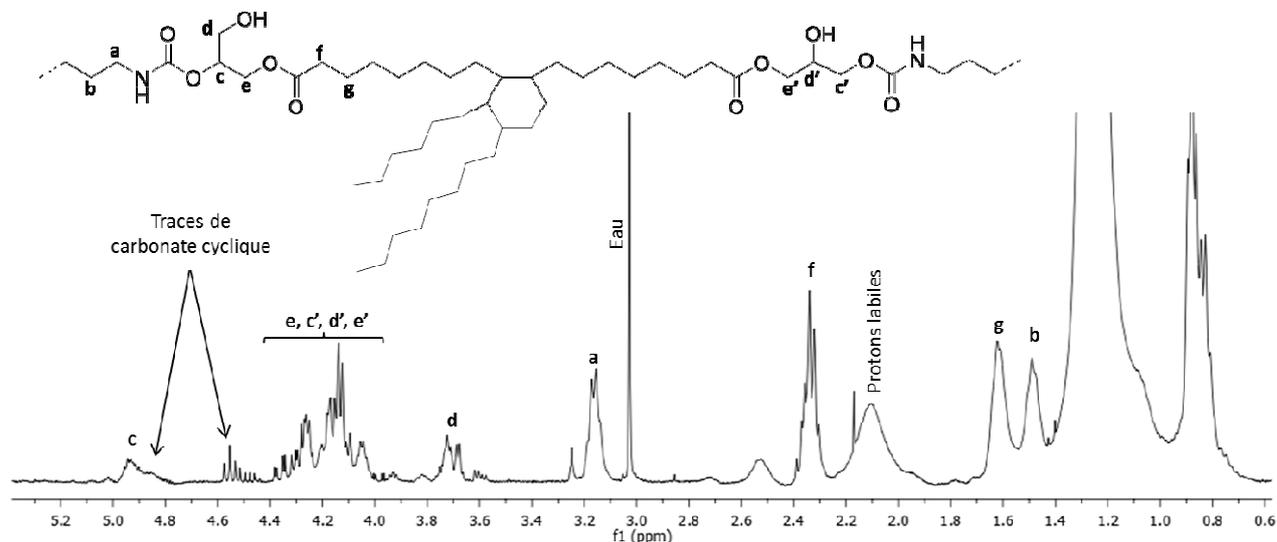


Figure III-18 : Spectre RMN ^1H dans CDCl_3 du polymère obtenu à 20°C avec le couple BGC-C₃₆ / Priamine® 1075

Le spectre RMN du polymère obtenu avec BGC-E₁₄₅₀ est similaire à celui obtenu avec BGC-C₃₆, avec en plus les protons caractéristiques de l'estolide. Ici le carbonate cyclique n'est plus visible, il est entièrement converti.

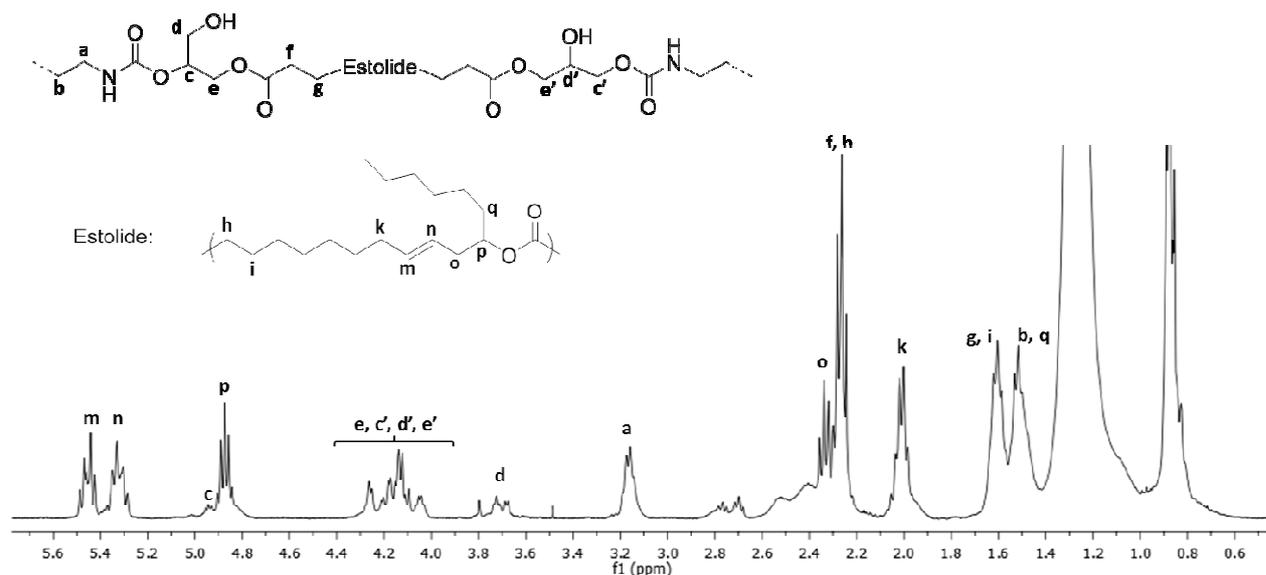


Figure III-19 : Spectre RMN ^1H dans CDCl_3 du polymère obtenu à 20°C avec le couple BGC-E₁₄₅₀ / Priamine® 1075

A noter que les spectres RMN ^1H des PHUs sont similaires quelle que soit la température de polymérisation.

3.3.2 Analyses infra-rouge

Les spectres infra-rouge, Figure III-20 et Figure III-21, des PHUs obtenus à 90°C permettent de visualiser les fonctions chimiques présentes. Ces spectres sont similaires quel que soit le couple de monomères. Seule la proportion d'ester et d'uréthane varie.

L'apparition d'une bande large vers 3100-3600 cm^{-1} montre la présence de fonctions alcool. La bande à 1800 cm^{-1} des carbonates est parfois encore visible lorsque la conversion n'est pas complète. L'apparition des pics à 1700 cm^{-1} et 1530 cm^{-1} correspond respectivement aux vibrations des liaisons C=O et C-N des fonctions uréthane. Les esters sont visibles autour de 1730 cm^{-1} .

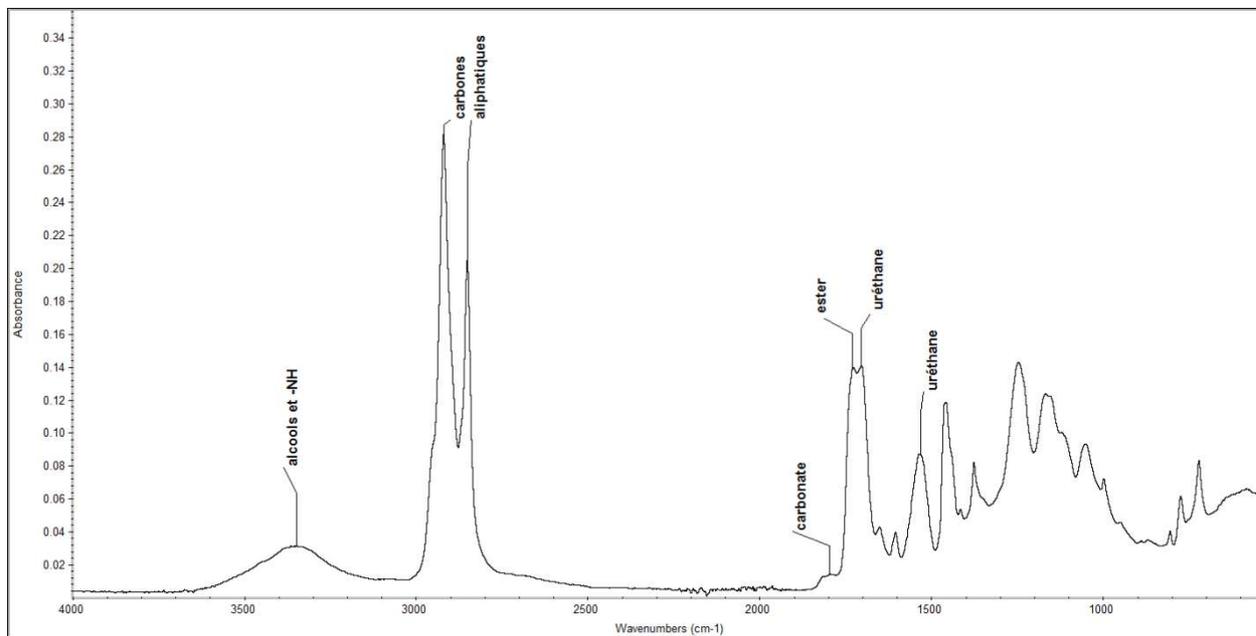


Figure III-20 : Spectre infra-rouge du PHU obtenu à 90°C avec le couple BGC-C₃₆ / Priamine® 1075

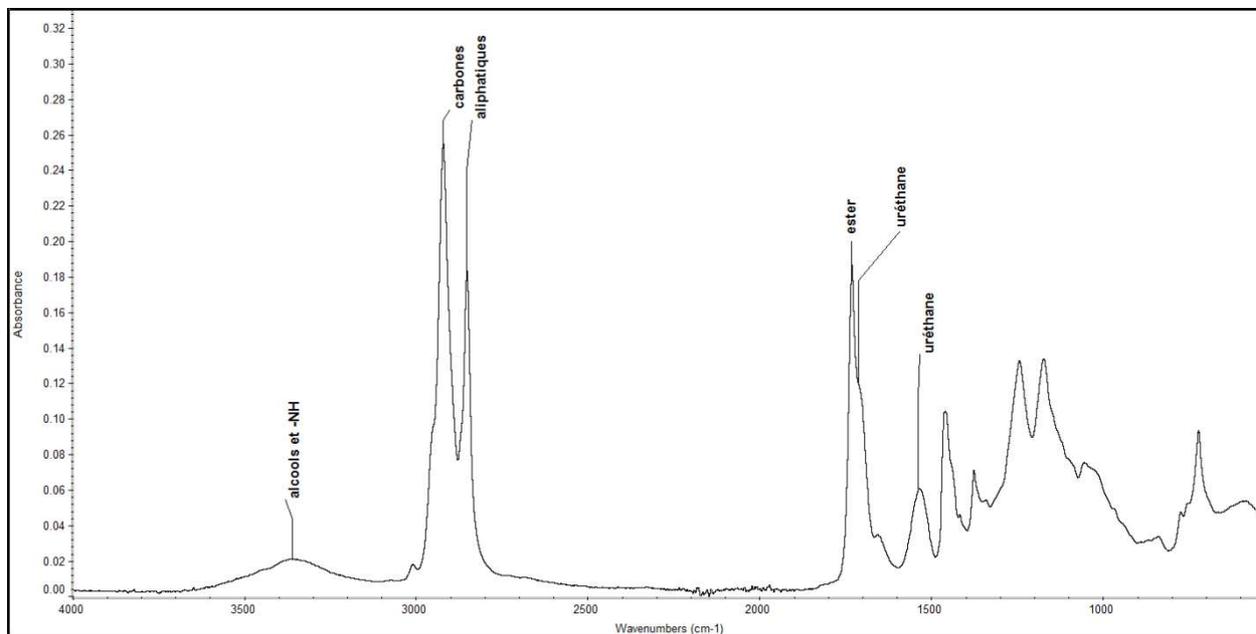


Figure III-21 : Spectre infra-rouge du PHU obtenu à 90°C avec le couple BGC-E₁₄₅₀ / Priamine® 1075

3.3.3 Caractéristiques moléculaires et thermiques des PHUs

BGC-C₃₆ / Priamine® 1075

Les résultats des analyses SEC et DSC des polymères obtenus avec le couple BGC-C₃₆/Priamine® 1075 sont rapportés dans le Tableau III-3 ci-dessous. Les masses molaires obtenues dépendent de la température de polymérisation. En effet, à 20°C le PHU obtenu a une masse molaire M_w de 10 kg.mol⁻¹, valeur qui s'élève à 17 kg.mol⁻¹ à 90°C et 130°C. La masse molaire mesurée pour le polymère obtenu à 130°C est peut-être sous-estimée car le polymère n'est pas complètement soluble dans le THF utilisé pour l'analyse. Par conséquent, uniquement la partie soluble a été analysée. La partie non soluble du polymère est probablement constituée de chaînes de masses molaires plus élevées. Par ailleurs, la dispersité des masses molaires des PHUs augmente elle aussi avec la température de polymérisation pour atteindre 2,6 pour le PHU obtenu à 130°C. Une telle dispersité peut s'expliquer par la présence de ramifications qui découlent de la présence d'oligomères plurifonctionnels dans la Priamine® 1075. Ces oligomères plurifonctionnels sont générés lors de l'étape de dimérisation par réaction Diels-Alder des acides gras lors de la synthèse de la Priamine® 1075.

Tableau III-3 : Caractéristiques thermiques et moléculaires des PHUs obtenus par polymérisation du BGC-C₃₆ avec la Priamine® 1075 à différentes température

Température	Temps de polymérisation	M_w^a (kg/mol)	\bar{D}^a	T_g^b (°C)
20°C	48h	10,1	1,7	-23
60°C	48h	14,2	2	-24
90°C	24h	17,7	2,2	-23
130°C	6h	17,6 ^c	2,6 ^c	-25

^a Mesuré par SEC dans le THF, calibrage standard au PS. ^b Mesuré par DSC à 10°C.min⁻¹ dans le second cycle de chauffe. ^cSeule la partie soluble a été analysée.

Les masses molaires ont été mesurées une première fois après polymérisation (Tableau III-3) puis une seconde fois trois mois plus tard après conservation des PHUs à température ambiante (~25°C). Le PHU obtenu à 20°C voit sa masse molaire augmenter de $M_w=10,1$ kg.mol⁻¹, $\bar{D}=1,7$ à $M_w=17,8$ kg.mol⁻¹, $\bar{D}=2,2$. De même, la masse molaire du PHU synthétisé à 90°C croît légèrement de $M_w=17,7$ kg.mol⁻¹, $\bar{D}=2,2$ à $M_w=19,9$ kg.mol⁻¹, $\bar{D}=2,5$. Ce vieillissement est 'positif' puisqu'il aboutit à une augmentation la taille des chaînes, phénomène expliqué par la conversion des fonctions réactives résiduelles. La Figure III-22 ci-dessous représente le chromatogramme SEC du polymère obtenu à 90°C, mesuré

après polymérisation et 3 mois après. Les polymères obtenus aux autres températures donnent le même profil de chromatogramme.

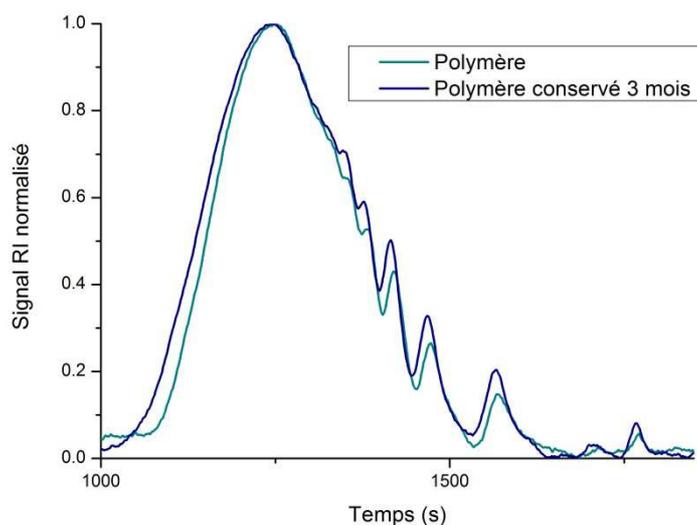


Figure III-22 : Chromatogramme SEC du polymère obtenu à 90°C par polymérisation du couple BGC-C₃₆/Priamine® 1075 après synthèse et après 3 mois de conservation à température ambiante

Les températures de transition vitreuse des PHUs se situent aux alentours de -24°C. Cette valeur est cohérente avec la structure du polymère. En effet, la Priamine® 1075 et le BGC-C₃₆ sont constitués de chaînes pendantes qui génèrent du volume libre au sein du polyuréthane et affectent la température de transition vitreuse. De plus, il est intéressant de comparer ces valeurs de T_g à celles des PUs obtenus par transuréthanisation du BMC-C₃₆ et du Pripol 2033 (T_g comprises entre -37°C et -26°C, voir Chapitre II). La présence de fonctions pendantes hydroxyle dans les PHUs augmente la densité de liaisons hydrogène et peut justifier des valeurs de T_g un peu plus élevées.

BGC-E₁₄₅₀ / Priamine® 1075

Les résultats des analyses pour le couple BGC-E₁₄₅₀/Priamine® 1075 sont synthétisés dans le Tableau III-4 ci-après. Les observations sont légèrement différentes par rapport au couple précédent. En effet, la masse molaire et la dispersité sont similaires pour des températures de polymérisation de 60, 90 et 130°C. De plus, ces masses molaires sont plus faibles que pour le couple précédent avec des valeurs de M_w allant de 9,3 à 12,1 kg.mol⁻¹ et des dispersités de 1,7-1,8.

Tableau III-4 : Caractéristiques thermiques et moléculaires des PHUs obtenus par polymérisation du BGC-E₁₄₅₀ avec la Priamine® 1075 à différentes température

Température	Temps de polymérisation	M _w ^a (kg/mol)	Đ ^a	T _g ^b (°C)
20°C	24h	9,3	1,7	-52
60°C	24h	12,1	1,8	-55
90°C	5h	11,4	1,8	-54
130°C	4h	11,6	1,8	-51

^a Mesuré par SEC dans le THF, calibrage standard au PS. ^b Mesuré par DSC à 10°C.min⁻¹ dans le second cycle de chauffe.

Les températures de transition vitreuse des PHUs sont très basses, de l'ordre de -53°C. la structure de type estolide utilisée pour la synthèse du BGC-E₁₄₅₀ possède de nombreuses chaînes alkyle pendantes qui donnent beaucoup de volume libre au polymère. Les PHUs issus de la polymérisation entre la Priamine® 1075 et le BGC-E₁₄₅₀, présentent ainsi une densité de chaînes pendantes plus importante que les motifs uréthane qu'avec le BGC-C₃₆.

La Figure III-23 ci-dessous représente le chromatogramme SEC du PHU obtenu à 90°C ainsi que le chromatogramme du BGC-E₁₄₅₀. Les polymères obtenus aux autres températures ont le même profil de chromatogramme.

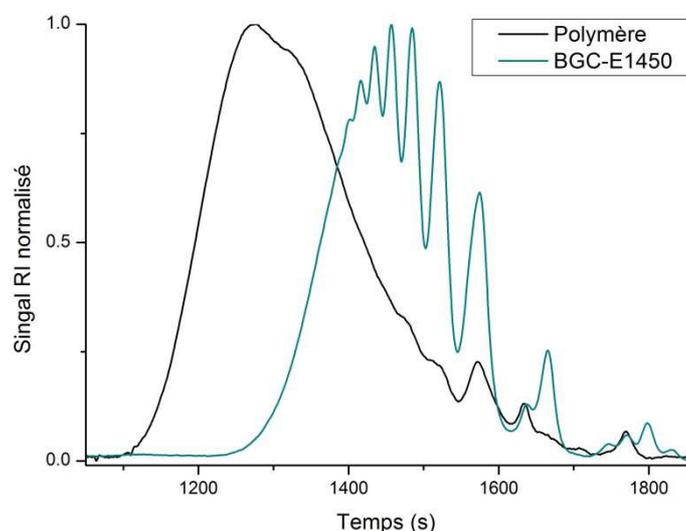


Figure III-23 : Chromatogrammes SEC du BGC-E₁₄₅₀ (bleu clair) et du PHU obtenu à 90°C par polymérisation du couple BGC-E₁₄₅₀/Priamine® 1075 (noir)

La nature polydispense, en termes de masse molaire et de fonctionnalité des monomères bio-sourcés utilisés nous a également conduit à envisager leur utilisation dans l'élaboration de réseaux tridimensionnels. Pour ce faire, la réaction avec des précurseurs époxyde a été envisagée.

3.4 Synthèse de réseaux tridimensionnels

L'obtention de réseaux par réaction entre fonctions amine et époxyde se fait selon le Schéma III-8.

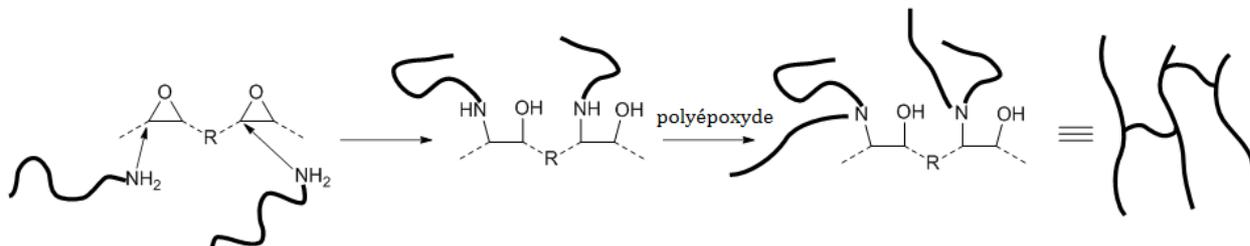


Schéma III-8 : Synthèse de réseaux par réaction entre des amines et des bis-époxydes

Deux époxydes sont envisagés: l'éther de diglycidyle de bisphénol-A (DGEBA) qui est couramment employé, et l'huile de lin époxydée qui a l'avantage d'être bio-sourcée et liquide (Figure III-24). Le DGEBA utilisé est principalement monomérique, il se présente sous forme d'un solide avec une température de fusion de 40°C.

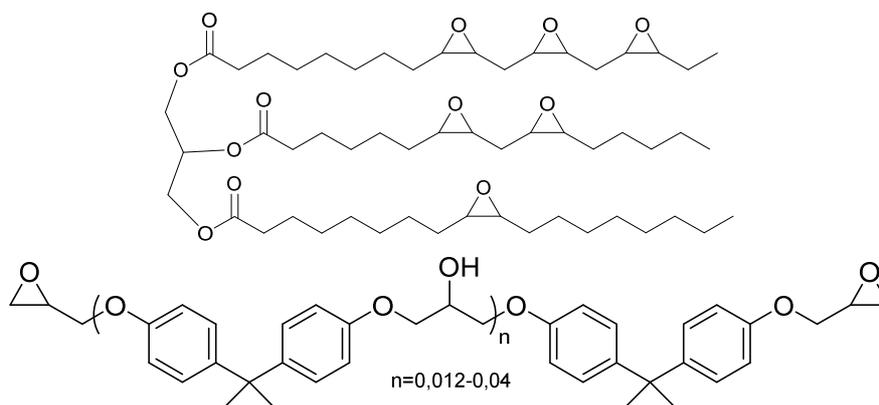


Figure III-24: Epoxydes envisagés, huile de lin époxydée et DGEBA

Ces essais de réticulation ont été effectués avec le couple BGC-C₃₆ et Priamine® 1075. Pour cela, l'époxyde est introduit à 0,5eq par rapport au BGC-C₃₆, la Priamine® 1075 est alors introduite en excès de 0,25eq afin que chaque fonction amine réagisse avec deux fonctions époxyde.

3.4.1 Polymérisation du BGC-C36 avec la Priamine®1075 en présence de DGEBA

Le test de réticulation a été effectué à 60°C ; un réseau insoluble dans CDCl₃ et THF est obtenu après 5h de réaction. L'analyse par infra-rouge (Figure III-25) révèle que les absorbances des pics correspondants aux carbonyles des fonctions uréthane et ester (à respectivement 1700 et 1730 cm⁻¹) sont identiques, ce qui montre que la polymérisation entre la Priamine® 1075 et le BGC-C₃₆ a bien eu lieu.

L'analyse du réseau par DSC révèle, comme attendu, une valeur de T_g bien supérieure à celle obtenue pour le polymère linéaire (6°C vs. -24°C). Le DGEBA a donc bien été incorporé au PHU.

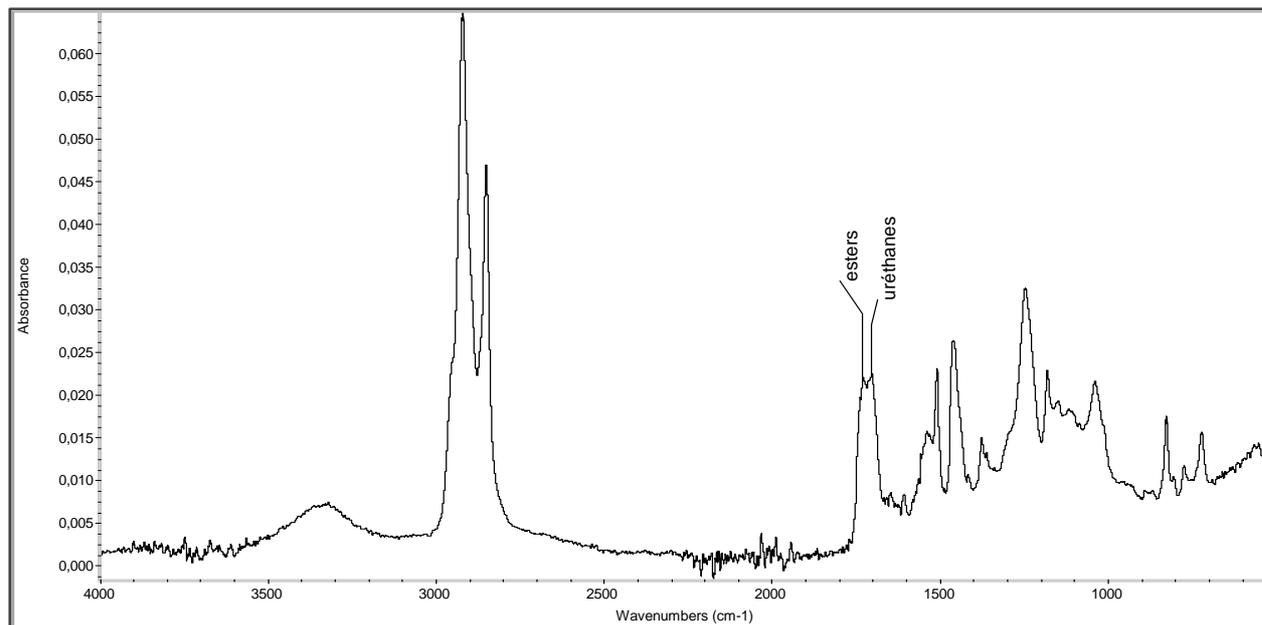


Figure III-25 : Spectre infra-rouge du réseau obtenu à 60°C avec le couple BGC-C₃₆ / Priamine® 1075 en présence de DGEBA

Le DGEBA n'est pas soluble dans les monomères BGC-C₃₆ et Priamine® 1075 à 20°C dans les proportions testées. C'est pourquoi l'huile de lin époxydée est une alternative intéressante que nous avons testée.

3.4.2 Polymérisation du BGC-C36 avec la Priamine®1075 en présence d'huile de lin époxydée

La polymérisation du BGC-C₃₆ avec la Priamine® 1075 en présence d'huile de lin se fait dans les mêmes conditions qu'avec le DGEBA, c'est-à-dire à 60°C . La réaction est suivie par RMN ^1H (Figure III-26) qui révèle sans surprise qu'au bout d'une heure de réaction les carbonates cycliques ont été complètement convertis (absence de triplets à 4,55ppm). Les protons des fonctions époxyde sont visibles aux alentours de 2,9ppm, ces derniers disparaissent au cours de la réaction ce qui démontre la consommation des fonctions époxyde. Une réaction secondaire est observée: la formation d'amide qui découle de la transamidation de la Priamine® 1075 avec les fonctions ester du BGC-C₃₆ et de l'huile de lin époxydée. Cette réaction secondaire qui affecte la masse molaire des PHUs, empêche également par la même occasion la formation d'un réseau. En effet, un polymère soluble a pu être analysé qui révèle par analyse SEC dans le THF une valeur de

$M_w=5,2 \text{ kg.mol}^{-1}$, $\bar{D}=1,57$, valeur bien inférieure à celle du PHU obtenu dans les mêmes conditions en l'absence de réticulant ($M_w=14,2 \text{ kg.mol}^{-1}$, $\bar{D}=2$).

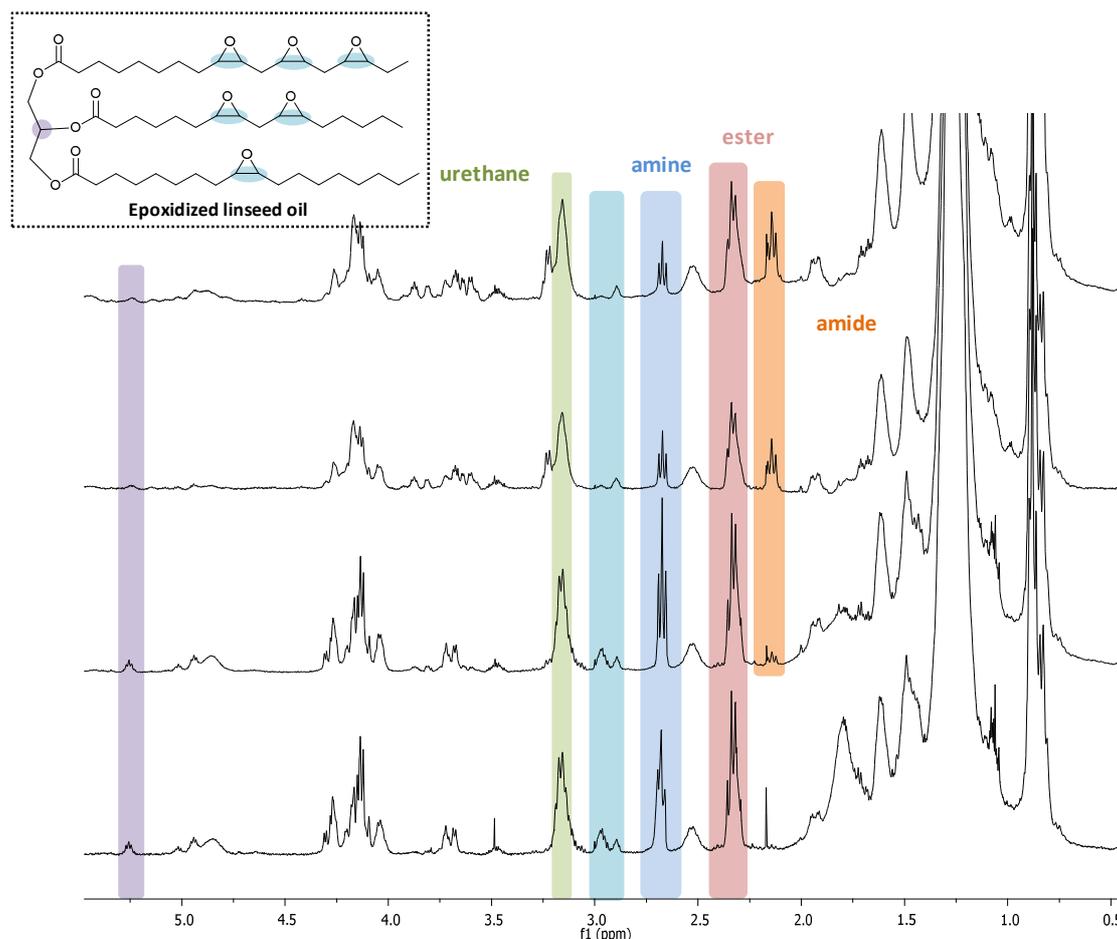


Figure III-26: Suivi RMN ^1H de la polymérisation du BGC- C_{36} avec la Priamine® 1075 en présence d'huile de lin époxydée

Dans ces conditions, la réaction secondaire de transamidation est plus rapide que la réaction d'ouverture de l'époxyde, empêchant ainsi l'extension de chaîne du PHU formé. Cette réaction secondaire n'a pas été observée avec le DGEBA (car il n'y a pas de pic d'urée à 1640 cm^{-1} sur le spectre infra-rouge du réseau); les fonctions époxyde de l'huile de lin époxydée sont 'internes', elles sont donc moins réactives que celles du DGEBA, ce qui peut sûrement expliquer cette différence de comportement.

Conclusion

Le cahier des charges concernant les monomères pour la polymérisation en mini-émulsion a fortement limité le choix des précurseurs. Afin d'obtenir des monomères liquides, nous avons sélectionné des bis-carbonates contenant des chaînes courtes (BCC) ou d'autres portant des chaînes pendantes empêchant la cristallinité (BGC- C_{36} et BGC- E_{1450}). Les deux voies de synthèse employées sont simples, en une seule

étape ; la présence de dimères ou d'oligomères ne gêne pas la polymérisation puisqu'ils sont difonctionnels. Les BGC-C₃₆ et BGC-E₁₄₅₀ peuvent aussi être synthétisés par estérification du carbonate de glycérol avec le dichlorure d'acyle correspondant. C'est la voie qui a été privilégiée pour la synthèse à plus grande échelle par notre partenaire l'ITERG.

La polymérisation en masse du BCC avec la Priamine® 1075 permet d'obtenir des PHUs de masse molaire $M_w=19,6 \text{ kg.mol}^{-1}$ ($\bar{D}=1,9$) en 24h à 60°C. Ce système sera utilisé dans le chapitre IV pour montrer la faisabilité de la polymérisation en mini-émulsion.

La polymérisation en masse des BGC-C₃₆ et BGC-E₁₄₅₀ a également été étudiée dans différentes conditions. Il en ressort l'importance de la stœchiométrie afin d'obtenir des PHUs présentant les masses molaires les plus élevées possibles. Cet optimum est difficile à atteindre du fait de la nature des monomères; néanmoins, cet optimum a pu être approché. Les valeurs des masses molaires ($M_w=9,3-17,6 \text{ kg.mol}^{-1}$, $\bar{D}=1,7-2,6$) des PHUs ainsi obtenus restent inférieures à celles des polyuréthanes obtenus par la voie isocyanate-alcool mais restent cependant en accord avec les données de la littérature. L'ajout d'un réticulant époxyde a aussi été évalué ; la DGEBA permet l'obtention d'un réseau tandis que l'huile de lin époxydée, moins réactive, ne permet pas d'éviter la réaction secondaire d'amidation qui entraîne une chute des masses molaires.

Les tests de polymérisation en masse avec la Priamine® 1075 ont montré la réactivité de ces monomères à des températures transposables aux conditions de la polymérisation en mini-émulsion. Le Tableau III-5 ci-dessous résume les systèmes adaptables à la polymérisation en mini-émulsion et leurs caractéristiques dimensionnelles et thermiques.

Tableau III-5: Récapitulatif des systèmes adaptables à la polymérisation en mini-émulsion

Couples de monomères

		BCC Priamine® 1075	BGC-C ₃₆ Priamine® 1075	BGC-E ₁₄₅₀ Priamine® 1075
Température de polymérisation	60°C	$M_w=19,6 \text{ kg.mol}^{-1}$ $\bar{D}=1,9$ $T_g=-16^\circ\text{C}$	$M_w=14 \text{ kg.mol}^{-1}$ $\bar{D}=2$ $T_g=-24^\circ\text{C}$	$M_w=12 \text{ kg.mol}^{-1}$ $\bar{D}=1,8$ $T_g=-55^\circ\text{C}$
	20°C		$M_w=10 \text{ kg.mol}^{-1}$ $\bar{D}=1,7$ $T_g=-23^\circ\text{C}$	$M_w=9 \text{ kg.mol}^{-1}$ $\bar{D}=1,7$ $T_g=-52^\circ\text{C}$

Dans la suite de cette thèse, nous nous sommes attachés à transposer ces systèmes à la polymérisation en mini-émulsion. Les caractéristiques des polymères obtenus sous forme de latex seront comparées à celles des polymères préparés en masse et récapitulées dans le Tableau III-5.

Références

- (1) Maisonneuve, L. Vegetable oils as platform for the design of sustainable and non-isocyanate thermoplastic polyurethanes, Université de Bordeaux 1, 2013.
- (2) Maisonneuve, L.; More, A. S.; Foltran, S.; Alfos, C.; Robert, F.; Landais, Y.; Tassaing, T.; Grau, E.; Cramail, H. *RSC Adv.***2014**, 4 (49), 25795–25803.
- (3) Tomita, H.; Sanda, F.; Endo, T. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.***2001**, 39 (21), 3678–3685.
- (4) Garipov, R. M.; Sysoev, V. a.; Mikheev, V. V.; Zagidullin, a. I.; Deberdeev, R. Y.; Irzhak, V. I.; Berlin, A. Al. *Dokl. Phys. Chem.***2003**, 393 (1), 289–292.
- (5) He, Y.; Goel, V.; Keul, H.; Möller, M. *Macromol. Chem. Phys.***2010**, 211, 2366–2381.
- (6) Sonnati, M. O.; Amigoni, S.; Taffin de Givenchy, E. P.; Darmanin, T.; Choulet, O.; Guittard, F. *Green Chem.***2013**, 15 (2), 283–306.
- (7) García, J. I.; García-Marín, H.; Pires, E. *Green Chem.***2014**, 16 (3), 1007–1033.
- (8) Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. *Angew. Chemie Int. Ed.***2001**, 40 (11), 2004–2021.
- (9) Griesbaum, K. *Angew. Chemie Int. Ed. English***1970**, 9 (4), 273–287.
- (10) Benyahya, S.; Habas, J.-P.; Auvergne, R.; Lapinte, V.; Caillol, S. *Polym. Int.***2012**, 61 (11), 1666–1674.
- (11) Duval, C.; Kébir, N.; Jauseau, R.; Burel, F. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.***2015**, doi: 10.1002/pola.27908.
- (12) Neises, B.; Steglich, W. *Angew. Chemie Int. Ed. English***1978**, 17 (7), 522–524.
- (13) Sheng, X.; Ren, G.; Qin, Y.; Chen, X.; Wang, X.; Wang, F. *Green Chem.***2015**, 17 (1), 373–379.
- (14) Blain, M.; Jean-Gérard, L.; Auvergne, R.; Benazet, D.; Caillol, S.; Andrioletti, B. *Green Chem.***2014**, 16 (9), 4286–4291.
- (15) Ochiai, B.; Satoh, Y.; Endo, T. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.***2009**, 47 (18), 4629–4635.
- (16) Prömpers, G.; Keul, H.; Höcker, H. *Des. Monomers Polym.***2005**, 8 (6), 547–569.
- (17) Carothers, H. *Trans. Faraday Soc.***1936**, 32, 39–49.
- (18) Javni, I.; Hong, D. P.; Petrović, Z. S. *J. Appl. Polym. Sci.***2013**, 128 (1), 566–571.
- (19) Javni, I.; Hong, D. P.; Petrović, Z. S. *J. Appl. Polym. Sci.***2008**, 108 (6), 3867–3875.
- (20) Carré, C.; Bonnet, L.; Avérous, L. *RSC Adv.***2014**, 4 (96), 54018–54025.
- (21) Boyer, A.; Cloutet, E.; Tassaing, T.; Gadenne, B.; Alfos, C.; Cramail, H. *Green Chem.***2010**, 12 (12), 2205–2213.

Chapitre IV:

Synthèse de NIPUs en mini-émulsion

Préambule

La polymérisation en mini-émulsion de PUs lipidiques par voie isocyanate-alcool a été étudiée au LCPO dans le cadre d'un précédent projet auquel j'ai fortement contribué dans la première année de cette thèse.¹

Deux diols bio-sourcés issus de la transestérification de l'ester ricinoléique avec le 1,4-butanediol et le 1,3-propanediol ont été synthétisés par l'Iterg, partenaire du projet ; ils sont représentés Figure IV-1. La polymérisation de ces diols avec l'isophorone diisocyanate (IPDI) a été étudiée selon le procédé mini-émulsion en présence de dodécylsulfate de sodium (SDS) comme tensioactif et dudibutyle dilaurate d'étain (DBTDL) comme catalyseur.

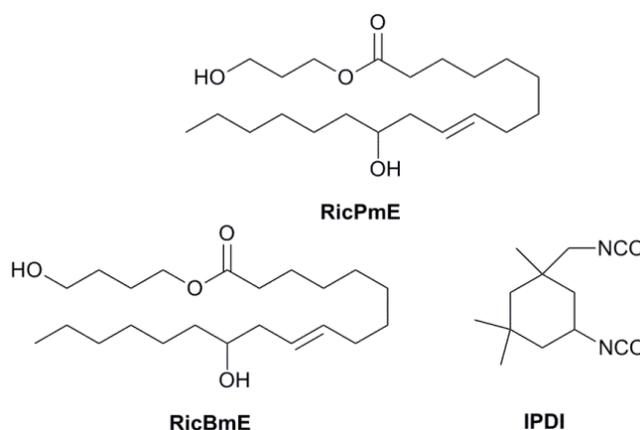


Figure IV-1 : Monomères diols et diisocyanate utilisés pour la synthèse de PU en mini-émulsion

Cette étude a montré que la présence d'agent hydrophobe pour éviter le mûrissement d'Ostwald n'était pas nécessaire en raison de l'hydrophobie des diols utilisés. Les tailles des gouttelettes et des particules de latex sont identiques, de l'ordre de 200nm avec des taux de solide compris entre 20 et 50wt%. La structure moléculaire des PUs a été élucidée par RMN ¹H qui révèle la présence de groupements urée résultant de la réaction secondaire des isocyanates avec l'eau. De ce fait, les masses molaires M_w des PUs obtenus par polymérisation en mini-émulsion sont relativement faibles, de l'ordre de 4 à 6 kg.mol⁻¹. Ce travail a fait l'objet d'une publication dans *Polymer Chemistry*, qui est placée en fin de chapitre.

Cette étude m'a permis de développer un savoir-faire que j'ai pu mettre à profit dans le cadre du projet DAPUBS.

Table des matières

<i>Introduction.....</i>	<i>145</i>
<i>Polymérisation en mini-émulsion: principe et méthodologie.....</i>	<i>146</i>
<i>1 Transuréthanisation en mini-émulsion.....</i>	<i>147</i>
<i>2 De la mini-émulsion aux latex de PHU: le cas du BCC.....</i>	<i>149</i>
<i>2.1 Choix de la diamine.....</i>	<i>149</i>
<i>2.2 Choix du tensioactif.....</i>	<i>151</i>
<i>2.3 Augmentation du taux de solide.....</i>	<i>156</i>
<i>2.4 Autre procédé de mise en émulsion: le procédé Ultra-Turrax.....</i>	<i>157</i>
<i>2.5 Caractéristiques moléculaires des latex de PHU.....</i>	<i>159</i>
<i>3 Latex de PHUs issus de bis-carbonates cycliques bio-sourcés.....</i>	<i>162</i>
<i>3.1 Résultats préliminaires.....</i>	<i>162</i>
<i>3.2 Etude des mini-émulsions et latex obtenus avec BGC-C₃₆ et Priamine® 1075.....</i>	<i>165</i>
<i>3.2.1 Optimisation de la formulation.....</i>	<i>165</i>
<i>3.2.2 Caractéristiques moléculaires des PHUs.....</i>	<i>167</i>
<i>3.3 Etude des mini-émulsions et latex obtenus avec BGC-E₁₄₅₀ et Priamine® 1075..</i>	<i>170</i>
<i>Conclusion.....</i>	<i>173</i>
<i>Références.....</i>	<i>174</i>

Introduction

Au cours des chapitres précédents, de nouveaux monomères bio-sourcés ont été développés et leurs polymérisations pour obtenir des NIPUs étudiées. Cela nous a permis d'identifier des conditions de polymérisation *a priori* compatibles avec une polymérisation en dispersion aqueuse, qui fait l'objet de ce chapitre.

La littérature sur les dispersions aqueuses de NIPUs est très peu fournie contrairement aux PU classiques.²⁻⁵ Blank *et al.* décrivent des dispersions aqueuses de PU obtenus par transuréthanisation entre des polyesters polyol et un bis-hydroxypropylcarbamate.⁶⁻⁸ La société Rhodia a également breveté des dispersions aqueuses de PHU de faible masse à partir de composés bis-carbonates cycliques à cinq chaînons couplés avec une Jeffamine® dans un brevet de 2008.⁹ Ochiai *et al.* ont étudié la polyaddition de bis-carbonates cycliques et diamines dans l'eau, sans utiliser de tensioactif, avec deux bis-carbonates cycliques dérivés de bisphénol-A et de 1,4-butanediol, avec la 1,6-hexanediamine et la 4,4'-méthylènebis(cyclohexylamine).¹⁰ Ces derniers obtiennent des PHUs de masses molaires relativement faibles ($M_n=3,6-4,4 \text{ kg.mol}^{-1}$, $D=1,86-2,16$).

A notre connaissance, la synthèse de NIPUs par la technique de polymérisation en mini-émulsion aqueuse n'est pas décrite dans la littérature. Dans le cadre de cette thèse, nous avons synthétisé plusieurs monomères bis-carbamates et bis-carbonates qui correspondent à un cahier des charges du projet pour la synthèse de NIPUs en mini-émulsion, qui peut se résumer comme suit, Figure IV-2.

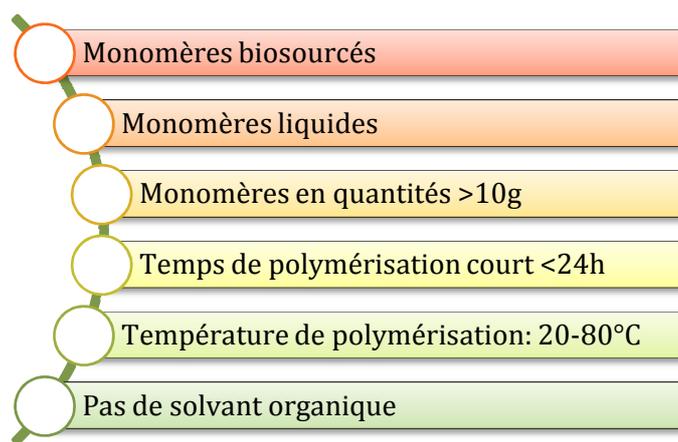


Figure IV-2 : Cahier des charges pour la synthèse de NIPUs par polymérisation en mini-émulsion dans le cadre du projet DAPUBS

Dans un premier temps, une étude préliminaire a été effectuée sur la faisabilité de la polymérisation en mini-émulsion par transuréthanisation.

A la suite de cette étude, nous nous sommes focalisés sur les polyadditions entre bis-carbonates cycliques et diamines. Ces polymérisations sont réalisables à 60°C sans catalyseur avec les monomères utilisés. Dans un premier temps, nous avons mis au point le procédé de mini-émulsion avec le bis-carbonate cyclique non bio-sourcé obtenu par réaction 'thiol-ène' entre le 1,4-butanedithiol et le carbonate d'éthylène vinylique (BCC) qui est décrit dans le Chapitre III. Une optimisation des conditions de formulation de la mini-émulsion a été réalisée, puis les caractéristiques des PHUs ainsi obtenus comparées à celles des PHUs élaborés en masse.

Dans un second temps, les conditions opératoires optimisées avec le BCC ont été adaptées aux bis-carbonates cycliques bio-sourcés BGC-C₃₆ et BGC-E₁₄₅₀. Les latex obtenus ont aussi été comparés aux PHUs obtenus en masse. L'hydrolyse des carbonates cycliques à 5 chaînons a déjà été observée,¹¹ une attention particulière sera apportée à cette réaction indésirable.

Polymérisation en mini-émulsion: principe et méthodologie

La polymérisation en mini-émulsion comporte deux étapes: l'obtention d'une mini-émulsion de monomères par cisaillement, puis la polymérisation de ces monomères par chauffage.^{5,12} Les mini-émulsions sont des dispersions de gouttelettes de monomères dans l'eau. Après polymérisation, on parle de latex; c'est-à-dire de particules de polymères dispersées dans l'eau.

La méthode d'émulsification est représentée dans la Figure IV-3. Dans un premier temps les deux phases sont pré-mélangées puis le cisaillement des deux phases eau et huile est effectué avec une sonde à ultra-sons. En règle générale, les ultra-sons sont appliqués en continu sur une durée de 120s. Cette durée classiquement employée dans la littérature s'inspire également de précédents travaux menés au laboratoire sur l'émulsification des dérivés d'huiles végétales.^{1,13} Etant donné la viscosité des monomères utilisés, cette durée n'a pas toujours été suffisante et a dû être allongée jusqu'à 240s. Les polymérisations sont ensuite effectuées sous agitation mécanique à 300rpm. Ces conditions sont utilisées tout au long du chapitre.

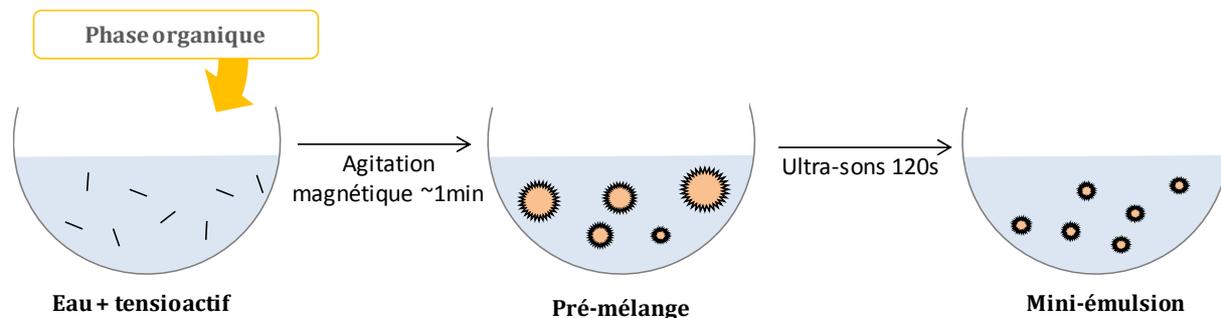


Figure IV-3 : Procédé d'émulsification

Les latex sont ensuite obtenus par chauffage à 60°C sous agitation mécanique à 300rpm pendant 24h (Figure IV-4).

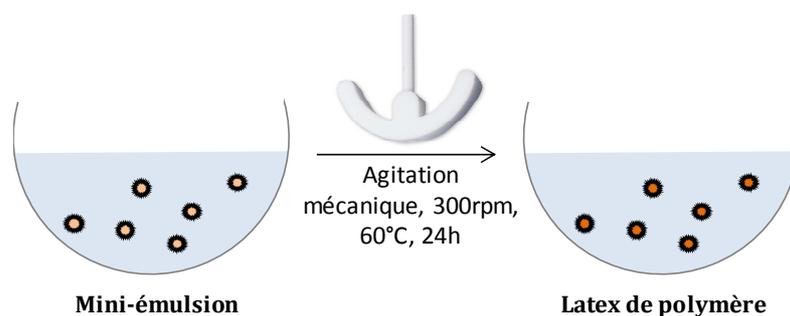


Figure IV-4: Procédé de polymérisation en mini-émulsion

Les latex (et les émulsions) se caractérisent par leur taux de solide qui correspond au pourcentage massique de phase organique par rapport à la formulation complète. Par exemple, un taux de solide de 20wt% signifie que pour 10g d'émulsion, il y a 8g d'eau et tensioactif et 2g de phase organique.

Cette première partie relate des tests préliminaires effectués sur la polymérisation en mini-émulsion par la voie de transuréthanisation à partir de monomères bio-sourcés.

1 Transuréthanisation en mini-émulsion

L'étude de la polymérisation en masse du bis-carbamate BMC-C₃₆ avec le Pripol® 2033 dans le Chapitre II a montré que les catalyseurs NaH et MeONa permettaient de réaliser les polymérisations dans des conditions relativement douces (60°C, 24h). Malheureusement ces catalyseurs sont réactifs avec l'eau et ne peuvent *a priori* pas être utilisés dans les conditions de dispersion aqueuse. Une première tentative de polymérisation en mini-émulsion de ce système à 10% de taux de solide a tout de même été effectuée avec 0,4eq de MeONa. Le dodécyl sulfate de sodium (SDS) est utilisé comme tensioactif (1,2wt% dans l'eau) et l'hexadécane comme agent hydrophobe (3,3wt% dans la phase organique).

La mini-émulsion présente une distribution de taille en nombre de 26nm avec un indice de polydispersité de 0.280 (mesuré par DLS Zetasizer NanoZS). La polymérisation effectuée à 60°C pendant 24h sous agitation mécanique conduit à la formation d'un latex caractérisé par une distribution de taille en nombre de 28nm et un indice de polydispersité de 0,480. Après lyophilisation, le latex est analysé par RMN ^1H dans CDCl_3 (Figure IV-5). Le spectre RMN ^1H du latex lyophilisé montre très clairement qu'il n'y a pas eu polymérisation ; seuls les pics caractéristiques des monomères sont visibles.

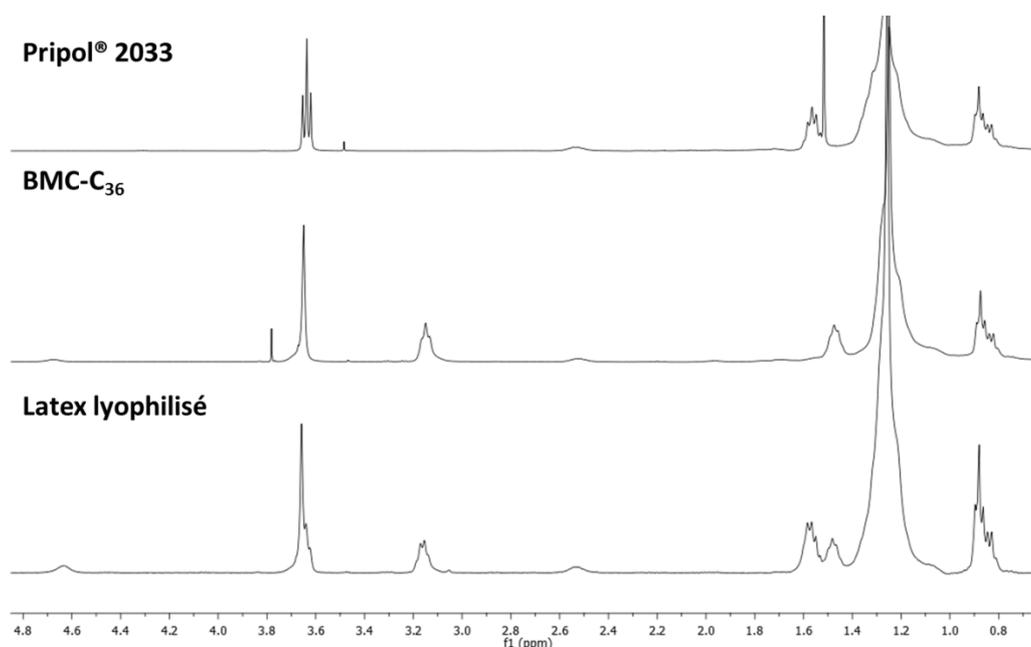


Figure IV-5 : Spectres RMN ^1H dans CDCl_3 du BMC-C₃₆, Pripol® 2033 et du latex lyophilisé correspondant

Une deuxième tentative a tout de même été effectuée dans des conditions légèrement différentes : le Pripol® 2033 a été préalablement mis sous forme d'alcoolate en présence de NaH. Le but étant d'avoir un alcoolate suffisamment hydrophobe pour limiter son hydrolyse lors de l'émulsification. Les conditions d'émulsification et de polymérisation utilisées précédemment ont été. Malheureusement, le spectre RMN ^1H du latex lyophilisé montre à nouveau que la polymérisation n'a pas eu lieu. Ces deux essais révèlent que la polymérisation en mini-émulsion par réaction de transuréthanisation n'est pas possible avec ces catalyseurs en raison de la désactivation, prévisible, de ces bases fortes (méthanolate de sodium, Pripol® 2033 sous forme alcoolate) avec l'eau.

Dans la suite de ce chapitre, la voie d'aminolyse des carbonates cycliques pour la synthèse de latex de NIPUs a donc été privilégiée.

2 De la mini-émulsion aux latex de PHU: le cas du BCC

La synthèse et la polymérisation en masse du BCC ont été étudiées dans le Chapitre III. La polymérisation pouvant se faire à 60°C sans catalyseur, ces conditions sont compatibles avec la polymérisation en mini-émulsion.

Afin de déterminer les conditions optimales pour la polymérisation en mini-émulsion, il est primordial d'obtenir en premier lieu des mini-émulsions stables et bien définies. Pour cela, le choix de la diamine, du tensioactif et de l'agent hydrophobe a été étudié et optimisé.

2.1 Choix de la diamine

Le BCC étant hydrophobe, il forme facilement une dispersion dans l'eau. Il convient d'utiliser une diamine qui soit à la fois miscible avec le BCC et qui permette l'obtention d'une émulsion. Les diamines hydrophobes (solides ou liquides à 20°C) que nous avons testées sont représentées Figure IV-6. Il y a trois diaminoalcanes possédant 4, 6 et 12 carbones, une diamine cyclo-aliphatique, l'isophorone diamine et un dérivé de dimère d'acide gras la Priamine® 1075. Hormis l'IPDA, toutes les diamines utilisées sont potentiellement bio-sourcées, assurant ainsi un taux maximal de carbone renouvelable dans les NIPUs synthétisés.

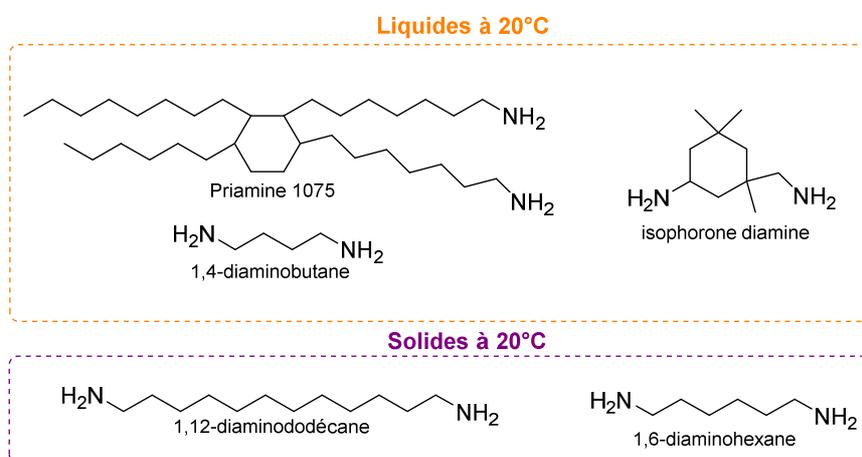


Figure IV-6 : Diamines testées en miniémulsion

Les miscibilités de ces diamines avec le BCC sont présentées dans le Tableau IV-1. Elles ont été déterminées par mélangeage de 0,1g de diamine avec 0,1g de BCC à 20°C. Les diaminoalcanes s'avèrent non miscibles avec le BCC, même à l'état fondu ; ces dernières n'ont donc pas été testées en mini-émulsion. L'isophorone diamine (IPDA) et la Priamine® 1075 sont miscibles avec le BCC.

Un autre paramètre essentiel pour assurer une polymérisation en dispersion aqueuse efficace est la non-solubilité des monomères avec l'eau. L'IPDA est soluble dans l'eau

contrairement à la Priamine® 1075. La Priamine® 1075 semble donc être un meilleur candidat, cependant l'IPDA sera aussi testé pour l'obtention de mini-émulsions. En effet, certains composés solubles dans l'eau, comme le THF, sont émulsifiables *via* l'utilisation de tensioactifs.¹⁴

Tableau IV-1 : Miscibilité des diamines avec le BCC et leur solubilité dans l'eau

	Miscibilité à 50wt% avec le BCC à 20°C	Solubilité à 10wt% dans l'eau déionisée à 20°C
Priamine® 1075	miscible	insoluble
Isophorone diamine	miscible	soluble
1,4-diaminobutane	immiscible	soluble
1,6-diaminohexane	immiscible	insoluble
1,12-diaminododecane	immiscible	insoluble

Afin de tester l'émulsification des diamines IPDA et Priamine® 1075, deux tensioactifs différents ont été testés : le dodécylsulfate de sodium, (SDS) qui est un tensioactif ionique et le Tween® 80 (aussi appelé polyoxyéthylène (20) sorbitan monooléate) qui est un tensioactif neutre (Figure IV-7). Ces tensioactifs sont classiquement employés pour l'obtention d'émulsions huile dans eau. Le tensioactif doit être utilisé à des concentrations supérieures à sa concentration micellaire critique (CMC) afin de pouvoir recouvrir la surface des gouttelettes générées lors de l'émulsification. Ainsi, la concentration en tensioactif va jouer un rôle sur la taille des gouttelettes formées : plus sa concentration est grande, plus les tailles de gouttelettes seront petites.¹⁵ Par ailleurs, les tensioactifs polymères neutres comme le Tween 80 sont utilisés en quantités massiques plus importantes que les tensioactifs ioniques moléculaires. Pour cette étude, nous avons choisi d'utiliser le SDS à 1,7wt% (5,9 CMC) dans l'eau et le Tween 80 à 10wt% (3630 CMC). Les équivalences entre concentration massique des tensioactifs et leurs CMC sont données en Annexe 8 pour différentes concentrations. De plus, l'hexadécane, agent hydrophobe classiquement employé en mini-émulsion pour limiter le mûrissement d'Ostwald,¹⁶ est incorporé aux diamines à 3,3wt%. D'autre part, les amines avec un pKa aux alentours de 11 (pour les amines aliphatiques) sont ionisables dans l'eau.¹⁷ Afin de limiter leur ionisation, il peut être intéressant d'utiliser une solution tampon à pH neutre au lieu de l'eau déionisée. On s'assure ainsi de limiter la formation d'ammonium dont la solubilité dans l'eau est bien plus grande.

L'émulsification est réalisée par le biais d'une sonde à ultra-sons. Les phases aqueuses (eau déionisée ou solution tampon) et organiques (diamines et hexadécane) sont

pré-mélangées quelques secondes avant de réaliser l'émulsification aux ultra-sons pendant 120s. Les résultats de ces essais d'émulsification sont rapportés dans le Tableau IV-2.

Tableau IV-2 : Emulsification des diamines en solution aqueuse de SDS ou Tween® 80

	Phase aqueuse	Priamine® 1075 ^b	IPDA ^b
SDS	Eau déionisée	émulsion	solution limpide
1.7wt% ^c	Solution tampon pH7 ^a	/ ^d	/ ^d
Tween 80	Eau déionisée	émulsion	solution limpide
10wt% ^c	Solution tampon pH7 ^a	émulsion	solution limpide

^a La solution tampon à pH7 est préparée à partir d'eau déionisée, Na₂HPO₄ et KH₂PO₄; ^b Les diamines sont mélangées à 3.3wt% d'hexadécane, il y a 500mg de diamine pour 10mL d'eau; ^c Pourcentages par rapport à la phase aqueuse. ^d Le SDS n'est pas soluble dans la solution tampon.

Pour l'IPDA, quelles que soient les conditions testées, aucune émulsion n'est obtenue, c'est-à-dire qu'une solution limpide est observée. Cette diamine n'est donc pas émulsifiable à cause de son affinité avec l'eau. *A contrario*, dans le cas de la Priamine® 1075, toutes les conditions testées permettent l'obtention d'une émulsion. La Priamine® 1075 a donc été conservée dans la suite de l'étude. Par ailleurs, la solution tampon n'apporte pas de plus-value, et n'a pas été utilisée dans la suite de l'étude. La stabilité et la caractérisation des émulsions de monomères, en fonction de différents paramètres sont discutées ci-après.

2.2 Choix du tensioactif

Divers tensioactifs ont été testés et sont représentés Figure IV-7 ; deux tensioactifs moléculaires ioniques SDS et CTAB ainsi que trois tensioactifs polymères et neutres : Tween 80, Tween 20 et Brij 98. Ces tensioactifs sont classiquement employés pour l'obtention d'émulsions huile dans eau, ils ont des HLB comprises entre 10 et 40.¹⁸⁻²⁰ Les CMCs et HLBs de ces tensioactifs sont rappelés en Annexe 9.

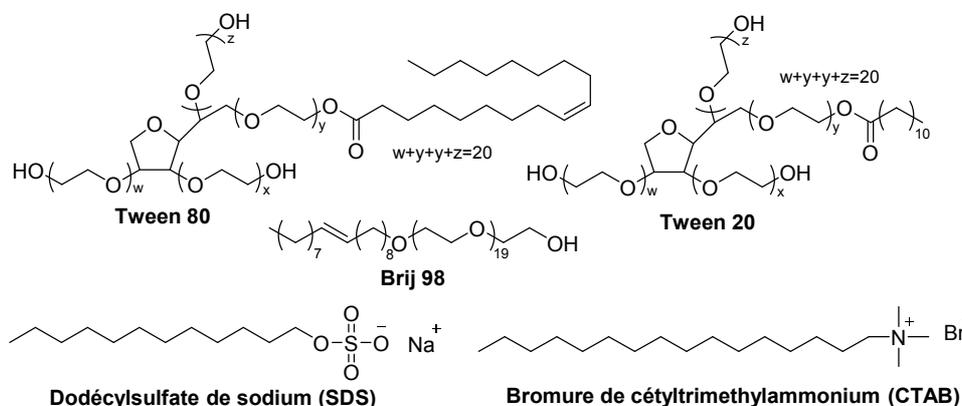


Figure IV-7: Tensioactifs envisagés pour la polymérisation en mini-émulsion de BCC et Priamine® 1075

Dans un premier temps, des tests d'émulsification ont été effectués avec les différents tensioactifs. Pour cela, les tensioactifs ioniques (SDS, CTAB) sont dissous à 0,1-1,2wt% dans l'eau, tandis que les tensioactifs polymères (Tween 20, Tween 80, Brij 98) sont dissous à 2,5-15wt%. La phase organique est composée du BCC et de la Priamine® 1075 en quantités stœchiométriques. Le taux de solide est de 20wt% pour ces tests. Aucun agent hydrophobe n'est utilisé pour ces tests car il a été montré que l'hydrophobie des corps gras permet d'éviter le mûrissement d'Ostwald (cf Supplément).¹

Dans un premier temps, la stabilité des mini-émulsions est déterminée uniquement à l'œil nu. Une mini-émulsion est considérée comme instable si au bout de 24h, des signes de déphasage, sédimentation ou crémage apparaissent. Les observations sont rapportées dans le Tableau IV-3.

Tableau IV-3 : Observations sur l'émulsification des monomères BCC et Priamine® 1075 avec divers tensioactifs pour un taux de solide de 20wt%

Tensioactifs	Concentration dans l'eau (wt%)	Stabilité à l'œil nu sur 24h
SDS	1,2	sédimentation
CTAB	0,1	déphasage
CTAB	0,2	sédimentation
CTAB	1,2	sédimentation
Tween 80	2,5	sédimentation
Tween 80	5	sédimentation
Tween 80	7,5	stable
Tween 80	10	stable
Tween 20	5	sédimentation
Tween 20	10	stable
Tween 20	15	sédimentation
Brij® 98	1,45	sédimentation
Brij® 98	3,75	sédimentation
Brij® 98	7,5	sédimentation
Brij® 98	10	sédimentation

Tous les tensioactifs utilisés ont permis l'obtention d'émulsions, cependant la plupart des émulsions ne sont pas stables sur 24h. En effet, un phénomène de sédimentation est observé. Seulement le Tween 20 (10wt%) et le Tween 80 (7,5 et 10wt%) ont permis d'avoir une stabilité à l'œil nu sur 24h. Ces tensioactifs sont des polymères et stabilisent les gouttelettes par stabilisation stérique. Il est courant d'employer des mélanges de tensioactifs de natures différentes (polymères et tensioactifs ioniques) afin de combiner une stabilisation stérique et électrostatique.²⁰ D'autres tests d'émulsification ont ainsi

été effectués en couplant le Tween 20 ou le Tween 80 avec du SDS et CTAB pour différentes concentrations. Les observations sont rapportées dans le Tableau IV-4.

Tableau IV-4 : Observations sur l'émulsification des monomères BCC et Priamine® 1075 avec des mélanges de tensioactifs ioniques et polymères pour un taux de solide de 20wt%

Tensioactifs	Concentration dans l'eau (wt%)	Stabilité à l'œil nu sur 24h
Tween 80 / SDS	6,5 / 2,5	déphasage
Tween 80 / SDS	8 / 0,12	sédimentation
Tween 80 / CTAB	8 / 0,3	sédimentation
Tween 80 / CTAB	2 / 0,5	sédimentation
Tween 80 / CTAB	5 / 0,3	sédimentation
Tween 80 / CTAB	2 / 0,2	sédimentation
Tween 20 / CTAB	5 / 0,3	sédimentation
Tween 20 / CTAB	5 / 0,2	sédimentation
Tween 20 / SDS	5 / 1,6	sédimentation
Tween 80 / Tween 20	8 / 2	sédimentation
Tween 80 / Tween 20	5 / 5	sédimentation
Tween 80 / Tween 20	2 / 8	sédimentation

Les mélanges de tensioactifs ioniques et polymères n'ont pas permis de mieux stabiliser les mini-émulsions. Au contraire, une sédimentation ou un déphasage est observé dans les 24h. Les Tween 20 et Tween 80 restent donc les deux seuls tensioactifs permettant une bonne stabilisation des mini-émulsions. Des mélanges de Tween 20 et Tween 80 entraînent une déstabilisation de l'émulsion par sédimentation.

Les mini-émulsions stables à l'œil nu avec le Tween 20 ou le Tween 80 ont alors été polymérisées à 60°C sous agitation mécanique.

Les mini-émulsions et les latex ont été analysés par DLS. Les distributions (en nombre) des tailles de gouttelettes et particules sont rapportées dans le Tableau IV-5.

Tableau IV-5 : Emulsification et polymérisation du BCC avec la Priamine® 1075 avec Tween® 20 ou Tween® 80 pour un taux de solide de 20wt%

Tensioactifs	Concentration en tensioactif dans l'eau (wt%)	Taille des gouttelettes ^a (nm)	Stabilité à l'œil nu 24h après polymérisation	Tailles des particules ^a (nm)
Tween 80	7,5	96 ^b	léger déphasage	/
Tween 80	10	100	stable	100
Tween 20	10	polydisperse	sédimentation	/

^a Tailles mesurées par DLS (Zetasizer NanoZS), correspondant à la taille moyenne en nombre. ^b Une deuxième population de plus grande taille (800nm) est observée en intensité et en volume.

La mini-émulsion avec 10wt% de Tween 20 se caractérise par une distribution de tailles de gouttelettes très polydispense (difficile à mesurer par DLS). La polymérisation a tout de même été effectuée mais, comme attendu, le latex obtenu n'est pas stable puisqu'un début de sédimentation est observé dans les 24h.

Concernant les mini-émulsions avec 7,5wt% et 10wt% de Tween 80 ces dernières présentent des tailles de gouttelettes autour de 100nm. Avec 10wt% de Tween 80, l'indice de polydispersité en taille des gouttelettes est faible (PDI=0,103). Avec 7,5wt% de Tween 80 la mini-émulsion présente un caractère bimodal, avec des gouttelettes de taille autour de 100nm et 800nm (Figure IV-8). La distribution en nombre de l'analyse par DLS ne fait apparaître que la population à 100nm, ce qui confirme que la deuxième population à 800nm est minoritaire et probablement due à la formation d'agrégats.

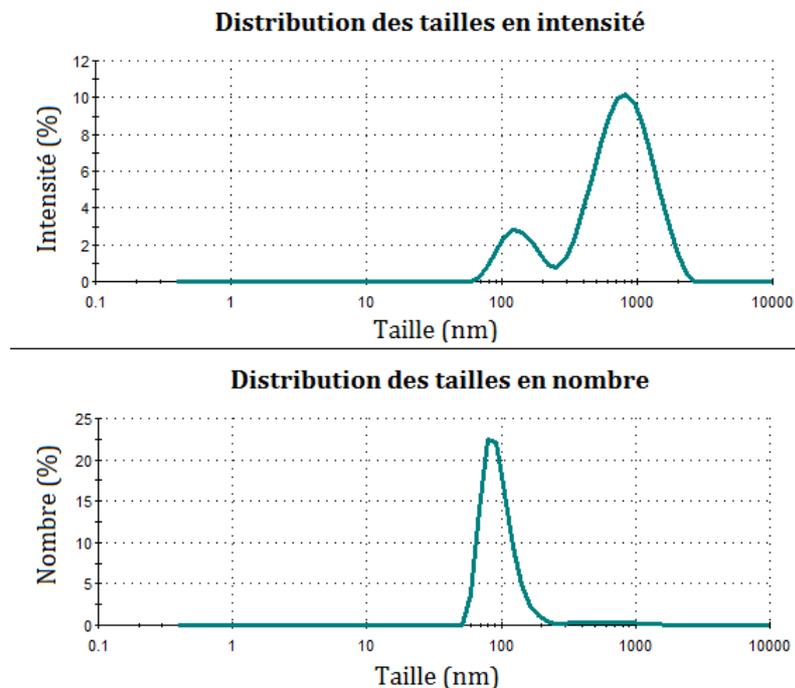


Figure IV-8 : Distributions des tailles de gouttelettes de la mini-émulsion de BCC et Priamine® 1075 obtenue avec 7,5wt% de Tween 80 dans l'eau, pour un taux de solide de 20wt% (PDI=0,267)

Après polymérisation, le latex obtenu avec 7,5wt% de Tween 80, présente la formation de particules visibles à l'œil nu. Cela indique une déstabilisation par coalescence ou mûrissement d'Ostwald. En revanche, aucune déstabilisation n'est observée à l'œil nu pour le latex préparé avec 10wt% de tensioactif. Cette concentration en tensioactif permet donc de mieux stabiliser les particules. L'analyse par DLS permet de le confirmer puisque le latex est monodisperse, avec des tailles de particules de 100nm et un indice de polydispersité faible de 0,084, comme il est illustré à la Figure IV-9. Ces tailles sont

similaires aux tailles de gouttelettes de la mini-émulsion de départ, indiquant que le procédé de polymérisation en mini-émulsion est efficace dans ce cas.

Ces résultats nous permettent de confirmer que la stabilisation des gouttelettes est efficace contre la coalescence et le mûrissement d'Ostwald, lorsque 10wt% de Tween 80 sont utilisés. La présence d'agent hydrophobe n'est pas ici nécessaire : les monomères sont suffisamment hydrophobes pour éviter le mûrissement d'Ostwald.

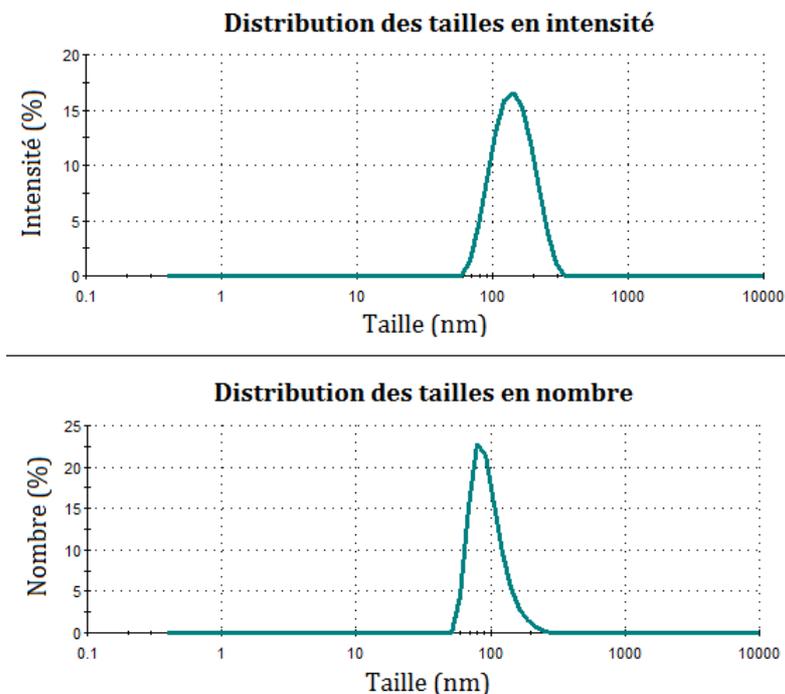


Figure IV-9 : Distributions des tailles de particules du latex obtenu par polymérisation en mini-émulsion du BCC avec la Priamine® 1075 avec 10wt% de Tween® 80 dans l'eau, pour un taux de solide de 20wt% (PDI=0,084)

La concentration en Tween 80 de 10wt% dans l'eau a été retenue pour la suite de l'étude. Cette concentration en Tween 80 a été déterminée pour un taux de solide de 20wt% ; il faudra donc l'adapter pour des taux de solide supérieurs qui sont généralement recherchés. La formulation optimisée est récapitulée dans la Figure IV-10.

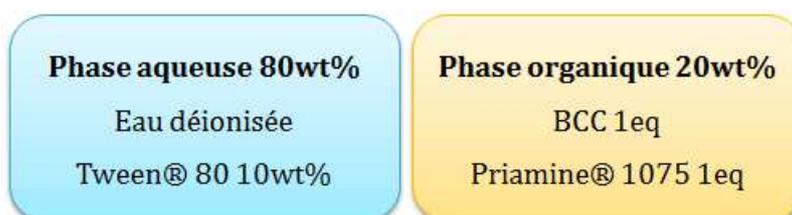


Figure IV-10 : Formulation optimisée pour la polymérisation en mini-émulsion du BCC avec la Priamine® 1075

2.3 Augmentation du taux de solide

D'un point de vue économique et pratique, des taux de solide autour de 50wt% sont recherchés. La formulation optimisée précédemment (Figure IV-10) a donc été appliquée à des taux de solide de 30, 40 et 50wt%. Les temps d'émulsification avec la sonde à ultra-sons ont été augmentés à 240s pour ces taux de solide. En effet, 120s ne suffisent pas à obtenir une émulsion laiteuse homogène à l'œil nu. Les conditions d'émulsification sont rapportées dans la première partie du Tableau IV-6. Pour un taux de solide de 30wt%, une mini-émulsion stable sur 24h à l'œil nu est obtenue. Pour les taux de solide de 40 et 50wt%, une déstabilisation des mini-émulsions est observée par l'apparition de gouttelettes de monomères visibles ($\sim 100\mu\text{m}$). Cela peut s'expliquer par une quantité de tensioactif trop faible pour recouvrir la totalité de la surface de l'interface eau/gouttelettes. D'autres tests ont été effectués avec des concentrations en Tween 80 plus importantes pour des taux de solide de 30 et 40wt% (Tableau IV-6).

Tableau IV-6 : Observations des mini-émulsions de BCC et Priamine® 1075 pour différents taux de solide

Taux de solide (wt%)	Concentration en Tween 80 dans l'eau (wt%)	Temps d'émulsification aux ultra-sons (s)	Stabilité à l'œil nu de la mini-émulsion sur 24h
20	10	120	stable
30	10	240	stable
40	10	240	déstabilisation
50	10	240	déstabilisation
30	17	240	stable
40	17	240	déstabilisation
40	27	240	déstabilisation

Pour un taux de solide de 30wt% et une concentration en tensioactif de 17wt%, une mini-émulsion stable (sur 24h) à l'œil nu est obtenue. Ce n'est pas le cas des mini-émulsions à 40wt% de taux de solide, que ce soit avec 17 ou 27wt% de tensioactif dans l'eau ; une déstabilisation est observée dans les deux cas avec l'apparition de gouttelettes visibles à l'œil nu ($\sim 100\mu\text{m}$). L'augmentation de la quantité de tensioactif ne permet pas ici de mieux stabiliser les gouttelettes contre la coalescence.

Les trois mini-émulsions stables à l'œil nu ont été caractérisées par DLS et polymérisées à 60°C pendant 24h sous agitation mécanique (taux de solide de 20wt% pour 10wt% de Tween 80 dans l'eau, taux de solide de 30wt% pour 10 et 17wt% de Tween 80 dans l'eau). Les caractéristiques des latex sont rapportées dans le Tableau IV-7.

Tableau IV-7: Observations et tailles de particules des latex de BCC et Priamine® 1075 pour différents taux de solide

Taux de solide (wt%)	Concentration en Tween 80 dans l'eau (wt%)	Stabilité à l'œil nu 24h après polymérisation	Tailles des particules ^a (nm)
20	10	stable	100
30	10	stable	95 ^b
30	17	stable	75 ^b

^a Tailles mesurées par DLS (Zetasizer NanoZS), correspondant à la taille moyenne en nombre. ^b Une deuxième population de plus grande taille (800nm) est observée en intensité et en volume.

Tous les latex sont stables à l'œil nu sur 24h après polymérisation. Les distributions des tailles des particules des latex à 30wt% de taux de solide sont bimodales, avec une population autour de 800nm et une autre à 95nm pour 10wt% de Tween 80 et 75nm pour 17wt% de Tween 80. La population à 800 nm est uniquement visible en intensité, elle est donc minoritaire. La diminution de taille de 100nm à 75nm avec 10wt% et 17wt% de Tween 80 s'explique logiquement par la plus grande surface de recouvrement des gouttelettes avec l'augmentation de la concentration en tensio-actif.

Cependant, l'augmentation de la quantité de tensioactif ne permet pas de former des latex stables pour des taux de solide supérieurs à 30wt%. Ce phénomène est dû très probablement à la difficulté d'émulsifier les monomères en raison de leur viscosité importante. Dans la suite de cette étude, un autre procédé de mise en émulsion avec un rotor-stator a été testé (Ultra-Turrax).

2.4 Autre procédé de mise en émulsion: le procédé Ultra-Turrax

La technique d'émulsification par ultra-sons est extrêmement intéressante mais est difficilement exploitable à des échelles importantes; les systèmes rotor-stator sont une alternative usuelle à l'échelle industrielle.²¹ Afin de montrer la faisabilité de l'émulsification de notre système avec ce type de procédé, nous avons effectué un test avec un Ultra-Turrax T18 équipé d'un axe S18-10G. Pour cela, les conditions optimales déterminées précédemment ont été utilisées: 20wt% de taux de solide, 10wt% de Tween 80 dans l'eau. Un pré-mélange des phases organiques et aqueuses est réalisé par agitation magnétique. L'émulsification par Ultra-Turrax est ensuite appliquée pendant 15min à 12 000 rpm à température ambiante. Une mini-émulsion laiteuse est obtenue, qui est stable à l'œil nu sur 24h. Les analyses DLS (Vasco de Cordouan) montrent que la distribution de tailles des gouttelettes est bimodale, avec une population à 70nm et une seconde à 800nm (Figure IV-11). Ces tailles sont similaires à celle obtenues par le procédé ultra-sons. A noter cependant que lors du procédé Ultra-Turrax, un léger

moussage est observé en surface, probablement dû à l'incorporation d'air dans l'axe rotor-stator.

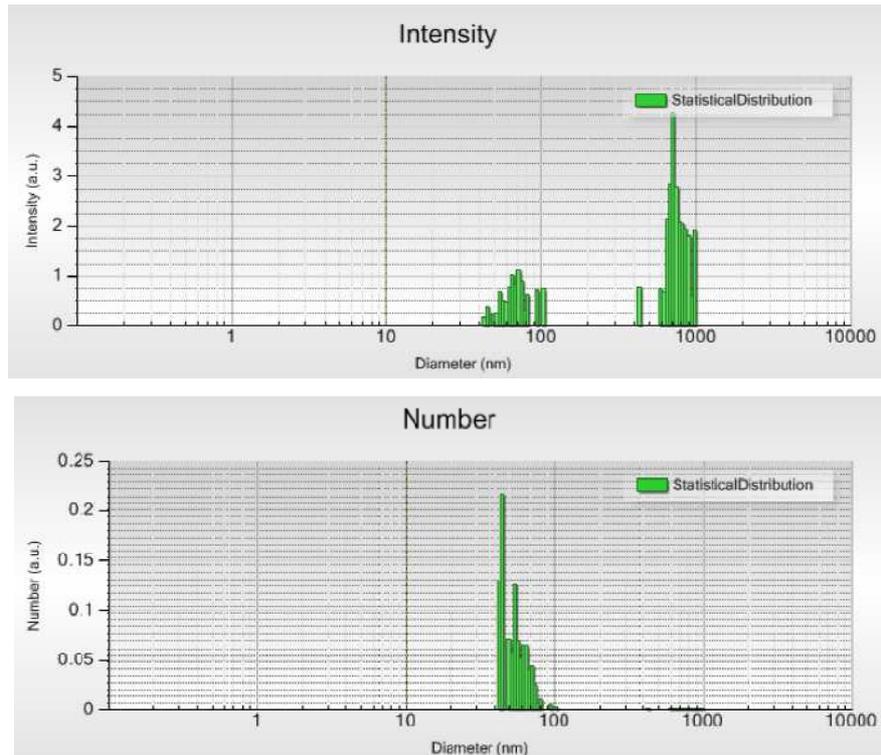


Figure IV-11: Distribution en intensité et en nombre des tailles des gouttelettes de la mini-émulsion de BCC et Priamine® 1075 obtenue avec 10wt% de Tween 80 avec l'Ultra-Turrax pour un taux de solide de 20wt%
(mesuré au Vasco de Cordouan)

La polymérisation à partir de cette mini-émulsion a ensuite été réalisée dans les mêmes conditions que précédemment (24h, 60°C, 300rpm). Le latex obtenu est stable à l'œil nu sur 24h. L'analyse par DLS révèle que le latex est bimodal et présente deux populations de taille légèrement supérieure à celles de l'émulsion, respectivement à 100 et 900nm (Figure IV-12).

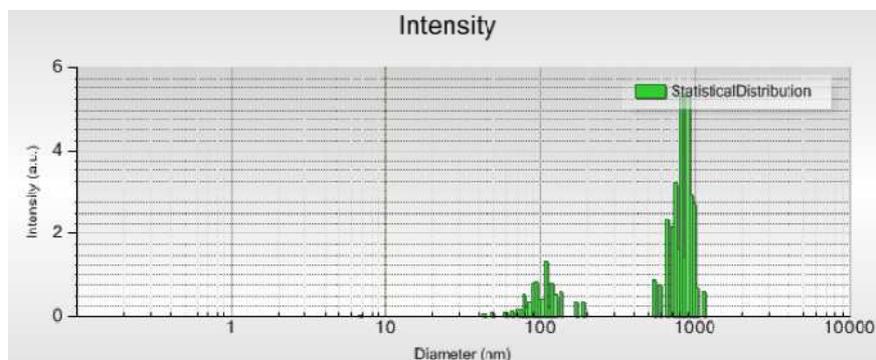


Figure IV-12: Distribution en intensité des tailles de particule du latex obtenu par polymérisation en mini-émulsion du BCC et de la Priamine® 1075, avec 10wt% de Tween 80 et par émulsification à l'Ultra-Turrax pour un taux de solide de 20wt%
(mesuré au Vasco de Cordouan)

Ces résultats en termes de stabilité colloïdale et distribution de tailles sont très proches de ce que nous avons obtenu par le procédé ultra-sons. Ainsi, le procédé Ultra-Turrax est une méthode d'émulsification adaptée à notre système. Ce procédé présente l'avantage de ne pas entraîner une augmentation drastique de la température contrairement aux ultra-sons et d'être adaptable à de plus grand volume assurant ainsi la possibilité de montée en échelle.

2.5 Caractéristiques moléculaires des latex de PHU

Afin de mesurer les propriétés des PHUs obtenus par polymérisation en mini-émulsion, les latex ont été lyophilisés. Le polymère est alors dissous dans un minimum de THF puis précipité dans un grand volume d'eau, afin d'éliminer en grande partie le Tween®80, et récupéré après centrifugation. Pour cette étude, les mini-émulsions et latex ont été obtenus avec un taux de solide de 20wt%, en présence de 10wt% de Tween 80 ; l'émulsification est effectuée sous ultra-sons pendant 240s.

Deux lots de BCC ont été utilisés pour cette étude, leurs analyses RMN ¹H sont identiques (Annexe 10). Pour chaque lot de BCC, la polymérisation a été effectuée en masse et en mini-émulsion afin de comparer les masses molaires des PHUs obtenus. Le Tableau IV-8 regroupe les caractéristiques des latex obtenus.

Tableau IV-8 : Caractéristiques des latex obtenus par polymérisation en mini-émulsion et des PHUs obtenus par polymérisation en masse correspondants (polymérisation du BCC et de la Priamine® 1075 à 60°C, 24h)

Lot de BCC	Polymérisations en mini-émulsion				Polymérisations en masse	
	Stabilité à l'œil nu des latex sur 24h	Tailles de particules (nm) ^a	M _w (kg.mol ⁻¹) [Đ] ^b	T _g (°C) ^c	M _w (kg.mol ⁻¹) [Đ] ^b	T _g (°C) ^c
Lot 1	stable	100	11,2 [1,7]	-24	10,7 [1,7]	-19
Lot 2	stable	polydisperse ^d	5,5 [1,8]	-27	19,6 [1,9]	-16

^a Tailles mesurées par DLS (Zetasizer NanoZS), correspondant à la taille moyenne en nombre. ^b Mesuré par SEC dans le THF avec un calibrage standard au polystyrène. ^c Mesuré par DSC sur le deuxième cycle à 10°C.min⁻¹. ^d La polydispersité de l'échantillon n'a pas permis de mesurer la distribution de taille de particules en DLS (idem pour la mini-émulsion correspondante).

Les résultats sont différents pour les deux lots de BCC. Le 1^{er} lot permet d'obtenir un latex monodisperse avec des tailles de particules de 100nm. Le deuxième lot présente une distribution importante de tailles de particules à l'instar de la mini-émulsion de départ. Cette polydispersité indique une instabilité de la mini-émulsion par floculation, coalescence ou mûrissement d'Ostwald. Ces résultats différents peuvent être expliqués

par les différences entre les lots de BCC. En effet, bien que les spectres RMN des BCC des deux lots soient identiques, il est possible que des traces d'impuretés ou de solvant résiduel issus de la synthèse du BCC perturbent l'émulsification et/ou la stabilité des mini-émulsions.

Les masses molaires des PHUs obtenus en mini-émulsion sont de $M_w=11,2 \text{ kg.mol}^{-1}$, $\mathcal{D}=1,7$ pour le Lot 1 et de $M_w=5,5 \text{ kg.mol}^{-1}$, $\mathcal{D}=1,8$ pour le Lot 2. La masse molaire du PHU obtenu en masse avec le Lot 1 du BCC est de $M_w= 10,7\text{kg.mol}^{-1}$ ($\mathcal{D}=1,7$) ; celle-ci est similaire à celle du PHU obtenu en mini-émulsion. Les chromatogrammes SEC de ces PHUs sont représentés en Figure IV-13. Nous pouvons noter que la population de faible masse observée sur le chromatogramme SEC du PHU obtenu en masse n'apparaît pas sur celui du PHU obtenu en mini-émulsion. La méthode de récupération du PHU obtenu en mini-émulsion par lyophilisation, précipitation puis centrifugation explique la perte de cette population.

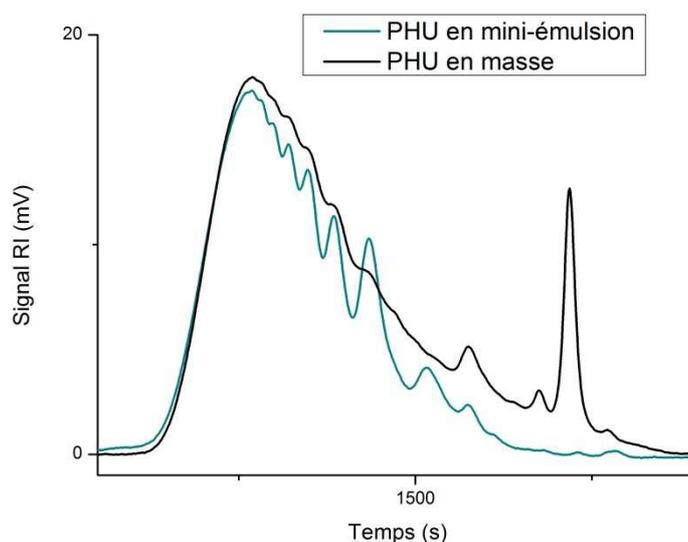


Figure IV-13 : Chromatogrammes SEC dans le THF des PHUs obtenus en masse et en mini-émulsion avec le couple BCC(Lot 1)/Priamine® 1075 à 60°C en 24h

Les masses molaires des PHUs issus du Lot 2 de BCC et préparés en miniémulsion, s'avèrent plus faibles ($M_w=5,5 \text{ kg.mol}^{-1}$, $\mathcal{D}=1,8$) que celles des PHUs préparés en masse ($M_w=19,6 \text{ kg.mol}^{-1}$, $\mathcal{D}=1,9$) à partir du même lot. Contrairement au latex obtenu avec le Lot 1, celui-ci est polydisperse et instable, ceci peut expliquer que les caractéristiques moléculaires des polymères formés soient différentes de celles des polymères préparés en masse.

De plus, la différence de masse molaire des PHUs réalisés en masse à partir des lots 1 et 2 peut aisément s'expliquer par un écart à la stœchiométrie entre les fonctions amine et

carbonate. Enfin, les dispersités \bar{M}_w/\bar{M}_n sont proches de 2 indiquant une bonne conversion des fonctions réactives à 60°C après 24h de polymérisation.

Les spectres RMN ^1H des PHUs élaborés en masse et en mini-émulsion sont parfaitement superposables quels que soient les lots de BCC utilisés. La Figure IV-14 présente les spectres obtenus avec le Lot 1 de BCC. Des traces d'eau et de Tween® 80 sont encore visibles sur le spectre du PHU obtenu par polymérisation en mini-émulsion.

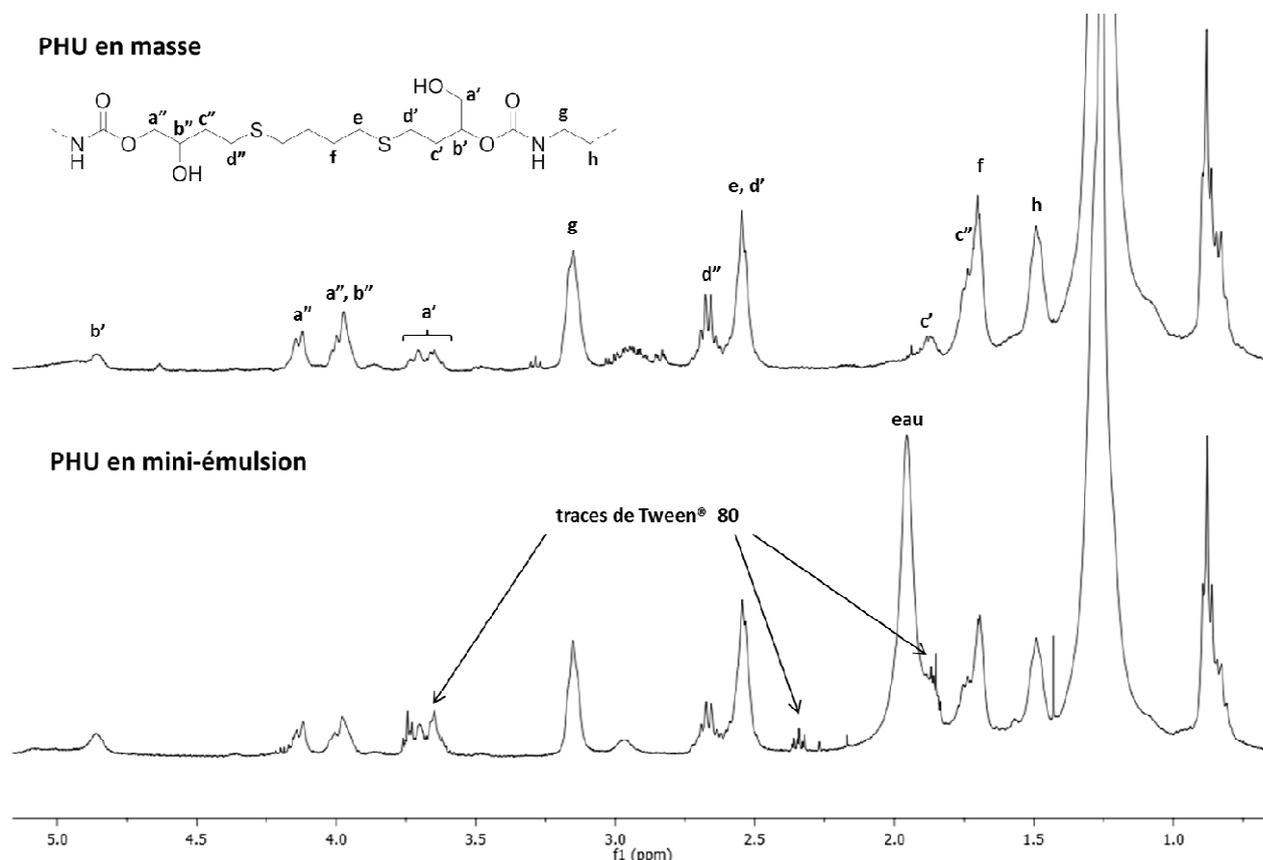


Figure IV-14 : Spectres RMN ^1H dans CDCl_3 des PHUs obtenus par polymérisation du BCC avec la Priamine® 1075 en masse et en mini-émulsion à 60°C en 24h

L'analyse par DSC des PHUs obtenus a permis de déterminer leur T_g . Celles-ci sont plus basses pour les PHUs obtenus par polymérisation en mini-émulsion ($T_g = -24^\circ\text{C}$ pour le Lot 1 et -27°C pour le Lot 2) que pour ceux obtenus par polymérisation en masse ($T_g = -19^\circ\text{C}$ pour le Lot 1 et -16°C pour le Lot 2). Cela peut s'expliquer par la présence de traces de Tween® 80 résiduel qui plastifient le PHU. En effet, le Tween® 80 est semi-cristallin ($T_m = -65^\circ\text{C}$, $T_f = -11^\circ\text{C}$), sa présence sous forme de traces plastifie le PHU, pouvant entraîner une diminution de la température de transition vitreuse. De plus, les T_g sont logiquement plus élevées pour les PHUs de plus haute masse molaire.

Cette étude nous a permis de montrer qu'il était possible de synthétiser des PHUs en mini-émulsion. Les résultats en termes de masse molaire des PHUs et stabilité des

émulsions et latex ainsi formés sont dépendants des différents lots de BCC utilisés. Ces divergences ne sont pas vraiment expliquées ; elles peuvent provenir de la présence d'impuretés dans un lot, ou de traces de solvant résiduel (chloroforme) issues de la synthèse du BCC.

Dans la suite de ce chapitre, la synthèse de latex de PHU entièrement bio-sourcés à partir de monomères bis-carbonates cycliques lipidiques est discutée.

3 Latex de PHUs issus de bis-carbonates cycliques bio-sourcés

3.1 Résultats préliminaires

De précédents travaux ont été effectués au laboratoire sur la synthèse de bis-carbonates cycliques dérivés d'huiles végétales.²²⁻²⁵ Ces bis-carbonates cycliques à cinq chaînons sont représentés en Figure IV-15 ; ils sont issus de l'époxydation puis de la carbonatation des diesters gras correspondants ; leurs méthodes de synthèse sont décrites par Maisonneuve *et al.*²² La plupart de ces bis-carbonates répondent partiellement au cahier des charges du projet car ils sont liquides et leurs synthèses bien maîtrisées ; cependant ils présentent une cinétique de polymérisation plutôt lente, notamment à 60°C.²⁵ Nous avons néanmoins testé deux bis-carbonates 'internes' BCI-C₄, BCI-C₃₆ et un bis-carbonate terminal BCT pour évaluer leur potentiel de polymérisation en dispersion aqueuse.

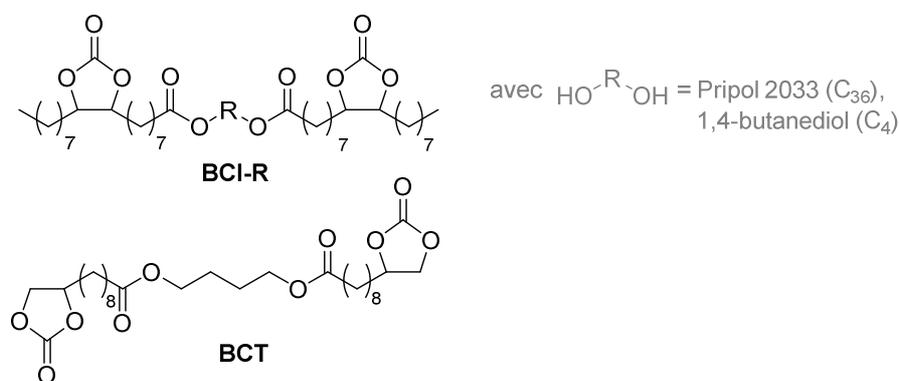


Figure IV-15 : Bis-carbonates cycliques dérivés d'acide oléique et d'acide undécénoïque

Les émulsions de ces bis-carbonates bio-sourcés avec la Priamine® 1075 ont été effectuées en présence de Tween 80 (10 wt% dans l'eau) et sans agent hydrophobe pour un taux de solide de 20wt%. L'émulsification se fait par sonde à ultra-sons pendant 120s. S'ensuit la polymérisation à 60°C, sous agitation mécanique à 300rpm pendant 24h.

Les tailles des gouttelettes et des particules, ainsi que les masses molaires des polymères ainsi formés sont rapportées dans le Tableau IV-9. Les masses molaires ont été déterminées après avoir éliminé le Tween 80 lorsque cela a été possible. Pour cela, les latex sont lyophilisés puis dissous dans un minimum de THF pour être ensuite précipités dans un grand volume d'eau. Le polymère est alors récupéré par centrifugation.

Tableau IV-9 : Caractéristiques des émulsions et latex obtenus par polymérisation des BCI-R et BCT avec la Priamine® 1075 en mini-émulsion pour un taux de solide de 20wt%

Bis-carbonate	Taille des gouttelettes ^a (nm) [PDI]	Tailles des particules ^a (nm) [PDI]	M _w ^b (kg.mol ⁻¹) [Đ]
BCI-C ₃₆	115 [0,288]	110 [0,221]	/ ^c
BCI-C ₄	190 [0,211]	190 [0,204]	/ ^c
BCT	115 [0,232]	95 [0,239]	6,5 [1,75]

^a Tailles mesurées par DLS (Zetasizer NanoZS), correspondant à la taille moyenne en nombre, et indice de polydispersité PDI correspondant. ^b M_w et Đ déterminés par SEC dans le THF avec un calibrage standard polystyrène. ^c Le Tween 80 n'a pas pu être éliminé du milieu réactionnel.

L'émulsification par sonde à ultrasons permet d'obtenir des mini-émulsions stables à l'œil nu quel que soit le bis-carbonate utilisé. Les mini-émulsions obtenues ont des tailles de gouttelettes comprises entre 115-190nm avec des indices de polydispersité de 0,211-0,288. Aucune déstabilisation à l'œil nu n'est observée (sédimentation, crémage, floculation). Après polymérisation, les tailles de particules sont similaires à l'émulsion de départ lorsque BCI-C₃₆ et BCI-C₄ sont utilisés. Elles sont légèrement plus petites dans le cas de BCT (95nm). Les masses molaires des PHUs n'ont pas pu être mesurées pour les latex à base de BCI-C₃₆ et BCI-C₄ car, dans le premier cas, il est impossible de récupérer le produit par centrifugation et, dans le second cas, le produit lyophilisé ne précipite pas dans l'eau. Dans ces deux cas, une analyse SEC a tout de même été effectuée sur le produit lyophilisé (Figure IV-16) qui révèle la présence de Tween 80 et un début d'oligomérisation. Ces faibles masses molaires peuvent expliquer pourquoi la méthode de récupération du produit par précipitation/centrifugation n'a pas été efficace. Ces résultats sont à comparer à la polymérisation en masse des BCI-C₃₆ et BCI-C₄ avec la Priamine 1075 à 60°C pendant 24h : seuls des oligomères sont obtenus avec une masse molaire M_w de l'ordre de 4 kg.mol⁻¹ (Đ=1,4-1,6). Ces faibles dispersités sont indicatrices d'une faible conversion des fonctions carbonates limitant l'accès à des PHUs de hautes masses molaires.

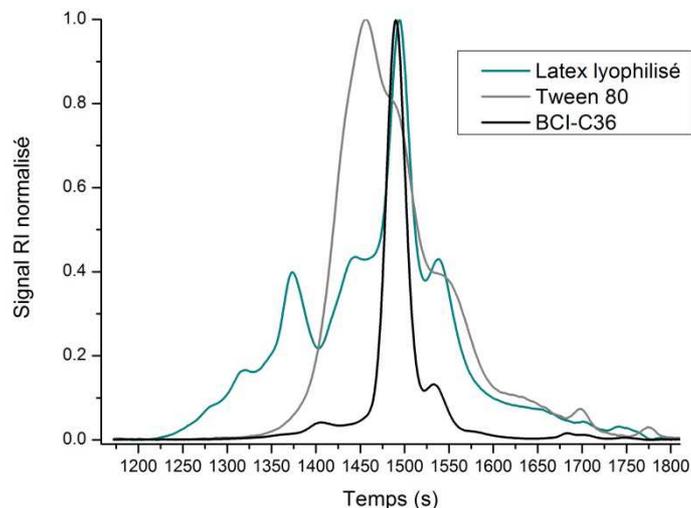


Figure IV-16 : Chromatogrammes SEC du latex lyophilisé issu de la polymérisation en mini-émulsion du BCI-C₃₆ avec la Priamine® 1075, du Tween 80 et du BCI-C₃₆

Dans le cas de la polymérisation en mini-émulsion du BCT, dont les carbonates terminaux sont plus réactifs, avec la Priamine® 1075, un polymère est obtenu, ce qui a permis d'éliminer en partie le Tween 80 par précipitation/centrifugation. La masse molaire du PHU formé est de $M_w=6,5 \text{ kg.mol}^{-1}$, $\bar{D}=1,75$. Ces valeurs sont comparables à celles obtenues lors de la polymérisation en masse, dans les mêmes conditions (24h, 60°C) : $M_w=5,7 \text{ kg.mol}^{-1}$, $\bar{D}=1,7$. Les chromatogrammes SEC correspondants sont représentés Figure IV-17. Il est important de noter que les conditions de récupération par précipitation du PHU synthétisé en mini-émulsion, éliminent les plus faibles masses molaires, ce qui peut expliquer la différence des M_w mesurées.

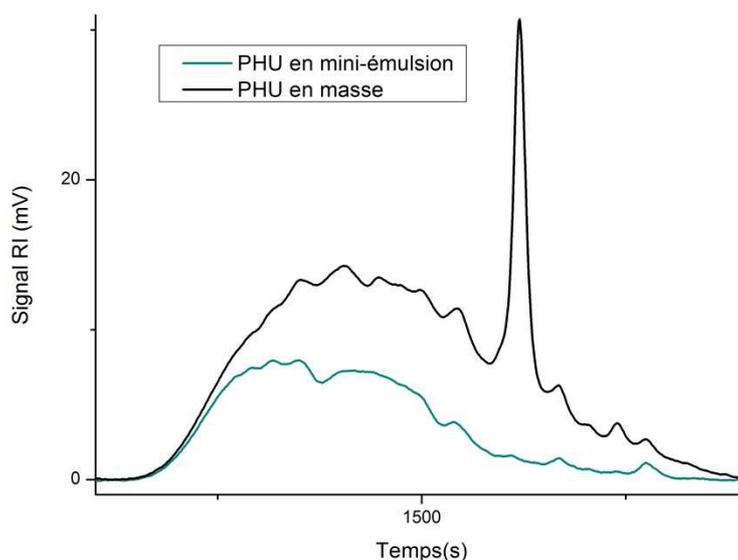


Figure IV-17 : Chromatogrammes SEC du PHU issu de la polymérisation en masse et en mini-émulsion du BCT avec la Priamine® 1075

Ces premiers résultats sont encourageants : les monomères bio-sourcés utilisés permettent d'obtenir des mini-émulsions avec des tailles de gouttelettes bien définies.

De plus, les caractéristiques des PHUs obtenus sont comparables à celles des PHUs synthétisés en masse. L'obtention de conversions plus élevées et donc l'accès à des PHUs de masse molaire supérieure, nécessite d'accroître la réactivité des monomères par l'utilisation de carbonates 'activés' ou de catalyseurs et/ou d'employer des températures plus élevées.

Dans la suite de ce chapitre, d'autres bis-carbonates lipidiques plus réactifs ont été évalués, à savoir les BGC-C₃₆ et BGC-E₁₄₅₀ introduits dans le Chapitre III. Leur polymérisation en masse avec la Priamine® 1075 a été étudiée et nous avons déterminé les ratios de BGC et Priamine® 1075 permettant d'atteindre des masses molaires élevées. Ces ratios, de 0,7 équivalents de Priamine® 1075 pour le BGC-C₃₆ et de 1,3 équivalents pour le BGC-E₁₄₅₀, ont été conservés tout au long de cette étude.

Dans un premier temps, la polymérisation en mini-émulsion du BGC-C₃₆ avec la Priamine® 1075 a été étudiée.

3.2 Etude des mini-émulsions et latex obtenus avec BGC-C₃₆ et Priamine® 1075

Les premiers essais de polymérisation en mini-émulsion entre le BGC-C₃₆ et la Priamine® 1075 ont été effectués dans les conditions déterminées pour le BCC, sans hydrophobe (cf Figure IV-10). Un léger crémage est observé sur les mini-émulsions et latex obtenus après 24h. Nous avons alors cherché un système tensioactif/hydrophobe plus adapté à ce couple de monomères.

3.2.1 Optimisation de la formulation

Dans un premier temps, un agent hydrophobe, l'hexadécane ou l'huile d'olive, a été ajouté à la formulation utilisée pour le BGC-C₃₆ (20wt% de taux de solide, 10wt% de Tween 80 dans l'eau). Les observations sont rapportées dans la première partie du Tableau IV-10 ; les mini-émulsions sont instables puisqu'un crémage est observé dans les 24h qui suivent l'émulsification. Par la suite, le SDS a alors été utilisé comme tensioactif avec différents agents hydrophobes. Le SDS est introduit à 1,2wt% dans la phase aqueuse. Sans hydrophobe, la mini-émulsion n'est pas stable puisqu'un déphasage est observé par l'apparition de gouttes de monomères visibles en surface. L'ajout d'agent hydrophobe (hexadécane ou huile d'olive) à 3,3wt% dans la phase organique permet d'obtenir des mini-émulsions stables à l'œil nu sur 24h. D'autres concentrations de SDS dans l'eau à 0,8wt% et 3,5wt% ont alors été testées sur des formulations contenant de

l'hexadécane comme hydrophobe. La concentration de 0,8wt% ne permet pas de stabiliser la mini-émulsion, contrairement à celle de 3,5wt%.

Tableau IV-10 : Observations sur l'émulsification des monomères BGC-C₃₆ et Priamine® 1075 avec divers tensioactifs et hydrophobes pour un taux de solide de 20wt%

Tensioactifs	Concentration dans l'eau (wt%)	Hydrophobe (wt% / phase organique)	Stabilité à l'œil nu sur 24h ^a
Tween 80	10	-	crémage
Tween 80	10	hexadécane 3,3	crémage
Tween 80	10	huile d'olive 3,3	crémage
Tween 80	10	huile de tournesol 3,3	crémage
SDS	1,2	-	léger déphasage
SDS	1,2	hexadécane 3,3	oui
SDS	1,2	huile d'olive 3,3	oui
SDS	0,8	hexadécane 3,3	léger déphasage
SDS	3,5	hexadécane 3,3	oui

^a Mini-émulsions obtenues par ultra-sons pendant 240s.

Les formulations avec 1,2wt% de SDS qui ont permis l'obtention de mini-émulsions stables à l'œil nu sur 24h ont alors été polymérisées (60°C, 24h, 300rpm). Les observations et distributions de tailles en nombre des mini-émulsions et latex correspondants sont rapportées dans le Tableau IV-11.

Tableau IV-11 : Observations et caractéristiques des mini-émulsions et latex obtenus à partir de BGC-C₃₆ et Priamine® 1075 pour un taux de solide de 20wt%

Hydrophobe à 3,3wt% de la phase organique	Concentration en SDS dans l'eau (wt%)	Taille des gouttelettes ^a (nm) [PDI]	Stabilité à l'œil nu 24h après polymérisation	Tailles des particules ^a (nm)
Hexadécane	1,2	93 [0,372]	oui	116 ^b
Huile d'olive	1,2	95 [0,371]	oui	Polydisperse ^c

^a Tailles mesurées par DLS (Zetasizer NanoZS), correspondant à la taille moyenne en nombre. ^b Une deuxième population de plus grande taille (500nm) est observée en intensité et en volume. ^c La polydispersité de l'échantillon n'a pas permis de mesurer la distribution de taille de particules en DLS.

Les mini-émulsions ont des tailles de gouttelettes aux alentours de 95nm quel que soit l'agent hydrophobe utilisé (hexadécane ou huile d'olive). Les indices de polydispersité sont de 0,37, ce qui indique une certaine polydispersité. Après polymérisation à 60°C, les latex sont stables à l'œil nu sur 24h. Lorsque l'huile d'olive est utilisée, l'analyse DLS ne permet pas de mesurer la distribution des tailles de particules en raison d'une trop grande polydispersité. En revanche, en présence d'hexadécane, la distribution des tailles de particules du latex est bimodale. La mesure en nombre indique une population principale à 116nm et une seconde minoritaire uniquement visible en intensité à

500nm. Les courbes de distribution de ce latex et de la mini-émulsion correspondante sont représentées Figure IV-18.

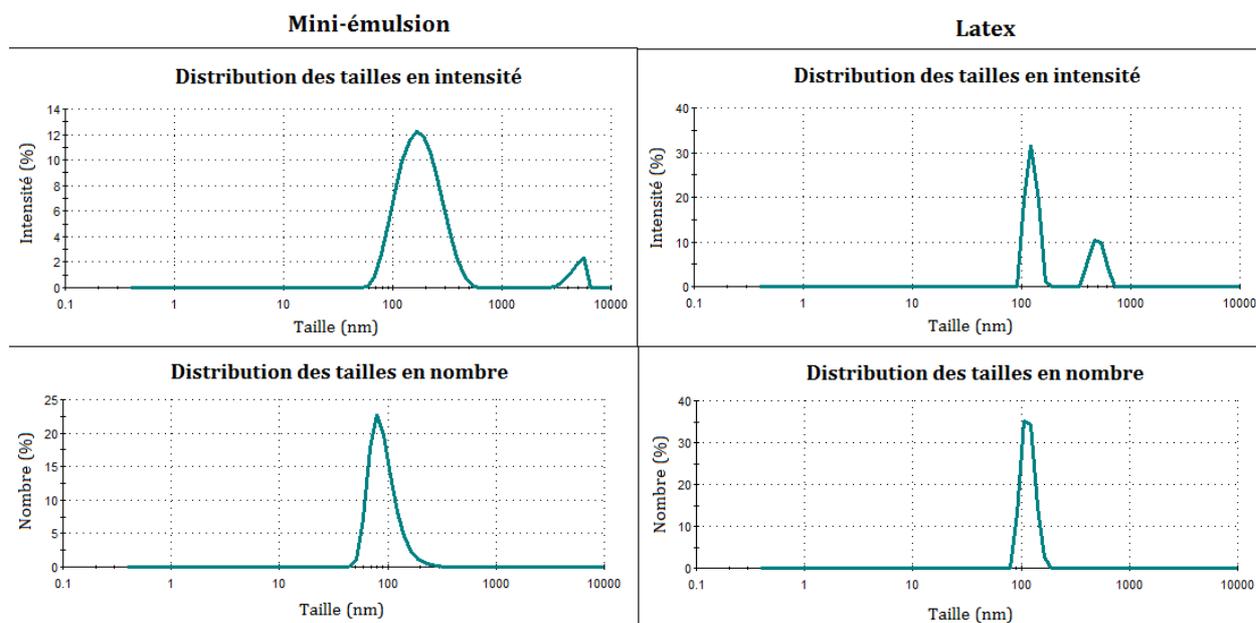


Figure IV-18 : Distribution des tailles des mini-émulsions (à gauche) et latex (à droite) obtenus avec le couple BGC-C₃₆ et Priamine® 1075, avec 1,2wt% de SDS dans l'eau et 3,3wt% d'hexadécane dans la phase organique, pour un taux de solide de 20wt%

Ces résultats sont comparables à ceux obtenus pour le couple BCC/Priamine® 1075. La population de taille à 500nm est probablement composée d'agrégats de plus petites particules élémentaires.

Les tentatives pour augmenter le taux de solide à 30wt% n'ont pas fonctionné : la viscosité du BGC-C₃₆ rend difficile l'émulsification dans ces conditions. La méthode d'émulsification par Ultra-Turrax a aussi été testée, mais les monomères s'agglomèrent autour de l'axe rotor-stator en raison de leur viscosité importante, empêchant ainsi le bon déroulement de l'émulsification. D'autres procédés à plus grande échelle mériteront d'être testés dans une suite à ce projet.

Dans la suite de cette étude, les caractéristiques moléculaires des PHUs obtenus par polyaddition du BGC-C₃₆ et de la Priamine® 1075 sont discutées.

3.2.2 Caractéristiques moléculaires des PHUs

Les données rassemblées dans le Tableau IV-12, sont relatives aux réactions de polymérisations en mini-émulsion effectuées à 60°C et aussi à 20°C et comparées à celles des mêmes polymérisations effectuées en masse. A noter que les latex obtenus sont lyophilisés avant analyse par SEC.

Tableau IV-12 : Caractéristiques des latex obtenus par polymérisation en mini-émulsion et des PHUs obtenus par polymérisation en masse correspondants (polymérisation du BGC-C₃₆ et de la Priamine® 1075)

	Polymérisations en mini-émulsion				Polymérisations en masse	
	Agent hydrophobe	Tailles de particules (nm) ^a	M _w (kg.mol ⁻¹) [Đ] ^b	T _g (°C) ^c	M _w (kg.mol ⁻¹) [Đ] ^b	T _g (°C) ^c
Polymérisations à 60°C, 24h	Hexadécane	116 ^e	7,1 [1,55]	-28	14,2 [2]	-24
	Huile d'olive	polydisperse ^d	6,8 [1,7]	<i>nd</i>		
	-	polydisperse ^d	5,8 [1,4]	-26		
Polymérisations à 20°C, 24h	Hexadécane	polydisperse ^d	6,6 [1,55]	<i>nd</i>	10,1 [1,7]	<i>nd</i>
	Hexadécane	polydisperse ^d	6,2 [1,5]	<i>nd</i>	8,6 [1,7]	<i>nd</i>

^a Tailles mesurées par DLS (Zetasizer NanoZS), correspondant à la taille moyenne en nombre. ^b Mesuré par SEC dans le THF avec un calibrage standard au polystyrène. ^c Mesuré par DSC sur le deuxième cycle à 10°C.min⁻¹. ^d La polydispersité de l'échantillon n'a pas permis de mesurer la distribution de taille de particules en DLS (idem pour la mini-émulsion correspondante). ^e Une deuxième population de plus grande taille (500nm) est observée en intensité et en volume. *nd* : non déterminé

Dans tous les cas, les masses molaires, M_w, et dispersités, Đ, des PHUs élaborés en mini-émulsion sont plus faibles que celles des PHUs préparés en masse pour les mêmes conditions de temps et de température de polymérisation (20 ou 60°C en 24h). A 60°C, les masses molaires sont de l'ordre de M_w=5,8-7,1 kg.mol⁻¹ pour des dispersités de 1,4-1,7. La nature de l'agent hydrophobe utilisé (hexadécane, huile) n'a *a priori* pas d'influence sur la masse molaire. Cependant, en l'absence d'hydrophobe la masse molaire est légèrement plus faible (M_w=5,8 kg.mol⁻¹ contre 6,8-7,1 kg.mol⁻¹ avec hydrophobe). Les dispersités sont plutôt faibles pour des polymérisations par étapes. Par ailleurs, la polymérisation en masse permet d'atteindre une masse molaire deux fois supérieure M_w=14,2 kg.mol⁻¹ avec Đ=2, comme le montre la Figure IV-19 qui représente les chromatogrammes SEC des PHUs correspondants.

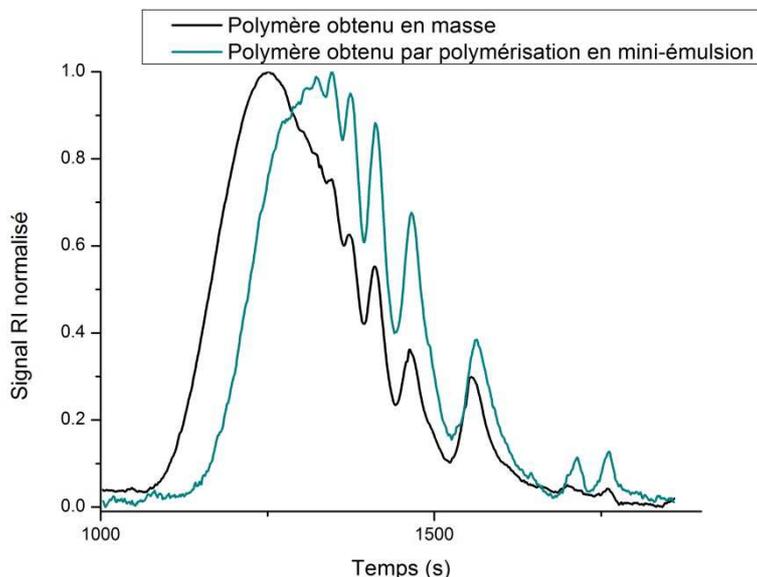


Figure IV-19 : Chromatogrammes SEC des polymères obtenus à 60°C, 24h en masse et en mini-émulsion (avec hexadécane) à partir du couple BGC-C₃₆ et Priamine® 1075

Quant aux polymérisations effectuées à 20°C, les différences de masses molaires des PHUs obtenus en masse et en mini-émulsion sont moins importantes. Les latex (avec hexadécane) ont des masses molaires de $M_w=6,2-6,6 \text{ kg.mol}^{-1}$ pour des dispersités faibles de 1,5. Les PHUs obtenus en masse ont, quant à eux, des masses molaires légèrement supérieures, $M_w=8,6-10,1 \text{ kg.mol}^{-1}$, pour une dispersité de 1,7.

Une hypothèse peut justifier cette diminution de masse molaire : une hydrolyse partielle des carbonates cycliques. Ce phénomène est favorisé par la température, ce qui expliquerait que les différences de masses molaires entre les polymérisations effectuées à 60°C sont plus importantes qu'à 20°C. L'étude des spectres RMN ¹H des PHUs obtenus en masse et en mini-émulsion (Figure IV-20) permet d'appuyer cette hypothèse. En effet, plusieurs pics apparaissent vers 3,5-4ppm dans le spectre du PHU obtenu mini-émulsion. Ceux-ci pourraient correspondre aux protons des carbones d'un carbonate hydrolysé.²⁶ Les analyses complémentaires en RMN n'ont pas permis de le vérifier étant donné la multiplicité des pics dans cette zone.

Les températures de transitions vitreuses sont plus basses pour les PHUs obtenus en mini-émulsion (-26 à -28°C contre -24°C pour les PHUs obtenus en masse), étant donné que les masses molaires sont plus faibles que pour les PHUs obtenus en masse.

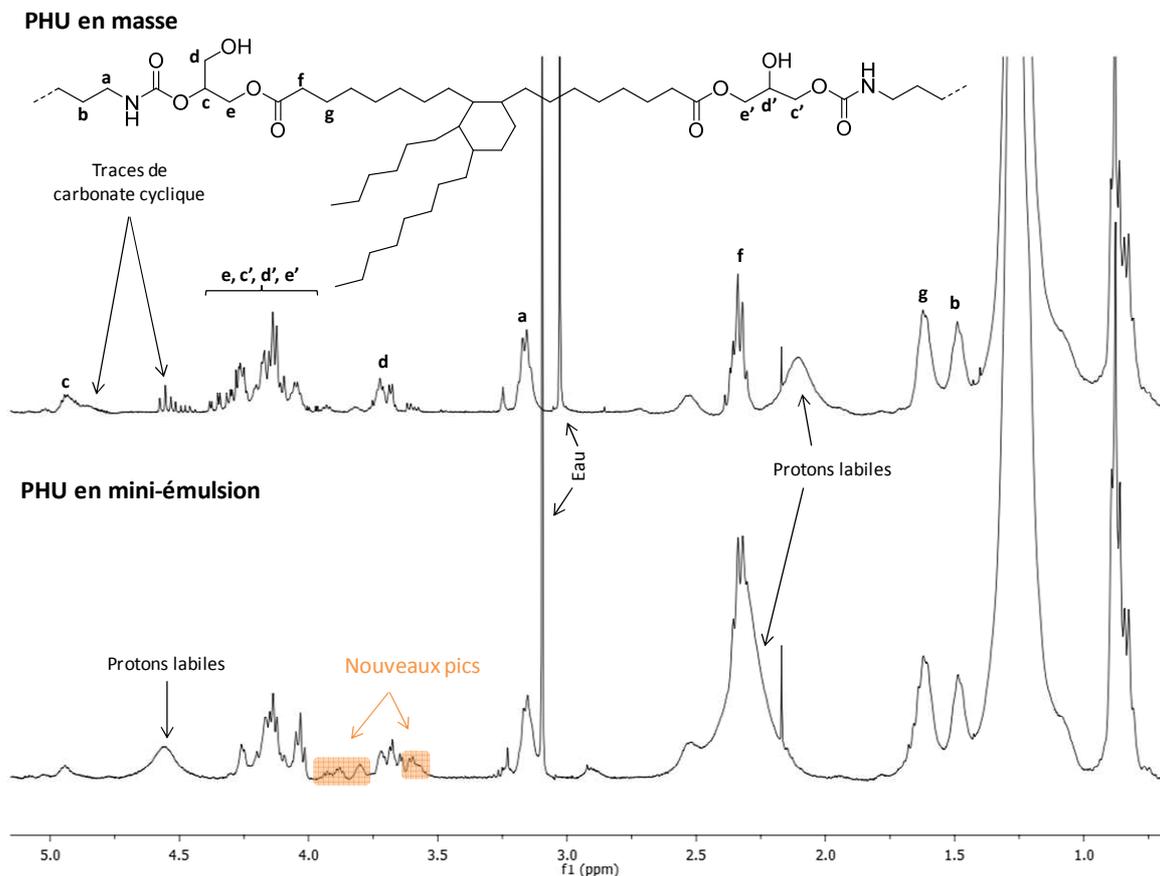


Figure IV-20 : Spectres RMN ^1H dans CDCl_3 des PHUs obtenus en masse et en mini-émulsion à 60°C en 24h avec le couple BGC- C_{36} et Priamine® 1075

Afin d'élargir la variété des PHUs bio-sourcés pouvant être obtenus par polymérisation en mini-émulsion, la suite de cette étude discute des résultats obtenus avec BGC- E_{1450} .

3.3 Etude des mini-émulsions et latex obtenus avec BGC- E_{1450} et Priamine® 1075

Afin d'étudier la polymérisation en mini-émulsion du BGC- E_{1450} avec la Priamine® 1075, nous avons gardé les conditions déterminées pour le BGC- C_{36} ; soit du SDS à 1,2wt% dans l'eau et 3,3wt% d'hexadécane dans la phase organique. En raison des quantités limitées de BGC- E_{1450} synthétisé, le taux de solide utilisé est de 10wt%. La polymérisation est effectuée à 60°C pendant 24h. La mini-émulsion et le latex sont stables sur 24h à l'œil nu, avec des tailles de particules de 140nm pour la mini-émulsion et de 200nm pour le latex, déterminées par analyse par DLS (Figure IV-21). Une deuxième population très minoritaire est également visible en intensité vers 1100nm ; il s'agit probablement d'agrégats.

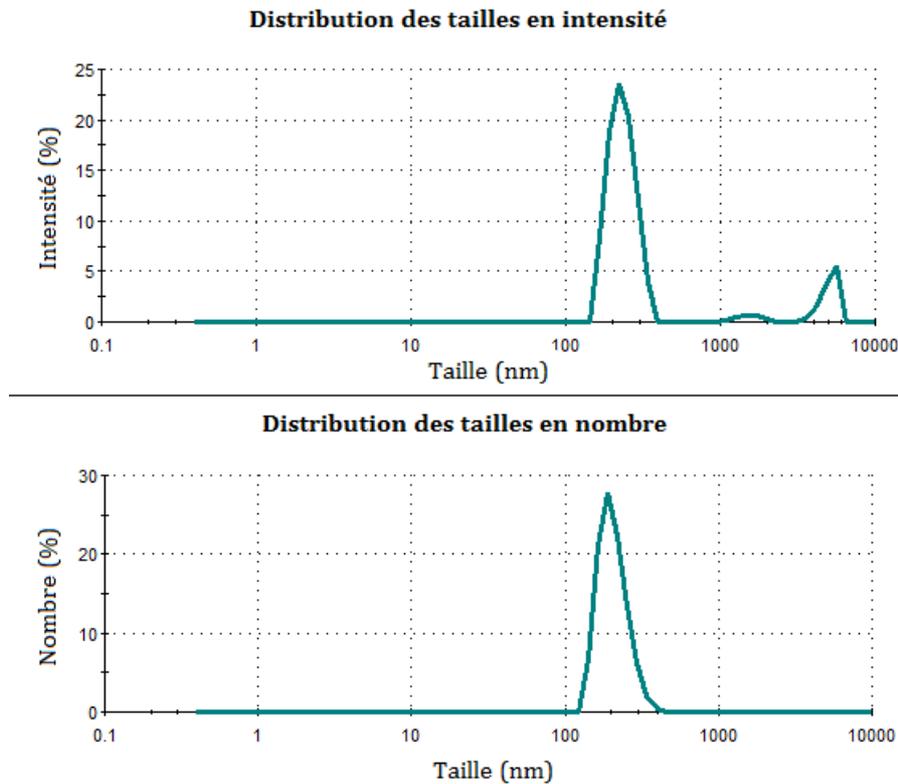


Figure IV-21 : Distribution (en intensité et en nombre) des tailles de particules du latex obtenu avec 3,3wt% d'hexadécane dans la phase organique, par polymérisation en mini-émulsion du BGC-E₁₄₅₀ avec la Priamine® 1075 (PDI=0,516)

La masse molaire M_w des PHUs obtenus par polymérisation en mini-émulsion est de $6,6 \text{ kg.mol}^{-1}$ pour une dispersité de 1,77. Dans les mêmes conditions de temps et température, les PHUs élaborés en masse ont une masse molaire supérieure : $M_w=12,1 \text{ kg.mol}^{-1}$, $\text{Đ}=1,79$ (Tableau IV-13). Les chromatogrammes SEC correspondants sont représentés en Figure IV-22.

Tableau IV-13 : Caractéristiques des PHUs obtenus en masse et en mini-émulsion avec le couple BGC-E₁₄₅₀ Priamine® 1075 à 60°C

Polymérisation en mini-émulsion	Polymérisation en masse
$M_w = 6,6 \text{ kg.mol}^{-1}$	$M_w = 12,1 \text{ kg.mol}^{-1}$
$\text{Đ} = 1,77$	$\text{Đ} = 1,79$
$T_g = -55^\circ\text{C}$	$T_g = -55^\circ\text{C}$

M_w et Đ mesurés par SEC dans le THF avec un calibrage standard au polystyrène. T_g mesurée par DSC sur le deuxième cycle à $10^\circ\text{C.min}^{-1}$.

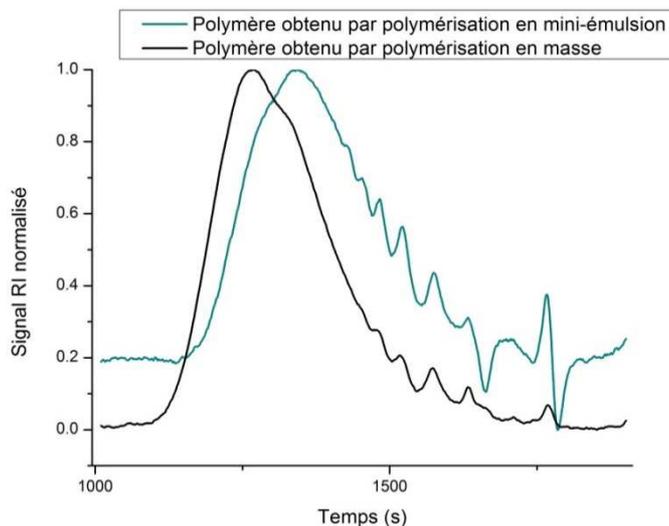


Figure IV-22 :Chromatogrammes SEC des polymères obtenus à 60°C en masse et en mini-émulsion à partir du couple BGC-E₁₄₅₀ et Priamine® 1075

Les spectres RMN ¹H dans CDCl₃ des PHUs obtenus en masse et en mini-émulsion sont représentés en Figure IV-23. Le spectre RMN ¹H du PHU obtenu en mini-émulsion montre l'apparition de pics autour de 3,5-4ppm. Comme discuté précédemment dans le cas de BGC-C₃₆, ces pics pourraient correspondre au produit de l'hydrolyse de carbonates cycliques. Les analyses RMN complémentaires ne nous ont pas permis de l'affirmer ni de l'infirmer.

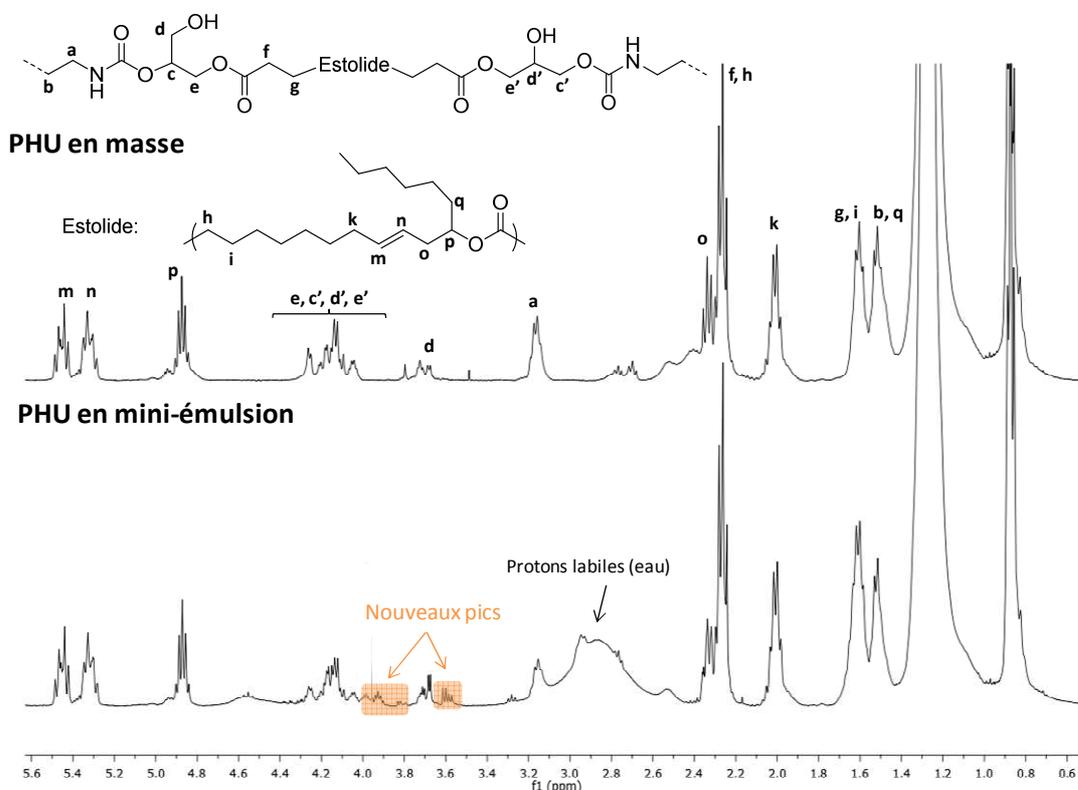


Figure IV-23 :Spectres RMN ¹H dans CDCl₃ des PHUs obtenus en masse et en mini-émulsion à 20°C en 24h avec le couple BGC-E₁₄₅₀ et Priamine® 1075

Les températures de transition vitreuse des PHUs préparés en masse et en mini-émulsion par polyaddition du BGC-E₁₄₅₀ et de la Priamine® 1075 sont identiques et très basses ($T_g = -55^\circ\text{C}$). Cette valeur est régie par la densité de chaînes pendantes apportées par l'estolide.

Conclusion

Des latex de PHUs ont été obtenus par polymérisation en mini-émulsion de bis-carbonates cycliques avec une diamine grasse, la Priamine® 1075. Les masses molaires obtenues vont jusqu'à $M_w = 11 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\bar{D} = 1,7$ lorsque le BCC est utilisé et jusqu'à $M_w = 7 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\bar{D} = 1,55$ pour les bis-carbonates BGC-C₃₆ et BGC-E₁₄₅₀. Ces valeurs sont plus faibles que ce que l'on obtient en masse dans les mêmes conditions. Plusieurs facteurs peuvent être impliqués : d'une part le procédé en mini-émulsion peut expliquer ces différences mais une hydrolyse partielle des carbonates cycliques (ou des esters) est aussi envisageable, bien qu'elle n'a pu être formellement démontrée.

L'ordre de grandeur des masses molaires observées démontre les limitations de la polymérisation par étape mais aussi de l'utilisation de matières premières bio-sourcées. La polymérisation par étape est dépendante de la stœchiométrie entre les fonctions réactives comme nous l'avons vu notamment dans le Chapitre III. Par ailleurs, les huiles végétales sont des mélanges de divers acides gras difficiles à séparer : les dimères et estolides utilisés dans cette thèse ne sont pas parfaitement bien définis. Plusieurs pistes pourraient permettre de s'affranchir de ces contraintes : l'utilisation de monomères très purs, de catalyseurs, ou la polyaddition de monomères plurifonctionnels ($f > 2$) pour l'obtention de PHUs réticulés.

Les latex de PHUs issus de la polyaddition en mini-émulsion des BGC-C₃₆ et BGC-E₁₄₅₀ avec la Priamine® 1075 ont un taux de carbone renouvelable potentiel de 100%, puisque les monomères sont issus d'huiles végétales. Le carbonate de glycérol peut avoir un taux de carbone renouvelable de 100% s'il est synthétisé à partir de glycérol issu d'huiles végétales et de dioxyde de carbone renouvelable.

Ces travaux ont été effectués à l'échelle du laboratoire sur des mini-émulsions de 15mL utilisant le procédé sonde à ultra-sons. Cette technique n'est pas utilisable sur des échelles plus importantes ; il sera donc important de s'intéresser à d'autres techniques d'émulsification telles que les homogénéisateurs haute pression¹⁶ ou les systèmes rotor-stator (cf. Chapitre I – Partie II) lors d'études futures.

Références

- (1) Rix, E.; Ceglia, G.; Bajt, J.; Chollet, G.; Heroguez, V.; Grau, E.; Cramail, H. *Polym. Chem.***2015**, 6 (2), 213–217.
- (2) Kim, B. K. *Colloid Polym. Sci.***1996**, 274 (7), 599–611.
- (3) Poussard, L.; Burel, F.; Couvercelle, J. P.; Loutelier-Bourhis, C.; Bunel, C. *J. Appl. Polym. Sci.***2006**, 100 (4), 3312–3322.
- (4) Tiarks, F.; Landfester, K.; Antonietti, M. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.***2001**, 39 (14), 2520–2524.
- (5) Dieterich, D. *Prog. Org. Coatings***1981**, 9, 281–340.
- (6) Blank, W. J. In *Polyurethane Conference*; 1996.
- (7) Blank, W. J.; Tramontano, V. J. *Prog. Org. Coatings***1996**, 27 (1-4), 1–15.
- (8) Tramontano, V. J.; Thomas, M. E.; Coughlin, R. D. In *ACS Symposium Series*; 1997; Vol. 663, pp 164–182.
- (9) Bernard, J. M. Procédé de préparation de polyhydroxy-uréthanes. WO2008107568, 2008.
- (10) Ochiai, B.; Satoh, Y.; Endo, T. *Green Chem.***2005**, 7 (11), 765–767.
- (11) Nohra, B.; Candy, L.; Blanco, J.-F. F.; Raoul, Y.; Mouloungui, Z. *J. Am. Oil Chem. Soc.***2012**, 89 (6), 1125–1133.
- (12) Daniel, J.-C.; Pichot, C. *Les latex synthétiques - Elaboration, Propriétés, Applications*, Tec & Doc.; Paris, 2006.
- (13) Zanetti-Ramos, B. G.; Lemos-Senna, E.; Soldi, V.; Borsali, R.; Cloutet, E.; Cramail, H. *Polymer***2006**, 47 (24), 8080–8087.
- (14) Grau, E. Polymerization of ethylene : from free radical homopolymerization to hybrid radical / catalytic copolymerization, Université Lyon 1, 2010.
- (15) Bechthold, N.; Tiarks, M.; Willert, M.; Landfester, K.; Antonietti, M.; Tiarks, F.; Willert, M.; Landfester, K.; Antonietti, M. *Macromol. Symp.***2000**, 151 (1), 549–555.
- (16) Schork, F. J.; Luo, Y.; Smulders, W.; Russum, J.; Butté, A.; Fontenot, K. In *Advances in Polymer Science*; Okubo, M., Ed.; Advances in Polymer Science; Springer Berlin Heidelberg, 2005; Vol. 175, pp 129–255.
- (17) Haynes, W. M. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 95th ed.; CRC Press, Ed.; 2014.
- (18) Griffin, W. J. *Cosmet. Sci.***1949**, 1 (5), 311–326.
- (19) Americas, I. *The HLB System: A Time-saving Guide to Emulsifier Selection*; 1984.
- (20) Attwood, D. *Surfactant Systems: Their chemistry, pharmacy and biology*; Springer Science & Business Media, Ed.; 2012.
- (21) Asua, J. M. *Prog. Polym. Sci.***2014**, 39 (10), 1797–1826.
- (22) Maisonneuve, L.; More, A. S.; Foltran, S.; Alfos, C.; Robert, F.; Landais, Y.; Tassaing, T.; Grau, E.; Cramail, H. *RSC Adv.***2014**, 4 (49), 25795–25803.
- (23) Maisonneuve, L.; Wirotius, A.-L.; Alfos, C.; Grau, E.; Cramail, H. *Polym. Chem.***2014**, 5 (21), 6142–6147.
- (24) Cramail, H.; Maisonneuve, L.; Grau, E.; Alfos, C. Six-membered cyclic biscarbonates for the preparation of polymers. EP2883873, 2015.
- (25) Maisonneuve, L. Vegetable oils as platform for the design of sustainable and non-isocyanate thermoplastic polyurethanes, Université de Bordeaux 1, 2013.
- (26) Knothe, G. Glycerol Esters - ¹H-NMR Spectroscopy of Fatty Acids and Their Derivatives <http://lipidlibrary.aocs.org/content.cfm?ItemNumber=40263> (accessed Sep 28, 2015).



CrossMark
click for updates

Cite this: *Polym. Chem.*, 2015, **6**, 213

Received 12th July 2014,
Accepted 11th September 2014

DOI: 10.1039/c4py00960f

www.rsc.org/polymers

Hydrophobe-free miniemulsion polymerization: towards high solid content of fatty acid-based poly(urethane-urea) latexes†

E. Rix,^{a,b} G. Ceglia,^{a,b} J. Bajt,^{a,b} G. Chollet,^c V. Heroguez,^{a,b} E. Grau^{a,b} and H. Cramail^{*a,b}

Polyurethane-urea latex particles were synthesized by miniemulsion polyaddition of fatty acid-based diol derivatives and isophorone diisocyanate. The influence of the solid content, the surfactant and the hydrophobic agent was studied. Stable mono-dispersed latex particles with diameters around 200–300 nm were obtained with the solid content up to 50 wt%, without the use of any additional hydrophobic agent.

Due to the depletion of fossil carbon resources, biomass as a sustainable resource is gaining importance. Among them, vegetable oils are interesting molecules for polymer synthesis through the derivatization of their functional groups.^{1–6} They are easily converted into diols or polyols that can be used for the synthesis of polyurethanes (PU).^{7–12} Moreover, the literature also describes few examples of vegetable-based diisocyanates.^{13–15}

Polyurethanes are commodity polymers that are used in a wide range of applications, from foams to textile fibers or glues. Polyurethane latexes are interesting for coating and adhesive applications. Most aqueous PU dispersions are made *via* the commonly called “acetone process”.¹⁶ The principle is to polymerize in a volatile organic solvent, usually acetone, and to subsequently disperse the polymer mixture in water and then to evaporate the organic solvent. This enables the production of non-VOC aqueous PU dispersions. Recent studies use vegetable-based polyols^{17,18} from triglycerides and also vegetable-based diisocyanates^{19,20} to obtain fully biobased PU. Still, this method uses organic solvents.

A greener route to non-VOC aqueous PU dispersions can be by miniemulsion polymerization. It was initially designed for radical polymerizations but the polymerization mechanisms

have been extended over the years. In 2000, Landfester *et al.* were the first to describe polyadditions by miniemulsion polymerization with bis-epoxides and diamines.²¹ They further described the miniemulsion polyaddition of isophorone diisocyanate (IPDI) and 1,12-dodecanediol using hexadecane as a hydrophobic agent.²² The polyurethane latexes obtained with solid contents around 20 wt% exhibit particle sizes of around 200 nm. More recently, Chiu *et al.* produced high molecular weight PU by miniemulsion polymerization of IPDI and poly-(tetramethylene oxide).²³ The authors obtained large particles of size around 800–900 nm with molecular weights up to 26 g mol⁻¹ but did not report the solid content. Other studies introduced natural triols as polyols, such as castor oil. Cramail and colleagues reported aqueous PU latexes with 5 wt% solid content and particle sizes of 200–300 nm.²⁴ Sayer and colleagues also obtained latexes with 20 wt% of the solid content with a particle size of 180 nm and a PU molar mass around 5800 g mol⁻¹ with a dispersity of 1.55.²⁵

In all these examples of PU synthesis by the miniemulsion process, the authors pointed out the formation of urea linkages. This is due to the side reaction between water and isocyanate to form amine units that subsequently react with isocyanate to form urea functions. According to Landfester, this side reaction is slower than the reaction of IPDI with alcohols thus limiting the urea content in the final polymer.²²

Furthermore, in the miniemulsion polymerization, a hydrophobic agent is needed to prevent Ostwald ripening. This agent may modify the resulting polymer and the coating features. Hexadecane is the most widely used hydrophobic agent but vegetable oils such as olive oil and açai oil have been tested as hydrophobic agents to prepare polyurethane latexes.^{24–26}

To remain on the “green” track, such additives have to be removed. There are scarce examples in the literature of hydrophobe-free miniemulsion polymerization.^{27–29} In all cases, the surfactant is the sole stabilizer and also plays the role of a hydrophobe; for Charleux and colleagues and Landfester and colleagues, the surfactant is a comb-like charged copolymer, while for Liu and colleagues it is a Y-like branched castor oil

^aCentre National de la Recherche Scientifique, Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques, UMR 5629, F-33607 Pessac Cedex, France. E-mail: cramail@enscbp.fr

^bUniversité de Bordeaux, Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques, UMR 5629, F-33607 Pessac Cedex, France

^cITERG, 11 rue Gaspard Monge, Parc Industriel, Pessac Cedex, F-33600, France

† Electronic supplementary information (ESI) available: Experimental data, protocols, NMR spectra of monomers and polymers, SEC spectra and DSC thermograms of polymers. See DOI: 10.1039/c4py00960f

derivative. More recently, Singha and colleagues performed RAFT polymerization of a fluorinated acrylate monomer in miniemulsion. The RAFT agent used contains a long alkyl chain with 12 carbons. The high hydrophobicity of the monomer and the RAFT agent allowed miniemulsion polymerization with SDS or Triton X-450 as a surfactant.³⁰

In this study, a hydrophobe-free formulation was developed to obtain semi-biobased aqueous PU latexes. Sodium dodecyl sulphate (SDS) was used as a surfactant. Two bio-based diols from ricinoleic acid were easily synthesized. The polymerizations were performed in bulk and in miniemulsion with solid contents up to 50 wt%.

Materials and methods

The biobased diols used in this study are the butanediol monoester **RicBmE** and the propanediol monoester **RicPmE** obtained from ricinoleic acid (Fig. 1). The synthesis of such diols has already been described by Cramail *et al.*³¹ Isophorone diisocyanate **IPDI** is used as the comonomer and dibutyltin dilaurate (DBTDL) as the catalyst, the latter being used at the concentration of 0.4 wt% of the organic phase.

The organic phase is composed of the monomers, the catalyst and the hydrophobic agent while the aqueous phase consists of deionized water and a surfactant (sodium dodecyl sulphate).

The miniemulsions are obtained by ultrasonating the system for 120 s in an ice bath (Bioblock Scientific Vibracell™, 750 W, 40% amplitude). Then the polymerization is carried out at 60 °C for 4 h with mechanical stirring at 300 rpm. Particle sizes were measured by dynamic light scattering (DLS) with a Zetasizer Nano ZS from Malvern. Samples were diluted in the continuous phase before analysis.

Results and discussion

RicBmE and **RicPmE** are easily synthesized in a single step by *trans*-esterification of ricin oil with 1,4-butanediol or 1,3-propanediol and then polymerized with IPDI catalysed by DBTDL to yield polyurethane. Bulk polymerization of **RicPmE** and IPDI at 60 °C leads to an amorphous polymer with a glass transition temperature of 14 °C, and M_n of 30 000 g mol⁻¹ ($D \approx 3.3$). Similar results are obtained with **RicBmE**.

The system was transposed to miniemulsion. In order to obtain the highest solid content and monomer conversion, parameters such as the solid content, the hydrophobic agent and the number of IPDI equivalents were studied. Finally, the side reaction of isocyanate with water giving urea units was investigated.

Influence of the hydrophobic agent

Two hydrophobic agents were studied: hexadecane and stand oil. The first one is a largely used hydrophobic agent and the second one is a linseed oil derivative. For 20 wt% of the solid content, miniemulsions were obtained with similar characteristics whatever the hydrophobic agent. The droplet size of the miniemulsion and the particle size of the latex were similar, around 200 nm. The same experiment was performed without the hydrophobic agent and similar results were obtained. Results are summarized in Table 1.

Surprisingly, no hydrophobic agent was needed to improve the stability of the droplets and the latex particles. This phenomenon is explained by the high hydrophobicity of **RicBmE** molecule^{32†} which plays the hydrophobe role and thus prevents the Ostwald ripening.

The solid content can be increased up to 50 wt%. Nevertheless, the concentration of SDS in the continuous phase has to be slightly increased for the 40 and 50 wt% solid content to obtain stable systems. When increasing the solid content, the number of particles raises and thus the surface of the interface too. Then, more surfactant is needed to cover the entire surface. Moreover, the particle size increases slightly with the solid content, up to 270 nm at 50 wt%.

Very interestingly, stable polyurethane latexes could be obtained with the solid content up to 50 wt% in hydrophobe-free conditions.

FTIR analysis of such latexes revealed the presence of urea units in the polymer backbone (see ESI S6†). Urea formation

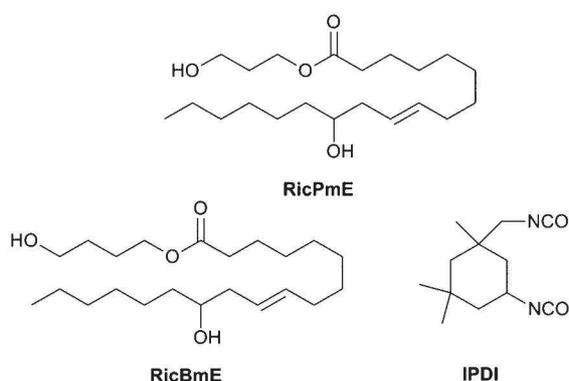


Fig. 1 Castor oil diol derivatives **RicBmE**, **RicPmE** and isophorone diisocyanate **IPDI**.

Table 1 Influence of the solid content and the hydrophobic agent on the particle size

Solid content (wt%)	Hydrophobic agent (3.2 wt% of the organic phase)	[SDS] (CMC) ^a	Particle size ^b (nm) [PDI]
20	Hexadecane	3.5	220 [0.206]
20	Stand oil	3.5	210 [0.139]
20	No hydrophobe	3.5	230 [0.180]
30	No hydrophobe	3.5	200 [0.118]
40	No hydrophobe	5.2 ^c	245 [0.176]
50	No hydrophobe	5.2 ^c	270 [0.183]

RicBmE and IPDI were used in stoichiometric proportions. DBTDL concentration was 0.4 wt% of the organic phase. ^a 1 CMC = 2.34 mg mL⁻¹—critical micellar concentration of SDS. ^b Measured by DLS with a 90° angle. ^c Lower amounts of SDS gave unstable miniemulsions.

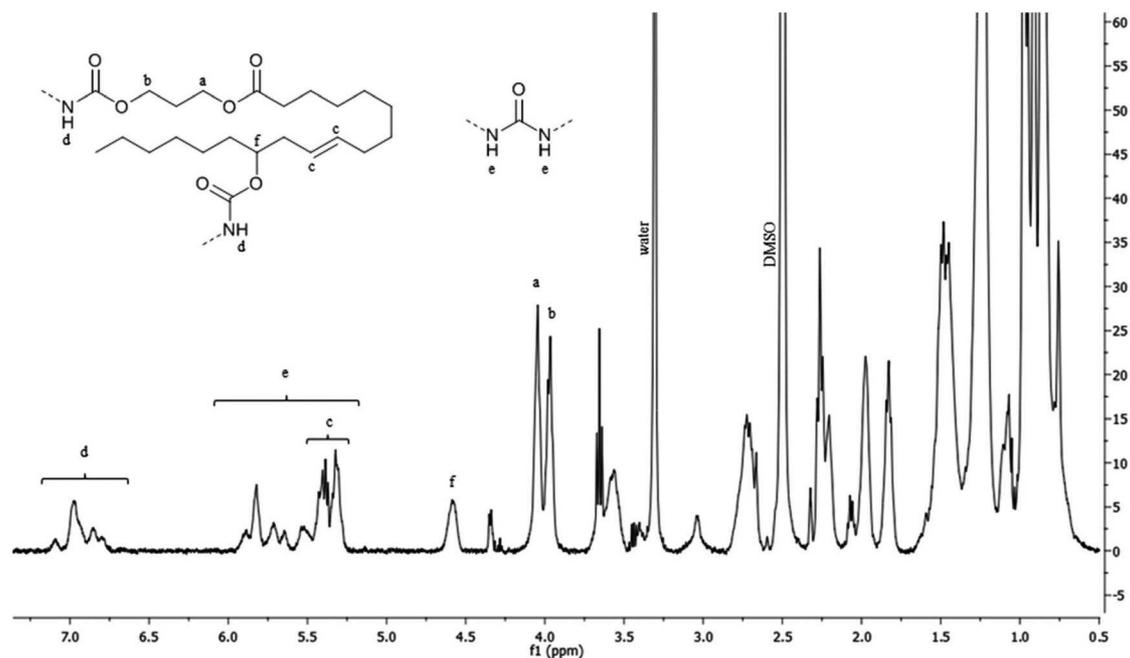


Fig. 2 ^1H NMR in deuterated DMSO of lyophilized polymer latex with partial assignment (RicPmE and IPDI were used as monomers, with 3.5 CMC of SDS. No hydrophobic agent was added. DBTDL concentration was 0.4 wt% of the organic phase).

during polyurethane synthesis is a known side reaction.²² As the reaction of isocyanates and water leads to the production of amines, and the subsequent reaction of amines with isocyanates to urea, the isocyanate (NCO) concentration drops along with the polymerization. Therefore, hydroxyls (OH) are not fully converted at the end of the polymerization.

Hu *et al.* developed a method to calculate the amount of urea and urethane in waterborne PU using ^1H NMR in deuterated DMSO.³³ Protons linked to the nitrogen atom have different chemical shifts in urea and urethane (see Fig. 2) enabling to calculate the urea content in the polymers by the integration of the corresponding peaks. This method was used to determine the urea content in our systems using RicPmE as a diol (see ESI S4, S5[†]). The results are summarized in Table 2.

The results obtained without a hydrophobe and with hexadecane are similar, with a urea content of 24%. It means that the addition of a hydrophobic agent has no effect on this side reaction. This feature confirms the hypothesis that such side

reaction occurs only at the interface of the droplets and that water is not diffusing in the organic phase. Furthermore, the urea content with sunflower oil as a hydrophobic agent is higher. Sunflower oil mainly consists of triglycerides (95–99%), but also contains other components such as unsaponifiable derivatives, which could explain the higher urea content.

Influence of the NCO/OH ratio on hydrophobe-free miniemulsion polymerizations

Studies on the influence of the NCO/OH ratio were performed on the system at 20 wt% of the solid content, with 3.5 CMC of SDS, using RicPmE as a diol, without the hydrophobic agent. The latexes obtained were lyophilized in order to analyse the crude polymers. The same reactions were performed in bulk to compare the polymer characteristics.

Table 3 summarizes the molar mass of the polymers obtained with different NCO/OH ratios both in miniemulsion and bulk polymerization in brackets. In bulk, the molar masses follow the Carothers law: they logically drastically decrease when NCO/OH is far from the stoichiometry. Obviously, the glass transition temperature follows the same trend.

Following the miniemulsion process, the molar masses are lower in comparison with the ones obtained in bulk polymerization and remain practically constant with the NCO/OH ratio. Moreover, the particle size is not affected and remains around 240 nm. Indeed, the stoichiometry between the diol and the diisocyanate is difficult to achieve because of the side reaction between isocyanate and water, proved by the presence of unreacted alcohol in the final material. The conversion of each alcohol function (primary and secondary) can be calculated from ^1H NMR spectra in CDCl_3 by the integration of the peaks

Table 2 Influence of the hydrophobic agent on the urea content

Solid content (wt%)	Hydrophobic agent (3.2 wt% of the organic phase)	Particle size ^a (nm)	Urea content ^b (%)
20	Hexadecane	240 ± 8	24
20	Sunflower oil	250 ± 14	32
20	No hydrophobe	238 ± 19	24

RicPmE and IPDI were used in stoichiometric proportions, with 3.5 CMC of SDS. DBTDL concentration was 0.4 wt% of the organic phase.

^a Measured by DLS with a 90° angle. The value given is the average value of three measurements. Dispersity is between 0.143 and 0.232.

^b Measured from ^1H NMR in DMSO on lyophilized latex.

Table 3 Characteristics of PU latex and [bulk PU]

NCO/OH ratio	$M_w^{a,d}$ (kg mol^{-1})	$D^{a,d}$	Particle size ^b (nm)	$T_g^{c,d}$ ($^{\circ}\text{C}$)	Urea content ^d (%)
0.8	3.2 [9.6]	1.3 [1.1]	249 ± 11	-16 [-12]	21 [5]
1	3.7 [38.2]	1.4 [3.5]	238 ± 19	-5 [14]	24 [—] ^e
1.2	4.8 [24.5]	1.5 [2.3]	243 ± 7	9 [12]	30 [—] ^e
1.5	5.8 [9.6]	1.6 [1.7]	226 ± 14	32 [-9]	34 [18]
1.8	5.2 [2]	1.5 [1.4]	239 ± 18	69 [-22]	43 [22]
2	4.7 [2]	1.5 [1.4]	228 ± 16	69 [-29]	55 [25]
2.5	4.2	1.4	232 ± 14	nd	55
3	nd	nd	220 ± 6	nd	55

RicPmE and IPDI were used as monomers, with 3.5 CMC of SDS. No hydrophobic agent was added. DBTDL concentration was 0.4 wt% of the organic phase. nd: not determined. ^aMeasured by SEC in THF calibrated with polystyrene standards. ^bMeasured by DLS with a 90° angle. The value given is the average value of three measurements. Dispersities are between 0.162 and 0.234. ^cMeasured by differential scanning calorimetry. ^dValues for bulk polymerizations are in brackets. ^ePolymers insoluble in deuterated DMSO.

corresponding to the protons in alpha of the hydroxyl functions (see ESI S7†). These hydroxyl functions are those of some **RicPmE** left and of the resulting polymer chain-ends. Results are shown in Fig. 3 for both the miniemulsion and bulk polymerisation.

For bulk polymers, as expected, the conversion is complete for both hydroxyl functions when there is sufficient diisocyanate to reach equivalence.

For miniemulsion polymers, around the stoichiometric ratio, some unreacted **RicPmE** is left due to the formation of urea. For a NCO/OH ratio of 1.5, there is no more unreacted **RicPmE** but still a lot of secondary OH chain-ends. Thus, by increasing the NCO/OH ratio, one can increase the alcohol conversion without changing the latex particle size and stability. Indeed, full conversion can be achieved with a NCO/OH ratio of 3. In the meantime, the urea content increases thus affecting the polymer properties (Fig. 4).

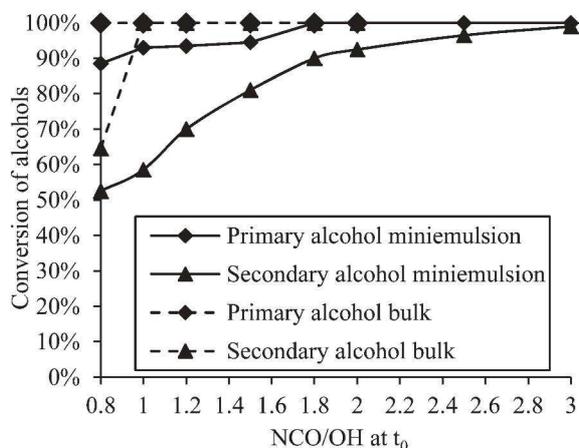


Fig. 3 Conversion of primary and secondary alcohols according to ^1H NMR in CDCl_3 (**RicPmE** and IPDI were used as monomers, with 3.5 CMC of SDS. No hydrophobic agent was added. DBTDL concentration was 0.4 wt% of the organic phase).

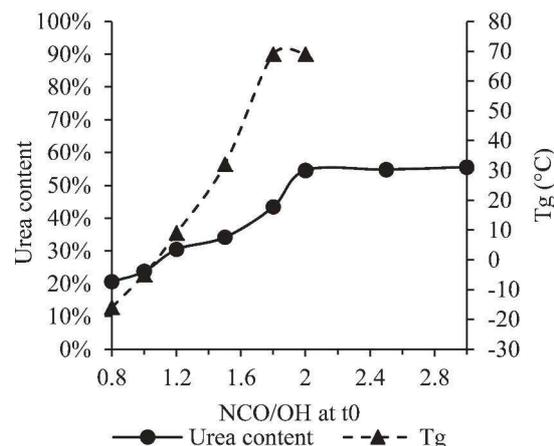


Fig. 4 Evolution of the polymer characteristics with the NCO/OH ratio at t_0 for the miniemulsion systems with 3.5 CMC of SDS at 20 wt% of the solid content (**RicPmE** and IPDI were used as monomers, with 3.5 CMC of SDS. No hydrophobic agent was added. DBTDL concentration was 0.4 wt% of the organic phase).

The conversion and the urea formation increases with the NCO/OH ratio, from a urea content of 24% to 55% when $\text{NCO/OH} \geq 2$. These poly(urethane-urea)s have different thermo-mechanical properties compared to polyurethanes. Urea functions harden the polymer, as proved by the higher T_g obtained with the urea content (Table 3). These transition temperatures can be compared to the T_g of the bulk polyurethane obtained with $\text{NCO/OH} = 1$ which has a T_g of only 12 $^{\circ}\text{C}$ (with a negligible quantity of urea). For NCO/OH ratios of 0.8 to 1.2, the T_g is below 12 $^{\circ}\text{C}$, explained by the presence of unreacted **RicPmE** (Fig. 3) that plasticises the polymer and thus decreases the T_g .

Finally, full diol conversion can be reached by tuning the NCO/OH ratio, and the polyurethane-urea thermomechanical properties can be modulated.

Conclusions

High solid content bio-based poly(urethane-urea) latexes were obtained through miniemulsion polymerization. No hydrophobic agent was needed. The hydrophobic vegetable-based diol itself allows stabilizing the droplets against Ostwald ripening. Thus, the use of solvents or additives is avoided during the whole polymerization process. Lower molar masses compared to the bulk polymerization were observed; however, the thermomechanical properties of these polymers can be modulated using different monomer ratios.

Notes and references

† Log P and log S can be calculated using the ALOGPS 2.1 software online: VCCLAB, Virtual Computational Chemistry Laboratory, <http://www.vcclab.org>, 2005 (accessed in March 2013). The log P and log S values of **RicBmE** are lower than hexadecane but in the same range as decane: log $P = 6.13$ and log $S = -5.34$.

- 1 M. Muro-Small and D. Neckers, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2013, **1**, 1214–1217.
- 2 U. Biermann, U. Bornscheuer, M. A. R. Meier, J. O. Metzger and H. J. Schäfer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 3854–3871.
- 3 C. Vilela, A. F. Sousa, A. C. Fonseca, A. C. Serra, J. F. J. Coelho, C. S. R. Freire and A. J. D. Silvestre, *Polym. Chem.*, 2014, **5**, 3119–3141.
- 4 J. O. Metzger, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2009, **111**, 865–876.
- 5 Y. Xia and R. C. Larock, *Green Chem.*, 2010, **12**, 1893–1909.
- 6 L. Maisonneuve, T. Lebarbé, E. Grau and H. Cramail, *Polym. Chem.*, 2013, **4**, 5472–5517.
- 7 M. Desroches, M. Escouvois, R. Auvergne, S. Caillol and B. Boutevin, *Polym. Rev.*, 2012, **52**, 38–79.
- 8 E. Del Rio, G. Lligadas, J. C. Ronda, M. Galià, M. A. R. Meier and V. Cádiz, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2011, **49**, 518–525.
- 9 Z. S. Petrović, D. Hong, I. Javni, N. Erina, Z. Fan, J. Ilavský and F. Zhang, *Polymer*, 2013, **54**, 372–380.
- 10 M. F. Sonnenschein, V. V. Ginzburg, K. S. Schiller and B. L. Wendt, *Polymer*, 2013, **54**, 1350–1360.
- 11 K. I. Suresh, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2013, **1**, 232–242.
- 12 A. More, L. Maisonneuve, T. Lebarbé, B. Gadenne, C. Alfos and H. Cramail, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2013, **115**, 61–75.
- 13 A. More, T. Lebarbé and L. Maisonneuve, *Eur. Polym. J.*, 2013, **49**, 823–833.
- 14 C. Fu, Z. Zheng, Z. Yang, Y. Chen and L. Shen, *Prog. Org. Coat.*, 2013, **77**, 53–60.
- 15 L. Raghunanan, J. Yue and S. Narine, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2013, 1–8.
- 16 D. Dieterich, *Prog. Org. Coat.*, 1981, **9**, 281–340.
- 17 T. F. Garrison, M. R. Kessler and R. C. Larock, *Polymer*, 2014, **55**, 1004–1011.
- 18 J. Bullermann, S. Friebel, T. Salthammer and R. Spohnholz, *Prog. Org. Coat.*, 2013, **76**, 609–615.
- 19 Y. Li, A. J. Noordover, R. A. T. M. van Benthem and C. E. Koning, *Eur. Polym. J.*, 2014, **52**, 12–22.
- 20 Y. Li, B. A. J. Noordover, R. A. T. M. van Benthem and C. E. Koning, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2014, **2**, 788–797.
- 21 K. Landfester, F. Tiarks, H.-P. Hentze and M. Antonietti, *Macromol. Chem. Phys.*, 2000, **201**, 1–5.
- 22 F. Tiarks, K. Landfester and M. Antonietti, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2001, **39**, 2520–2524.
- 23 C.-Y. Li, Y.-H. Li, K.-H. Hsieh and W.-Y. Chiu, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2008, **107**, 840–845.
- 24 B. G. Zanetti-Ramos, E. Lemos-Senna, V. Soldi, R. Borsali, E. Cloutet and H. Cramail, *Polymer*, 2006, **47**, 8080–8087.
- 25 A. Valério, S. R. P. da Rocha, P. H. H. Araújo and C. Sayer, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2014, **116**, 24–30.
- 26 B. G. Zanetti-Ramos, E. Lemos-Senna, H. Cramail, E. Cloutet, R. Borsali and V. Soldi, *Mater. Sci. Eng., C*, 2008, **28**, 526–531.
- 27 Z. Qian, J. Chen, Y. Chen, Z. Zhang and H. Liu, *Colloids Surf., A*, 2007, **295**, 7–15.
- 28 M. Manguian, M. Save, C. Chassenieux and B. Charleux, *Colloid Polym. Sci.*, 2005, **284**, 142–150.
- 29 G. Baskar, K. Landfester and M. Antonietti, *Macromolecules*, 2000, **33**, 9228–9232.
- 30 A. Chakrabarty and N. K. Singha, *J. Colloid Interface Sci.*, 2013, **408**, 66–74.
- 31 D. V. Palaskar, A. Boyer, E. Cloutet, J.-F. Le Meins, B. Gadenne, C. Alfos, C. Farcet and H. Cramail, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2012, **50**, 1766–1782.
- 32 I. V. Tetko, J. Gasteiger, R. Todeschini, A. Mauri, D. Livingstone, P. Ertl, V. a. Palyulin, E. V. Radchenko, N. S. Zefirov, A. S. Makarenko, V. Y. Tanchuk and V. V. Prokopenko, *J. Comput.-Aided Mol. Des.*, 2005, **19**, 453–463.
- 33 S. Zhang, L. Cheng and J. Hu, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, **90**, 257–260.

Electronic Supporting information:

Hydrophobe-free miniemulsion polymerization: towards high solid content of fatty acid-based poly(urethane-urea)s latexes

E. Rix,^{ab} G. Ceglia,^{ab} J. Bajt,^{ab} G. Chollet,^c V. Heroguez,^{ab} E. Grau^{ab} and H. Cramail*^{ab}

Contents

<i>S1: Polymerization protocols</i>	180
<i>S2: Experimental data</i>	181
<i>S3: ¹H NMR of RicBmE and RicPmE in CDCl₃</i>	182
<i>S4: Method to calculate the urea content</i>	182
<i>S5: NMR spectra of lyophilized latex and bulk polymers in DMSO</i>	185
<i>S6: FTIR spectra of lyophilized latex</i>	186
<i>S7: ¹H NMR of lyophilized latex and bulk polymers in CDCl₃</i>	187
<i>S8: SEC graphs of lyophilized latex and bulk polymers</i>	188
<i>S9: DSC Thermograms</i>	194

S1: Polymerization protocols

Bulk polymerization:

Both monomers and the catalyst are introduced in a tubular schlenk. The polymerization is performed at 60°C under magnetic stirring for 4h. The stirring is no more efficient when the viscosity of the mixture increases. Then the oil bath is removed and samples are taken for analysis.

Miniemulsion polymerization:

Preparation of the aqueous phase:

Sodium dodecyl sulfate is dissolve in deionized water under magnetic stirring until complete dissolution.

Preparation of the organic phase and emulsification:

Both monomers and the catalyst are stirred manually with a spatula for about 10s. The organic phase is then introduced in the aqueous phase previously prepared. Sonication is applied to the system. During sonication, an ice bath is used to cool the system. An emulsion is obtained.

Polymerization:

Shortly after emulsification, the emulsion is inserted in a round-bottom flask equipped with a mechanic stirrer at 60°C. Polymerization is performed for 4h at this temperature with a stirring of 300rpm.

S2: Experimental data

¹H and ¹³C-NMR spectra were recorded on Bruker Avance 400 spectrometer.

Size exclusion chromatography (SEC) analyses were performed in THF (40°C) on a PL-GPC 50 plus Integrated GPC from Polymer laboratories-Varian with a series of four columns from TOSOH (TSKgel TOSOH: HXL-L (guard column 6,0mm ID x 4,0cm L); G4000HXL (7,8mm ID x 30,0cm L) ;G3000HXL (7,8mm ID x 30,0cm L) and G2000HXL (7,8mm ID x 30,0cm L)). The elution of the filtered samples was monitored using simultaneous refractive index and UV detection. The elution times were converted to molar mass using a calibration curve based on low dispersity (M_w/M_n) polystyrene (PS) standards.

Differential scanning calorimetry (DSC) thermograms were measured using a DSC Q100 apparatus from TA instruments. For each sample, two cycles from -50 to 100 °C (or 120 °C for higher melting point polyurethanes) at 10 °C.min⁻¹ were performed and then the glass transition temperatures were calculated from the second heating run.

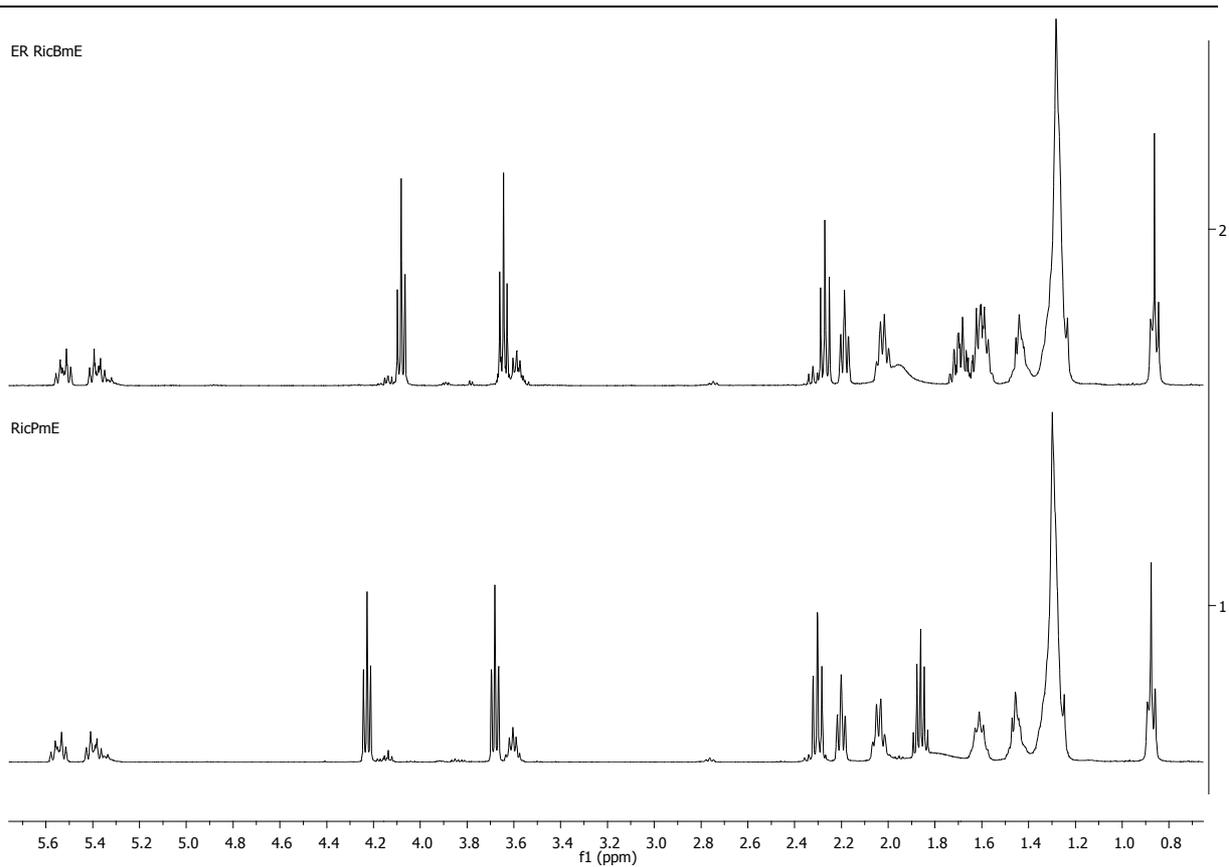
Table 1: Characteristics of PU latex and [bulk PU]

Entry	NCO/OH ratio	$M_w^{a,d}$ (kg/mol)	$\bar{D}^{a,d}$	Particle size ^b (nm)	Tg ^{c,d} (°C)	Urea content ^d (%)
ME0[YP40]	0.8	3.2 [9.6]	1.3 [1.1]	249±11	-16 [-12]	21 [5]
ME1[YP41]	1	3.7 [38.2]	1.4 [3.5]	238±19	-5 [14]	24 [-] ^c
ME2[YP42]	1.2	4.8 [24.5]	1.5 [2.3]	243±7	9 [12]	30 [-] ^c
ME3[YP43]	1.5	5.8 [9.6]	1.6 [1.7]	226±14	32 [-9]	34 [18]
ME4[YP44]	1.8	5.2 [2]	1.5 [1.4]	239±18	69 [-22]	43 [22]
ME5[YP45]	2	4.7 [2]	1.5 [1.4]	228±16	69 [-29]	55 [25]
ME8	2.5	4.2	1.4	232±14	nd	55
ME9	3	nd	nd	220±6	nd	55

RicPmE and IPDI were used as monomers, with 3.5 CMC of SDS. No hydrophobic agent was added. DBTDL concentration was 0.4wt% of the organic phase

^a Measured by SEC in THF calibrated with polystyrene standards. ^b Measured by DLS with a 90° angle. The value given is the average value of three measurements. Polydispersity indexes are between 0.162 and 0.234. ^c Measured by differential scanning calorimetry. ^d Polymers insoluble in deuterated DMSO. nd: not determined

S3: ^1H NMR of RicBmE and RicPmE in CDCl_3



S4: Method to calculate the urea content

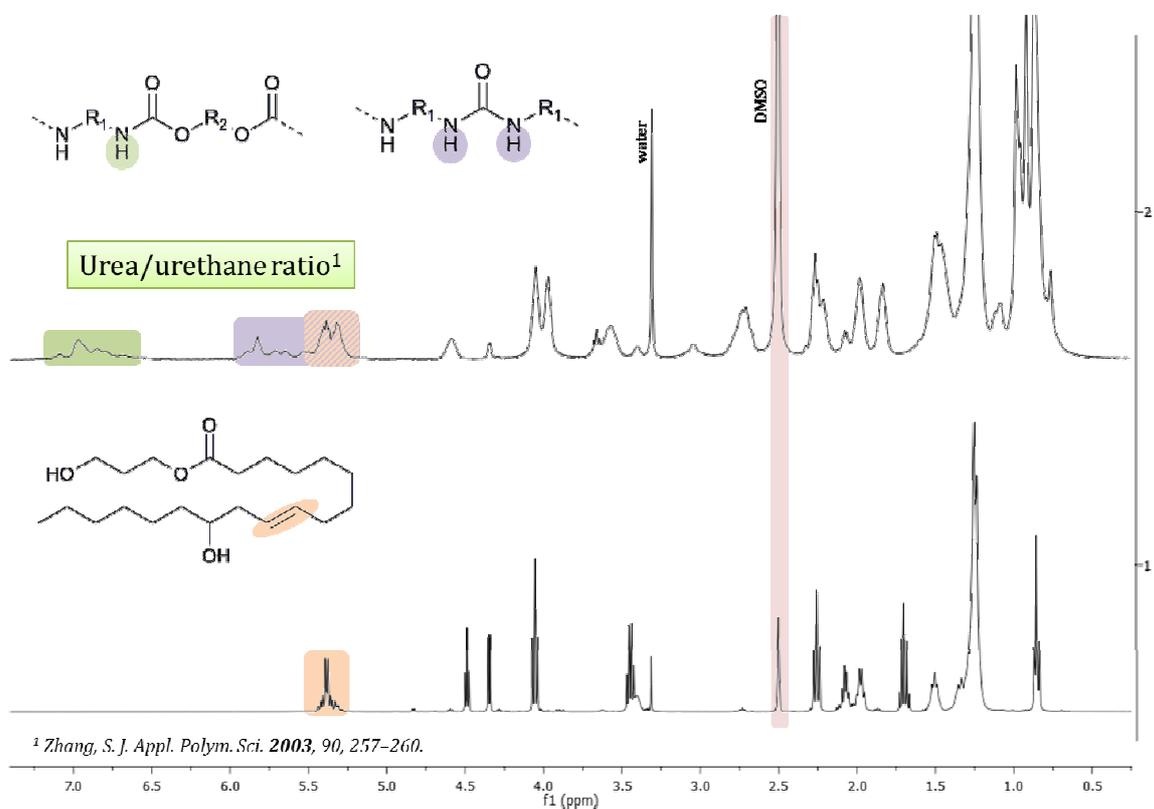


Figure 1: NMR Spectra in DMSO of a lyophilized latex and of RicPmE

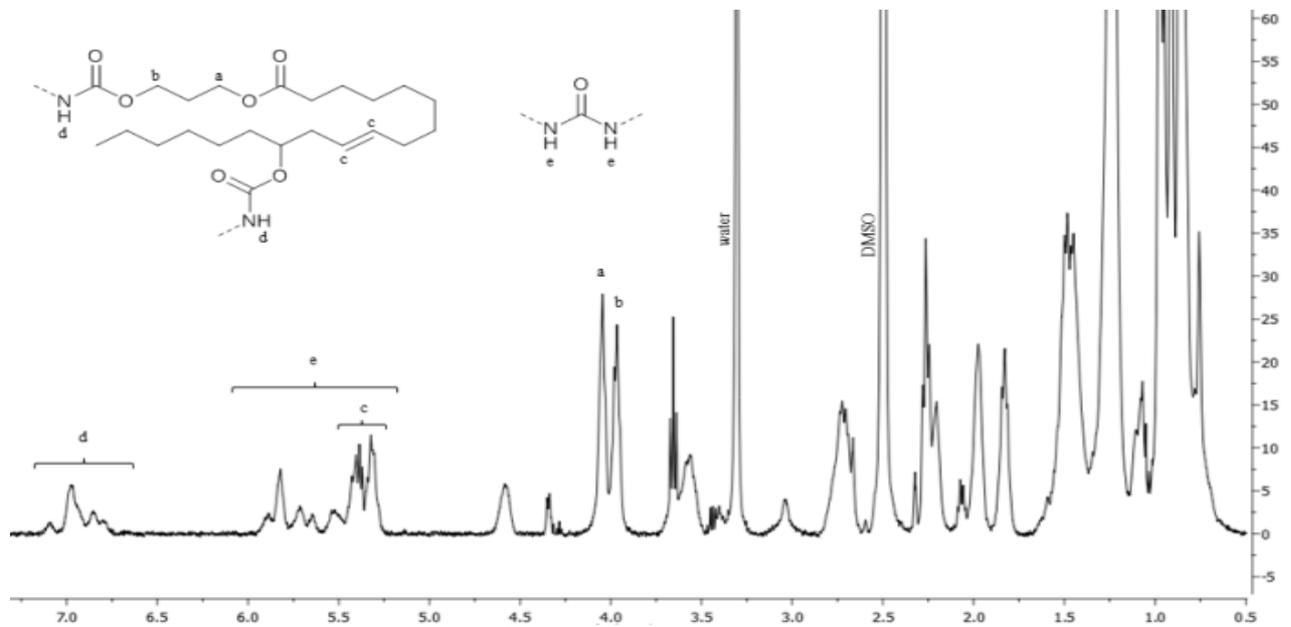


Figure 2: NMR Spectra in DMSO of a lyophilized latex

$$\text{Ureacontent} = \frac{\text{urea}}{\text{urea} + \text{urethane}}$$

Where:

- $\text{urethane} = d$
- $\text{urea} = \frac{(c+e)-(a+b+2f)}{2}$

Equation 1: Definition of the urea content

a, b, c, d, e and f are the integrals corresponding to the following peaks: . f is the integral of the peak at 4.49ppm corresponding to the proton of the unreacted primary alcohol of RicPmE. f=0 when there is no more unreacted primary alcohol. a + b is set to 4, as it corresponds to 4 protons.

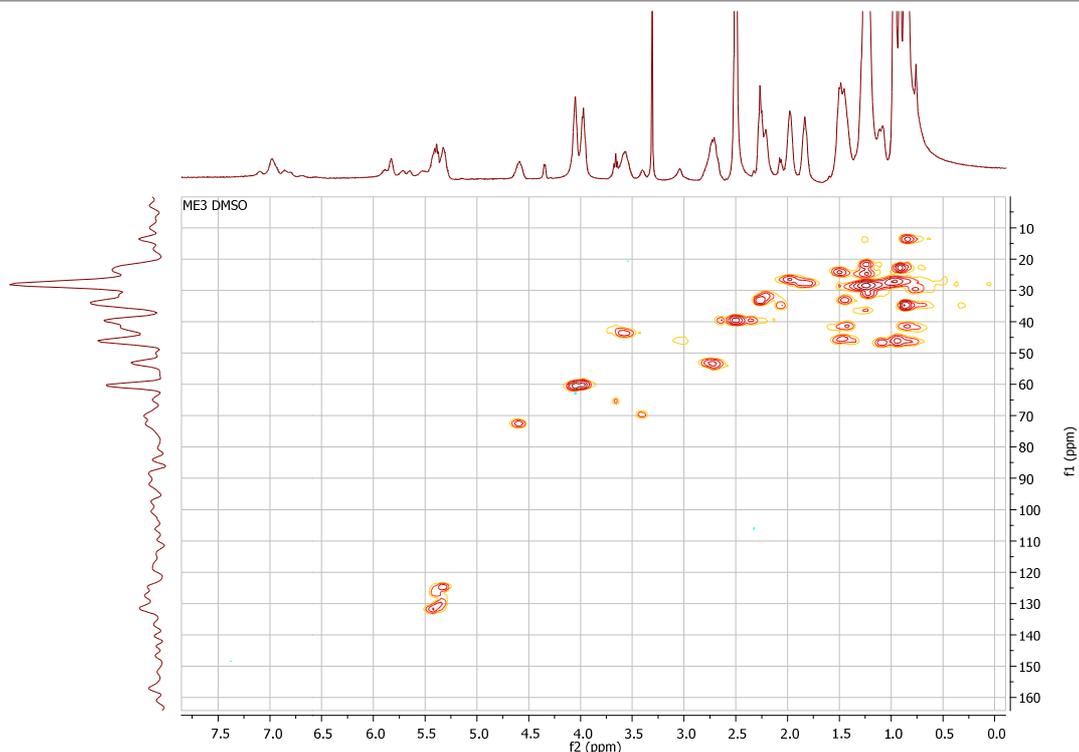


Figure 3: ^{13}C - ^1H NMR of a lyophilized latex in DMSO.

It shows that the protons between 5 and 7.5ppm are not linked to a carbon atom. Only the protons of the double bond are visible in this range

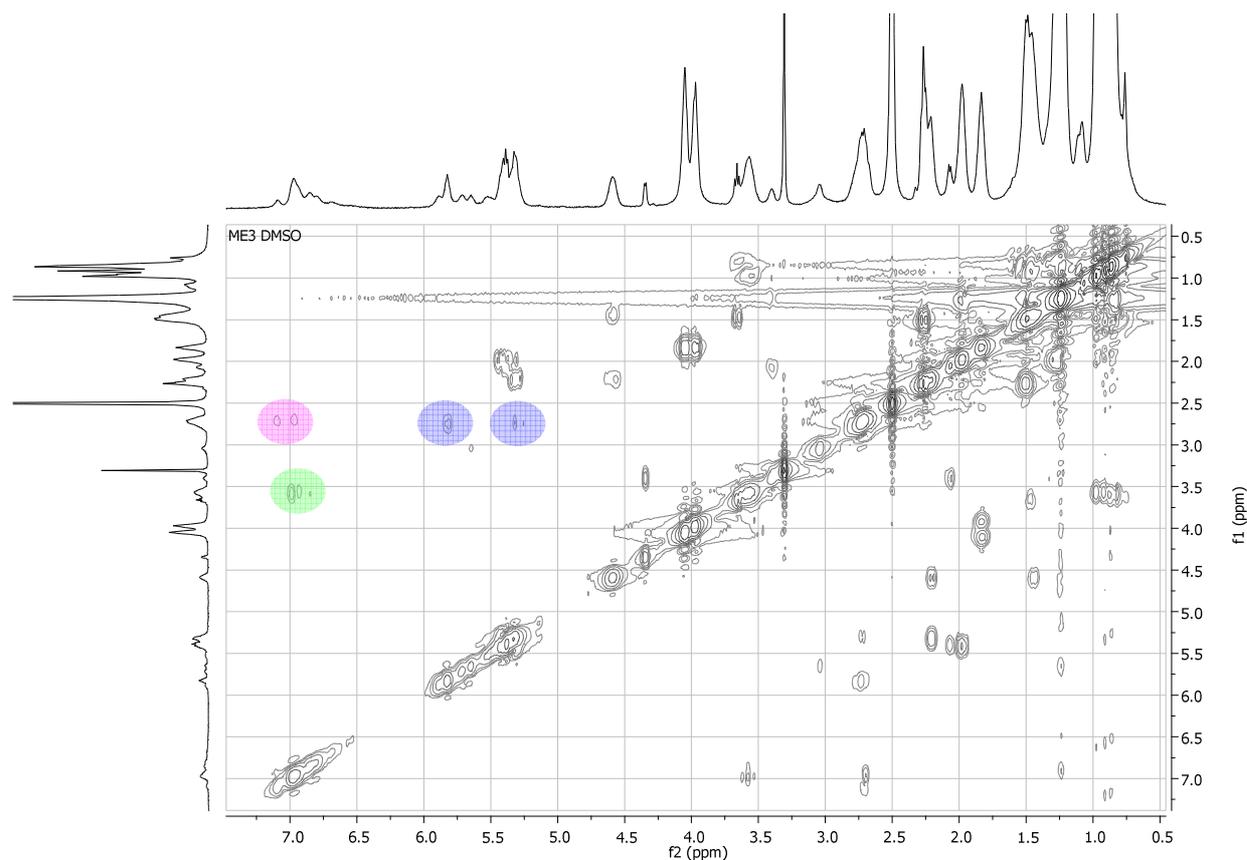
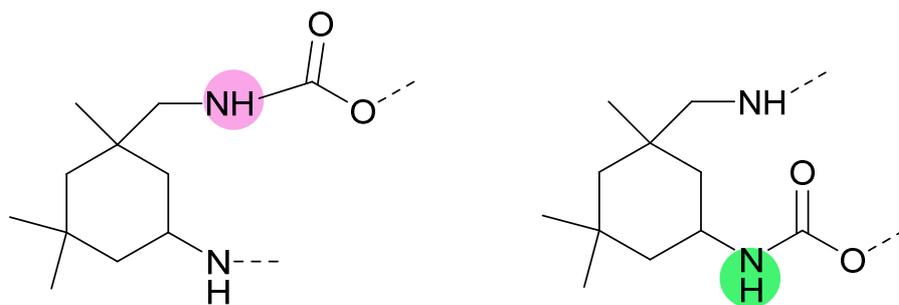
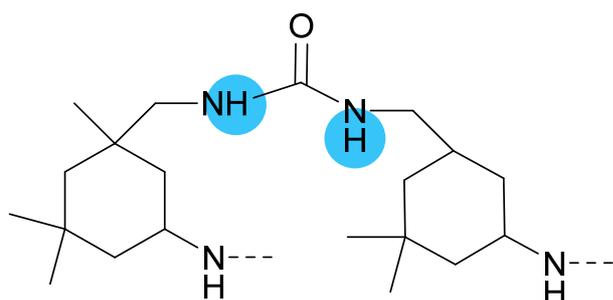


Figure 4: 1H-1H NMR spectrum in DMSO of a lyophilized latex

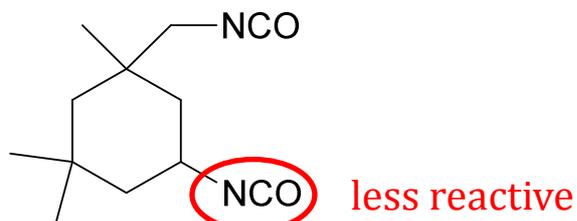
Around 7ppm (X axis), two correlation signals appear (in pink and green): they correspond to the proton of the NH of urethane functions. There are two signals because of the asymmetrical structure of IPDI.



Between 5 and 6ppm (X axis), signals corresponding to the double bond protons are visible. Two signals are visible (in blue), they correspond to the urea formed with the structure below.



Two other urea structures could be formed, but they are not visible on the NMR spectra. This can be explained by the different reactivity of the two isocyanate functions of the IPDI due to steric hindrance. The more reactive functions react with alcohols, then the less reactive with the alcohol functions remaining. Thus, when the side reaction of isocyanate and water occurs, the less reactive isocyanate function is the main one remaining.



S5: NMR spectra of lyophilized latex and bulk polymers in DMSO

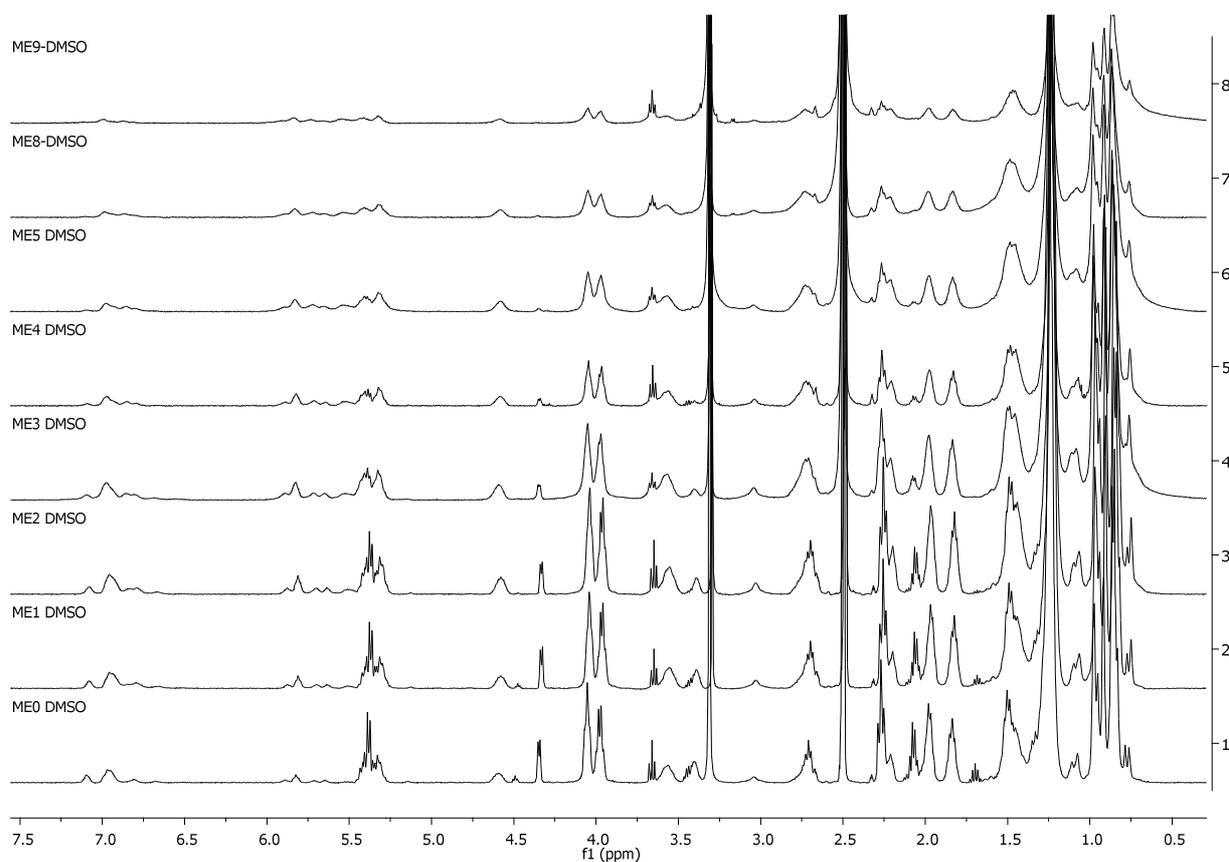


Figure 2: NMR spectra of lyophilized latex ME0 to ME9 in DMSO

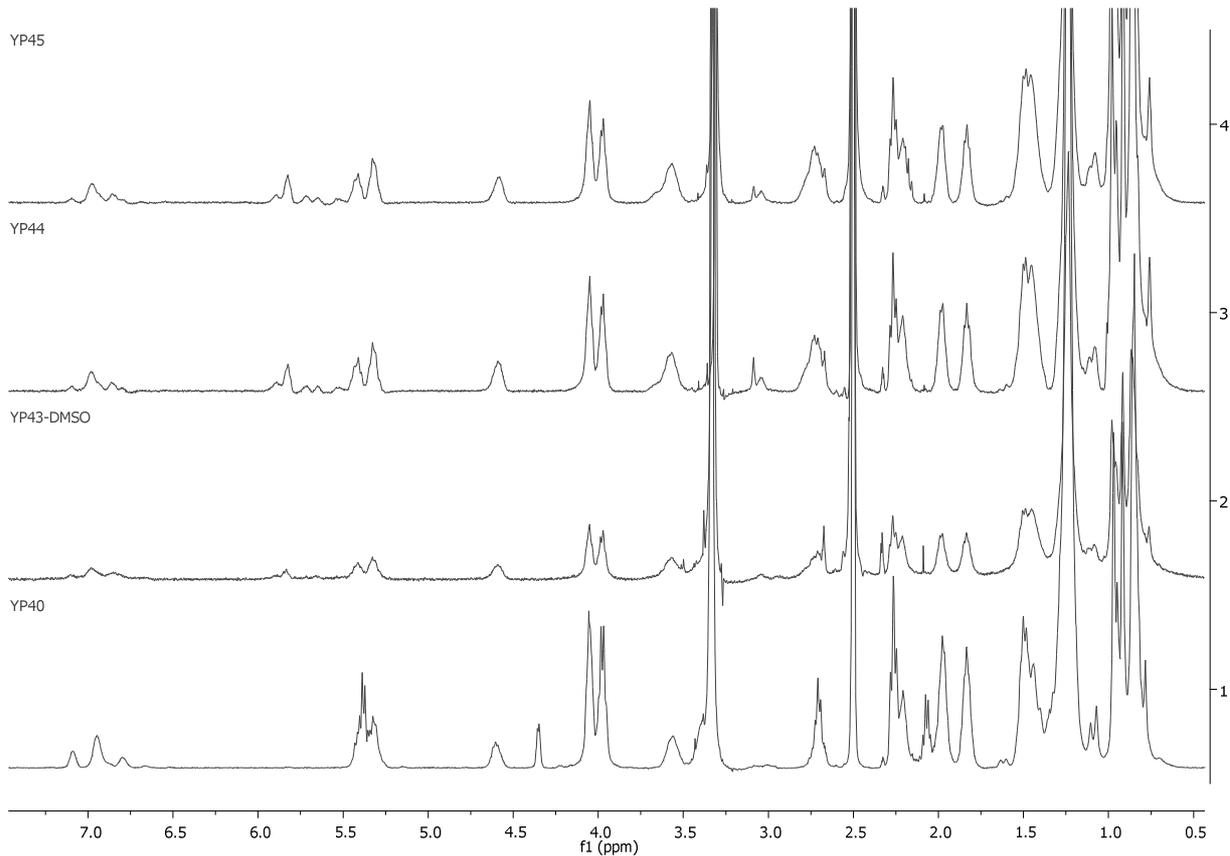
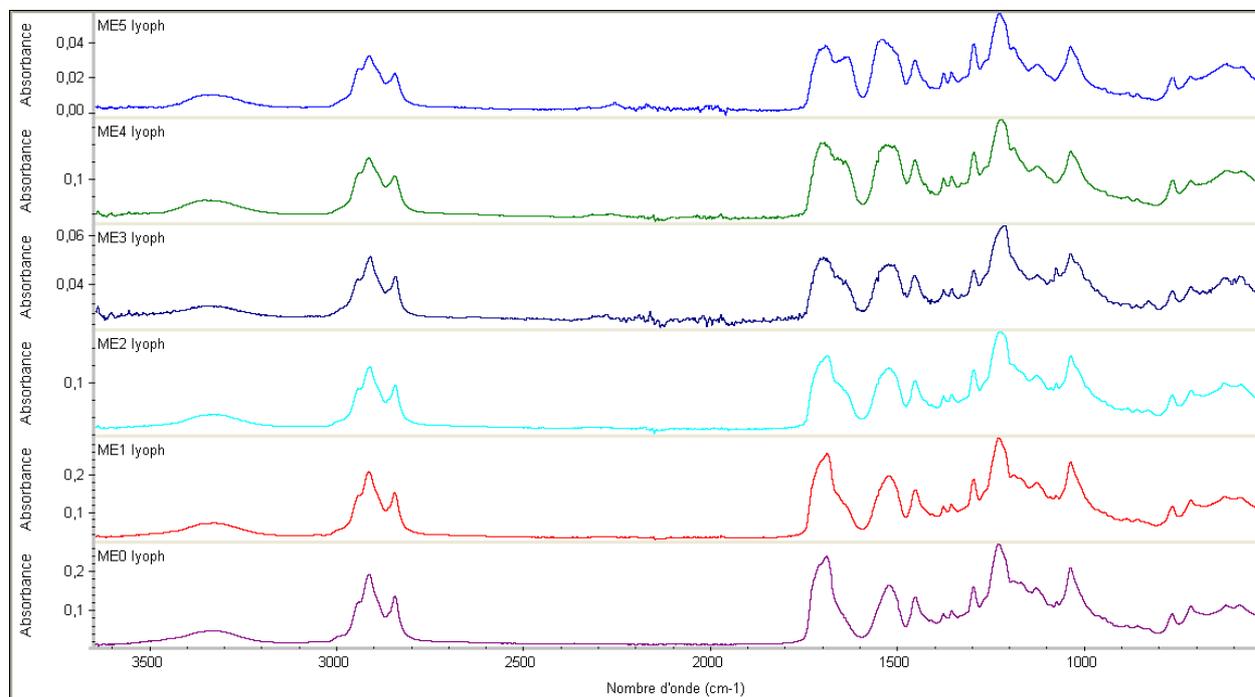
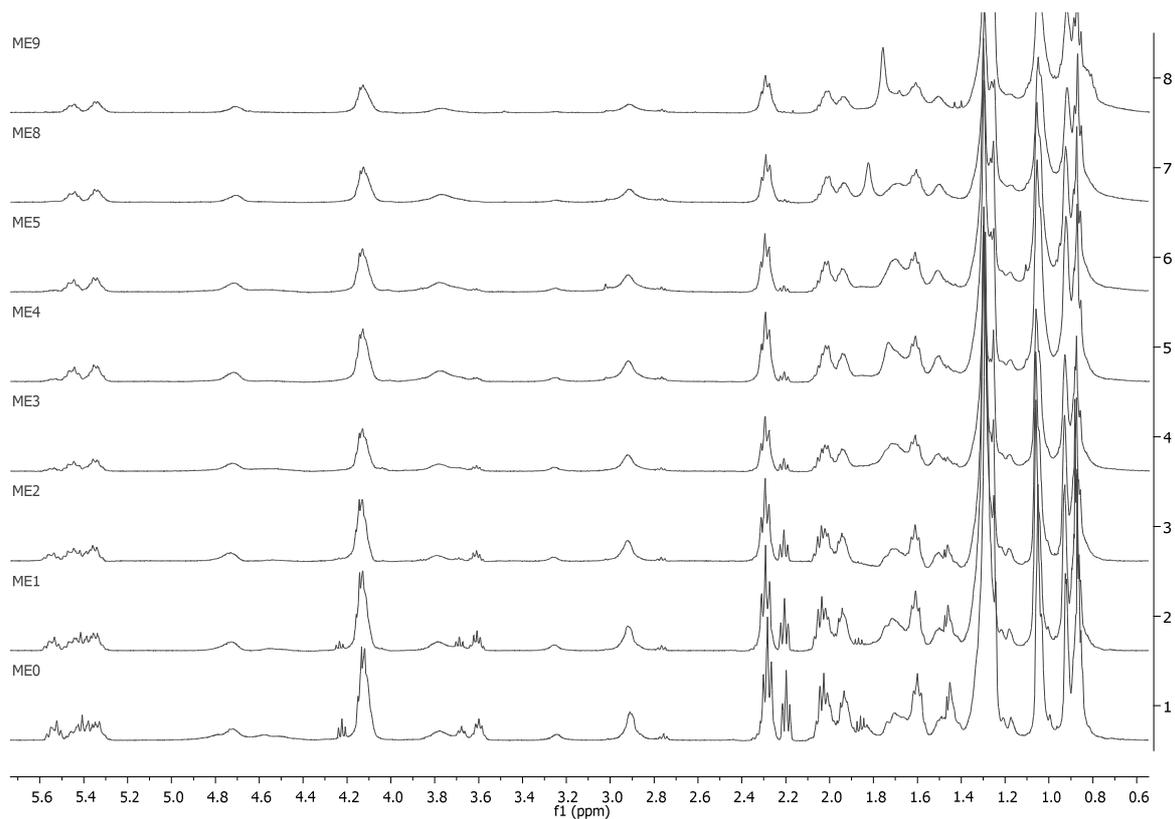
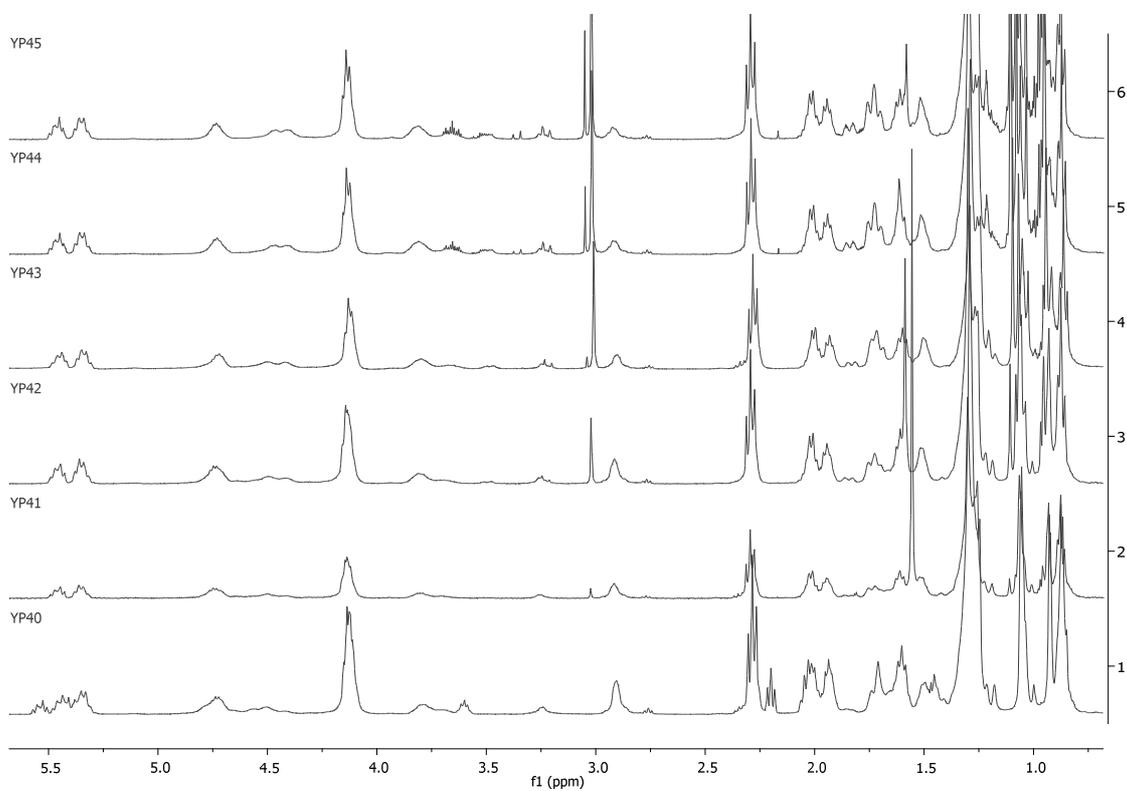


Figure 3: NMR spectra of bulk polymers in DMSO

S6: FTIR spectra of lyophilized latex

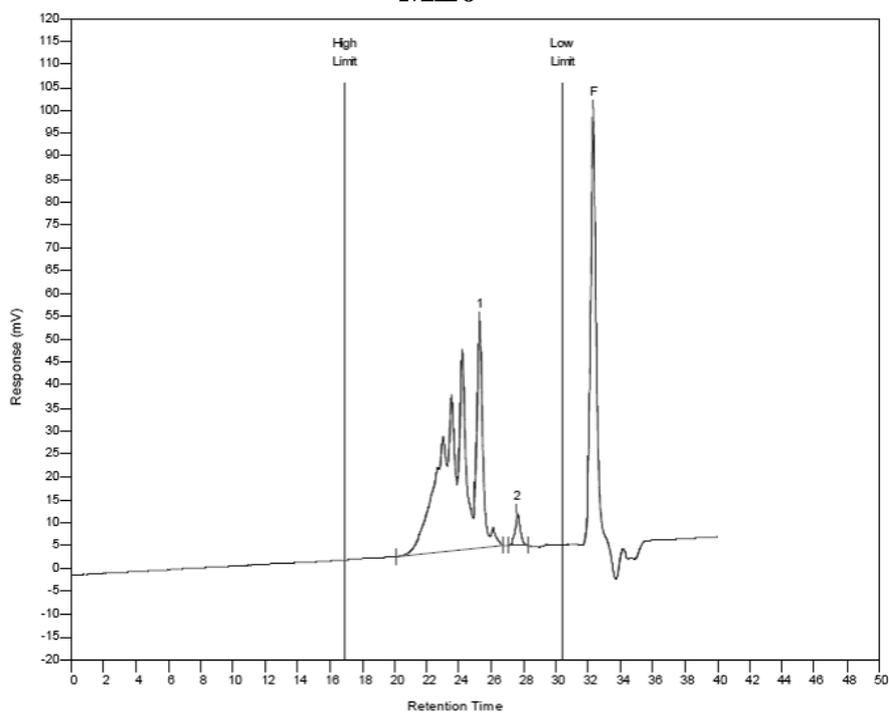


The peak at 1645cm⁻¹ is due to the carbonyl group of urea. The peak at 1700cm⁻¹ is due to the carbonyl group of urea. Urea increases with the amount of IPDI introduced which is in accordance with the urea contents calculated from 1H NMR.

S7: ^1H NMR of lyophilized latex and bulk polymers in CDCl_3 **Figure 4:** NMR spectra of lyophilized latex ME0 to ME9 in CDCl_3 **Figure 5:** NMR spectra of bulk polymers in CDCl_3

S8: SEC graphs of lyophilized latex and bulk polymers

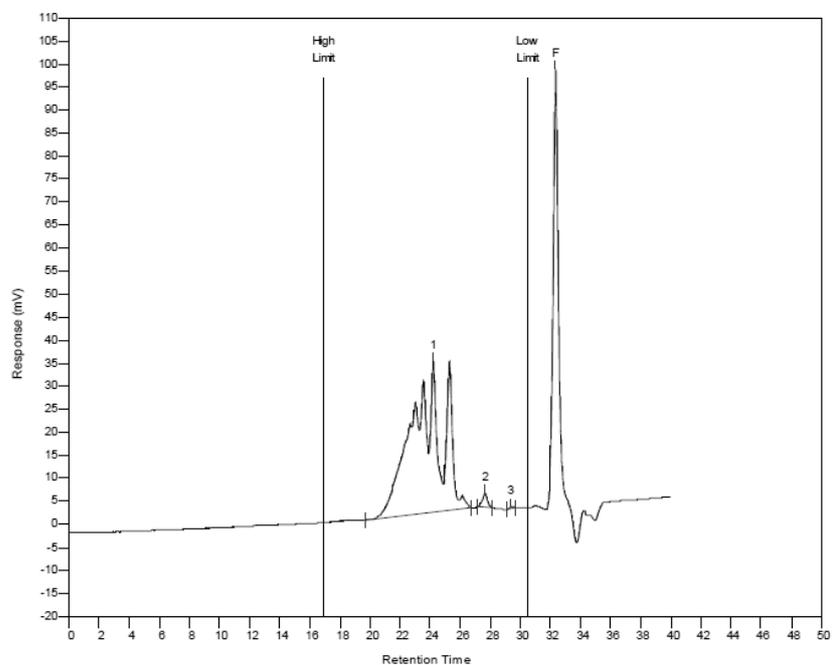
ME0



MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	1491	2406	3166	4282	5674	3027	1.31588
2	583	580	583	586	589	582	1.00517
3	0	0	0	0	0	0	0

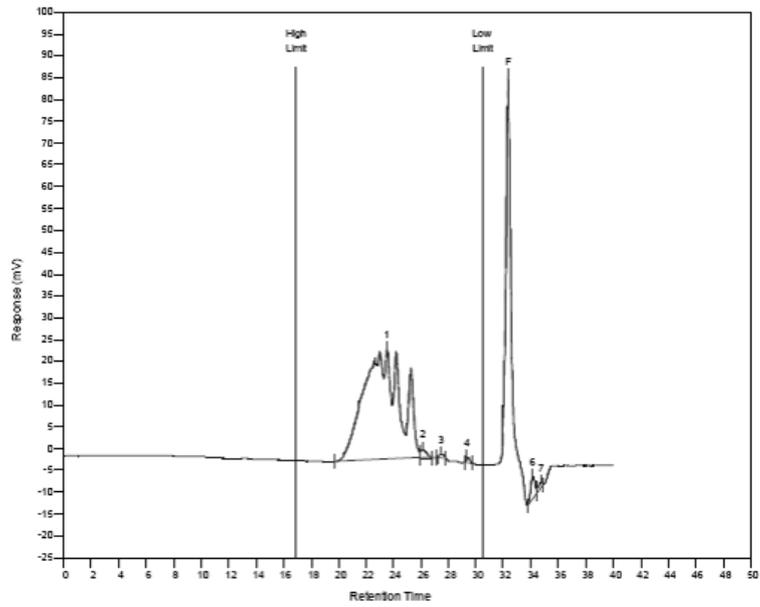
ME1



MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	2345	2681	3685	5136	6893	3503	1.37449
2	582	588	590	593	595	590	1.0034
3	271	273	272	273	274	271	0.996337
4	46	44	45	46	47	45	1.02273

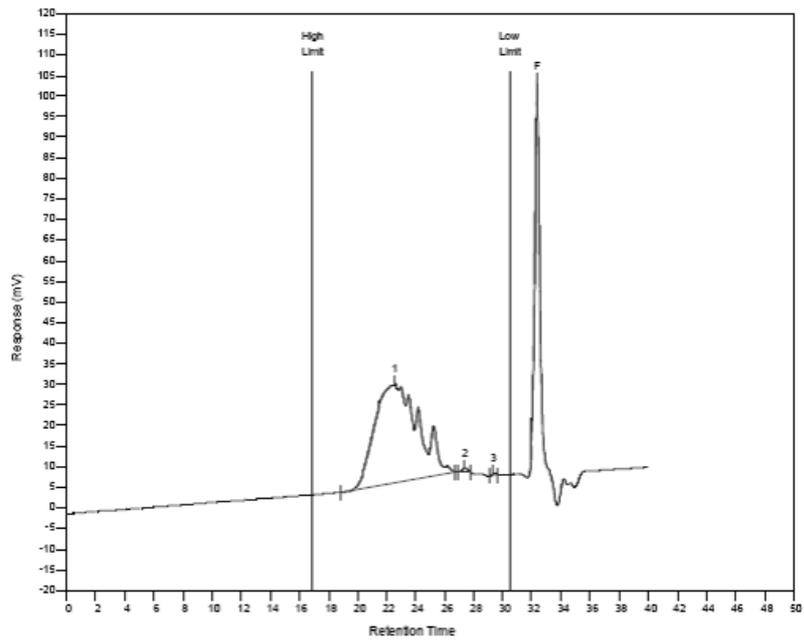
ME2



MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	3201	3298	4788	6973	9598	4513	1.45208
2	1082	1067	1003	1044	1050	988	0.940019
3	594	617	617	620	622	616	1
4	289	268	268	269	270	268	1

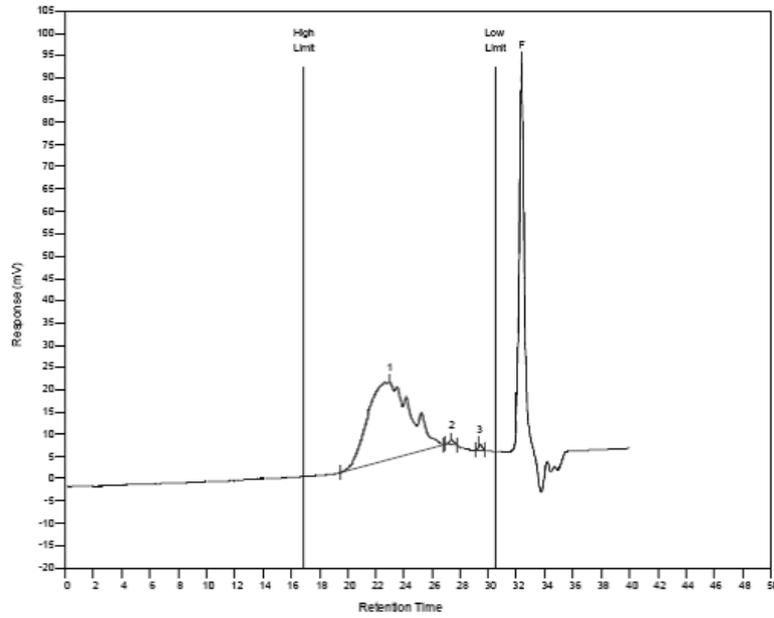
ME3



MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	4993	3759	5845	8683	11827	5480	1.55493
2	645	652	654	658	661	653	1.00307
3	269	269	269	270	271	268	1

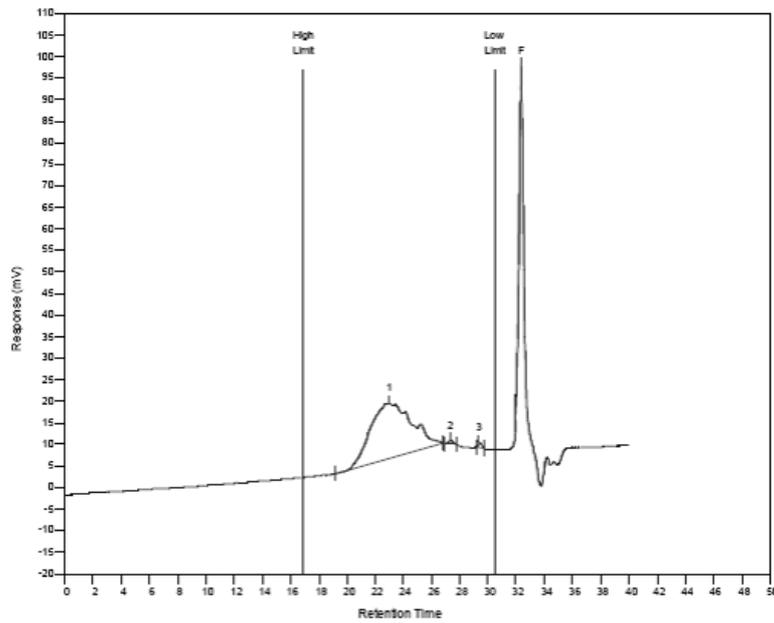
ME4



MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	4993	3415	5183	7654	10539	4870	1.51772
2	649	660	661	685	688	660	1.00152
3	269	268	268	269	270	268	1

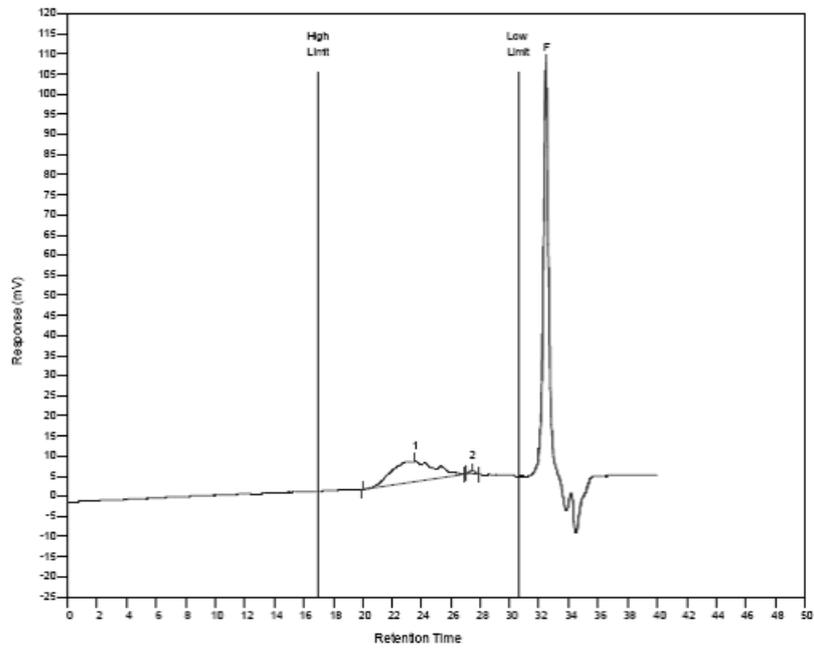
ME5



MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	4155	3192	4692	6782	9155	4429	1.48992
2	662	657	658	682	684	657	1.00152
3	269	267	267	268	269	267	1

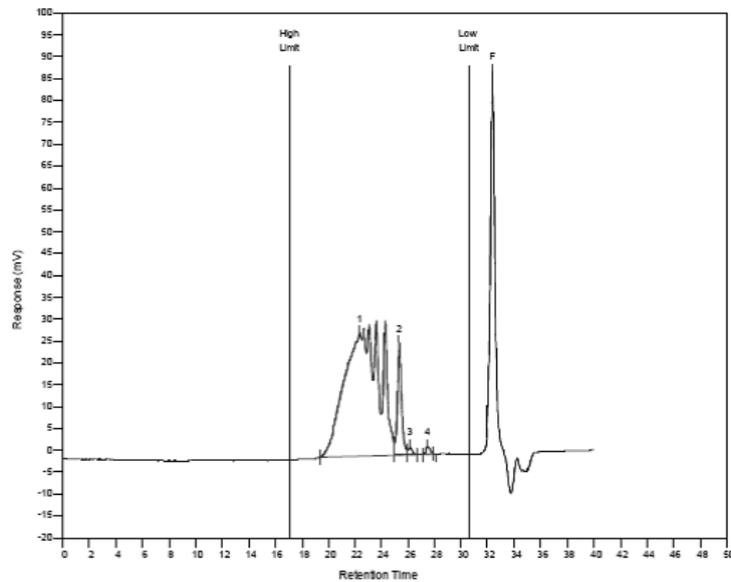
ME8



MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	4064	2969	4220	5854	7647	4008	1.42135
2	683	655	657	661	664	657	1.00305

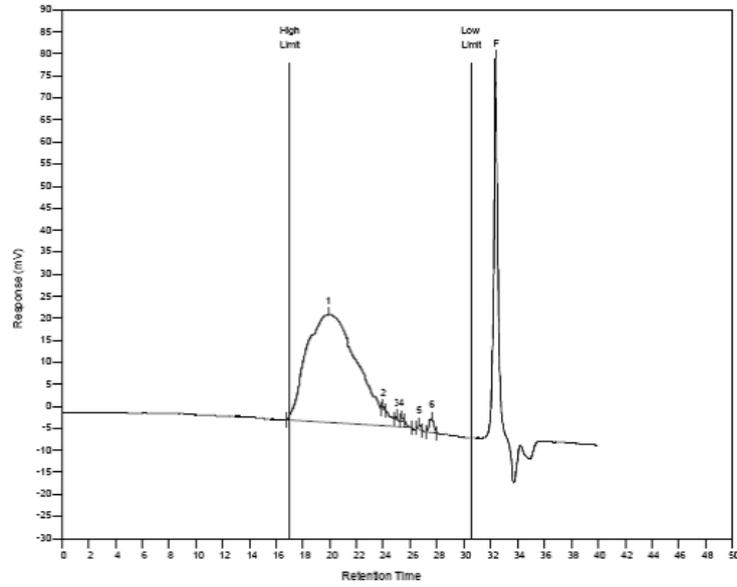
YP40



MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	2347	4538	6439	9413	13041	6077	1.41891
2	1507	1505	1483	1503	1509	1477	0.985382
3	1106	1128	1053	1095	1098	1037	0.933511
4	651	639	641	644	646	640	1.00313

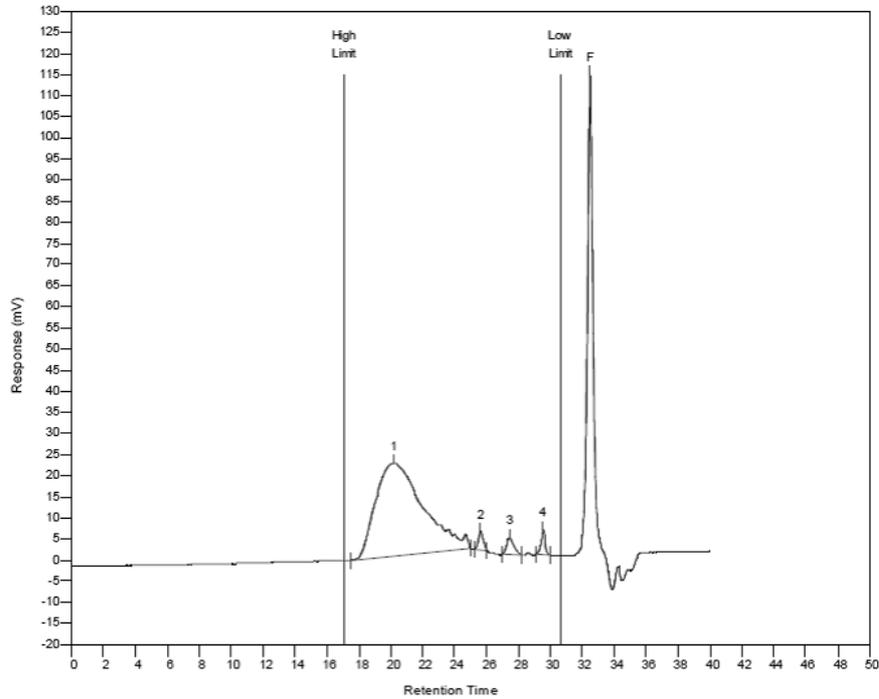
YP41



MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	24785	10873	38211	100440	189109	31954	3.5143
2	2812	2851	2594	2824	2828	2581	0.978499
3	1758	1783	1749	1758	1759	1745	0.982059
4	1497	1498	1485	1494	1495	1482	0.981322
5	885	893	887	892	893	886	0.993281
6	612	624	626	629	631	625	1.00321

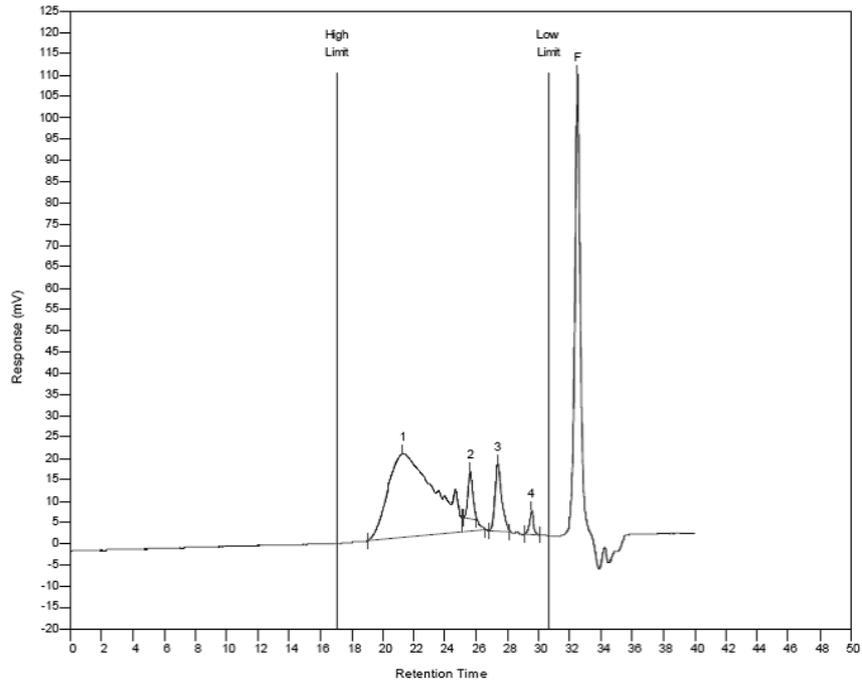
YP42



MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	24722	10420	24572	46495	70012	21925	2.35816
2	1349	1345	1348	1353	1358	1347	1.00223
3	656	646	651	656	661	650	1.00774
4	268	268	269	270	271	268	1.00373

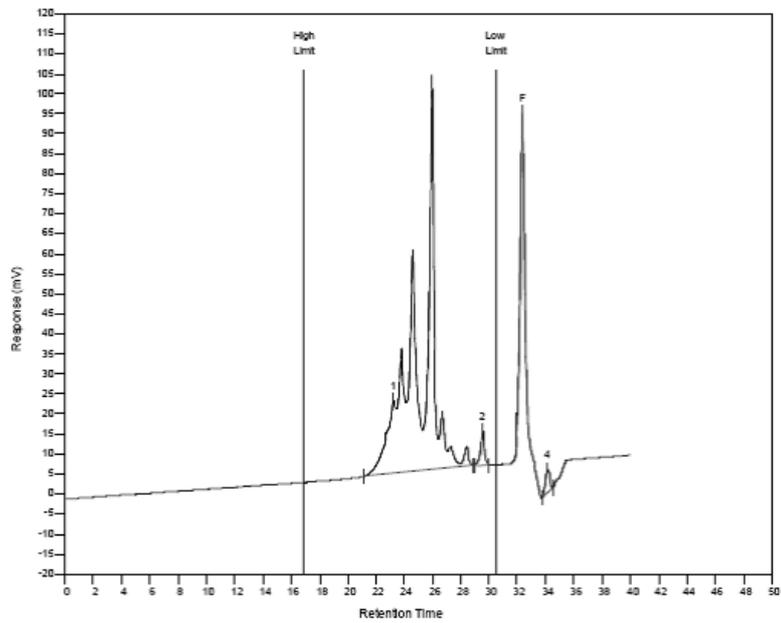
YP43



MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	11014	5546	9613	15345	21263	8875	1.73332
2	1367	1354	1357	1362	1367	1356	1.00222
3	674	661	666	671	676	665	1.00756
4	268	267	268	269	271	268	1.00375

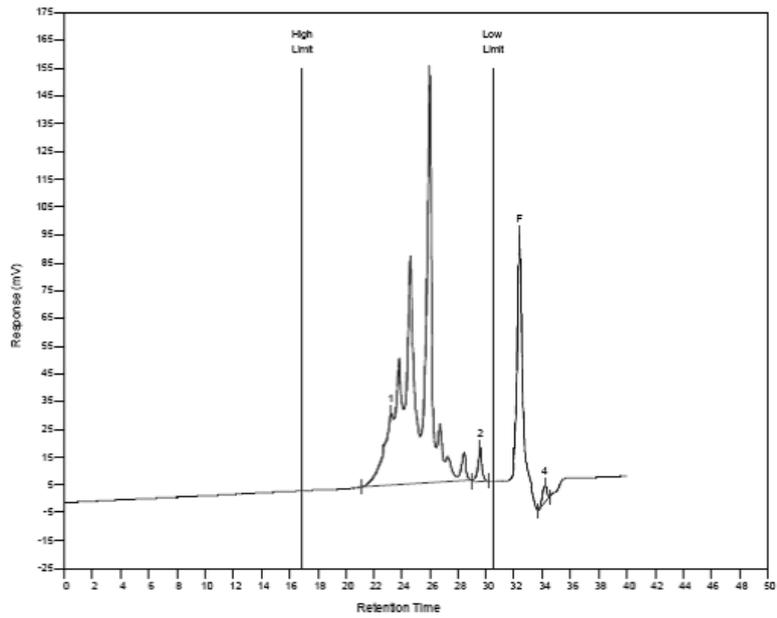
YP44



MW Averages

Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	1163	1508	2033	2781	3704	1940	1.34814

YP45

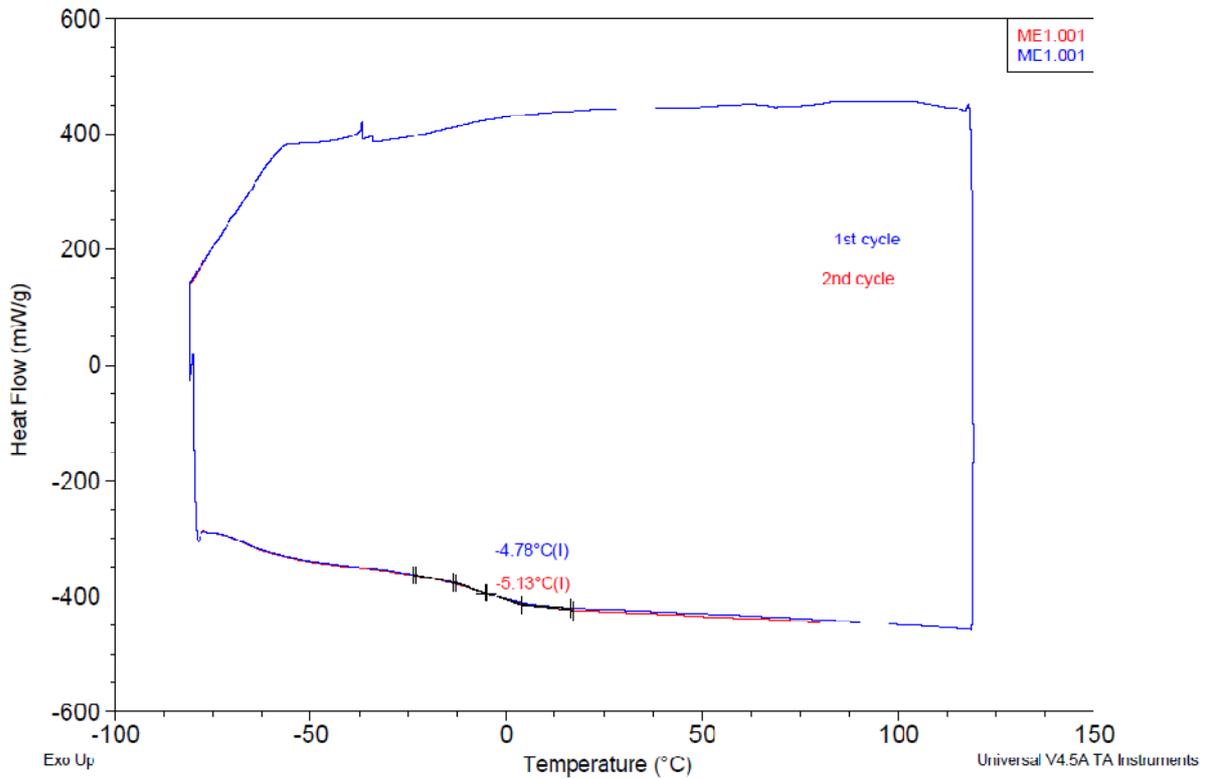


MW Averages

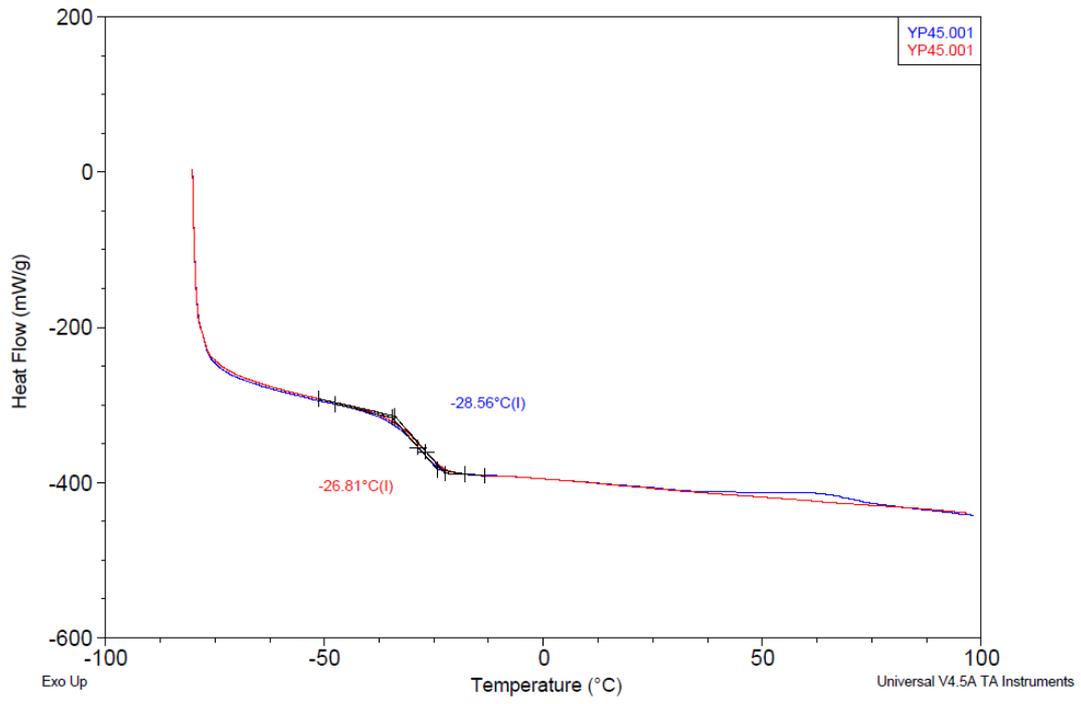
Peak No	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	1170	1470	1992	2738	3885	1899	1.3551
2	252	254	255	257	259	254	1.00394

S9: DSC Thermograms

ME1



YP45



Conclusions et perspectives

L'objectif de cette thèse était de développer des dispersions aqueuses de polyuréthanes issus de la biomasse oléagineuse sans utiliser d'isocyanates, composés toxiques, tout comme leur précurseur, le phosgène, qui est un gaz mortel. Les polyuréthanes élaborés en s'affranchissant de l'emploi d'isocyanates, encore appelés 'NIPUs' (Non-Isocyanate PolyUrethanes) font donc aujourd'hui l'objet d'un intérêt croissant tant par les milieux académiques qu'industriels. Les deux voies principales de synthèse des NIPUs ont été envisagées dans le cadre de cette étude, à savoir la réaction de polytransuréthanisation entre précurseurs bis-carbamates et diols et l'aminolyse de carbonates cycliques. Ces deux réactions se distinguent sur au moins deux points majeurs. La première voie (transuréthanisation) est une réaction de polycondensation avec élimination d'un sous-produit (alcool) et conduit à des polyuréthanes (PUs) de structure analogue à celle des PUs obtenus par la voie classique impliquant alcools et isocyanates ('voie polyol'). La seconde voie est une polyaddition sans élimination de sous-produit qui génère des poly(hydroxy)uréthanes, PHUs, dont la structure chimique est sensiblement différente de celle des PUs classiques, en raison de la présence de nombreuses fonctions hydroxyle le long de la chaîne.

Au cours de cette thèse, nous nous sommes attachés à utiliser et synthétiser tout une série de monomères fonctionnels dérivés d'huiles végétales et plus particulièrement de dimères d'acides gras (C_{36}). Ces monomères lipidiques fonctionnels porteurs de fonctions terminales (carbamate, alcool, amine, carbonate) ont été respectivement engagés dans les deux voies de synthèse des PUs et PHUs. Cela nous a permis de préparer, dans un premier temps par polymérisation en masse, une série de NIPUs partiellement ou entièrement bio-sourcés. Dans un second temps, des dispersions aqueuses stables de NIPUs ont pu être préparées par polymérisation en mini-émulsion de bis-carbonates cycliques et de diamines lipidiques.

Dans un premier chapitre bibliographique (chapitre I), les deux principales voies d'accès aux NIPUs sont discutées de façon détaillée. A noter que cette analyse bibliographique a fait l'objet d'un article de revue récent, impliquant également d'autres doctorants du Laboratoire passés ou en cours (L. Maisonneuve *et. al.* Chem. Rev. 2015). Il ressort de cette analyse des données de la littérature que la polymérisation par transuréthanisation est une voie peu explorée en raison notamment du sous-produit qu'elle génère (alcool) et des températures élevées qu'elle requiert ($>120^{\circ}\text{C}$) avec

l'emploi de catalyseurs. Il s'avère donc pertinent de se pencher sur la catalyse de cette réaction de polymérisation afin de mettre au point des conditions de synthèse plus douces et pouvant également être transposables aux procédés de dispersion aqueuse. Concernant la voie d'aminolyse des carbonates cycliques conduisant à des PHUs, les données de la littérature montrent que la réactivité des carbonates s'avère très dépendante de leur structure moléculaire. La présence de substituants électro-attracteurs proches du cycle à 5 chaînons (généralement en β), et également l'emploi de catalyseurs permettent une polymérisation à des températures inférieures à 100°C, suggérant que cette voie de synthèse des PHUs est prometteuse pour la préparation de latex aqueux.

La première approche étudiée dans cette thèse a donc été la synthèse de NIPUs par polytransuréthanisation (chapitre II). A cette fin, des bis-carbamates lipidiques ont été synthétisés par méthoxycarbonylation de la Priamine® 1075 avec du diméthylcarbonate ou par réaction du carbonate d'éthylène sur la Priamine® 1075. Dans l'optique de synthétiser des monomères lipidiques liquides à température ambiante, nous avons utilisé la Priamine® 1075, dérivée d'un dimère d'acide gras, qui présente des chaînes alkyle pendantes empêchant sa cristallisation. Les bis-carbamates ainsi synthétisés sont à la fois liquides et bio-sourcés. L'étude de la catalyse de la polycondensation entre le bis-méthylcarbamate BMC-C₃₆ (obtenu par méthoxycarbonylation de la Priamine® 1075) avec le diol Pripol® 2033 a permis de trouver des conditions de polymérisation douces (60-90°C) grâce à l'emploi de bases fortes telles MeONa ou NaH, qui permettent une conversion totale des fonctions réactives en quelques heures. Ces catalyseurs utilisés pour la première fois pour la polymérisation par transuréthanisation, se sont également avérés sélectifs, permettant d'éviter des réactions secondaires (telle que la formation d'urée). L'utilisation de ces catalyseurs a ensuite été étendue à la polycondensation d'autres diols et bis-carbamates potentiellement bio-sourcés ; selon la structure moléculaire des monomères mis en jeu, des PUs amorphes et semi-cristallins et présentant des masses molaires de l'ordre de $M_n=4-20,4 \text{ kg.mol}^{-1}$ ont pu être obtenus. La température de transition vitreuse de ces matériaux varie de -40 à 46°C et la température de fusion de 60 à 119°C.

La deuxième voie de synthèse envisagée pour l'obtention de NIPUs est l'ouverture de carbonate cyclique par des amines (chapitre III). Pour cela, des bis-carbonates cycliques liquides ont été synthétisés par réaction thiol-ène entre le 1,4-butanedithiol et le carbonate d'éthylène vinylique ou par estérification du carbonate de glycérol avec des

diacides lipidiques. Dans le même esprit que précédemment, des diacides lipidiques présentant des chaînes alkyle pendantes ont été choisis afin d'obtenir des monomères liquides ; à savoir le dimère d'acide gras Pripol® 1009 (C₃₆) et l'estolide diacide E₁₄₅₀ obtenu à partir d'acide ricinoléique. Les bis-carbonates cycliques BGC-C₃₆ et BGC-E₁₄₅₀ n'ont pas une structure parfaitement définie étant données les dispersités dimensionnelles et fonctionnelles des diacides de départ. Ainsi, l'étude visant la polymérisation du BGC-C₃₆ ou BGC-E₁₄₅₀ avec la diamine grasse Priamine® 1075 s'est attachée dans un premier temps à déterminer le ratio stœchiométrique optimal entre les fonctions amine et carbonate, pour atteindre des PHUs de masses molaires les plus élevées possibles. Dans un second temps, l'effet du paramètre température (20-130°C) sur la polymérisation de ces monomères a été évalué ; sans surprise les cinétiques de conversion des carbonates cycliques sont plus rapides à hautes températures, mais dans tous les cas des conversions supérieures à 90% sont atteintes en quelques heures. Il est difficile d'atteindre une conversion totale à cause de la viscosité du milieu qui freine la polymérisation, surtout à 20 et 60°C. Tous les PHUs bio-sourcés élaborés selon cette voie sont amorphes (T_g comprises entre -54 à -23°C) et présentent des masses molaires M_w comprises entre 9,3 et 17,6 kg.mol⁻¹ avec des dispersités comprises entre 1,7 et 2,6. Ces valeurs sont cohérentes avec les données de la littérature.

Les conditions de polymérisation des bis-carbonates cycliques et des diamines à 60°C (ou 20°C) sans catalyseur sont compatibles avec le procédé de polymérisation en mini-émulsion. Après une étude sur l'émulsification et la stabilité des mini-émulsions obtenues à partir du bis-carbonate cyclique non bio-sourcé BCC (obtenu par réaction thiol-ène entre le carbonate d'éthylène vinylique et le 1,4-butanedithiol) et de la Priamine® 1075, des conditions d'émulsification de ces monomères ont pu être identifiées. Des latex de PHU ont ensuite été obtenus par polymérisation en mini-émulsion (60°C). La même étude a été effectuée avec les bis-carbonates lipidiques. Dans la plupart des cas, les mini-émulsions et latex présentent des distributions de gouttelettes et particules bimodales avec une population principale de taille de l'ordre de 100 nm et une seconde minoritaire de taille 500-800nm, caractéristique de la formation d'agrégats. Les masses molaires et dispersités des PHUs obtenus en mini-émulsion sont, de manière générale, plus faibles que celles des PHUs obtenus en masse, avec des M_w comprises entre 5,5 et 11,2 kg.mol⁻¹ pour des dispersités de 1,4-1,8. Outre l'influence du 'procédé mini-émulsion' (difficulté d'atteindre la stœchiométrie des fonctions), l'hydrolyse partielle des fonctions carbonate peut aussi expliquer cette

différence de masse molaire, même si l'hydrolyse des carbonates n'a pas été complètement prouvée.

Même si cette étude a permis des avancées significatives dans la synthèse de latex aqueux de NIPUs par miniémulsion, –rappelons qu'aucune étude n'était décrite dans la littérature au démarrage de cette thèse-, elle révèle néanmoins quelques limitations inhérentes à la structure des monomères employés : l'utilisation de dérivés d'acides gras mal définis rend difficile la recherche de l'optimum de stœchiométrie entre les fonctions réactives et donc l'accès à des PUs et PHUs de masse molaire élevée et l'obtention d'émulsions stables et concentrées s'avère délicate notamment en raison de la viscosité importante de ces monomères lipidiques.

Afin de contourner ces limitations, plusieurs pistes seraient envisageables: (i) utiliser d'autres monomères bio-sourcés bien définis en termes de structure et fonctionnalité (ii) évaluer les monomères lipidiques employés dans cette étude pour la production de PHUs réticulés (iii) poursuivre les recherches en catalyse de polymérisation notamment dans le cas de l'aminolyse des carbonates cycliques. Dans un autre registre, les fonctions alcool des PHUs peuvent être post-fonctionnalisées, afin d'accroître les masses molaires et de conférer au matériau des propriétés complémentaires. Enfin, le procédé de mise en émulsion peut être largement optimisé –ce n'était pas l'objet de cette thèse-, en testant d'autres techniques/procédés d'émulsification. Par exemple, des procédés haute pression (homogénéisateurs) ou microfluidiques seraient intéressants à évaluer pour la production d'émulsions et latex de NIPUs bio-sourcés présentant des taux de solide plus élevés.

En conclusion, cette thèse a permis l'obtention de dispersions aqueuses de PHUs bio-sourcés qui peuvent être utilisées par exemple dans le domaine des peintures et adhésifs. En effet, les PHUs synthétisés ont des T_g relativement basses (-54 à -23°C) ce qui peut présenter un intérêt pour la fabrication de certaines formulations d'adhésifs. La suite logique de ce projet consiste donc à effectuer des tests applicatifs. Notre partenaire OLEON va ainsi étudier l'incorporation des latex préparés au cours de ces 3 ans dans des formulations industrielles (peintures, adhésifs), tester le caractère filmogène de ces latex et déterminer les propriétés des films afin d'en évaluer l'intérêt commercial potentiel.

Matériels et méthodes

Table des matières

1	Produits chimiques.....	203
2	Techniques d'analyse.....	204
2.1	Résonance magnétique nucléaire (RMN).....	204
2.2	Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (IR)	204
2.3	Chromatographie d'exclusion stérique (SEC).....	204
2.4	Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	204
2.5	Diffusion dynamique de la lumière (DLS).....	204
2.5.1	Zetasizer Nano ZS-90 (Malvern).....	205
2.5.2	VACSO (Cordouan)	205
3	Synthèse de monomères	206
3.1	Synthèse de BMC-C ₃₆ et BMC-C ₁₂	206
3.2	Synthèse de BHC-C ₃₆	206
3.3	Synthèse de BCC.....	207
3.4	Synthèse de BGC-C ₃₆ et BGC-E ₁₄₅₀	207
4	Synthèse de polymères en masse	208
5	Synthèse de PHU par polymérisation en mini-émulsion.....	208
5.1	Emulsification des monomères	208
5.1.1	Sonde à ultra-sons.....	208
5.1.2	Rotor-stator.....	209
5.2	Polymérisation en mini-émulsion.....	210

1 Produits chimiques

Les réactifs Priamine® 1075, Pripol® 2033, Pripol® 1009 ont été gracieusement fournis par CRODA Chemicals. L'estolide diacide E₁₄₅₀, et l'huile de lin époxydée ont été gracieusement fournis par ITERG. L'huile d'olive a été fournie par Auchan.

Les composés 1,5,7-triazabicyclo[4,4,0]dec-5-ène (TBD, 98%), 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ène (DBU, 98%), chlorure de lithium (LiCl, anhydre >98%), 2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone (DMPA, 99%), hydrure de sodium (NaH, 60% dispersé dans une huile minérale), 1,4-butanedithiol (>97%), 4-(diméthylamino)pyridine (DMAP, >99%), 1,12-dodécane-1,12-diol (99%), hexadécane (99%), dodécylsulfate de sodium (SDS, 99%), bromure de hexadécyltriméthylammonium (CTAB, 98%), méthanolate de sodium (MeONa, 95%), 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO, 98%), butoxyde de titane(IV) (Ti(OBu)₄, 97%), oxyde de dibutylétain(IV) (DBTO, 98%), chlorure de fer(III) (FeCl₃, 99%), chlorure d'étain(II) (SnCl₂, 99%), éther de diglycidyle de bisphénol A (DGEBA) ont été fournis par Sigma-Aldrich.

Les composés isophorone diamine (IPDA, >99%), Polyoxyéthylène (20) oleyl éther (Brij® 98), Polyéthylène glycol sorbitan monooléate (Tween® 80) ont été fournis par Fisher Scientific. Le polyéthylène glycol sorbitan monolaurate (Tween® 20) a été fourni par Euromedex. La 1,3-Dicyclohexylcarbodiimide (DCC, 99%) a été fournie par ABCR. Les produits diméthylcarbonate (DMC, 99%), 1,4-butanediol (99%), 4-vinyl-1,3-dioxolan-2-one (carbonate d'éthylène vinylique, 99%), 1,6-diaminohexane (98%) ont été fournis par Alfa-Aesar.

Les réactifs dianhydro-D-glucitol (isosorbide, >98%), 1,12-diaminododécane (>98%), 4-(hydroxyméthyl)-1,3-dioxolan-2-one (carbonate de glycérol, >90%), 1,3-dioxolan-2-one (carbonate d'éthylène, 98%) ont été fournis par TCI.

Les solvants sont d'une pureté « reagent grade ». Tous les produits chimiques et solvants ont été utilisés tels que réceptionnés sauf indication contraire.

2 Techniques d'analyse

2.1 Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres RMN ^1H et ^{13}C ont été effectués sur un spectromètre Bruker Avance I 400 (400,2 MHz et 100,6 MHz pour les analyses ^1H et ^{13}C respectivement) à 25°C. Les solvants deutériés utilisés sont le CDCl_3 ou le DMSO-d_6 . Des analyses en deux dimensions ont aussi été effectuées : ^1H - ^1H COSY (« homonuclear correlation spectroscopy »), ^1H - ^{13}C HSQC (« heteronuclear single quantum coherence »), ^1H - ^{13}C HMBC (« heteronuclear multiple bond correlation »)

2.2 Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (IR)

Les spectres infra-rouge ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre Nicolet iS10 de ThermoScientific, par réflexion totale atténuée (ATR). Les spectres sont le résultat de 16 scans avec une résolution de 4 cm^{-1} .

2.3 Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Les analyses de chromatographie d'exclusion stérique ont été effectuées dans le THF à 40°C avec un appareil « PL-GPC 50 plus integrated GPC » de Polymer Laboratories-Varian équipé d'une série de quatre colonnes de marque TOSOH : TSKgel TOSOH :HXL-L (colonne de garde 6,0 mm ID x 4,0 cm L) ; G4000HXL (7,8 mm ID x 30,0 cm L) ; G3000HXL (7,8 mm ID x 30,0 cm L) ; et G2000HXL (7,8 mm ID x 30,0 cm L). Le débit d'élution est de $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, les temps d'élution sont contrôlés par un détecteur à indice de réfraction (RI). Le marqueur interne (référence) est le trichlorobenzène.

2.4 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les thermogrammes de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont été mesurés à l'aide d'un appareil DSC Q100 de TA instruments. Pour chaque échantillon, deux cycles de chauffe de -80 à 120°C (ou -120 à 120 °C pour les échantillons à basse T_g , et -80 à 180°C pour les PU cristallins à haut point de fusion) à $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Les températures de transition vitreuse, cristallisation et fusion ont été déterminées sur le deuxième cycle de chauffe.

2.5 Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

La DLS permet de mesurer des distributions de tailles de gouttelettes ou particules en suspension dans un liquide. Le résultat est une distribution de taille en intensité. L'intensité du signal d'une particule est proportionnelle à r^6 , r étant le rayon de la particule. Ainsi les grandes tailles sont plus visibles. A partir de cette distribution en intensité, il est possible de calculer la distribution en volume et en nombre. La

distribution en volume est proportionnelle à r^3 . La distribution en nombre permet de mieux voir les petites particules. La Figure V-1ci-dessous montre les différences entre ces distributions.

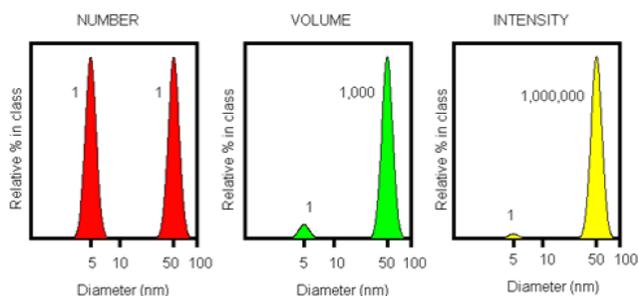


Figure V-1: Exemple de distribution de taille pour une dispersion composée de deux populations à 5 et 50nm dans les mêmes proportions d'après Malvern²⁷

L'appareil principalement utilisé dans cette thèse est le Zetasizer NanoZS de Malvern (quelques mesures ont aussi été effectuées avec le Vasco de Cordouan). Les valeurs données sont issues des distributions en nombre sauf indications contraire.

2.5.1 Zetasizer Nano ZS-90 (Malvern)

Les distributions de taille en DLS ont été mesurées grâce à un Malvern Zetasizer Nano ZS-90 (source laser hélium-néon (632,8 nm), mesure de l'intensité diffusée à 90°). Les mini-émulsions et latex ont été préalablement dilués à 0,01wt% dans leur phase continue (eau déionisée et tensioactif). Pour chaque échantillon au moins trois mesures ont été réalisées pour s'assurer de la reproductibilité des résultats.

2.5.2 VACSO (Cordouan)

Quelques mini-émulsions et latex ont été analysés par DLS avec le VASCO de Cordouan. Les mesures ont été effectuées sur les mini-émulsions et latex préalablement dilués à 0,1wt% dans leur phase continue (eau déionisée et tensioactif). Pour chaque échantillon au moins trois mesures ont été réalisées pour s'assurer de la reproductibilité des résultats.

3 Synthèse de monomères

3.1 Synthèse de BMC-C₃₆ et BMC-C₁₂

BMC-C₃₆

Dans un ballon tricol muni d'un barreau aimanté, d'une entrée d'azote et d'une colonne à reflux sont introduits la Priamine® 1075 (1eq, 6,36g), le diméthylcarbonate (10eq, 8,1g), le TBD (0,01eq, 42mg). Le ballon est placé sous agitation magnétique dans un bain d'huile thermostaté à 95°C afin de se placer à reflux de diméthylcarbonate. La réaction est suivie par RMN ¹H. Après 24h de réaction, le diméthylcarbonate en excès est éliminé par distillation sous vide. Le rendement de la réaction est de 100%. Le BMC-C₃₆ est obtenu sous forme d'un liquide visqueux jaune. La structure du BMC-C₃₆ est confirmée par les analyses RMN ¹H et IR, grâce aux pics caractéristiques à 3,15ppm et 3,65ppm sur le spectre RMN ¹H, et aux bandes d'absorbance à 1540, 1730 et 3350 cm⁻¹ en IR.

Par la suite, le BMC-C₃₆ a été synthétisé sur plus grande échelle (~500g) par notre partenaire l'ITERG dans des conditions similaires.

BMC-C₁₂

Dans un ballon tricol muni d'un barreau aimanté, d'une entrée d'azote et d'une colonne à reflux sont introduits la 1,12-dodécanediamine (1eq, 6g), le diméthylcarbonate (10eq, 27g), le TBD (0,01eq, 42mg). Le ballon est placé sous agitation magnétique dans un bain d'huile thermostaté à 95°C afin de se placer à reflux de diméthylcarbonate. La réaction est suivie par RMN ¹H. Après 24h de réaction, le diméthylcarbonate en excès est éliminé par distillation sous vide. Le produit est dissous dans un minimum de méthanol puis recristallisé à froid (~7°C). Après filtration une poudre blanche est obtenue. La recristallisation est répétée encore deux fois. Le rendement est de 88%. Le BMC-C₁₂ est obtenu sous forme d'une poudre blanche. La structure du BMC-C₁₂ est confirmée par les analyses RMN ¹H et IR, grâce aux pics caractéristiques à 3,15ppm et 3,65ppm sur le spectre RMN ¹H, et aux bandes d'absorbance à 1540, 1730 et 3350 cm⁻¹ en IR.

3.2 Synthèse de BHC-C₃₆

Dans un ballon muni d'un barreau aimanté, sont introduits le carbonate d'éthylène vinylique (2eq, 1,76g), la Priamine® 1075 (1eq, 5,3g) et le dichlorométhane (10mL). Le ballon est placé sous agitation magnétique dans un bain de glace pour prévenir toute exothermie de réaction. L'avancement de la réaction est suivi par RMN ¹H. Après 24h de réaction, le milieu réactionnel est lavé trois fois avec une solution saturée de NaCl. Le dichlorométhane est ensuite éliminé par distillation sous vide. Le BHC-C₃₆ est obtenu

avec un rendement de 100% sous forme de liquide visqueux jaune. La structure du BHC-C₃₆ est confirmée par les analyses RMN ¹H et IR, grâce aux pics caractéristiques à 3,15 3,8 et 4,2ppm sur le spectre RMN ¹H, et aux bandes d'absorbance à 1540, 1730 et 3350 cm⁻¹ en IR.

3.3 Synthèse de BCC

Dans un ballon muni d'un barreau aimanté, sont introduits le 1,4-butanedithiol (1eq, 26g), le carbonate d'éthylène vinylique (2eq, 48,5g), le dichlorométhane (10mL) et la 2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone (0,001eq, 110mg). Le ballon est placé sous agitation dans un bain d'eau à température ambiante pour maintenir sa température, sous une lumière UV à 365nm (puissance 6W). L'avancement de la réaction est suivi par RMN ¹H. La conversion est totale au bout de 8h. Après distillation sous vide du dichlorométhane, le BCC est récupéré sous forme de liquide visqueux incolore. Le rendement est de 100%. La structure du BCC est confirmée par les analyses RMN ¹H, grâce aux pics caractéristiques à 4,1 4,6 et 4,9ppm sur le spectre RMN ¹H.

3.4 Synthèse de BGC-C₃₆ et BGC-E₁₄₅₀

BGC-C₃₆

Dans un ballon tricol muni d'un barreau aimanté, d'une entrée d'azote et d'une ampoule à addition sont introduits le carbonate de glycérol (2eq, 7,7g), le Pripol® 1009 (1eq, 18,7g), le DMAP (0,5eq, 2g), le dichlorométhane (180mL). L'ampoule à addition est remplie de DCC (2eq, 13,5g) dilué dans 25mL de dichlorométhane. Le ballon est placé sous agitation magnétique dans un bain de glace. La solution de DCC est ajoutée au goutte à goutte sur une période d'environ 15min. Le milieu réactionnel est ensuite laissé sous agitation à température ambiante pendant 24h. Après filtration sur fritté puis élimination du dichlorométhane par distillation sous vide, 150mL de chloroforme est incorporé au milieu réactionnel. La phase organique est lavée trois fois avec une solution aqueuse à 0,1M HCl, puis trois fois avec une solution saturée de Na₂CO₃. Après distillation sous vide du chloroforme, le BGC-C₃₆ est conservé au frigo. La structure du BGC-C₃₆ est confirmée par les analyses RMN ¹H et IR, grâce aux pics caractéristiques à 4,2-4,4 4,55 et 4,95ppm sur le spectre RMN ¹H, et aux bandes d'absorbance à 1740 et 1800cm⁻¹ en IR.

BGC-E₁₄₅₀

Dans un ballon tricol muni d'un barreau aimanté, d'une entrée d'azote et d'une ampoule à addition sont introduits le carbonate de glycérol (2eq, 3,25g), l'estolide diacide E₁₄₅₀ (1eq, 20g), le DMAP (0,5eq, 840mg), le dichlorométhane (100mL). L'ampoule à addition est remplie de DCC (2eq, 5,68g) dilué dans 20mL de dichlorométhane. Le ballon est placé sous agitation magnétique dans un bain de glace. La solution de DCC est ajoutée au goutte à goutte sur une période d'environ 15min. Le milieu réactionnel est ensuite laissé sous agitation à température ambiante pendant 24h. Après filtration sur fritté puis élimination du dichlorométhane par distillation sous vide, 150mL de chloroforme est incorporé au milieu réactionnel. La phase organique est lavée trois fois avec une solution aqueuse à 0,1M HCl, puis trois fois avec une solution saturée de Na₂CO₃. Après distillation sous vide du chloroforme, le BGC-E₁₄₅₀ est conservé au frigo. La structure du BGC-E₁₄₅₀ est confirmée par les analyses RMN ¹H et IR, grâce aux pics caractéristiques à 4,2-4,4 4,55 et 4,9-5,1ppm sur le spectre RMN ¹H, et aux bandes d'absorbance à 1740 et 1800cm⁻¹ en IR.

4 Synthèse de polymères en masse

Procédé type de polymérisation en masse par transuréthanisation :

Dans un Schlenk doigt muni d'un barreau aimanté sont introduits le bis-carbamate et le diol (~500 mg au total), ainsi que le catalyseur. Le Schlenk est placé sous agitation magnétique dans un bain d'huile thermostaté. La polymérisation est suivie par RMN ¹H.

Procédé type de polymérisation en masse :

Dans un Schlenk doigt muni d'un barreau aimanté sont introduits le bis-carbonate et la diamine (~500 mg au total). Le Schlenk est placé sous agitation magnétique dans un bain d'huile thermostaté. La polymérisation est suivie par RMN ¹H.

5 Synthèse de PHU par polymérisation en mini-émulsion

5.1 Emulsification des monomères

5.1.1 Sonde à ultra-sons

Matériel :

La sonde à ultra-sons est un Bioblock Scientific Vibracell™ à 750W. Elle est utilisée à une amplitude de 40%.

Procédé type d'émulsification par sonde à ultra-sons pour un taux de solide de 20wt%:

Phase aqueuse (12g) :le tensioactif est dissous dans la phase aqueuse sous agitation mécanique.

Phase organique (3g) :elle est composée des monomères bis-carbonates, diamines et d'un agent hydrophobe. Les composants sont rapidement mélangé afin d'obtenir un milieu homogène. Cette étape est réalisée dans un bain de glace juste avant l'émulsification afin d'éviter la polymérisation.

La suite se déroule en deux étapes : le pré-mélange et la sonde à ultra-sons. Le procédé est récapitulé en Figure V-2.

Etape 1 – pré-mélange :dans un bécher muni d'un barreau aimanté est introduite la phase aqueuse. Le bécher est placé sous agitation magnétique à température ambiante. La phase organique est introduite au goutte à goutte à l'aide d'une seringue en l'espace d'une minute afin de favoriser la dispersion.

Etape 2 – sonde à ultra-sons :le bécher contenant le pré-mélange est placé dans un bain de glace afin de maitriser l'exothermie liée aux ultra-sons. La sonde à ultra-son est introduite dans le pré-mélange. Les ultra-sons sont appliqués pendant 120 ou 240s.

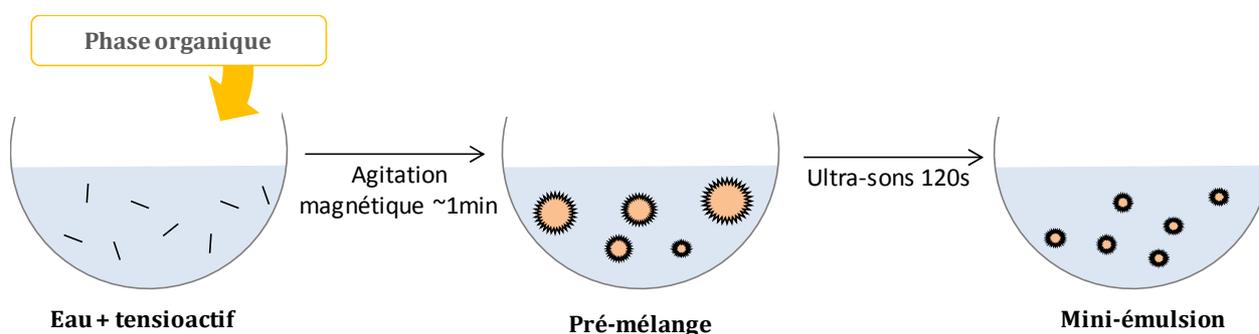


Figure V-2 : Procédé d'émulsification avec une sonde à ultra-sons

5.1.2 Rotor-stator

Matériel :

Le système rotor-stator utilisé pour l'émulsification est un Ultra-Turrax T18 équipé d'un axe S18-10G de IKA.

Procédé type d'émulsification par Ultra-Turrax:

Le procédé décrit précédemment pour la sonde à ultra-sons (§5.1.1) est le même pour l'Ultra-Turrax, seul l'étape 2 est différente.

Etape 2 – Ultra-Turrax :l'axe de l'Ultra-Turrax est introduit dans le pré-mélange. L'émulsification se déroule pendant 15min à 12000rpm.

5.2 Polymérisation en mini-émulsion

Procédé type de polymérisation en mini-émulsion :

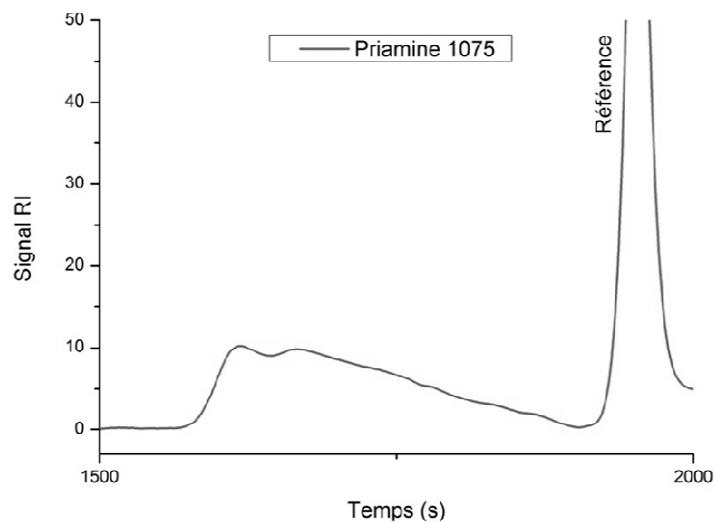
La mini-émulsion (15g) est introduite dans un ballon équipé d'un agitateur mécanique de type ancre. Le ballon est placé sous agitation magnétique à 300rpm, il est chauffé à 60°C grâce à une plaque chauffante adaptée (Carousel 6 Plus reaction Station™) comme le montre la Figure V-3.



Figure V-3 : Carousel 6 Plus Reaction Station™ de Radleys utilisé pour la polymérisation en mini-émulsion

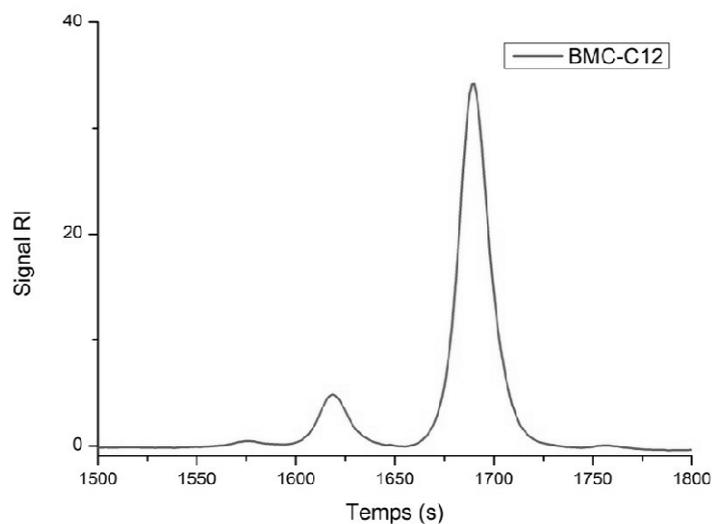
Annexes

1 Chapitre II



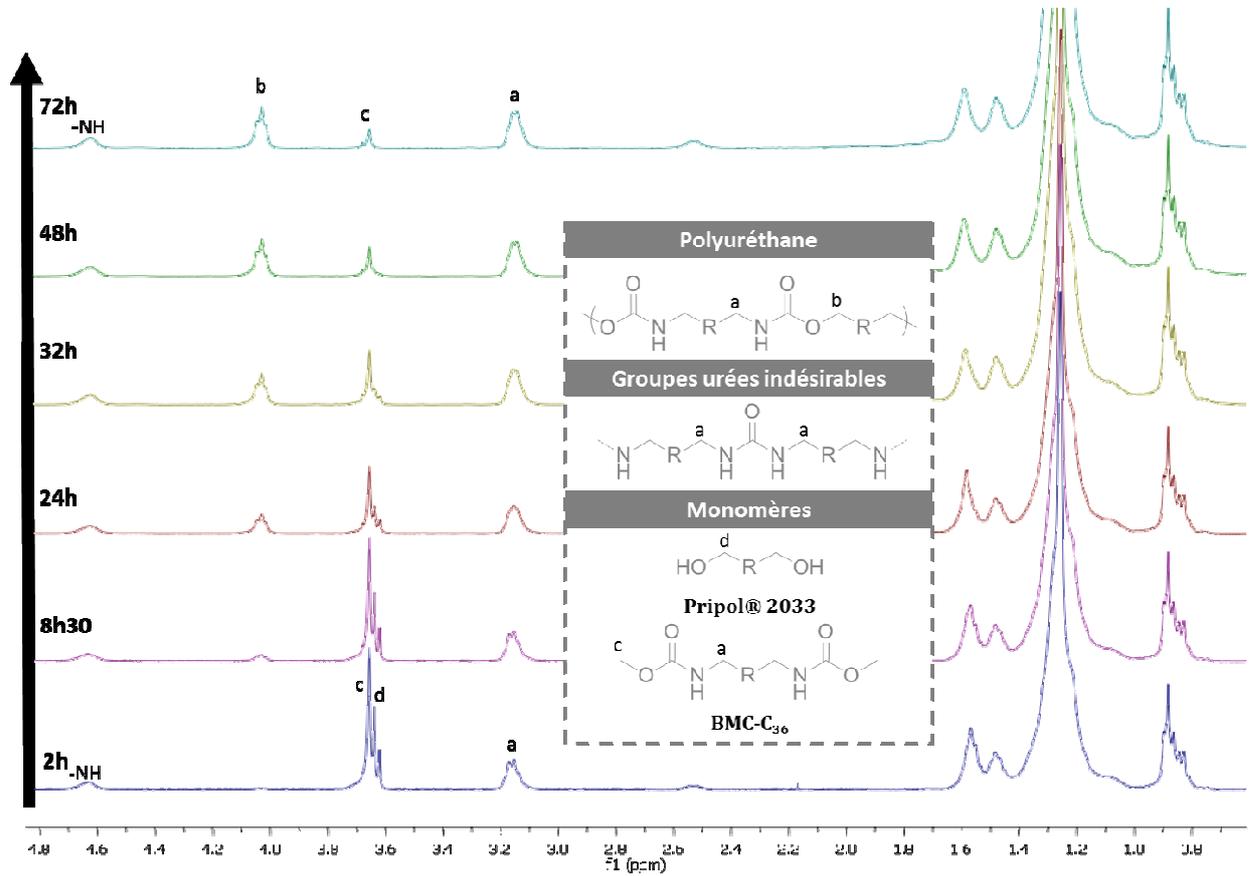
Annexe 1 : Chromatogramme SEC dans le THF de la Priamine® 1075

Calibrage standard polystyrène

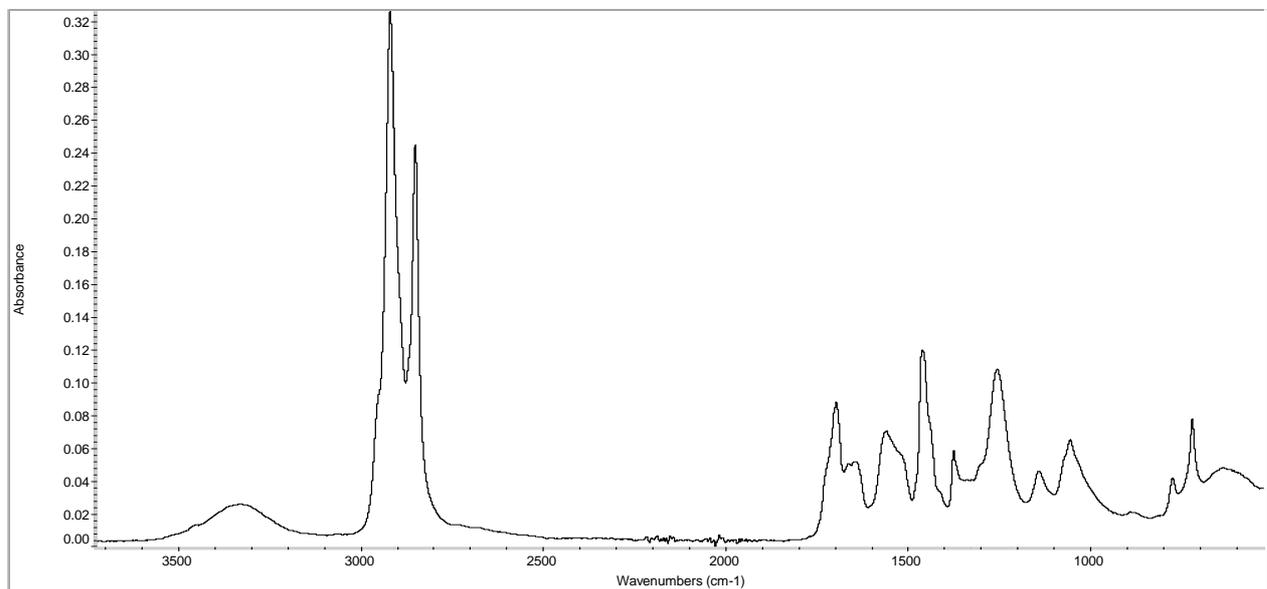


Annexe 2 : Chromatogramme SEC dans le THF du BMC-C₁₂

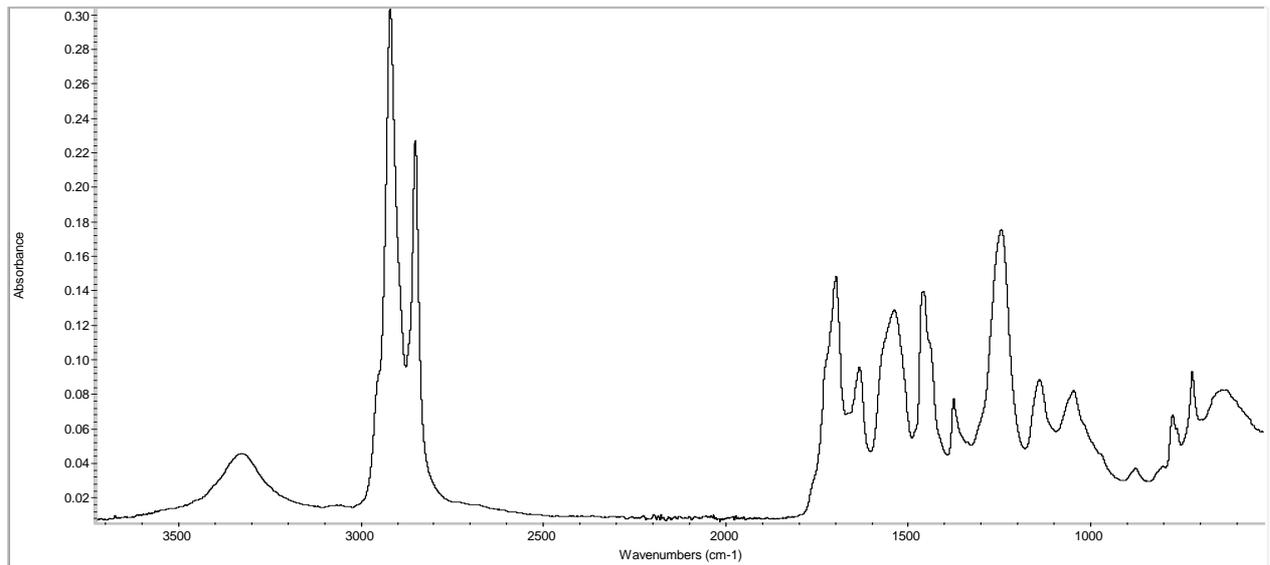
Calibrage standard polystyrène



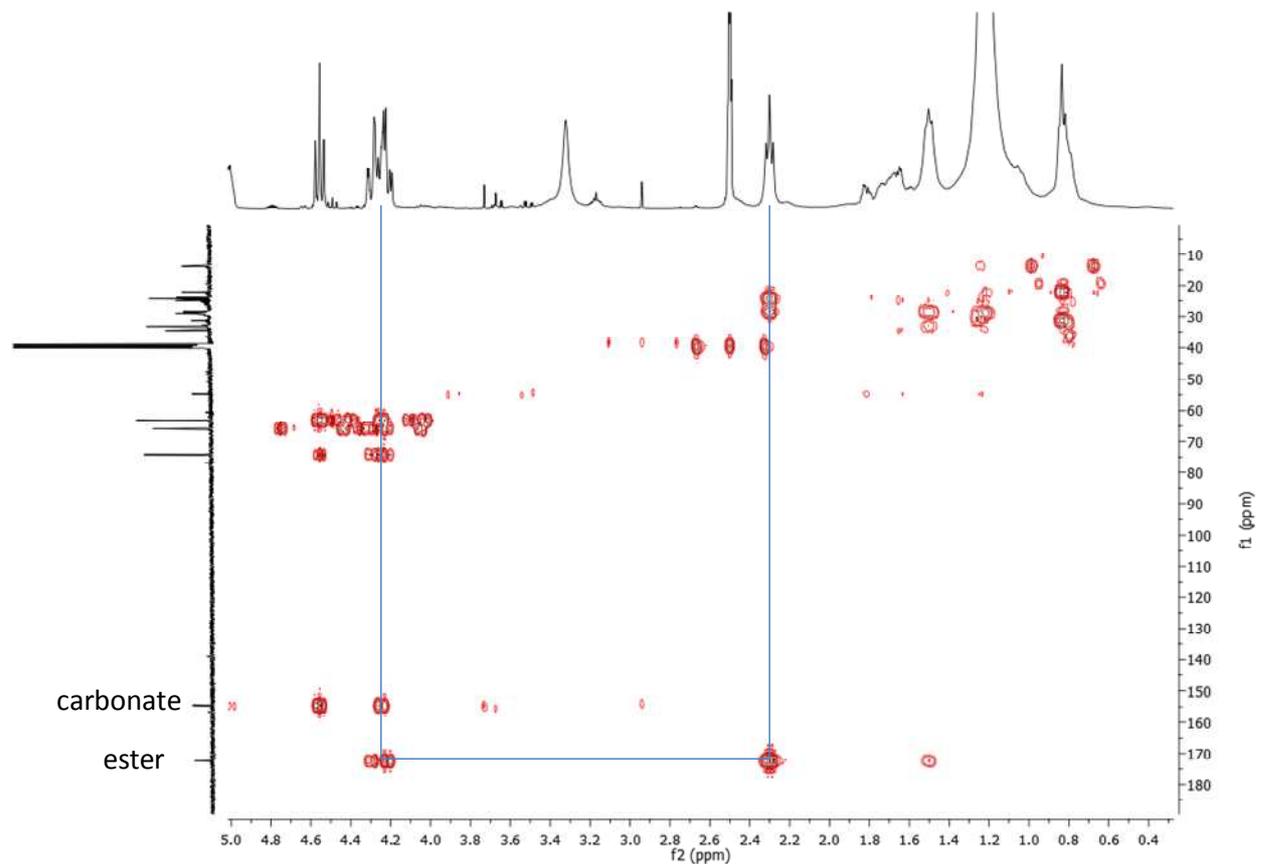
Annexe 3 : Suivi RMN ^1H dans CDCl_3 de la polymérisation du BMC- C_{36} avec le Pripol@ 2033 à 130°C sous vide catalysé par 0,05eq de SnCl_2

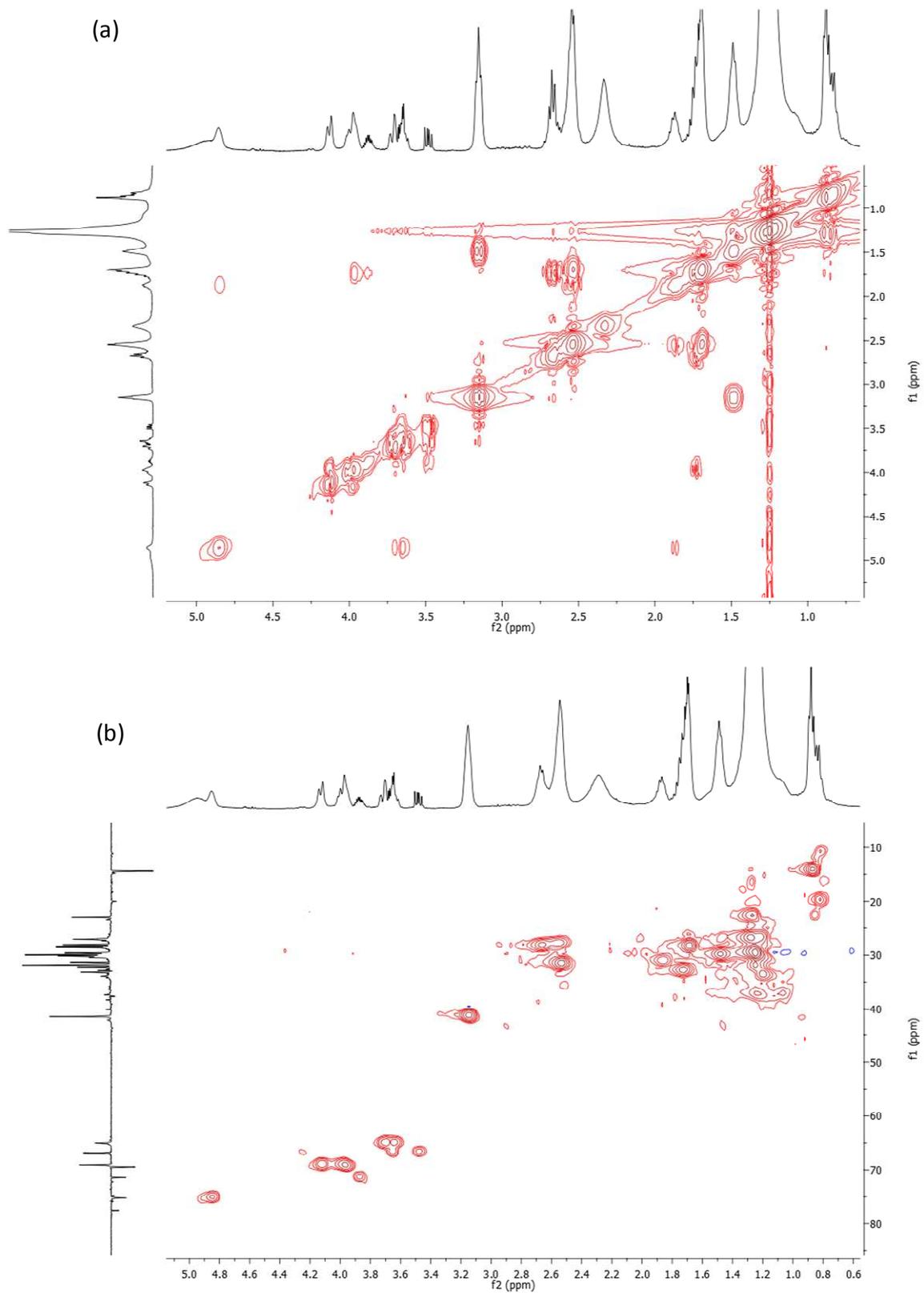


Annexe 4 : Spectre IR du PU obtenu par polymérisation à 130°C du BMC- C_{36} avec le Pripol@ 2033

Annexe 5 : Spectre IR du PU obtenu par auto-polymérisation à 130°C du BHC-C₃₆

2 Chapitre III

Annexe 6 : Spectre RMN ¹H-¹³C HMBC dans DMSO-d₆ du BGC-C₃₆



Annexe 7 : Spectre RMN (a) ^1H - ^1H COSY (b) ^1H - ^{13}C HSQC dans CDCl_3 du PHU obtenu à 60°C à partir du BCC et de la Priamine® 1075

3 Chapitre IV

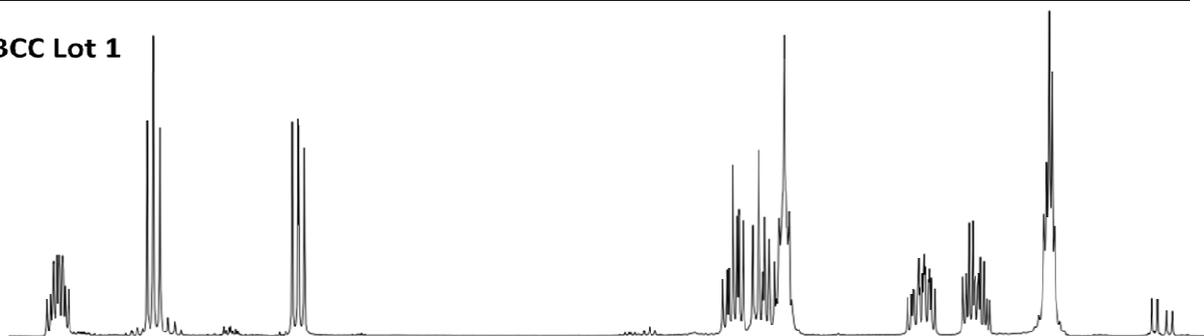
Annexe 8: Equivalences entre concentrations massiques dans l'eau et en fonction de la CMC pour le SDS et le Tween 80

SDS (CMC=10mM)		Tween 80 (CMC= 0,012mM)	
Concentration dans l'eau (wt%)	Concentration dans l'eau (en CMC)	Concentration dans l'eau (wt%)	Concentration dans l'eau (en CMC)
0,8	3,5	2,5	1965
1,2	5,2	5	3180
1,7	5,9	7,5	4770
3,5	15,2	10	3630

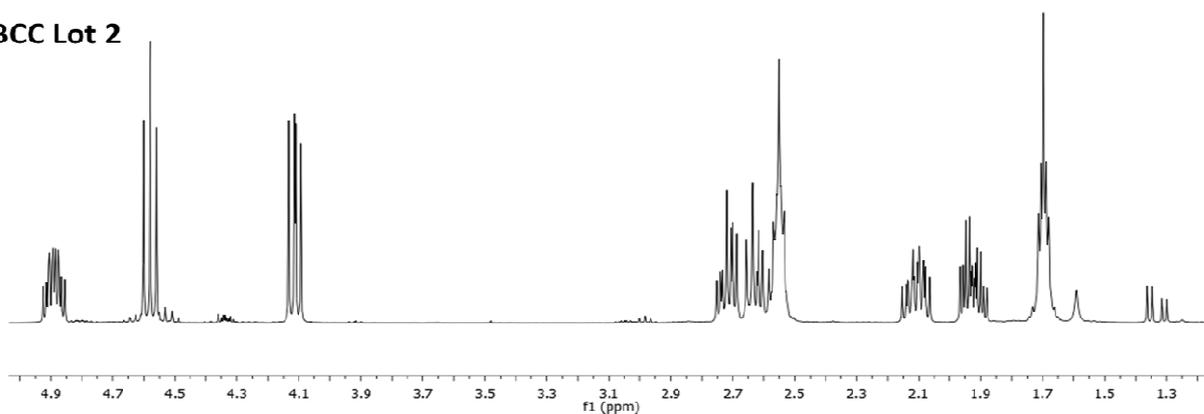
Annexe 9: CMC dans l'eau pure et HLB de plusieurs tensioactifs

Tensioactif	CMC (mM)	HLB
SDS	7-10	40
CTAB	1	10
Tween 20	0,06	16.7
Tween 80	0,012	15
Brij 98	0,25	15

BCC Lot 1



BCC Lot 2



Annexe 10 : Spectres RMN ¹H dans CDCl₃ du BCC Lot 1 et Lot 2

Titre : Dispersions aqueuses de polyuréthanes bio-sourcés sans isocyanates

Résumé :

Les polyuréthanes forment une importante famille de polymère ; ils sont obtenus industriellement à partir d'isocyanates, des dérivés du phosgène. Dans l'optique de s'affranchir de ces composés toxiques et de promouvoir l'utilisation de la biomasse, cette thèse s'intéresse à la synthèse de dispersions aqueuses de polyuréthanes sans isocyanates et dérivés d'huiles végétales. Deux voies de synthèse de polyuréthane sans isocyanate sont étudiées : la transuréthanisation et l'aminolyse des carbonates cycliques. Des synthons bis-carbamates et bis-carbonates cycliques dérivés d'acides gras ont ainsi été développés, et leur polymérisation en masse avec des diols ou diamines étudiée. Les deux voies de synthèse permettent d'obtenir des polyuréthanes pour des températures de 20 à 130°C en quelques heures ; le méthanolate de sodium est identifié comme un catalyseur efficace lors de la transuréthanisation tandis que l'aminolyse des carbonates cycliques ne nécessite pas de catalyse. Les masses molaires (M_n) obtenues sont de l'ordre de 5-17kg.mol⁻¹, ces résultats sont cohérents avec la littérature. La polymérisation en mini-émulsion (aqueuse) a alors été utilisée pour la synthèse de polyuréthanes par aminolyse des carbonates cycliques. De nombreuses expériences de formulation des mini-émulsions ont permis d'aboutir à des mini-émulsions et latex de polyuréthanes stables.

Mots clés :

Polyuréthanes, bio-sourcé, mini-émulsions, non-isocyanate

Title : Aqueous dispersions of bio-based non-isocyanate polyurethanes

Abstract :

Polyurethanes are a major polymer family; they are industrially obtained from phosgene derivatives: isocyanates. In order to avoid the use of such toxic compounds and to promote the use of biomass, this thesis investigates the synthesis of aqueous dispersions of non-isocyanate polyurethanes derived from vegetable oils. Two synthesis pathways have been studied; transurethanization and aminolysis of cyclic carbonates. Bis-carbamates and bis-cyclic carbonates were synthesized from fatty acids, and their polymerizations with diols or diamines were studied in bulk. The two routes allow the production of polyurethanes in a few hours at 20-130°C. Sodium methoxide is used as catalyst for transurethanization reactions while the other synthesis pathway does not require catalysts to proceed. Polyurethanes obtained have molar mass (M_n) around 5-17kg.mol⁻¹, which is in accordance with the literature. The polymerization in aqueous miniemulsion was then investigated for the synthesis of polyurethane by aminolysis of cyclic carbonates. Many formulation experiments were necessary to achieve stable miniemulsion and latex; aqueous dispersions of bio-based non-isocyanate polyurethanes were then obtained.

Keywords :

Polyurethane, biobased, miniemulsions, non-isocyanate
